

2018 年度自治区科技奖励提名项目公示信息 (自然奖)

一、 项目名称

含孤对电子阳离子对非线性光学材料性能提升机制及应用研究

二、 提名单位

中国科学院新疆分院

三、 提名单位(专家)意见

该项目组瞄准孤对电子立体化学活性对材料光学性质影响机制的科学问题,开展系统的研究。项目提出了立体化学活性定量分析方法(SIALEN)和全空间原子切割方法(AIMAC),实现了非线性光学材料中孤对电子阳离子对光学性能贡献的量化分析,为研究含孤对电子阳离子对材料光学性质的提升机制提供了新的方法策略。揭示了孤对电子立体化学活性程度对材料倍频效应及双折射率的影响机理,创新性提出含孤对电子阳离子与平面基元螯合配位的倍频效应提升机制,促进了非线性光学材料理论体系的发展。成功设计合成出性能优异的非线性光学材料 $Pb_{17}O_8Cl_{18}$,解决了商业化红外非线性光学材料激光损伤阈值低、无法在开放体系生长的两大难题,开创了红外非线性光学材料设计合成的新体系,为非线性光学材料设计合成提供了新思路。

项目执行期间在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等国际权威期刊上共发表 SCI 收录学术论文 15 篇,其中影响因子 4.0 以上的 9 篇;申请美国发明专利 1 件,申请中国发明专利 9 件,其中授权中国发明专利 7 件。该研究是中国科学院和研究所的重点支持方向,筹建时间短,工作量大,研究成果为非线性光学晶体设计合成的提供理论借鉴,对促进非线性光学材料学科发展和激光技术进步有重大意义。

提名该项目为自治区自然科学奖一等奖。

四、项目简介

非线性光学材料作为光电子技术及激光技术的核心材料，在激光存储、激光通信、激光制导、激光约束核聚变等领域具有重要的应用。依据“国家 2020 中长期科技发展规划”、“中国制造 2025”等相关国家科技发展规划，已将非线性光学材料的基础和应用探索研究作为重要发展方向。目前，国际上已经产业化和具有重要应用前景的紫外/深紫外 ($< 400 \text{ nm}$) 非线性光学晶体主要有低温相偏硼酸钡 ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BBO)、三硼酸铯 (CsB_3O_5 , CBO)、三硼酸锂 (LiB_3O_5 , LBO)、硼酸铯锂 ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, CLBO) 及氟硼酸铍钾 ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, KBBF) 等；中远红外波段 ($3\text{-}20 \mu\text{m}$) 主要有 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 等。虽然这些晶体已得到应用或正在应用推进，但激光光源的波长拓展能力很大程度上仍依赖于频率转换器件—非线性光学晶体的变频能力。随着科技的发展，如何设计合成同时满足大非线性光学效应（倍频效应）及合适双折射率（对应相位匹配区间）的非线性光学晶体，是当前非线性光学材料领域的重要课题。

一般来说，体系中具有含孤对电子的阳离子往往具有较大的倍频效应，但是由于缺乏适用于含孤对电子阳离子非线性光学材料的分析量化工具，同时，含孤对电子阳离子对非线性光学性能的提升机制尚未理清，科研工作者不能明确什么情况下含孤对电子阳离子会对材料倍频效应及双折射率产生增益，因此不能有效利用含孤对电子阳离子来设计开发性能优异的新材料。针对相关问题及难点，本项目从源头出发，开发适用于含孤对电子阳离子非线性光学材料的性能计算分析工具，并深入研究结构与性能之间的关联机制，进而指导获得大倍频效应的非线性光学材料，实现需求波段激光的高效输出，该研究对激光技术及光电子产业发展具有重要的意义。

具体的研究成果如下：(1) 在国际上首次提出立体化学活性分析方法 (SIALEN) 及全空间原子切割方法 (AIMAC)，解决了孤对电子阳离子对非线性光学性能量化贡献问题，为研究含孤对电子阳离子对光学性质的调控机制提供新方法。(2) 首次揭示孤对电子立体化学活性影响材料倍频、双折射率机理，创新性提出螯合配位方式提升材料倍频效应机制，促进了非线性光学材料理论体系的发展。(3) 设计合成的 $\text{Pb}_{17}\text{O}_8\text{Cl}_{18}$ 晶体是一种性能优异的中远红外非线性光学材料，突破了商业化红外材料激光损伤阈值低、及需在严格无氧环境生长的局限性，开创了红

外非线性光学材料设计合成新体系。

项目执行期间在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等国际权威期刊上共发表 SCI 收录学术论文 15 篇, 其中影响因子 4.0 以上的 9 篇; 申请美国发明专利 1 件, 申请中国发明专利 9 件, 其中授权中国发明专利 7 件。项目执行期培养博士研究生 4 名, 硕士研究生 3 名。

五、代表性论文专著目录:

- (1) Xiaoyu Dong, Qun Jing, Yunjing Shi, Zhihua Yang, Shilie Pan*, Kenneth R. Poeppelmeier*, Joshua Young, James M. Rondinelli, "Pb₂Ba₃(BO₃)₃Cl: A material with large SHG enhancement activated by Pb-chelated BO₃ groups", *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9417.
- (2) Hui Zhang, Min Zhang*, Shilie Pan*, Xiaoyu Dong, Zhihua Yang, Xueling Hou, Zheng Wang, Kelvin B. Chang, and Kenneth R. Poeppelmeier*, "Pb₁₇O₈Cl₁₈: A Promising IR Nonlinear Optical Material with Large Laser Damage Threshold Synthesized in an Open System", *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 8360.
- (3) Hongwei Yu, Hongping Wu, Qun Jing, Zhihua Yang, P. Shiv Halasyamani*, Shilie Pan*, "Polar Polymorphism: α -, β -, and γ -Pb₂Ba₄Zn₄B₁₄O₃₁-Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties", *Chem. Mater.*, **2015**, *27* (13), 4779.
- (4) Maierhaba Abudourehman, Li Wang*, Xianming Zhang, Hongwei Yu, Zhihua Yang, Chen Lei, Jian Han, Shilie Pan*, "Pb₇O(OH)₃(CO₃)₃(BO₃): First Mixed Borate and Carbonate Nonlinear Optical Material Exhibiting Large Second-Harmonic Generation Response", *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 4138.
- (5) Qiang Bian, Zhihua Yang*, Lingyun Dong, Shilie Pan*, Hui Zhang, Hongping Wu, Hongwei Yu, Wenwu Zhao, Qun Jing, "First Principle Assisted Prediction of the Birefringence Values of Functional Inorganic Borate Materials", *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 25651.
- (6) Ying Wang, Shilie Pan*, Shengshi Huang, Lingyun Dong, Min Zhang, Shujuan Han, "Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of Pb₄O(BO₃)(PO₄) and Bi₄O₃(BO₃)(PO₄)", *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 12886.
- (7) Danni Li, Qun Jing, Chen Lei, Shilie Pan*, Bingbing Zhang, Zhihua Yang*, "Theoretical Perspective of the Lone Pair Activity Influencing on Band Gap and SHG Response of Lead Borates", *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 79882.
- (8) Qun Jing, Xiaoyu Dong, Zhihua Yang*, Shilie Pan*, "Synthesis and optical properties of the first lead borate bromide with isolated BO₃ groups: Pb₂Ba₃(BO₃)₃Br", *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16818.
- (9) Shengshi Huang, Qun Jing, Jian Han, Shilie Pan*, Hongping Wu, Zhihua Yang*, "Three Alkali Metal Lead Orthophosphates-Syntheses, Crystal Structures and Properties of APbPO₄ (A = K, Rb, Cs)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, *9*, 1490.
- (10) Qun Jing, Xiaoyu Dong, Xinglong Chen, Zhihua Yang*, Shilie Pan*, Chen Lei, "The lone-pairs enhanced birefringence and SHG response: A DFT investigation on M₂B₅O₉Cl (M=Sr, Ba, and Pb)", *Chem. Phys.*, **2015**, 453-454, 42.

- (11) Hongyi Li, Yi Lu, Lingyun Dong, Shilie Pan*, Xin Su, Hongwei Yu, Hongping Wu, Zhihua Yang*, "Synthesis, crystal structure, and optical properties of a new lead barium borate, $\text{PbBa}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ ", *J. Alloy Compd.*, **2014**, 615, 561.
- (12) Qun Jing, Xiaoyu Dong, Zhihua Yang*, Shilie Pan*, Bingbing Zhang, Xuchu Huang, Mingwei Chen, "The interaction between cations and anionic groups inducing SHG enhancement in a series of apatite-like crystals: A first-principles study", *J. Solid State Chem.*, 2014, 219, 138.
- (13) Lili Liu, Yun Yang*, XiaoyuDong, BingbingZhang, Zhihua Yang, Shilie Pan*, "Design and Synthesis of Three Novel Carbonate Halides: $\text{Cs}_3\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_3\text{I}$, $\text{KBa}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}$ and $\text{RbBa}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}$ with Moderate Birefringence", *Chem.-Eur. J.*, **2016**, 22, 2944 (VIP).
- (14) Lu Liu, Bingbing Zhang, Fangfang Zhang*, Shilie Pan*, FangyuanZhang, Xingwen Zhang, Xiaoyu Dong, Zhihua Yang, " $\text{Pb}_6\text{Ba}_2(\text{BO}_3)_5\text{X}$ (X = Cl, Br): New Borate Halides with Large Birefringence Derived from the Strong Anisotropies of Pb^{2+} and $(\text{BO}_3)^{3-}$ ", *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 7041.
- (15) Qun Jing, Zhihua Yang*, Shilie Pan*, Dongfeng Xue, "Contribution of lone-pairs to birefringence affected by the Pb(II) coordination environment: a DFT investigation ", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 21968.

六、主要完成人情况

公示姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献
潘世烈	1	副所长	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	项目整体设计者和指导者。在项目实施过程中承担项目设计、基金申请、实验指导、数据分析、论文写作及修改等工作。是代表性论文1-15的通讯作者。对主要科技创新点(1)、(2)、(3)做出了创造性贡献。
杨志华	2		研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	依托项目负责人。主要负责计算方法的开发,包括设计、编程、验证等。也对材料的结构计算方面的工作作出主要贡献。是代表性论文5,7-12, ,15的通讯作者。对主要科技创新点(1)、(2)做出了创造性贡献。
张敏	3		副研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	参与新材料设计合成相关的实验室设计和操作、数据分析、研究结果汇总、论文写作等方面的工作。是代表性论文2的通讯作者。对主要科技创新点(3)做出了创造性贡献。

王颖	4		副研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	参与构效关系分析及实验设计与操作、研究结果汇总、论文写作等工作。是代表性论文6的第1作者。对主要科技创新点(2)做出了创造性贡献。
鹿毅	5		高级工程师	新疆维吾尔自治区产品质量监督检测研究院	中国科学院新疆理化技术研究所	参与实验操作、数据分析、研究结果汇总。主要负责材料的物化性能测试相关工作。对主要科技创新点(3)做出了创造性贡献。

七、完成人合作关系说明

本项目主要完成人依次为：潘世烈、杨志华、张敏、王颖、鹿毅。第二完成人杨志华研究员为第一完成人潘世烈研究员在2010年12月引进的中科院“百人计划”学者，主要着力于材料计算研究，与第一完成人材料合成方面的工作相辅相成。第三完成人张敏、第四完成人王颖副研究员分别为第一完成人潘世烈研究员招收的2009级博士生、和2010年级硕博连读生。两人分别于2012年、2015年博士毕业并留在实验室工作至今。第五完成人鹿毅高工自2008年开始即开始与第一完成人潘世烈研究员开展合作研究，主要负责材料物化性能评估方面的研究工作。

八、知情同意证明

知情同意证明

本人知晓中国科学院新疆理化技术研究所潘世烈研究员使用我们的合作论文申报 2018 年新疆维吾尔自治区自然科学奖，并同意不作为完成人推荐奖励。
特此证明。

代表作中第一作者	本人知情同意签名	代表作中第一作者	本人知情同意签名
董孝宇	董孝宇	井群	井群
张辉	张辉	黄生世	黄生世
俞洪伟	俞洪伟	李弘毅	李弘毅
买尔哈巴·阿布都热合曼	买尔哈巴·阿布都热合曼	刘莉莉	刘莉莉
卞强	卞强	刘璐	刘璐
李丹妮	李丹妮		

潘世烈

潘世烈

科技奖申报总负责人

2018 年 7 月 30 日