



您所在的位置: 首页 > 资讯 > 学术动态 > [成果]化学学院吴立明、陈玲教授课题组揭秘氰尿酸盐的线性和非线性光学作用机制

[成果]化学学院吴立明、陈玲教授课题组揭秘氰尿酸盐的线性和非线性光学作用机制

文章来源: 化学学院 编辑: 高旻 | 2019-09-23 1002 次

非线性光学(NLO)晶体和双折射晶体是重要的光电功能材料,是全固态激光或光隔离器、环形器、光电调制器的关键组成器件,已被广泛的应用于光通讯、信息处理和医学诊断等领域。随着激光技术和相关科学领域的不断发展,开发新的高性能光电功能材料迫在眉睫。

线性和非线性光学材料按照构筑单元可分为 π -共轭体系和非 π -共轭体系两大类,非 π -共轭体系主要包括磷酸盐和硫酸盐,由于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体较小的极化光学各向异性,这类材料一般呈现出较小的双折射和二阶非线性响应,极大地限制了其实际应用。为解决这个问题,2018年,吴立明课题组提出引入高极化各向异性的基团 PO_3F^{2-} 来解决磷酸盐微观四面体极化各向异性小的困难。他们首先从理论上预测单氟磷酸盐 PO_3F^{2-} 相较于 PO_4^{3-} 具有较大的超极化率和极化各向异性;紧接着通过实验验证,获得三种新型单氟磷酸盐具有较好非线性光学性能(Chem. Mater. 2018, 30, 7823-7830)。然而通常氟磷酸盐由于氟磷酸根基团之间缺乏有效约束,其排列具随意性,不能实现材料双折射大幅度提升。2019年,吴立明、陈玲课题组在引入高极化各向异性的基团 PO_3F^{2-} 的基础上又提出将氢键引入晶体中,用氢键的束缚力使高极化各向异性的 PO_3F^{2-} 离子整齐排列显著提高了磷酸盐的各向异性,使双折射从0.03提升到了0.053,为氟磷酸盐体系中最大值。(J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 8093-8097)。

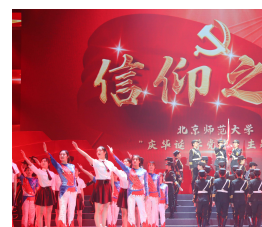
π -共轭体系由平面 π -共轭基团组成,大的 π 键和强的 $p_\pi-p_\pi$ 相互作用使其具有较大的极化各向异性,如平面 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 构成的BBO($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$),已成为一种商用基准材料广泛用于二阶,三阶,四阶,五阶谐波的产生,光学参量振荡器(OPO)和光参量放大器(OPA)等方面。Meyer课题组和林哲帅等课题组通过实验和理论相继证明 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团具有更优越的线性和非线性光学性质相对于等电子的 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团,如 $\text{Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 的非线性大于两倍BBO,双折射大于三倍 $\alpha\text{-BBO}$,引起了广泛的关注和研究。然而,其优异性能的作用机制,及如何定量优化调节其线性和非线性光学性能等问题尚有待解决。

近期,北师大吴立明、陈玲课题组以 π -共轭的 $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ (CY)离子为构筑单元,通过结构设计-探索合成一晶体结构和理论计算系统揭示氰尿酸盐家族大的极化光学各向异性及其结构关系,首次提出阴离子基团(CY环)的共面性是产生大双折射的根本原因,其关系可由Boltzmann函数(二面角 $\gamma-\Delta n$)精确表达,根据共轭CY环的共面性,可计算或预测氰尿酸盐的双折射,在这一策略的指导下,他们设计并合成了CY环完美共面性下($\gamma = 0^\circ$)的氰尿酸盐II, $\text{Rb}_2\text{HC}_3\text{N}_3\text{O}_3$,其双折射达到了氰尿酸盐家族中最大值($\Delta n = 0.4$)。此外,该工作首次从阴离子基团的微观超极化率与晶体宏观对称性、宏观非线性响应角度出发,提出氰尿酸盐的SHG强度与阴离子基团最大超极化率向量(b_{\max})和 2_1 极轴的夹角(θ)呈负相关,设计合成的化合物III

($\text{LiRbHC}_3\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), IV ($\text{NaRb}_{0.86}\text{Cs}_{0.14}\text{HC}_3\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), V ($\text{NaRb}_3(\text{H}_2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),其SHG分别呈现2.7, 3和0.4倍KDP(θ 分别是 29.99° , 26.61° 和 90°),进一步用实验及第一性原理证明了SHG- θ 关系的正确性,其中IV的 d_{33} 达 6.69 pm/V ,为目前氰尿酸盐家族中最大值,并且指出如果能实现结构中CY环的 β_{\max} 向量平行极轴排列将有望实现氰尿酸盐家族 d_{ij} 最大值。该研究 $\gamma-\Delta n$ 和 θ -SHG结构-性能策略不仅为新的高性能的氰尿酸盐的发现开辟了道路,也为其他 π -共轭体系的设计合成通过了重要参考。该工作以“*How to maximize birefringence and nonlinearity of π -conjugated cyanurates*”为题被美国化学会志接收发表



“信仰之光”——北京师范大学“100”



“信仰之光”北师大庆祝建党100

(J. Am. Chem. Soc., 2019, DOI: 10.1021/jacs.9b08851), 北京师范大学为唯一单位。该研究得到国家自然科学基金、北师大高层次人才引进人才基金、化学学院、北京市重点实验室等资金的资助。

© 版权所有 北京师范大学党委宣传部 (新闻中心) | 地址: 北京师范大学科技楼C区11层 邮编: 100875 | 京ICP备05066832号-1 京公网安备110402430002号 |
[联系我们](#)