
二阶非线性光学性能突出的首例三元富卤硫卤化合物

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17026.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

2021年12月23日，《德国应用化学》在线发表了扬州大学郭胜平教授团队的研究成果，题为Sn7Br10S2: The First Ternary Halogen-Rich Chalcogenide Exhibiting A Chiral Structure and Pronounced Nonlinear Optical Properties。该研究为二阶非线性光学性能突出的首例三元富卤硫卤化合物Sn7Br10S2。

郭胜平教授为论文通讯作者；李晓慧、时智慧为论文共同一作。

红外非线性光学（NLO）晶体材料作为中远红外激光设备的核心器件，在激光检测、激光对抗、激光医疗、激光制导等现代激光技术中发挥着重要的作用。目前商用的中红外波段的NLO晶体主要有硫镓银（AGS）和磷锑锌。但它们由于一些自身的缺陷，如低的抗激光损伤阈值（LIDT），双光子吸收等，已经不能满足高功率红外激光技术的需求。因此，探索同时具有大且相位匹配的NLO效应和高的LIDT的中红外NLO晶体材料成为当前该领域研究的重点和热点。

研究表明具有d10或孤对电子的阳离子形成的结构单元容易产生二阶John-Teller畸变，产生较大的微观二阶极化率；卤化物往往具有较大的带隙，从而有利于产生较大的LIDT；而硫属化合物则具有较大的NLO系数和较宽的红外透过范围等优点。基于对这三方面的考虑，扬州大学化学化工学院郭胜平教授团队近期聚焦于M-Q-X（M：d10或含孤电子对金属离子；Q：S、Se；X：F、Cl、Br、I）及其衍生物的红外NLO性能的研究。对无机晶体结构数据库中该体系中的化合物进行结构分析和理论计算后，他们筛选出结晶于六方晶系的P63空间群的富卤硫溴化合物Sn7Br10S2，并预判其可能是一例NLO性能突出的材料。

Sn7Br10S2的极性结构可以看作是以六方晶系P63/m结构的SnBr2为结构模板，通过异价阴离子部分取代，即用S取代部分Br，诱导中心对称结构向非中心对称结构转变获得的。同时作者对SnBr2进行轨道哈密顿布居分析，进一步来确定Sn7Br10S2中三个Sn原子的配位环境，也为下面偶极矩计算作铺垫。

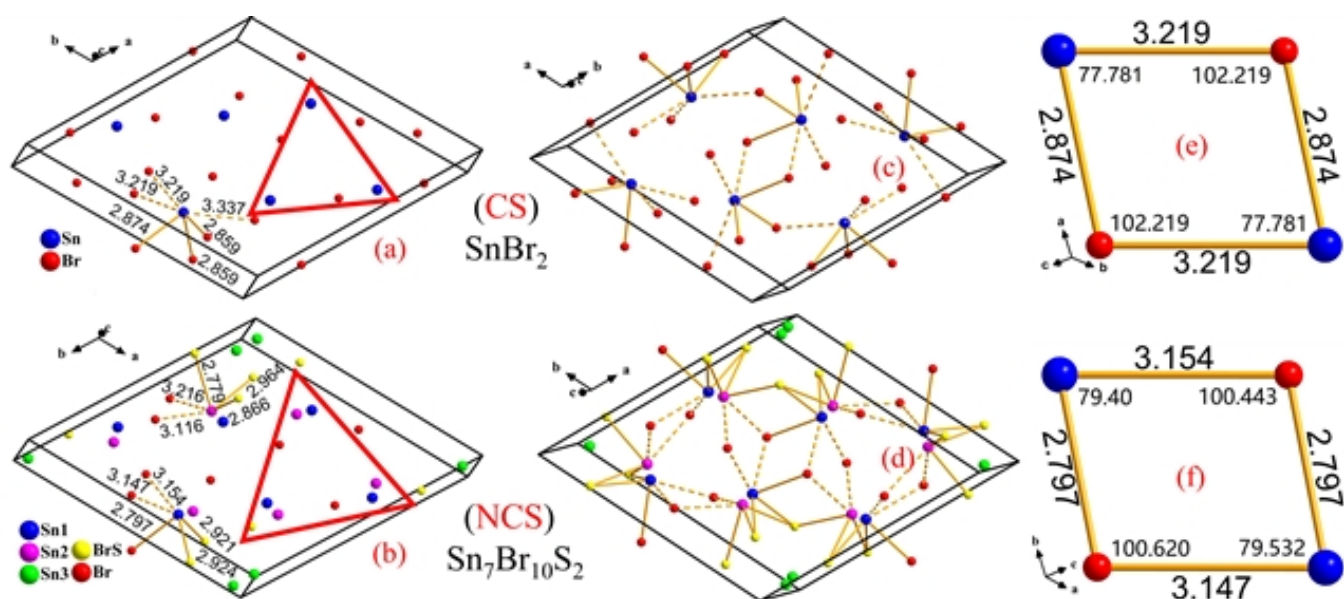


图1：中心对称结构的 SnBr_2 (a, c)和非中心对称结构的 $\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$ (b, d)的单胞结构图。 SnBr_2 单胞的对称中心(e)在 $\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$ 单胞中消失(f)。

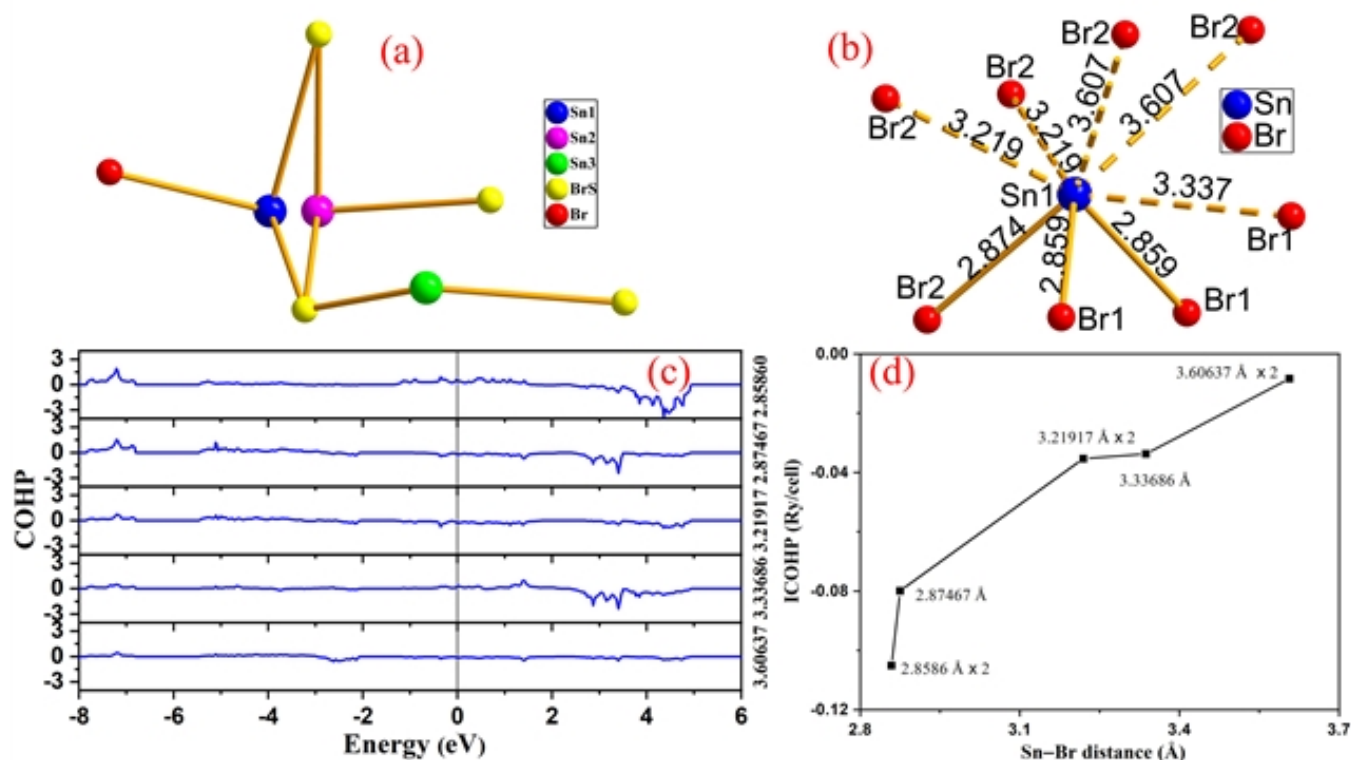


图2：(a) $\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$ 中阳离子的配位环境；(b) SnBr_2 中Sn原子的配位环境；(c) SnBr_2 中Sn – Br键的COHP曲线和 (d) ICOHP曲线。

$\text{Sn}_7\text{Br}_{10}\text{S}_2$ 是硫卤化合物NLO晶体材料中第一个三元富卤型化合物。它表现出优异的综合NLO性能。引入的S对母体结构造成对称性破缺，使得含有孤电子对的 Sn^{2+} 离子的 $\text{Sn}(1)\text{BrX}_2$ 和 $\text{Sn}(2)\text{X}_3$ (

X = Br/S) 单元发生严重的结构畸变并有序排列，从而导致了Sn7Br10S2大的倍频效应，约为AGS的1.5倍；同时，Sn7Br10S2的粉末样品的LIDT约为AGS的6.3倍，Sn7Br10S2 (1.44) 的热膨胀各向异性小于AGS (2.95) 的也验证了这一结果。理论计算时对存在无序结构的Sn7Br10S2进行超胞处理，根据能量最低原则选取最佳模型，Sn7Br10S2属于点群6，具有4个独立的非零倍频效应张量 (χ_{14} , χ_{15} , χ_{31} 和 χ_{33})，分别为32.93, 27.74, 27.52, 和27.43 pm/V，这与实验结果相符合。同时电荷密度图和电子局域函数可以看出Sn(1)和Sn(2)明显的畸变，偶极矩的计算结果也显示Sn(1)BrX2和Sn(2)X3单元都表现出大的偶极矩 (50.6851 D和58.211 D)，从而解释了Sn7Br10S2倍频效应的来源。结构-NLO性能关系的理论分析证实Sn(1)BrX2和Sn(2)X3单元的有效排列是造成Sn7Br10S2大的NLO效应的主要原因。

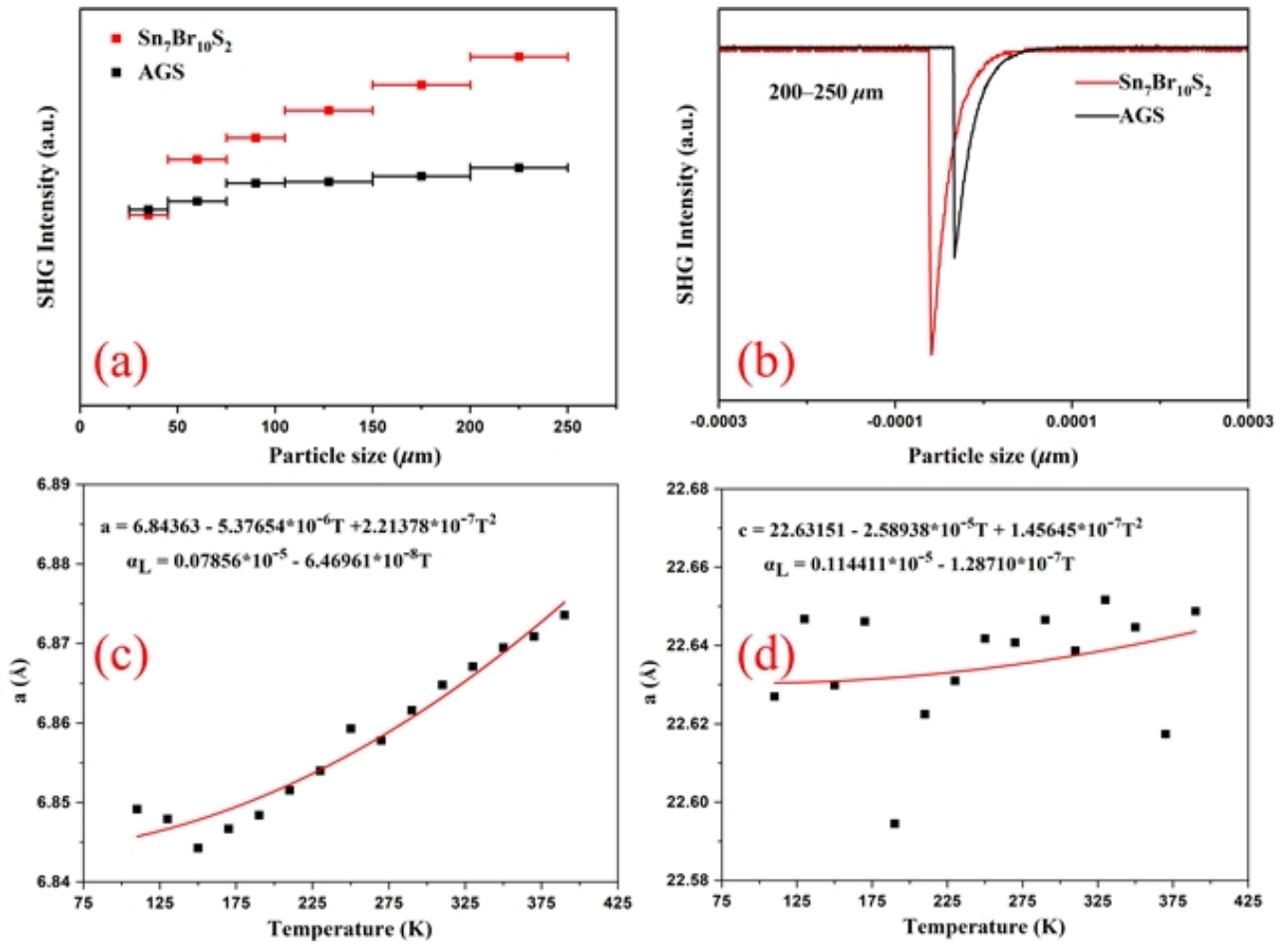


图3：(a) Sn7Br10S2和AGS在2.1 μm 激光下不同粒径的倍频效应；(b) 粒径为200 – 250 μm 的Sn7Br10S2和AGS的倍频效应；(c, d)Sn7Br10S2晶胞参数随温度的变化。

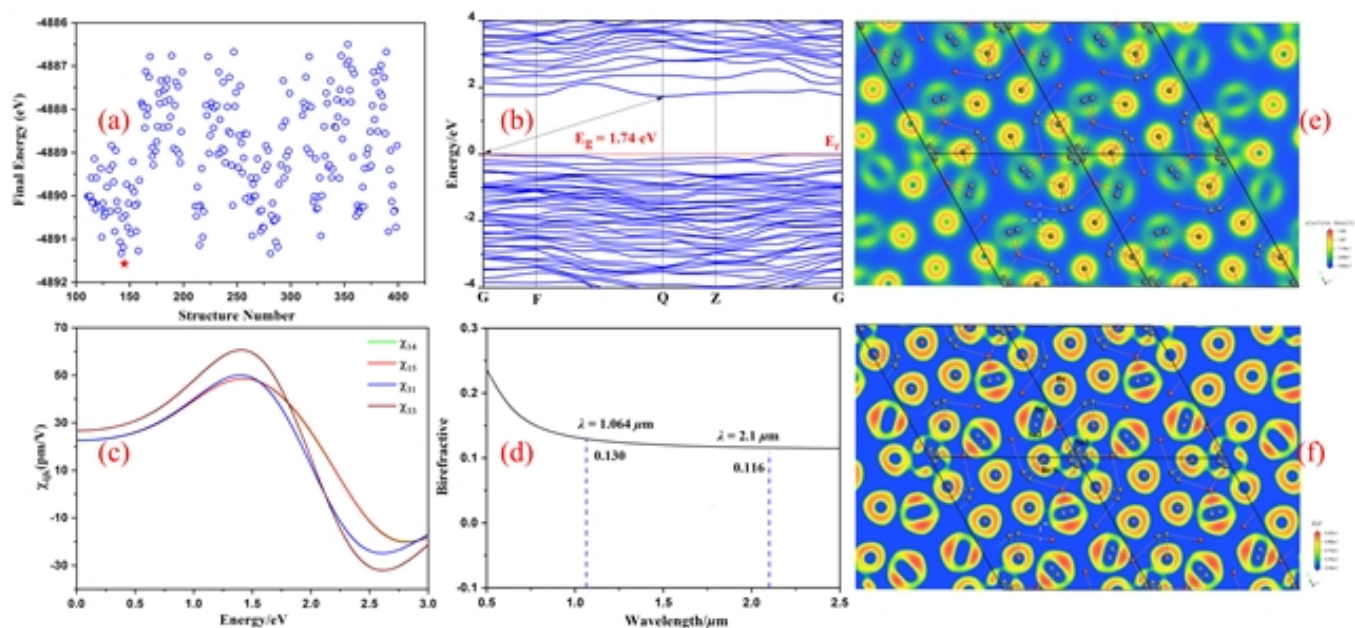


图4：Sn7Br10S2的理论计算结果。(a)Sn7Br10S2的243个结构模型（红星：能量最低-最佳模型）；(b)能带结构；(c)倍频效应张量；(d)双折射率；(e)电荷密度图；(f)电子局域函数。

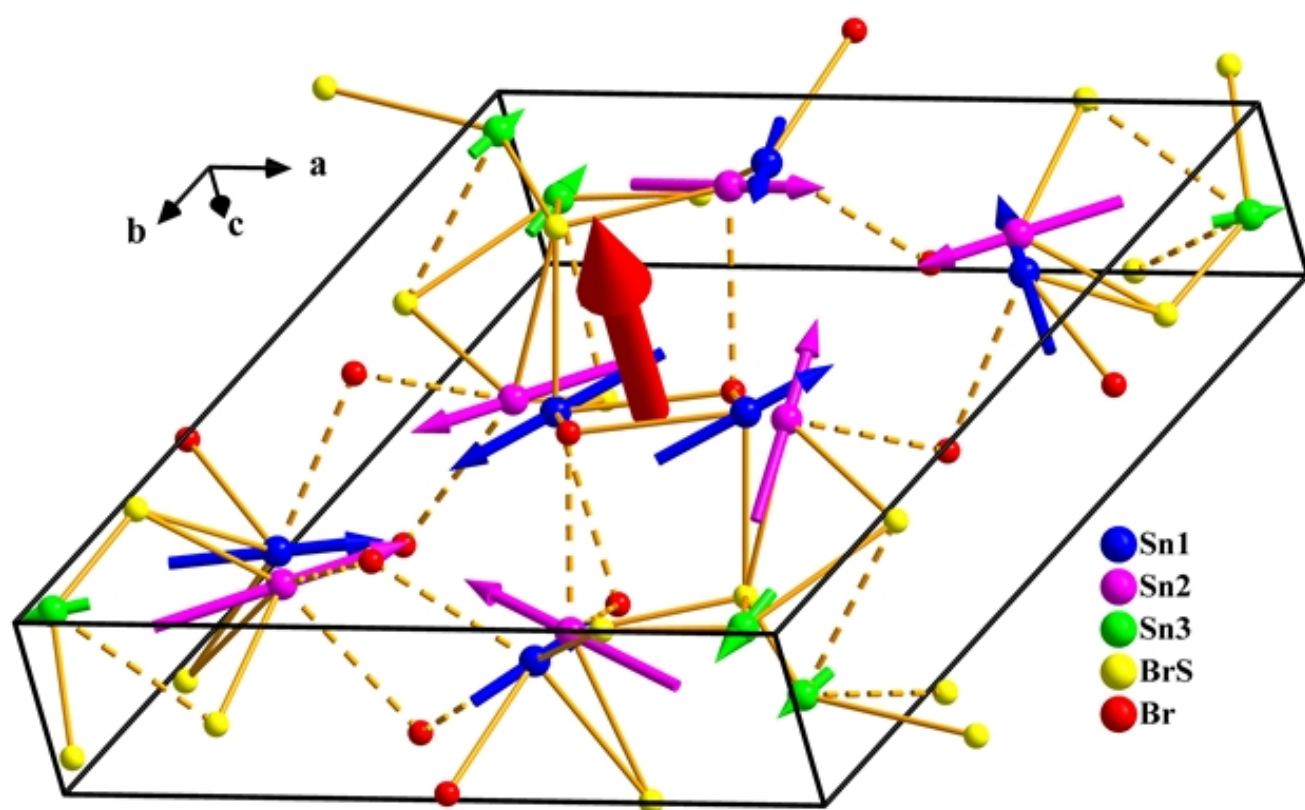


图5：单胞内所有单元的偶极矩。蓝色：Sn(1)BrX₂；紫色：Sn(2)X₃；绿色：Sn(3)X₂；红色：单

胞的总偶极矩。

这些结果表明，Sn₇Br₁₀S₂综合NLO性能优异，且同时具有化学组成简单、易于制备等优点，是一例有希望的新型红外NLO材料。本工作为开发有潜力的NLO材料提供了一个新的可行体系，同时也后续新型混阴离子化合物的结构设计提供了思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202115871>

作者：郭胜平等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发