

新疆理化所硼酸盐卤化物非线性光学晶体研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25318.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！

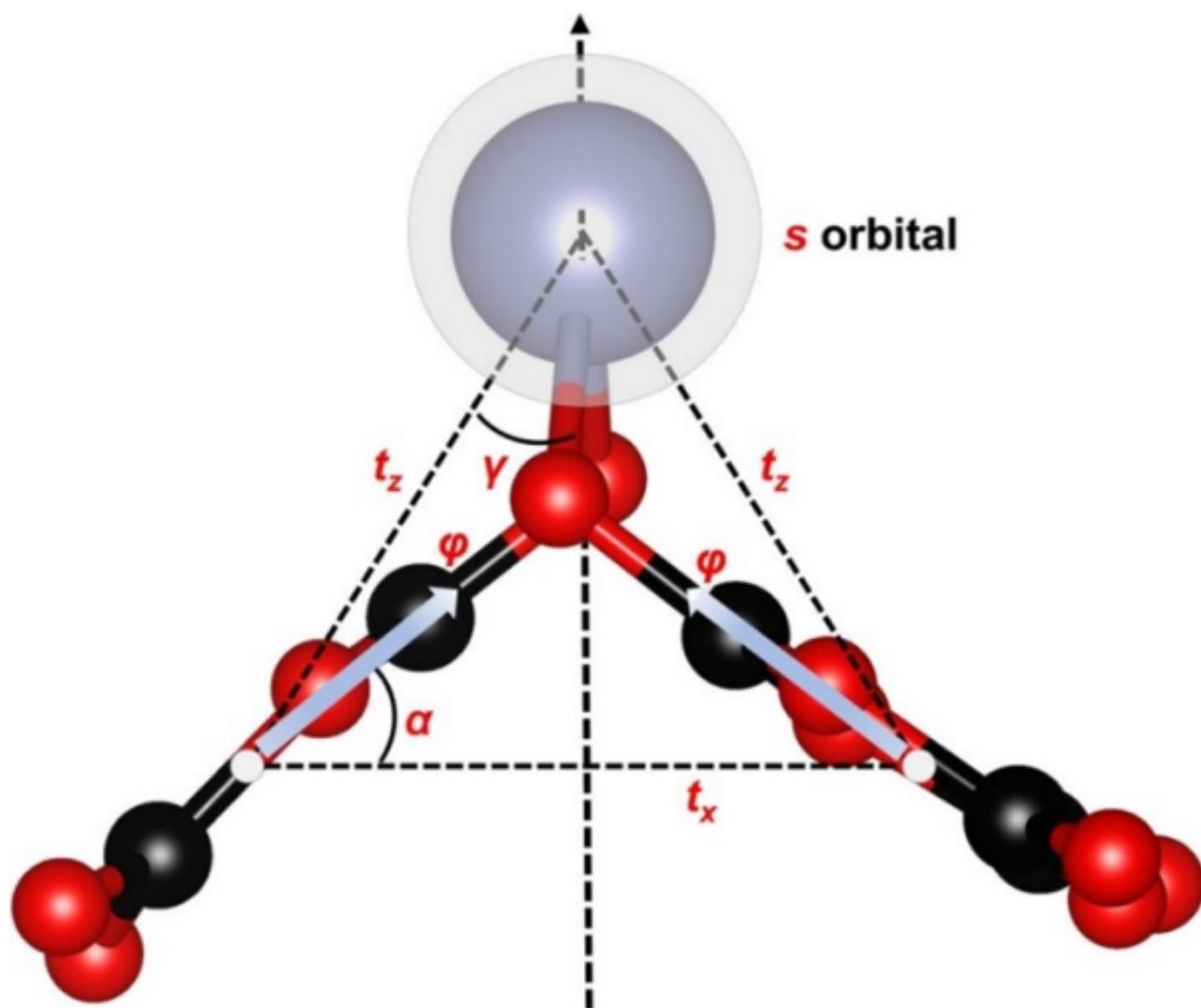
短波紫外非线性光学晶体作为调谐激光频率的重要器件，在全固态激光器中颇具应用价值。由 π 和/或非 π 共轭硼氧阴离子组成的硼酸盐，具有丰富的结构化学和性质可调性，已成为探索新型短波紫外非线性光学晶体的优选体系。硼酸盐结构中常见的结构类型是零维阴离子框架。其中， π 共轭的 $B-O$ 簇是研究热点。 $[B_3O_6]$ 簇相较于 $[BO_3]$ 基元，具有更大的超极化率和极化率各向异性，是实现大倍频和适中双折射率的优秀功能“基因”。统计表明，在所有仅含孤立 $[B_3O_6]$ 簇的硼酸盐中，90%以上的最大二面角为零。其中， $[B_3O_6]$ 基元是严格平行排列的。其余均为近平面排列，最大二面角均小于 13° ，这意味着在系列硼酸盐中， $[B_3O_6]$ 团簇内部和团簇之间的结构特征被固定为平面或近平面构型。然而，对于短波紫外非线性光学晶体，理想的双折射率标准是“适中”，以避免非相位匹配（过小）和走离效应（过大）。

前期，中国科学院新疆理化技术研究所晶体材料研究中心在综述论文提出了问题，即为什么仅含孤立 $[B_3O_6]$ 簇的硼酸盐中所有的 $[B_3O_6]$ 单元总趋向于以共面方式排列？针对这一问题，该团队通过阳离子和卤素阴离子的协同调控作用，合成系列硼酸盐卤化物非线性光学晶体 $Ca_2B_3O_6X$ ($X = Cl, Br$)。 $Ca_2B_3O_6X$ ($X = Cl, Br$)具有平衡的光学性能，如大的倍频效应 ($1.5-2 \times KDP$)、适中的双折射率 ($0.056-0.060@1064\text{ nm}$) 和较小的走离角 (2.07°)。此外，该系列晶体中扭曲的 $^{1}[XCa_2]_\infty$ 链的约束效应压缩了 $[B_3O_6]$ 基元空间，诱导 $[B_3O_6]$ 簇的非平面排列，其最大二面角高达约 76° 。科研人员通过建立模型，研究该系列 $[B_3O_6]$ 簇间的大二面角来源，并探究了体系中 $[B_3O_6]$ 的排列与基元相互作用之间的内在关联，确定了Ca阳离子的s轨道与 $[B_3O_6]$ 簇上末端O原子的2p轨道之间的轨道杂化是其主要来源。

相关研究成果发表在《美国化学会志》(JACS)上。新疆理化所为唯一通讯单位。研究工作得到科学技术部、国家自然科学基金委员会、中国

科学院和新疆维吾尔自治区科学技术厅等的支持。

[论文链接](#)



[B₃O₆]簇与Ca阳离子的轨道杂化相互作用模型

研究团队单位：新疆理化技术研究所

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](#)转发