
新型有机—无机杂化紫外非线性光学材料研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/40301.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！

新型有机—无机杂化紫外非线性光学材料研究取得进展

。在紫外非线性光学晶体传统设计中，阳离子仅承担电荷平衡的辅助作用，其自身对倍频效应和光学各向异性的直接贡献较为罕见。若将孤立阳离子构筑成阳离子基团，并有效激活其非线性光学响应，不仅有望突破常规阴离子基团主导的功能基元局限，更可在维持宽带隙紫外透明度的前提下，实现强光学各向异性与非线性性能的协同提升。但阳离子基团的前线分子轨道通常远离费米能级，其非线性光学活性长期处于“休眠”状态。如何通过精准的化学修饰，唤醒这一潜藏的功能特性，并使阳离子基团实质性参与宏观光学性能，目前尚不明晰。

近日，中国科学院理化技术研究所科研团队提出分步分子轨道调控工程策略，来激活阳离子基团的非线性光学活性。该策略通过乙酰化取代降低胍阳离子基团最低未占轨道（LUMO）能级，再通过分子内环化构筑扩展的 π -共轭框架，逐步缩小前线轨道能隙，并放大极化率各向异性，最终实现阳离子基团对倍频响应的主导。

利
用这

一策略，

研究团队在酸性水

溶液条件下成功合成了一种新型有机

—无机杂化紫外晶体 $C_3H_6N_3O \cdot SO_3CH_3$ (GALSO₃CH₃)

)，并利用单晶X射线衍射、核磁共振、偏光显微镜、KP法粉末倍频测试等实验手段，以及第一性原理计算对其性能进行了系统表征

。结果显示，GALSO₃CH₃

紫外截止边214nm，双折射率适中约0.06，倍频效应可达KDP晶体的4倍，且具备I类相位匹配能力。其热分解温度高达247 °C，并在空气中稳定存放超过15个月。

第一性原理计算定量揭示，环化 π -共轭GAL⁺

阳离子基团对晶体倍频系数的贡献超90%，对双折射的贡献超70%，而阴离子基团仅起次要作用。这种阳离子基团主导来源于环化过程对LUMO能级的稳定作用：乙酰化及环化降低了阳离子基团LUMO能级，使其自身 π -电子能够在不依赖层间电荷转移的情况下，高效参与虚电子跃迁过程，从而在维持宽带隙的同时激活宏观非线性光学响应。

该研究提出的利用“分步分子轨道调控”策略，通过激活阳离子基团的响应，为紫外非线性光学材料的结构与新材料探索提供了新思路。研究发现的 $\text{GALSO}_3\text{CH}_3$ 是一种罕见的阳离子基团主导型紫外倍频晶体，可为紫外激光变频、精密光刻等光子学应用提供基础功能材料支撑。

相关研究成果发表在《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会、中国科学院的支持。

[论文链接](#)

“分步分子轨道调控”激活阳离子基团主导非线性光学响应

研究团队单位：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](http://www.iikx.com)转发