无机硼碳硝酸盐非线性光学晶体的设计组装和性能调控

一、提名单位意见

符合自治区自然科学奖提名条件，同意提名自治区 2020 年度自然科学奖二等奖。

二、项目简介

非线性光学晶体是全固态激光器的基本材料之一，广泛应用于激光技术、光学通讯、光学数据存储和光信号处理等方面。如何获得新型具有大的非线性光学系数、合适的双折射率、以及优良的物理化学性能和良好生长习性的非线性光学晶体一直是晶态材料研究领域的一个重大挑战。我们认为，除硼酸盐体系以外，[NO3]-和[CO3]2-基团具有以下特点：(1)空间保持平面三角形的共轭π体系；(2) 单位体积内的基团密度能够足够大，有助于获得大的宏观倍频系数。为此，本项目尝试以[BO3]3-、[NO3]-和[CO3]2-基团为主，引入易发生二阶姜-泰勒畸变含 6s2 孤对电子的金属离子 Pb2+、辅以紫外范围没有吸收的碱金属及碱土金属，利用孤对电子之间或孤对电子和平面π共轭的基团的协同作用，结合性能测试和相关理论计算，从中筛选出三种具有大的非线性光学系数以及优良的物理化学性能的新型硼/碳/硝酸盐二阶非线性光学晶体材料。具体工作如下：

（1）在水热条件下生长出四羟基硼酸钡晶体 Ba2[B6O9(OH)4]。该晶体紫外吸收边低于 190nm。其非线性光学效应与 3 倍 KDP 相当，能够实现 I-型相位匹配，是一种潜在的可应用于深紫外的非线性光学材料。该研究结果在 Inorg Chem, 2012, 51, 1852-1858 (SCI, IF = 4.7)杂志上发表。

（2）除[BO3]3-外，共轭π体系平面三角形的无机阴离子还有[CO3]2-和[NO3]-等基团。为此，我们设计通过水热法合成了第一例具有大的倍频效应的硝酸盐非线性光学晶体：碱式硝酸铅 Pb16(OH)16(NO3)16。该化合物为单斜晶系，非中心称的 Cc 空间群。该化合物的带隙为 3.8eV，粉末倍频效应约为 KDP 的 3.5 倍，且能够实现 I-型相位匹配。该研究结果在国际著名期刊 Inorg Chem, 2014, 53, 3320-3325. (SCI, IF = 4.7)上面发表。

（3）我们通过水热成功合成出了同时含有硼酸和碳酸的硼碳酸盐非线性光学晶体材料 Pb7O(OH)3(CO3)3(BO3)。该化合物属于六方晶系，P63mc 空间群。粉末倍频效应约为 KDP 的 4.5 倍，且能够实现 I-型相位匹配。该研究结果在 Inorg Chem, 2015, 54, 4138-4142. (SCI, IF = 4.7)上报道。

上述论文发表至今已分别被 SCI 正面他引达 44 次、32 次和 29 次，其中被国际著名化学综述性杂志 Acc Chem Res (IF=20.268)和 Coord Chem Rev (IF=13.324)等多次引用和评述，同时被化学领域知名期刊 Angew Chem Int Ed (IF=11.994)，Chem Mater，Chem Commun，Chem Eur J，Inorg Chem 等多次引用、评价和跟踪研究。

三、代表性论文目录

序号	论文专著名称	刊名	年卷期	影响因子	发表时间	第一作者
1	UV Nonlinear Optical Crystal Ba2[B6O9(OH)4] Featuring Unique Chiral Layers with a New B18O42 Circle Based on BO3 and BO4 Units	Inorganic Chemistry	2012, 51, 1852-1858	4.857	2012/1/19	Li Wang
2	A Nitrate Nonlinear Optical Crystal Pb16(OH)16(NO3)16 with a Large Second-Harmonic Generation Response	Inorganic Chemistry	2014, 53, 3320-3325	4.857	2014/3/11	Lixian Chang
3	Pb7O(OH)3(CO3)3(BO3): First Mixed Borate and Carbonate Nonlinear Optical Material Exhibiting Large Second-Harmonic Generation Response	Inorganic Chemistry	2015, 54, 4138-4142	4.857	2015/3/31	Maierhaba Abudoureheman
4	Synthesis, structure, and electronic structure calculation of a new centrosymmetric borate Pb2O[BO2(OH)] based on anion-centered OPb4 tetrahedra	Journal of Solid State Chemistry	2016, 240, 61-66	2.291	2016/5/14	Feng Sun
5	Synthesis, structure and electronic calculation of alkali metals borate Li2Na[B5O8(OH)2]	Inorganic Chemistry Communications	2017, 79, 104-108	1.795	2017/3/29	Qian Wang
6	A newalkaline-earth metal borate SrB3O4(OH)3 •H2O with UV cutoff edge below 190 nm	Inorganic Chemistry Communications	2018, 92, 35-39	1.795	2018/4/5	Hong-Jun Zhou
7	Synthesis, structure and electronic structure calculation of a new perovskite type phosphate fluoride K2BaPO4F	Inorganic Chemistry Communications	2018, 93, 110-114	1.795	2018/5/19	Mei-Si Zhang
8	UV Nonlinear Optical Crystal Ba2[B6O9(OH)4] Featuring Unique Chiral Layers with a New B18O42 Circle Based on BO3 and BO4 Units	Inorganic Chemistry	2012, 51, 1852-1858	4.857	2012/1/19	Li Wang

四、主要完成人情况

1.姓名：王莉

排名：第一

行政职务：无

技术职称：教授

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目技术创造性贡献：

负责组织协调整个项目的进行。负责项目的总体规划，和课题组的成员一起进行材料的合成及性能测试，课题组进行数据的总体讨论。

2.姓名：常立县

排名：第二

行政职务：无

工作单位：无

完成单位：新疆师范大学

对本项目技术创造性贡献：

负责紫外非线性光学晶体 Ba2[B6O9(OH)4]和硝酸盐型非线性光学晶体 Pb16(OH)16(NO3)16 的合成，部分性能测试、数据讨论等。

3.姓名：买尔哈巴·阿不都热合曼

排名：第三

行政职务：无

技术职称：副教授

工作单位：新疆大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目的技术创造性贡献：

负责硼酸根和碳酸根混合型非线性光学晶体 Pb7O(OH)3(CO3)3(BO3)的合成，部分性能测试、数据讨论等。

五、完成人合作关系说明

完成人合作关系说明

第一完成人：王莉教授

第二完成人：常立县

第三完成人：买尔哈巴·阿不都热合曼

关系说明：

常立县于 2010 年 1 月至 2013 年 1 月期间师从王莉教授，攻读硕士研究生。期间在王老师指导下，合作完成本项目第一和第二代表性论文。

买尔哈巴·阿不都热合曼于 2012 年 9 月至 2015 年 7 月期间师从王莉教授，攻读硕士研究生。期间在王老师指导下，合作完成本项目第三代表性论文。

其余论文的第一完成人孙峰，王倩，周红军，张美思等分别师从王莉教授，攻读硕士研究生，并且在王老师指导下完成了列表上的论文。

第一完成人声明：

上述完成人合作关系属实，本人对其客观性和真实性负责。

签名：王莉

时间： 2020 年 7 月 26 日

六、知情同意证明

报奖知情同意证明

项目名称	无机硼/碳/硒酸盐非线性光学晶体的设计组装和性能调控	
主要完成人	王莉;常立县;买尔哈巴·阿不都热合曼	
论文名称	未列入项目主要完成人的论文专著作者排列	未列入项目主要完成人的论文专著作者签名
UV Nonlinear Optical Crystal Ba2[B6O9(OH)4] Featuring Unique Chiral Layers with a New B18O42 Circle Based on BO3 and BO4 Units	Shilie Pan, Jianyang Hu, and Hongwei Yu	潘世烈 胡建构 俞宏伟
A Nitrate Nonlinear Optical Crystal Pb16(OH)16(NO3)16 with a Large Second-Harmonic Generation Response	Xin Su, Shilie Pan, Reshalaiti Hailili, Hongwei Yu, and Zhihua Yang	苏欣 潘世烈 [illegible] 海加 俞宏伟 杨志华
Pb7O(OH)3(CO3)3(BO3): First Mixed Borate and Carbonate Nonlinear Optical Material Exhibiting Large Second-Harmonic Generation Response	Xianming Zhang, Hongwei Yu, Zhihua Yang, Chen Lei, Jian Han, and Shilie Pan	张献明 俞宏伟 杨志华 陈雷 韩[illegible] 潘世烈
Synthesis, structure, and electronic structure calculation of a new centrosymmetric borate Pb2O[BO2(OH)] based on anion-centered OPb4 tetrahedra	Feng Sun	孙峰
Synthesis, structure and electronic calculation of alkali metals borate Li2Na[B5O8(OH)2]	Qian Wang, Dan-Dan Zheng, Bing-Bing Zhang, Zulipiya Abulizi, Shi-Lie Pan, Tao Yang,	王倩 郑丹丹 张兵兵 [illegible] 潘世烈 杨涛
A newalkaline-earth metal borate SrB3O4(OH)3•H2O with UV cutoff edge below 190 nm,	Hong-Jun Zhou, Yan-Hui Zhang,	周红君 张艳慧
Synthesis, structure and electronic structure calculation of a new perovskite type phosphate fluoride K2BaPO4F	Mei-Si Zhang	张美思

申明:

一、本人知晓并同意该论文为申报 2020 年度新疆自治区科技奖的支撑材料，对项目完成人排序无异议。

二、该论文用于报奖的情况，已征得所有作者的同意。同意的内容如下：一是同意成果被用在此次报奖。二是同意不作为报奖完成人。三是该成果在报奖中以前没用过，同意以后也不能再用。

2020 年 7 月 23 日