

2020 年度自治区科技奖励提名项目公示信息 (自然奖)

一、项目名称

非线性光学效应轨道杂化模型及其在紫外倍频晶体设计中的应用

二、提名单位

中国科学院新疆分院

三、提名单位(专家)意见

提名单位意见:非线性光学晶体是重要的光电信息功能材料,是激光技术的重要物质基础,各发达国家都将其放在优先发展的位置以抢占激光技术制高点,我国在紫外倍频晶体的研究处于国际领先水平。该项目在前期工作基础上,瞄准新型紫外倍频晶体研发的难点和关键科学问题,从理论源头创新,建立了非线性光学效应轨道杂化模型,创新性提出通过调控轨道杂化和电荷转移能以实现“大带隙和大倍频”平衡的设计策略,创制了新型高性能紫外倍频晶体,成功实现了1030 nm飞秒光纤激光器三倍频343 nm紫外激光有效输出,为上述理论模型提供典型案例并提供了在特殊环境有实用前景的新晶体。项目团队成员由国家优青、新疆杰青、国际Ludo Frevel晶体学奖获得者、新疆青年科技奖获得者、中科院院长特别奖获得者等组成。项目成果在国际权威期刊Nat. Commun.、J. Am. Chem. Soc. (2篇)、Chem. Mater.等发表SCI论文15篇,其中影响因子4.0以上的12篇,2篇入选全球《基本科学指标数据库(ESI)》高被引论文,单篇论文最高他引超过100次;获授权中国发明专利6件。研究内容是国际相关领域的热点和难点,涉及计算物理学、材料学、化学等多学科,任务重、工作量极大。项目成果丰富了非线性光学材料理论体系,成功指导高性能紫外倍频材料的设计制备。

提名该项目为自治区自然科学奖一等奖。

四、项目简介

非线性光学晶体（倍频晶体）作为多级变频产生深紫外、紫外和中远红外等波段激光光源技术的关键核心器件，能够实现激光频率转换和激光强度调制等用途。其中短波长的紫外、深紫外倍频晶体可用于发展全固态短波长相干光源。由我国科学家发明的 BBO (β -BaB₂O₄) 和 LBO (LiB₃O₅) 紫外倍频晶体已实现全球产业化，KBBF (KBe₂BO₃F₂) 晶体是目前国际上唯一实际应用的深紫外倍频晶体，对美国禁运，是我国为数不多的对国外的卡脖子技术和产品。随着激光技术的进步和应用领域的拓展，已有晶体仍不能满足实际应用的迫切需求，亟待开发综合性能优异的新型紫外倍频晶体材料。

倍频效应作为非线性光学晶体的关键性能参数之一，直接决定激光转换效率，目前，在研究非线性光学晶体倍频系数方面，发展了许多计算方法和理论模型，其中由我国陈创天院士等提出的阴离子基团理论成功指导发现了 LBO、CBO、KBBF 等一系列倍频晶体，代表了我国在非线性光学材料理论研究的国际领先地位。随着非线性光学材料学科发展，发现了无法用当前理论模型解释的现象。同时，对于紫外倍频晶体来说，大带隙是其必需满足的性质之一，然而倍频系数与带隙相关的函数成反比，如何从材料设计的角度实现“大带隙-大倍频”的平衡是研发新型紫外倍频晶体亟待解决的关键科学问题。

本项目针对上述理论难点和科学问题，从理论源头出发，提出了基于贝利相位理论的倍频系数计算方法，并针对大带隙紫外材料体系建立了倍频效应理论模型，指导设计合成了一系列紫外波段候选晶体，从中筛选出一种综合性能优异的新晶体，获得了厘米级高质量单晶和光学元件，最终实现了紫外倍频激光有效输出。创新点如下：（1）首次建立了非线性光学效应轨道杂化模型，从电子结构的观点阐明了轨道杂化作用和电荷转移能对紫外非线性光学效应的影响机制；（2）创新性提出通过调控轨道杂化和电荷转移能以实现“大带隙-大倍频”平衡的设计策略，在国际上首次成功设计合成出目前所知金属磷酸盐体系中倍频效应最大的紫外倍频晶体 LiCs₂PO₄，验证了轨道杂化模型是预测和设计大倍频效应紫外倍频材料的有效途径；（3）创制出具有大倍频效应、短紫外截止边、高激光损伤阈值、抗潮解的紫外倍频晶体 Ba₃Mg₃(BO₃)₃F₃，生长了高质量晶体并制成非线性光学器件，获得 343 nm 紫外激光有效输出，为上述理论模型提供典型案例，并提供了在特殊环境有实用前景的晶体。

五、代表性论文专著目录:

- (1) Bingbing Zhang, Zihua Yang, Yun Yang, Mingsien Lee, Shilie Pan, Qun Jing, Xin Su, p-(p, π^*) Interaction Mechanism Revealing and Accordingly Designed New Member in DUV/UV NLO Borates $\text{Li}_n\text{M}_{n-1}\text{B}_{2n-1}\text{O}_{4n-2}$ (M = Cs/Rb, $n = 3, 4, 6$), *Journal of Material Chemistry C*, 2014, 2(21): 4133-4141.
- (2) Fangfang Zhang, Fangyuan Zhang, Binghua Lei, Zihua Yang, Shilie Pan, Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of $(\text{Pb}_4\text{O})\text{Pb}_2\text{B}_6\text{O}_{14}$: A New Lead (II) Borate with Isolated Oxygen-centered Pb_4O Tetrahedra and Large SHG Response, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23):12757-12764.
- (3) Miriding Mutailipu, Zhiqing Xie, Xin Su, Min Zhang, Ying Wang, Zihua Yang, Muhammad Ramzan Saeed Ashraf Janjua, Shilie Pan, Chemical Cosubstitution-Oriented Design of Rare-Earth Borates as Potential Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(50): 18397-18405.
- (4) Lin Li, Shujuan Han, Bing-Hua Lei, Ying Wang, Zihua Yang, Shilie Pan, LiRb_2PO_4 : A New Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Phosphate with a Large SHG Response, *Journal of Material Chemistry C*, 2017, 5(2): 269-274.
- (5) Maierhaba Abudoureheman, Shujuan Han, Bing-Hua Lei, Zihua Yang, Xifa Long, Shilie Pan, $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5$: A Novel Nonlinear Optical Lead Polyphosphate with a Short Deep-UV Cutoff Edge, *Journal of Material Chemistry C*, 2016, 4(45): 10630-10637.
- (6) Fengjiao Guo, Cong Hu, Ying Wang, Jian Han, Zihua Yang and Shilie Pan, "Insights of BO_3 - PO_4 Replacement for the Design and Synthesis of a New Borate-Phosphate with Unique $\infty^1[\text{Zn}_4\text{BO}_{11}]$ Chains and Two New Phosphates, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(2): 327-334.
- (7) Lin Li, Ying Wang, Bing-Hua Lei, Shujuan Han, Zihua Yang, Kenneth R Poepelmeier, Shilie Pan, A New Deep-Ultraviolet Transparent Orthophosphate LiCs_2PO_4 with Large Second Harmonic Generation Response, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9101-9104.
- (8) Miriding Mutailipu, Min Zhang, Hongping Wu, Zihua Yang, Yihan Shen, Junliang Sun, Shilie Pan, $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ Polymorphs with Reversible Phase

Transition and High Performances as Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Nat. Commun.*, 2018, 9: 3089.

(9) Zhiqing Xie, Miriding Mutailipu, Guijie He, Guopeng Han, Ying Wang, Zhihua Yang, Min Zhang, Shilie Pan, A Series of Rare-Earth Borates $K_7MRE_2B_{15}O_{30}$ ($M = Zn, Cd, Pb$; $RE = Sc, Y, Gd, Lu$) with Large Second Harmonic Generation Responses, *Chemistry of Materials*, 2018, 30(7): 2414-2423.

(10) Lin Li, Shujuan Han, Binghua Lei, Xiaoyu Dong, Hongping Wu, Zhongxiang Zhou, Shilie Pan, Zhihua Yang, Two New Crystals in $Li_xCs_yB_{x+y}O_{2(x+y)}$ ($x+y = 5, 7$; $x > y$) Series: Noncentrosymmetric $Li_5Cs_2B_7O_{14}$ and Centrosymmetric $Li_4CsB_5O_{10}$, *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(15): 7381-7387.

(11) Maierhaba Abudoureheman, Xiaobo Pan, Shujuan Han, Yilimiranmu Rouzhahong, Zhihua Yang, Hongping Wu, Shilie Pan, $M^I M^{II} P_3 O_9$ ($M^I = Rb, M^{II} = Cd, Mg, Ca$; $M^I = Cs, M^{II} = Pb, Sr$; $M^I = K, M^{II} = Mg$): Cation Substitution Application in Cyclophosphate Family and Nonlinear Optical Property, *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(12): 7372-7379.

(12) Xinglong Chen, Fangfang Zhang, Yunjing Shi, Yanzhou Sun, Zhihua Yang, Shilie Pan, $MBaYB_6O_{12}$ ($M = Rb, Cs$): Two New Rare-Earth Borates with Large Birefringence and Short Ultraviolet Cutoff Edges, *Dalton Transactions*, 2018, 47(3): 750-757.

(13) Zhi Li, Qiong Liu, Shujuan Han, Toshiaki Iitaka, Haibin Su, Takami Tohyama, Huaidong Jiang, Yongjun Dong, Bin Yang, Fangfang Zhang, Zhihua Yang, Shilie Pan, Nonlinear Electronic Polarization and Optical Response in Borophosphate BPO_4 , *Physical Review B*, 2016, 93(24): 245125.

(14) Xinglong Chen, Fangfang Zhang, Lili Liu, Bing-HuaLei, Xiaoyu Dong, Zhihua Yang, Hongyi Li, Shilie Pan, Li_3AlSiO_5 : The First Aluminosilicate as a Potential Deep-ultraviolet Nonlinear Optical Crystal with the Quaternary Diamond-like Structure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(6): 4362-4369.

(15) Miriding Mutailipu, Zhi Li, Min Zhang, Dianwei Hou, Zhihua Yang, Bingbing Zhang, Hongping Wu, Shilie Pan, Mechanism of the Large Second Harmonic Generation Enhancement Activated by the Zn^{2+} Substitution, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(48): 32931-32936.

六、主要完成人情况

示姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献
张方方	1	研 究 室 副 主任	研 究 员	中国科学 学院新 疆理化 技术研 究所	中国科学 学院新 疆理化 技术研 究所	项目整体设计者和指导者。在项目 实施过程中承担项目设计、实验指 导、数据分析、论文写作、基金申 请等工作。是代表性论文 2 的第一 作者，是代表性论文 12 和 14 的通 讯作者，代表性论文 13 的参与作者。 对主要科技创新点(1)、(2)和(3)做 出了创造性贡献。
米日丁·穆 太力普	2	无	特 别 研 究 助理	中国科学 院新疆理 化技术研 究所	中国科 学院新 疆理化 技术研 究所	主要负责材料的设计制备、晶体生 长、性能评估及数据分析等方面 的工作。是代表性论文 3, 8, 9, 15 的第 一作者。对主要科技创新点(1)、(2) 和(3)做出了创造性贡献。
杨 云	3	无	研 究 员	中国科学 院新疆理 化技术研 究所	中国科 学院新 疆理化 技术研 究所	参与新非线性光学晶体材料的设计 合成、性能表征及构效关系分析等 相关方面的工作，主要负责材料设 计、理论计算等方面的工作。是代 表性论文 1 的通讯作者。对主要科 技创新点(1)做出了创造性贡献。
韩树娟	4	无	副 研 究员	中国科学 院新疆理 化技术研 究所	中国科 学院新 疆理化 技术研 究所	参与实验设计、晶体制备及论文写 作等工作。是代表性论文 4, 5, 10, 11 的通讯作者，代表性论文 7, 13 的参 与作者。对主要科技创新点(2)和(3) 做出了创造性贡献。
韩 健	5	无	副 研 究员	中国科学 院新疆理 化技术研 究所	中国科 学院新 疆理化 技术研 究所	参与实验操作、晶体制备、结构确 认、研究结果汇总分析等相关工作。 是代表性论文 6 的通讯作者。对主 要科技创新点(2)做出了创造性贡 献。

七、完成人合作关系说明


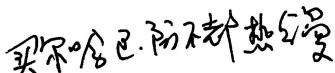
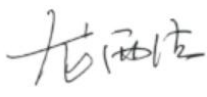

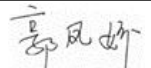



完成人均为中国科学院新疆理化技术研究所同一团队成员，彼此相互协同。

八、知情同意证明

知情同意证明

本人知晓中国科学院新疆理化技术研究所 张方方、米日丁·穆太力普、杨云、韩树娟、韩健 使用我们的合作论文申报 2020 年新疆维吾尔自治区自然科学奖，并同意不作为完成人推荐奖励。

特此证明。

代表作中 第一/通讯作者	本人知情 同意签名	代表作中 第一/通讯作者	本人知情 同意签名
潘世烈		买尔哈巴·阿不都热合曼	
杨志华		龙西法	
张兵兵		陈幸龙	
李志		郭凤娇	
张敏		孙俊良	
李琳		王颖	
解植擎			

张方方

科技奖申报总负责人

2020 年 7 月 22 日