第一性原理计算在非线性光学材料领域的应用及进展

张兵兵^{*}, 武奎, 王颖, 杨大清

河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

^{*}通讯作者, E-mail: zhangbb@hbu.edu.cn

收稿日期: 2021-06-02; 接受日期: 2021-08-04; 网络版发表日期: 2021-09-10

国家自然科学基金面上项目(编号: 5207021329, 21975062, 51872324)、河北省自然科学基金(编号: B2019201433, E2019201049)和河北大学高层次人才引进人才项目(编号: 521000981279)资助

摘要 非线性光学晶体材料需要同时满足多个性能指标, 使得发现新的非线性光学晶体成为一项充满挑战且耗时耗力的工作。基于第一性原理的计算材料方法可以通过预测材料的性能从大量的材料中筛选出符合性能指标的材料。另外, 通过研究材料的“组成-结构-性能”关系, 可以鉴定材料的非线性光学活性基团, 为新材料的合成提供指导。本文总结了近年来计算材料在发现新型非线性光学材料中所起到的作用和案例, 介绍了目前最新发展的非线性光学材料第一性原理高通量筛选流水线系统(FHSP-NLO)。该系统结合了密度泛函理论(DFT)计算程序, 线性、非线性光学性质计算程序, 数据转换和提取程序, 实现了对材料性能的自动化和大批量计算。在包括硼酸盐、锗酸盐、氮代硅酸盐体系中取得了成功应用, 而且为寻找非线性光学材料提供了一个强大而有效的工具。

关键词 非线性光学晶体, 二次谐波产生, 第一性原理, 高通量筛选

1 引言

自1960年Theodore Maiman发明了红宝石激光器, 激光作为20世纪人类最重要的发明之一, 在工业和科研领域起到了重要作用。1961年, Franken等^[1]用红宝石激光器照射石英晶体, 在出射光中检测到了波长为入射光一半、频率为入射光两倍的新光束。这一发现开启了非线性光学这一新的学科分支。非线性光学晶体作为产生非线性光学现象的重要介质, 通过二次谐波产生、和频、差频、光参量放大、线性电光效应、

光整流效应等二阶非线性光学效应实现对激光的调控, 是一类重要的光电功能材料, 在拓展激光器频率、超短/超强激光脉冲、光通信、产生纠缠光子对等领域有重要应用^[2]。寻找性能优异的非线性光学晶体材料是一项充满挑战但意义重大的工作^[3~10]。

按照工作波段, 非线性光学晶体可分为四个波段, 分别是深紫外(DUV, < 200 nm)、紫外波段(UV, 200~400 nm)、可见/近红外波段(vis-NIR, 0.4~3 μm), 以及中/远红外波段(M-F-IR, 包括3~5和8~13 μm 大气透明窗口)。经过半个多世纪的发展, 科学家发现了一

引用格式: Zhang B, Wu K, Wang Y, Yang D. The applications and advances of the first principles calculation in nonlinear optical materials. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1137~1149, doi: 10.1360/SSC-2021-0137

批可以应用在可见/近红外和紫外波段的非线性光学晶体, 包括 KH_2PO_4 (KDP)^[11]、 LiNbO_3 (LN)^[12]、 KTiOPO_4 (KTP)^[13]、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)^[14]、 LiB_3O_5 (LBO)^[15]、 CsB_3O_5 (CBO)^[16]、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)^[17]等。在深紫外波段, 目前实验上能通过直接倍频输出短于200 nm激光的只有 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)^[14]晶体。但是该晶体严重的层状生长习性阻碍了大尺寸单晶的生长, 从而影响了该晶体的大规模应用。在中远红外波段, AgGaSe_2 、 AgGaS_2 、 ZnGeP_2 是最具代表性的实用化晶体^[18]。然而, AgGaSe_2 和 AgGaS_2 存在激光损伤阈值(LDT)低($\sim 20 \text{ MW/cm}^2$ 量级, 1064 nm, 脉宽 $\tau_p=20 \text{ ns}$)等问题。 ZnGeP_2 带隙较窄, 对1 μm 的抽运光双光子吸收严重; 非本征缺陷引起 ZnGeP_2 晶体的光吸收和光散射, 造成晶体在2 μm 处透过率低。针对目前的现状, 非线性光学材料的研究前沿聚焦于深紫外波段和中远红外波段。

非线性光学晶体需要同时满足带隙、双折射、倍频系数等多个性能指标^[14], 而这些性能之间有一些是相互制约的。普遍地, 倍频系数随着带隙的增加而明显降低, 双折射也与带隙呈负相关。因此, 只有非常少的材料可以同时满足多重性能指标。除了这些材料的本征物理性能之外, 还要求材料容易生长大尺寸、高纯度的单晶, 容易加工成器件, 并且在工作状态下物化性能稳定。这些要求进一步增加了获得可实用化非线性光学晶体材料的难度。

发现新材料是一个耗时耗力的过程。新材料的合成需要大量的反复试验才能确定最佳的合成条件和反应物配比, 并且某些化学反应需要几天甚至几周的时间才能完成。大多数化学组成简单, 容易合成的化合物已被前人报道, 发现新材料的方式倾向于选择更复杂的组分, 采取更苛刻的反应条件, 这致使发现新化合物的难度呈逐渐增大的趋势, 同时也增加了晶体生长的难度。

为了加速新材料的发现, 科学家希望找到材料的“组成-结构-性能”之间的关系, 知道材料中哪些元素组成和结构基团对性能起到关键作用, 为新材料的发现与合成提供理论指导。20世纪80年代, 陈创天院士^[19]提出了“阴离子基团理论”, 基于该理论, 开发出了计算机辅助材料设计系统(CAMDS)。该系统在硼酸盐体系获得了巨大的成功, 帮助他们发现了著名的中国牌晶体LBO、CBO和KBBF等。这也使得我国在这

一领域处于全球领先的位置。随后, 陈创天院士与李明宪等^[20]合作引入第一性原理方法, 合作开发了倍频系数计算程序, 实空间原子切割、倍频密度等工具^[20]。这些工具在计算材料倍频系数, 解释倍频效应来源, 定位功能基团的工作中起到了重要作用。此外, 林哲帅课题组发展了带隙预测模型modified-bond-valence-sum (MBVS)^[21]和解释倍频来源的柔度因子模型^[22]。潘世烈和杨志华课题组提出了双折射计算模型REDA^[23]、材料模块导向设计策略^[24,25]。Rondinelli课题组^[26]开发了specific acentric-mode displacements (SAMD)方法解释倍频效应的来源。

除了用来解释非线性光学效应起源, 第一性原理方法也可以用来预测新材料和从已知的材料中筛选非线性光学晶体材料。随着高性能计算资源的发展和计算准确性的提高, 基于第一性原理预测和筛选新材料正在成为加快材料研发的强大工具, 受到了越来越多的关注。计算辅助可以筛选和减少需要进行实验的总数, 而不用对每个材料都进行实验合成并测试。基于密度泛函理论(DFT)的高通量筛选方法已成功应用于材料科学领域, 如锂离子电池、热电材料、超导材料。在非线性光学材料领域, 虽然有多个通过理论预测和计算筛出优异材料的例子, 但是处理的材料数目有限。人类合成并测试了数量巨大的无机晶体材料, 有20余万个结构收录在无机晶体数据库(ICSD)中。这其中很多材料没有被有效地挖掘和开发, 是获得新材料的一座宝库。受限于研究方向和实验条件, 很多具有非中心对称结构材料的非线性光学效应没有被有效发掘。由于无机晶体材料数目巨大, 如果没有高效的搜寻策略和可靠的理论指导, 从中寻找性能优异的非线性光学材料犹如大海捞针, 面临巨大的挑战。针对这一现状, 本课题组开发了非线性光学材料第一性原理高通量筛选流水线系统(FHSP-NLO)^[27], 该系统结合了DFT计算程序, 非线性光学性质计算程序, 以及数据转换和提取程序。该系统可以自动运行, 一次性计算和分析成百上千个材料。这可以用于在无机晶体结构数据库中搜索有潜力的非线性光学材料。

本文综述了第一性原理方法在发现非线性光学晶体材料过程中发挥的重要作用, 尤其是在已知材料中筛选和鉴定新型结构基团的工作。着重介绍了非线性光学材料FHSP-NLO流水线系统的开发及其应用。

2 第一性原理方法辅助发现新型非线性光学材料和功能基团

2.1 深紫外非线性光学晶体

2.1.1 氟代硼酸盐非线性光学晶体

深紫外激光在微加工、激光光刻、高密度存储、超高分辨率光电子能谱仪等方向具有重要的应用^[28]。目前, 只有自由电子激光和KrF等准分子激光器可以产生商业化应用的深紫外激光。固体激光器因其体积小, 出光稳定, 能量转化率高, 克服了已有深紫外激光器的缺点, 但是高功率全固态激光器的输出波长集中在红外波段, 必须利用非线性光学(NLO)频率转换材料才可以获得深紫外激光^[29,30]。近年来, 随着激光技术的发展, 非线性光学晶体材料及其相关机制成为当前材料、物理科学的前沿课题之一。

硼酸盐晶体在产生短波长激光光源上具有明显优势, 为了获得可以达到深紫外透过的硼酸盐非线性光学材料, 需要消除氧原子的悬挂键。其中一种策略是使材料形成BO基团组成的三维网状结构, 如LBO。但是这种三维网络结构的光学各向异性较低, 无法获得大的双折射来实现深紫外的相位匹配。另一种策略是引入可以和氧形成较强共价键的阳离子, 如Be、Al等来消除平行排列BO₃基团上O的悬挂键, 典型的材料如KBBF和SBBO^[31]。但是这种策略导致材料层间结合力较弱, 不利于生长大尺寸晶体(KBBF)或者产生堆垛层错(SBBO)。科学家一直在寻找新的材料设计策略来克服硼酸盐中存在的上述矛盾。2009~2012年期间, Jansen课题组^[32~34]合成了一系列氟代硼酸锂盐用于离子导电研究。随后, 张兵兵等^[35]在对这一系列材料进行第一性原理计算和结构性能关系研究后发现, Li₂B₆O₉F₂可以同时实现大的带隙和双折射, 同时避免了层状结构。据此提出了一种可以在增大材料双折射的同时避免层状生长习性并且截止边达到深紫外的材料设计策略。指出了一类新的应用于深紫外波段的功能基团(BO₃F)⁴⁻、(BO₂F₂)³⁻和(BOF₃)²⁻ (通式为(BO_xF_{4-x})^{(x+1)-}, x=1、2、3)。如图1所示, 与O原子不同, F原子在结构中只与一个B原子相连, 对B-O网络结构具有“剪切作用”。可以打破不利于产生大双折射的三维B-O网络结构, 增加结构的多样性, 有利于获得大双折射的结构。该策略同时避免了端氧的形成, 有利于深紫外透过。第一性原理计算表明, [BOF]基团拥有比(BO₄)⁵⁻大的超

图1 (a) Li₂B₆O₉F₂的晶体结构及(BO₂F₂)³⁻基团的“剪切”作用; (b) 粉末倍频效应及晶体照片(晶体照片表明其在空气中无明显变化)^[35](网络版彩图)

Figure 1 (a) The crystal structure of Li₂B₆O₉F₂, in which (BO₂F₂)³⁻ cut off B-O framework without terminal oxygens; (b) the powder SHG response and the crystal micrograph (The crystal micrographs show that the crystal is stable in air)^[35] (color online).

极化率和极化率各向异性, 拥有大的带隙。实验测试和理论计算表明, Li₂B₆O₉F₂具有合适的倍频效应(0.9×KDP)和大的双折射(0.07), 同时因其开放的网络结构避免了层状生长习性, 是一例潜在的深紫外非线性光学材料。该材料可以突破深紫外非线性光学材料各性能指标之间的矛盾限制, 打破深紫外瓶颈。深入的理论分析表明, (BO_xF_{4-x})^{(x+1)-}功能基团的引入一方面可以保持硼酸盐在透过方面的优点, 同时可以增加材料的光学各向异性, 提升材料的倍频系数和双折射。

之后, 一系列氟代硼酸盐深紫外非线性光学晶体材料被发现和报道, 包括NH₄B₄O₆F^[36]、NaB₄O₆F^[37]、RbB₄O₆F^[38]、CsKB₈O₁₂F₂^[38]、CsB₄O₆F^[39]、CaB₅O₇F₃^[40,41]、SrB₅O₇F₃^[40,42]、MgB₅O₇F₃^[43]。根据计算的折射率, 这些材料均可以实现小于200 nm的相位匹配。科研人员对其中一部分材料进行了晶体生长, 没有发现明显的层状生长习性。

2.1.2 氟代磷酸盐非线性光学晶体

磷酸盐具有短的紫外吸收截止边, 且可以获得较大的非线性效应, 是研究深紫外非线性光学材料的潜在体系。但是由于磷酸盐中PO₄基团光学各向异性非常小, 很难获得较大的双折射以满足角度相位匹配。张兵兵等^[44]通过材料基因方法提出了一类新的紫外/深紫外非线性光学材料研究体系——氟代磷酸盐, 拓展了深紫外非线性光学材料的研究方向, 提出了通过

$(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 和 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 基团替换 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团来提升磷酸盐晶体的双折射。第一性原理计算表明, $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 和 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 基团具有非常大的最高已占轨道-最低未占轨道(HOMO-LUMO)能隙、较大的极化率各向异性 and 超极化率, 可以增强晶体的双折射, 同时产生大的二阶倍频效应和短截止边。在ICSD中搜索并应用第一性原理方法计算了含有这些基团材料的性能。如图2所示, 氟代磷酸盐的双折射比磷酸盐显著提高。根据计算结果, 筛选出了一例紫外非线性光学材料: $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$, 通过溶剂蒸发法生长了厘米级大小的单晶, 测试发现其满足266 nm倍频光相位匹配。更重要的是, 氟代磷酸盐具有比硼酸盐更小的折射率色散, 降低了其在深紫外波段实现相位匹配对双折射的要求。该工作提出的氟代磷酸盐拓展了该领域的研究方向, 并验证了通过第一性原理高通量筛选可以高效地获得光功能材料。之后, 吴立明课题组^[45]报道了单氟代磷酸作为深紫外非线性光学材料的优势体系, 筛选出了三例单氟代磷酸盐, 即 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。2019年, 吴立明、陈玲课题组^[46]在引入高极化各向异性的基团 PO_3F^{2-} 的基础上又提出将氢键引入晶体中, 用氢键的束缚力使高极化各向异性的 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 离子整齐排列, 显著提高了磷酸盐的各向异性, 获得了 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体, 使双折射从0.03提升到了0.053, 为氟代磷酸盐体系中最大值。

2.1.3 聚二氟磷腈(PNF_2)_n非线性光学晶体

除了多面体和平面基团, 一维的链可能是另一种深紫外NLO材料的功能基团。2019年, 康雷等^[47]提出以 $-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-$ 为一维骨架的磷腈聚合物是一类潜在的深紫外非线性光学材料基团。根据P上配位原子的不同, 磷腈阴离子基团的构成单元可分为 $(\text{PN}_4)^{7-}$ 、 $(\text{PN}_2\text{O}_2)^{5-}$ 和 $(\text{PN}_2\text{XY})^{3-}$ (X, Y=F, Cl, Br)。他们用第一性原理方法计算了ICSD数据库中不同类型的含磷腈阴离子基团的化合物。通过计算发现, 由 $(\text{PNF}_2)_n$ 一维链组成的 PNF_2 具有优异的综合性能(图3), 带隙 $E_g \approx 8.8$ eV, 非线性光学系数 $d_{33} \approx 0.86$ pm/V, 双折射 $\Delta n \approx 0.16$ 。根据计算得到的折射率预测的最短相位匹配波长为142 nm, 短于KBBF (161 nm)。

2.1.4 氰基(CN)和羰基(CO)非线性光学晶体

C和N通过三键结合成的基团称为氰基。康雷等^[48]

图2 (a) 含有 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 和 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 基团的无机晶体材料的双折射; (b) 生长的 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ 单晶^[44] (网络版彩图)

Figure 2 (a) The calculated birefringence of inorganic crystals containing $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ and $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ anionic groups. (b) The single crystal of $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ ^[44] (color online).

图3 PNF_2 的晶体结构(网络版彩图)

Figure 3 The crystal structure of PNF_2 (color online).

调研了若干种含氰基的化合物, 包括金属氰化物、卤素氰化物和硫属氰化物。通过第一性原理计算表明, 氰基化合物可以导致大的倍频系数, 同时具有很大的双折射(均大于0.1, 有些甚至大于0.5)。从中筛选出了 $\beta\text{-KCN}$, 可实现深紫外输出, 最短相位匹配波长达到193.7 nm。CNI可实现266 nm相位匹配, 具有大的倍频系数和双折射。CNBr和CNCl可实现177.3 nm深紫外输出。

此外, 该课题组^[49]还研究了含有C-O基的化合物, 第一性原理计算表明, $(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{BCO}$ 和SCO具有大的双折射和倍频系数, 其中SCO有望实现193.7 nm的深紫外相位匹配。但遗憾的是, 受限于材料合成方法和材料的稳定性, 磷腈聚合物、氰基和羰基化合物均没有做进一步的实验验证, 也没有在这些体系发现新的非

线性光学材料.

2.2 紫外非线性光学晶体

2.2.1 氰尿酸盐非线性光学晶体

2013年开始, Meyer等^[50-53]合成了一系列含有 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团的氰尿酸盐晶体, 发现部分材料具有二阶非线性光学效应, 包括 $\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 、 $\alpha\text{-Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 和 $\text{Eu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$. 2017年, 梁飞等^[54]采用第一性原理方法对 $\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 和 $\beta\text{-Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 进行了详细的理论研究. $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团具有与 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 类似的 π -共轭电子结构, 但是电子分布有很大差别. $\text{Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 的计算非线性光学系数 d_{22} 为3.93 pm/V, 实空间原子切割表明 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团对倍频的贡献超过90%, 占绝对主导作用. 2019年, 该课题^[55]用第一性原理方法在晶体开放数据库(COD)中筛选出来了 $\text{LiCl}\cdot(\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$ 晶体. 计算表明, 该晶体紫外截止边为215 nm, 双折射0.28, 倍频系数为4.15 pm/V.

在实验领域, 夏明军等^[56]在2018年合成了一种新的氰尿酸盐 $\text{K}_6\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_4$, 其实验带隙为5.23 eV. 计算的非线性光学系数 $d_{14}=1.07$ pm/V. 随后, 该课题组^[57]合成了一系列氰尿酸盐, 其表现出丰富的结构多样性和优良的非线性光学性能.

叶宁课题组^[58]成功合成出了具有非线性光学效应的 $\text{ABHC}_3\text{N}_3\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{AB}=\text{KLi}$ 、 RbLi 、 RbNa 、 CsNa)系列氰尿酸盐晶体, 并进一步以水溶液法得到了 $\text{KLiHC}_3\text{N}_3\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KLHCY)厘米级大单晶. KLHCY晶体的一类相位匹配最短波长能达到246 nm, 激光损伤阈值达到4.76 GW/cm², 是极具应用前景的新一代紫外非线性光学晶体.

吴立明、陈玲课题组^[59]以 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团为构筑单元, 设计并合成了 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 环完美共面排列的氰尿酸盐 $\text{Rb}_2\text{HC}_3\text{N}_3\text{O}_3$, 其双折射达到了当时氰尿酸盐家族中最大值($\Delta n=0.4$). 还设计合成了 $\text{LiRbHC}_3\text{N}_3\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaRb}_{0.86}\text{Cs}_{0.14}\text{HC}_3\text{N}_3\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaRb}_3(\text{H}_2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其二次谐波产生(SHG)分别为2.7、3和0.4倍KDP.

自从氰尿酸盐体系受到关注以来, 科学家合成了数目众多的新材料, 取得了蓬勃发展^[58]. 截至目前, 共合成了85种氰尿酸盐晶体材料, 其中15种具有非中心对称结构.

2.2.2 含 π -共轭 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 阳离子基团的非线性光学材料

2020年罗敏等^[60]合成了一例含胍基 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 非线性光学材料 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{SO}_3\text{F}$. 该材料具有5倍KDP的倍频效应, 紫外截止边为200 nm, 计算的1064 nm处双折射为0.133. 理论计算表明, 胍基对倍频系数的贡献起主导作用(81%). 2021年, 潘世烈和杨志华课题组^[61]在含有胍基的中心对称材料中用第一性原理方法筛选出了若干光学双折射材料, 其中 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+\text{HC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 具有超大的双折射 $\Delta n=0.371@532$ nm. 理论计算表明, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 是双折射的主要贡献者. 叶宁课题组合成了 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{ClO}_4$ ^[62]和 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[63]晶体, 测试表明, 两种晶体的紫外截止边分别为200和250 nm, 倍频效应为3倍和1.5倍KDP, 同时具有较大的双折射(分别为0.076@1064 nm和0.055@546.1 nm). 吴超等^[64]生长了已知结构的 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 测试表明, 该晶体带隙大于6 eV, 倍频效应为 $3.8\times\text{KDP}@1064$ nm, 同时具有较大的双折射(0.078@546 nm), 最短相位匹配波长可以到250 nm.

2.3 红外非线性光学晶体

2.3.1 金属硫代磷酸盐非线性光学晶体

作为潜在的红外非线性光学材料, 金属硫代磷酸盐被研究的很少. 2015年, 康雷等^[65]用第一性原理计算方法评估了金属硫代磷酸盐的非线性光学性能, 计算了23个非中心对称的化合物. 按照结构特点和阳离子种类分类讨论了这些材料. 和当时已知的红外非线性光学材料对比发现, 金属硫代磷酸盐具有相当甚至更优异的性能. 其中有11种晶体的带隙大于3 eV, 倍频系数大于10倍KDP(图4). 其中 LiZnPS_4 晶体同时具有大的带隙和强的倍频效应, 分别是3.79 eV和27倍KDP. 有可能是该体系中最好的中红外非线性光学材料. 随后挑选了 $\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$ 和 LiZnPS_4 做实验合成, 带隙和倍频系数的测试和计算值一致. 该工作对几乎所有的金属硫代磷酸盐进行了计算和筛选, 不止促进了新材料的发现, 而且对这一系列材料提供了一种全面的组成-结构-性能关系分析.

2.3.2 金属硫代硼酸盐非线性光学材料的筛选

硫代硼酸盐(thioborates)被作为红外非线性光学

图4 经典红外非线性光学材料的能带 E_g 和倍频系数 d_{ij} 分布。蓝色和绿色区域分别标示 $E_g > 3.0$ eV和 $d_{ij} > 10 \times \text{KDP}$ 以及 $E_g > 3.5$ eV和 $d_{ij} > 20 \times \text{KDP}$ 的区域^[65] (网络版彩图)

Figure 4 The distribution of E_g with respect to d_{ij} for numerous typical IR NLO crystals. The blue and green shaded regions represent the elementary ($E_g > 3.0$ eV and $d_{ij} > 10 \times \text{KDP}$) and preferred ($E_g > 3.5$ eV and $d_{ij} > 20 \times \text{KDP}$) conditions, respectively, for mid-IR NLO performance ^[65] (color online).

材料被研究的不多。潘世烈和杨志华课题组^[66]对该体系进行了第一性原理计算研究。计算了三个非中心对称的金属硫代硼酸盐 BaB_2S_4 、 LiSrB_3S_6 和 LiBaB_3S_6 。其中 BaB_2S_4 倍频系数最大, 达到0.5倍的 AgGaS_2 , 带隙3.63 eV。随后合成了 BaB_2S_4 单晶, 测试表明, 该晶体性能优异, 带隙3.55 eV, 倍频效应为 $0.7 \times \text{AgGaS}_2$, 激光损伤阈值为8倍 AgGaS_2 。

2.3.3 卤素硫属化合物非线性光学材料的筛选

与传统硫属化合物相比, 卤素硫属化合物在中红外非线性光学领域中的开发和探索尚未得到系统的研究和关注。潘世烈和杨志华课题组^[67]对45个具有非中心对称结构的卤素硫属化合物进行了计算筛选(图5), 并对其组成-结构-性能关系进行了总结和研究。他们按所含金属阳离子种类将该系列化合物分成含主族元素金属和过渡族金属阳离子两大类。根据计算结果, 筛选了3例性能突出的材料, 分别是 CuHgSI 、 $(\text{S}_4\text{N}_4)_2\text{SnCl}_4$ 、 $\text{Ag}_5(\text{PS}_4)\text{Cl}_2$ 。这三个材料计算的HSE带隙均大于2 eV, 倍频系数介于6.6~29 pm/V之间。此外, 他们还以已知

材料为模板, 采用原子替代的方法设计了若干虚拟结构, 计算表明新设计的结构其性能均有所提升。该工作表明, 卤素硫属化合物在中红外NLO材料中具有潜在的应用价值。将具有大电负性的卤素原子引入硫属化合物中会增大带隙, 并且由于键长的差异, 配位多面体可能会更加扭曲, 这有利于大的倍频响应。该工作为探索卤素硫属化合物中红外非线性光学材料提供了全景图和行动指南。

2.3.4 含有 d^0 过渡族阳离子和O/F杂化功能基团的非线性光学材料

潘世烈和杨志华课题组^[68]用第一性原理方法系统调研了含 d^0 过渡金属的O/F混合配位功能基团(d^0 TMOFs)的中红外非线性光学晶体材料。探索了这类氟化功能基团对带隙和倍频响应的影响机制。研究发现, d^0 过渡金属的氟化功能基团有利于产生较大的带隙。他们研究了39个非中心对称的 d^0 过渡金属氟氧化物。着重计算和分析了9个碱金属/碱土金属 d^0 过渡金属氟氧化物的非线性光学性能。计算表明, 它们具有宽的带隙(> 3.0 eV)和大的双折射(> 0.07), 其中2例分别含W和Mo的氟氧化物也呈现了较强的倍频效应。此外, 他们对比分析了其他 d^0 TMOFs功能基团, 发现在基本构筑基元中引入氟离子有利于光学性能的提升。由此说明, d^0 过渡金属氟氧化物可以作为探索新型中红外非线性光学材料的潜在体系。

3 第一性原理高通量筛选流水线系统(FHSP-NLO)及其应用

如前文所述, 第一性原理计算方法在发现非线性光学材料方面取得了广泛的应用, 有很多成功的例子。尤其在深紫外氟代硼酸盐体系, 在理论研究提出新的功能基团和材料设计策略之后, 大量的实验跟进合成了众多性能优异的新材料。在这一过程中, 理论计算和实验相互促进, 形成了一套良性互动的材料发现新模式。众多的成功案例证明, 通过理论计算在已知材料中发掘新的材料并在此基础上通过分析提出新的功能基团和材料设计策略是一种行之有效的方法, 值得推广到更多的材料体系。受限于计算方法, 上述单个研究所涉及的材料不超过50个, 对于拥有更多数量的材料体系, 人工处理很难完成大量

图5 卤素硫属化物材料的能带和倍频系数分布^[67] (网络版彩图)

Figure 5 The distributions of all the mentioned chalcogenides in terms of band gaps and calculated the largest NLO coefficients in effective coefficients in this work ^[67] (color online).

的计算和分析. 需要可以实现自动化、批量化计算和分析的工具, 对成千上万的已知材料进行地毯式的搜索.

3.1 FHSP-NLO简介及测试

如图6所示, FHSP-NLO唯一需要的输入是晶体结构文件. 之后该系统可以自动运行, 一次性计算和分析成百上千个材料. 我们可以从无机晶体数据库(ICSD)中根据元素组成搜索和下载具有非中心对称(NCS)结构的晶体结构CIF文件. 在下载的结构中, 可能会包含原子位置无序, 不同种类原子共占位, H原子位置未定的结构, 以及CIF文件格式错误的结构. 这些结构无法被正确地计算, 需要通过执行CIF检查代码加以排除. 然后使用cif2cell程序将CIF文件转换为.cell格式的文件作为CASTEP^[69]的输入文件.

采用DFT、平面波基组和赝势方法的CASTEP程序执行电子结构的计算. 根据以往大量的计算案例, 选择模守恒赝势(NCP)和广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[70]交换-关联泛函. 自洽场计算的能量收敛标准为 1×10^{-6} eV. 自洽场计算的Monkhorst-Pack k 点取样间距设置为 $0.07 \text{ 1/\AA}$, 光学计

图6 非线性光学材料第一性原理高通量筛选流程图(网络版彩图)

Figure 6 The flow chart of the first-principles high-throughput screening pipeline for nonlinear optical materials (FHSP-NLO) (color online).

算的 k 点间隔为 $0.04 \text{ 1/\AA}$. 为确保折射率和倍频系数的收敛, 空带数设置为价带的3倍.

完成光学计算后, 根据其电子结构计算其 E_g 、 Δn 和晶体的倍频系数 $\chi^{(2)}$. OptaDOS^[71,72]代码用于计算折射率. 用由Sipe等提出并由李明宪等开发的程序计算倍频系数张量 $\chi^{(2)}$ ^[20,73]. 计算公式如下:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\text{VE}) + \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\text{VH})$$

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\text{VE}) =$$

$$\frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{vcc} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \text{Im} \left[P_{cv}^\alpha P_{cc}^\beta P_{cv}^\gamma \right] \left(\frac{1}{\omega_{cv}^3 \omega_{vc}^2} + \frac{2}{\omega_{vc}^4 \omega_{cv}} \right)$$

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\text{VH}) =$$

$$\frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{vv c} \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} P(\alpha\beta\gamma) \text{Im} \left[P_{vv}^\alpha P_{cv}^\beta P_{cv}^\gamma \right] \left(\frac{1}{\omega_{cv}^3 \omega_{vc}^2} + \frac{2}{\omega_{vc}^4 \omega_{cv}} \right)$$

根据计算得到的性能, 将满足性能指标的晶体筛选出来作为初筛材料. 通常来说, 用GGA交换-关联泛函计算的带隙比实验值偏低. 因此导致计算的倍频系数与双折射被不同程度地高估. 为了提高计算精度,

我们采用在GPU上运行的平面波程序PWmat计算HSE杂化泛函带隙。用 E_g -HSE和 E_g -GGA之差作为剪刀算符修正 Δn 和 $\chi^{(2)}$ 。最后, 从初筛材料中挑选出满足标准的材料作为候选材料。

随后, 合成候选材料的多晶样品、测量带隙和倍频响应。如果实验测量结果与预期结果一致, 可以生长大尺寸的单晶以进行全面测试以及应用评估。另一方面, 大量的计算数据和性能优异的目标材料可以用来做统计学和结构-性能关系研究, 找到影响材料性能的组份-结构“关键基因”, 进一步指导合成具有优异非线性光学性能的新材料。

为了测试该方法的精度和可行性, 我们首先测试了12个知名的非线性光学材料, 这些材料应用于深紫外、紫外、可见-近红外和中/远红外的不同波段, 包括KBBF、BBO、LBO、CBO、CLBO、KTP、LN、BaAlBO₃F₂、SrB₄O₇、Li₂B₄O₇、BiB₃O₆ (C₂)、AgGaS₂、AgGaSe₂和ZnGeP₂。如图7所示, 对角线代表预测值和实验值完全相等的位置。图中的正方形分布在 diagonal 附近, 标志着预测值和实验值很接近。计算的 E_g 、 Δn 和 $\chi^{(2)}$ 的平均绝对误差分别为18.3%、29.4%和27.4%。结果表明, 我们使用的方法正确性高, 可靠地预测了非线性光学的相关性能。

3.2 FHSP-NLO在硼酸盐体系的应用

接下来, 我们对硼酸盐体系做了研究, 硼酸盐是搜寻紫外/深紫外非线性光学材料的首选体系, 其中的很多材料都被研究过。我们搜索的规则是必须包括B和O

元素, 排除镧系元素、铜系元素、过渡金属以确保材料具有较大的带隙, 此外C元素也被排除在外以避免有机-无机杂化晶体。最后有289个晶体结构计算成功。所有的计算是在一台220个CPU的计算机集群上进行的, 总共花了3天时间, 平均每个晶体只用了5.5个CPU核/小时, 这说明这种方法非常高效。

我们将计算得到的 E_g -GGA、 Δn 和 $\chi^{(2)}$ 结果两两组合作图, 可以发现这三者之间有趣的统计规律率。如图8a, b所示, 随着带隙的增大, 硼酸盐的倍频系数和双折射呈明显减小的趋势。相反, 在 Δn 和 $\chi^{(2)}$ 之间没有明显的关系。我们所有选定的材料均为氟代硼酸氟或硼酸铍氟化物, 包括CaB₅O₇F₃、SrB₅O₇F₃、Li₂F₂B₆O₉、CsKB₈O₁₂F₂、NH₄B₄O₆F、RbB₄O₆F、KBe₂BO₃F₂、RbBe₂BO₃F₂和NaBe₂BO₃F₂。氟代硼酸盐打破典型硼酸盐的统计规律, 实现了三种性能之间的平衡。此外, 我们还发现了5个新的非线性光学晶体, 即B₂S₂O₉^[74]、Al₄B₆O₁₅^[75]、HPNa₂B₄O₇^[76]、KB(SO₃Cl)₄^[77,78]和H₃BO₃-3T^[79]。除此之外, 还有两种水合硼酸盐[Ca₂B₅O₉]·[H(OH)₂]^[80]和Ca(B₈O₁₁(OH)₄)^[81]被确定为有潜力的非线性光学材料。以上工作表明, FHSP-NLO是一个强大而有效的工具, 可以从数据库中筛选出新的优异非线性光学晶体材料。

3.3 FHSP-NLO在锆酸盐体系的应用

锆酸盐可实现3~5 μm 的透过。例如, 最近报道的Al₄Li₂TiOGe₄O₁₂ (Al=Rb, K)^[82,83]可覆盖0.28~5.6 μm 的透过范围。我们检索了ICSD数据库, 获得了519个含

图7 12种知名非线性光学晶体的带隙 E_g (a)、双折射 Δn (b)、倍频系数 $\chi^{(2)}$ (c)的计算值和实验值对比^[27] (网络版彩图)

Figure 7 Comparison of calculated and experimental values of 12 well-known NLO materials, including E_g -HSE vs. measured band gap (a), birefringence Δn (b), and maximum SHG coefficients Max. $|\chi^{(2)}|$ (c) ^[27] (color online).

图 8 计算结果的统计图. (a) 能带 vs. 最大倍频系数; (b) 能带 vs. 双折射; (c) 双折射 vs. 最大倍频系数^[27] (网络版彩图)

Figure 8 The statistical chart of calculated results for almost three hundred borates. (a) Band gap vs. birefringence; (b) band gap vs. SHG coefficients; (c) birefringence vs. SHG coefficients^[27] (color online).

有 Ge 和 O 元素的非中心对称晶体结构, 其中 228 个无序结构 (包含原子位置无序和固溶体), 26 个结构的 H 原子

未定, 68 个高压下解析的结构. 剩余 197 个有序、所有原子位置都定下来的结构, 排除掉含有未满 d 或 f 电子的阳离子, 剩余 144 个结构. 用 FHSP-NLO 系统计算了这 144 个铬酸盐晶体, 最终 128 个结构计算成功, 获得了材料的带隙 E_g -GGA、倍频系数 $\chi^{(2)}$ 和双折射 Δn . 如图 9 所示, 其中 6 个铬酸盐倍频系数大于 8 pm/V ($10 \times \chi_{36}(\text{KDP})$). 我们使用 HSE 杂化泛函更精确地预测了这 6 个材料的带隙, 并且用剪刀算符修正了它们的倍频系数和双折射. 修正后, 我们获得了 3 个满足性能指标的铬酸盐材料 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}(\text{GeO}_4)$. 随后, 我们合成了这三种材料的粉末样品. 利用 Kurtz-Perry 法测试表明, $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 具有非常大的粉末倍频效应, 分别为 1.2 倍和 0.8 倍 AgGaS_2 . $\text{Pb}_3\text{O}(\text{GeO}_4)$ 很可能是无序结构, 其有序结构的解析有一定的不合理性, 这也导致了对其倍频效应预测的偏离^[84].

3.4 FHSP-NLO 在氮代硅酸盐体系的应用

硅酸盐具有丰富的结构、高的激光损伤阈值, 容易生长大尺寸单晶, 本应是寻找紫外非线性光学材料的优势体系, 但是其过小的双折射阻碍了相位匹配. 在前期研究的启发下, 我们用 FHSP-NLO 方法发现氮代硅酸盐可以克服硅酸盐双折射过小的不足, 是一类潜在的紫外非线性光学材料. 氮代硅酸盐中, 氮原子可以部分取代氧原子形成 $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ ($x=2, 3$) 混合阴离子四面体. 我们首先用 Gaussian 的 DFT 方法计算了 $(\text{SiN}_x\text{O}_{4-x})^{(x+4)-}$ ($x=1, 2, 3$) 阴离子基团的电子结构和光学性质. 结果表明极性 $(\text{SiNO}_3)^{5-}$ 、 $(\text{SiN}_2\text{O}_2)^{6-}$ 和 $(\text{SiN}_3\text{O})^{7-}$ 基团表现出明显的极化率各向异性, 分别为 5.2、9.0 和 4.8. 为了清楚地展示它们的极化率各向异性, 我们画了极化率各向异性曲面 (图 10). 值得注意的是, O 被 N 取代显著减小了 HOMO-LUMO 间隙. 但是在氮代硅酸盐晶体中, N 原子与一个以上的 Si 原子配位, 这将消除 N 上的悬挂键, 以扩大带隙实现紫外透过.

随后, 我们在 ICSD 数据库中找到九个非中心对称的氮代硅酸盐. 用 FHSP-NLO 筛选出 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 LiSiON (晶体结构如图 11 所示) 具有宽带隙 (6.49 和 6.95 eV)、大的双折射 (在 1064 nm 处为 0.102 和 0.060), 以及较大的倍频系数 (3.3 和 2.2 倍的 $d_{36}(\text{KDP})$). 通过研究分波态密度, 我们发现 N 原子与 Si 原子三配位可以尽可能消除 N 的悬挂键, 以增加带隙. 这项研究提供了一种设计

图9 非中心对称铬酸盐晶体材料的带隙(E_g)、最大倍频系数($\text{Max.}|\chi^{(2)}|$)、双折射(Δn)的分布。按照所含阳离子分为: (i) d^0 -过渡族金属; (ii) 孤对电子阳离子; (iii) d^{10} -过渡族金属; (iv) 碱金属、碱土金属、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} ; (v) 氮化硅酸盐^[84] (网络版彩图)

Figure 9 The calculated maximum $\chi^{(2)}$ values and birefringence (Δn) dispersion vs. band gap calculated by using GGA functionals of selected germanates that are divided into five categories, *i.e.*, gemimates containing: (i) d^0 -transition metal cations; (ii) lone-pair activity cations; (iii) d^{10} -transition metal cations; (iv) alkali and alkaline-earth metal cations, Y^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} are also including in this category; (v) germanium oxynitride^[84] (color online).

图10 (a) 平面各项异性极化率示意图; (b) 极化率各向异性曲线; (c) $(\text{SiN}_3\text{O})^{7-}$ 、 $(\text{SiN}_2\text{O}_2)^{6-}$ 和 $(\text{SiNO}_3)^{5-}$ 基团; (d) 三个基团对应的极化率各向异性曲面^[85] (网络版彩图)

Figure 10 (a) The two-dimension diagram of the anisotropic polarizability and (b) the corresponding polarizability anisotropy curve (surface if three-dimension) that is defined as the difference between the polarizability ellipsoid and the sphere with a radius determined by the minimum polarizability at same direction. (c) The representation of $(\text{SiN}_3\text{O})^{7-}$, $(\text{SiN}_2\text{O}_2)^{6-}$, and $(\text{SiNO}_3)^{5-}$ groups and (d) their polarizability anisotropy surfaces^[85] (color online).

图11 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (a)和 LiSiON (b)的晶体结构示意图。通过棍棒连接的蓝、红、灰、绿颜色的球体分别表示Si、O、N、Li原子。环形平面表示 SiON_3 四面体基团的最大极化平面(网络版彩图)

Figure 11 The crystal structures of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (a) and LiSiON (b). The blue, red, grey, and green balls connected by sticks are Si, O, N, and Li atoms, respectively. The circle planes represent the maximum polarizability plane of SiON_3 tetrahedra (color online).

和发现紫外非线性光学晶体的新策略和新体系^[85].

4 总结与展望

在非线性光学晶体领域, 从早期的“阴离子基团理论”, 到现在第一性原理计算方法普及, 理论计算和实验紧密结合, 相互促进, 发现了一系列性能优异的非线性光学材料, 也使得我国一直处于该领域的世界前列. 第一性原理方法在深紫外氟代硼酸盐体系、氟代磷酸

盐体系、氰尿酸盐体系的发展过程中起到了重要的推动作用. 非线性光学材料领域的发展, 生动展现了理论研究在材料发现中的重要作用. 在众多材料研究领域, 非线性光学材料的发展是理论结合实验的典型代表和成功案例. 第一性原理高通量筛选流水线系统(FHSP-NLO)整合了多种计算和分析软件, 可实现大规模的材料筛选. 随着该系统的应用, 更多的潜在的体系、性能优异的材料、新颖的功能基团将会被发掘出来. 这将显著加速非线性光学材料的研究步伐.

致谢 感谢中国科学院新疆理化技术研究所潘世烈和杨志华研究员、台湾淡江大学李明宪教授、山东大学王继扬和于浩海教授、新疆大学井群和陈兆慧教授、天津理工大学俞洪伟和吴红萍教授的讨论与合作. 感谢与我合作的史国强博士、韩国鹏博士、陈幸龙博士. 感谢审稿专家提出修改意见和建议, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Franken PA, Hill AE, Peters CW, Weinreich G. *Phys Rev Lett*, 1961, 7: 118–119
- 2 Chen C, Sasaki T, Li R, Wu Y, Lin Z, Mori Y, Hu Z, Wang J, Uda S, Yoshimura M, Kaneda Y. *Nonlinear Optical Borate Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012
- 3 Wu K, Pan S. *Coord Chem Rev*, 2018, 377: 191–208
- 4 Wu C, Yang G, Humphrey MG, Zhang C. *Coord Chem Rev*, 2018, 375: 459–488
- 5 Savage N. *Nat Photon*, 2007, 1: 83–85
- 6 Xia Y, Chen C, Tang D, Wu B. *Adv Mater*, 1995, 7: 79–81
- 7 Lin Z, Jiang X, Kang L, Gong P, Luo S, Lee MH. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 47: 253001
- 8 Mutailipu M, Pan S. *Angew Chem*, 2020, 132: 20480–20496
- 9 Tran TT, Yu H, Rondinelli JM, Poeppelmeier KR, Halasyamani PS. *Chem Mater*, 2016, 28: 5238–5258
- 10 Liang F, Kang L, Lin Z, Wu Y, Chen C. *Coord Chem Rev*, 2017, 333: 57–70
- 11 Smith WL. *Appl Opt*, 1977, 16: 1798
- 12 Boyd GD, Miller RC, Nassau K, Bond WL, Savage A. *Appl Phys Lett*, 1964, 5: 234–236
- 13 Stolzenberger RA. *Appl Opt*, 1988, 27: 3883–3886
- 14 Chen C, Wang Y, Xia Y, Wu B, Tang D, Wu K, Wenrong Z, Yu L, Mei L. *J Appl Phys*, 1995, 77: 2268–2272
- 15 Chen C, Wu Y, Jiang A, Wu B, You G, Li R, Lin S. *J Opt Soc Am B*, 1989, 6: 616–621
- 16 Wu Y, Sasaki T, Nakai S, Yokotani A, Tang H, Chen C. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2614–2615
- 17 Sasaki T, Mori Y, Yoshimura M. *Optical Mater*, 2003, 23: 343–351
- 18 Ohmer MC, Pandey R. *MRS Bull*, 1998, 23: 16–22
- 19 Chen C, Ye N, Lin J, Jiang J, Zeng W, Wu B. *Adv Mater*, 1999, 11: 1071–1078
- 20 Lin J, Lee MH, Liu ZP, Chen C, Pickard CJ. *Phys Rev B*, 1999, 60: 13380–13389
- 21 He R, Huang H, Kang L, Yao W, Jiang X, Lin Z, Qin J, Chen C. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 231904
- 22 Jiang X, Zhao S, Lin Z, Luo J, Bristowe PD, Guan X, Chen C. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 530–537
- 23 Lei BH, Yang Z, Pan S. *Chem Commun*, 2017, 53: 2818–2821
- 24 Lei BH, Yang Z, Yu H, Cao C, Li Z, Hu C, Poeppelmeier KR, Pan S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10726–10733
- 25 Yang Z, Lei BH, Zhang W, Pan S. *Chem Mater*, 2019, 31: 2807–2813
- 26 Wu H, Yu H, Yang Z, Hou X, Su X, Pan S, Poeppelmeier KR, Rondinelli JM. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4215–4218
- 27 Zhang B, Zhang X, Yu J, Wang Y, Wu K, Lee MH. *Chem Mater*, 2020, 32: 6772–6779

- 28 Becker P. *Adv Mater*, 1998, 10: 979–992
- 29 Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Tang Y, Zhou Y, Hong M, Luo J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4217–4221
- 30 Sun CF, Hu CL, Xu X, Yang BP, Mao JG. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5561–5572
- 31 Chen C, Wang Y, Wu B, Wu K, Zeng W, Yu L. *Nature*, 1995, 373: 322–324
- 32 Pilz T, Jansen M. *Z anorg allg Chem*, 2011, 637: 2148–2152
- 33 Pilz T, Nuss H, Jansen M. *J Solid State Chem*, 2012, 186: 104–108
- 34 Cakmak G, Nuss J, Jansen M. *Z anorg allg Chem*, 2009, 635: 631–636
- 35 Zhang B, Shi G, Yang Z, Zhang F, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3916–3919
- 36 Shi G, Wang Y, Zhang F, Zhang B, Yang Z, Hou X, Pan S, Poeppelmeier KR. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10645–10648
- 37 Zhang Z, Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6577–6581
- 38 Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2150–2154
- 39 Wang X, Wang Y, Zhang B, Zhang F, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14119–14123
- 40 Luo M, Liang F, Song Y, Zhao D, Xu F, Ye N, Lin Z. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3884–3887
- 41 Zhang Z, Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Inorg Chem*, 2018, 57: 4820–4823
- 42 Mutailipu M, Zhang M, Zhang B, Wang L, Yang Z, Zhou X, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6095–6099
- 43 Xia M, Li F, Mutailipu M, Han S, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14650–14656
- 44 Zhang B, Han G, Wang Y, Chen X, Yang Z, Pan S. *Chem Mater*, 2018, 30: 5397–5403
- 45 Xiong L, Chen J, Lu J, Pan CY, Wu LM. *Chem Mater*, 2018, 30: 7823–7830
- 46 Lu J, Yue J-N, Xiong L, Zhang W-K, Chen L, Wu L-M. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8093–8097
- 47 Kang L, Zhang X, Liang F, Lin Z, Huang B. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10250–10254
- 48 Kang L, Liang F, Lin Z, Liu F, Huang B. *Inorg Chem*, 2018, 57: 15001–15008
- 49 Kang L, Liang F, Lin Z, Huang B. *Inorg Chem*, 2019, 58: 77–80
- 50 Kalmutzki M, Ströbele M, Wackenhut F, Meixner AJ, Meyer HJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14260–14263
- 51 Kalmutzki M, Wang X, Meixner AJ, Meyer HJ. *Cryst Res Tech*, 2016, 51: 460–465
- 52 Kalmutzki M, Ströbele M, Wackenhut F, Meixner AJ, Meyer HJ. *Inorg Chem*, 2014, 53: 12540–12545
- 53 Kalmutzki M, Ströbele M, Meyer HJ. *Dalton Trans*, 2013, 42: 12934–12939
- 54 Liang F, Kang L, Zhang X, Lee MH, Lin Z, Wu Y. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 4015–4020
- 55 Liang F, Wang N, Liu X, Lin Z, Wu Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 6257–6260
- 56 Xia M, Zhou M, Liang F, Meng X, Yao J, Lin Z, Li R. *Inorg Chem*, 2018, 57: 32–36
- 57 Meng X, Yin W, Xia M. *Coord Chem Rev*, 2021, 439: 213916
- 58 Lin D, Luo M, Lin C, Xu F, Ye N. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3390–3394
- 59 Lu J, Lian YK, Xiong L, Wu QR, Zhao M, Shi KX, Chen L, Wu LM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 16151–16159
- 60 Luo M, Lin C, Lin D, Ye N. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15978–15981
- 61 Xia M, Mutailipu M, Li F, Yang Z, Pan S. *Cryst Growth Des*, 2021, 21: 1869–1877
- 62 Song Y, Luo M, Lin D, Lin C, Wang Z, Long X, Ye N. *ACS Omega*, 2021, 6: 9263–9268
- 63 Wen X, Lin C, Luo M, Fan H, Chen K, Ye N. *Sci China Mater*, 2021, 64: 2008–2016
- 64 Wu C, Jiang X, Wang Z, Sha H, Lin Z, Huang Z, Long X, Humphrey MG, Zhang C. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14806–14810
- 65 Kang L, Zhou M, Yao J, Lin Z, Wu Y, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13049–13059
- 66 Li H, Li G, Wu K, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Chem Mater*, 2018, 30: 7428–7432
- 67 Gao L, Huang J, Guo S, Yang Z, Pan S. *Coord Chem Rev*, 2020, 421: 213379
- 68 Huang J, Guo S, Zhang Z, Yang Z, Pan S. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1798–1806
- 69 Clark SJ, Segall MD, Pickard CJ, Hasnip PJ, Probert MII, Refson K, Payne MC. *Z für Kristallographie - Crystalline Mater*, 2005, 220: 567–570
- 70 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 71 Nicholls RJ, Morris AJ, Pickard CJ, Yates JR. *J Phys-Conf Ser*, 2012, 371: 012062
- 72 Morris AJ, Nicholls RJ, Pickard CJ, Yates JR. *Comput Phys Commun*, 2014, 185: 1477–1485
- 73 Zhang B, Lee MH, Yang Z, Jing Q, Pan S, Zhang M, Wu H, Su X, Li CS. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 031906

- 74 Logemann C, Wickleder MS. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14229–14232
- 75 Ju J, Yang T, Li G, Liao F, Wang Y, You L, Lin J. *Chem Eur J*, 2004, 10: 3901–3906
- 76 Neumair SC, Sohr G, Vanicek S, Wurst K, Kaindl R, Huppertz H. *Z anorg allg Chem*, 2012, 638: 81–87
- 77 Mairesse G, Drache M. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 1978, 34: 1771–1776
- 78 Marsh RE, Schomaker V. *Acta Crystlogr B Struct Crystlogr Cryst Chem*, 1980, 36: 219–220
- 79 Shuvalov RR, Burns PC. *Acta Crystlogr C Cryst Struct Commun*, 2003, 59: i47–i49
- 80 Sun YJ, Zhang Z, Wang YL, Yang GY. *Inorg Chem Commun*, 2017, 86: 308–311
- 81 Wiggin SB, Weller MT. *Acta Crystlogr E Struct Rep Online*, 2005, 61: i243–i245
- 82 Xia M, Tang C, Li R. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18257–18260
- 83 Xu J, Wu H, Yu H, Zhang W, Hu Z, Wang J, Wu Y, Halasyamani PS. *Chem Mater*, 2020, 32: 906–912
- 84 Yu J, Zhang B, Zhang X, Wang Y, Wu K, Lee MH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 45023–45035
- 85 Zhang X, Guo L, Zhang B, Yu J, Wang Y, Wu K, Wang HJ, Lee MH. *Chem Commun*, 2021, 57: 639–642

The application and development of the first principles calculation in nonlinear optical materials

Bingbing Zhang^{*}, Kui Wu, Ying Wang, Daqing Yang

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

^{*}Corresponding author (email: zhangbb@hbu.edu.cn)

Abstract: Nonlinear optical (NLO) crystals need to meet multiple criteria, so it is a challenging and time-consuming task to find new NLO materials. The computational method that based on first-principles can screen out materials from a large number of materials by predicting their properties. In addition, the NLO-active groups of the materials can be identified by studying the “composition-structure-properties” relationship, which provides guidance for the synthesis of new materials. This paper summarizes the role and recent cases of computational materials in the discovery of new NLO materials. The first-principles high-throughput screening pipeline system for nonlinear optical materials (FHSP-NLO) is introduced emphatically. The system combines density functional theory (DFT) codes, linear and nonlinear optical property calculation codes, and data transformation and extraction codes, and can be automatically run to calculate and analyze a large number of materials at once. It has been successfully applied in systems including borates, germanates and nitride silicates, which provide a powerful and effective tool for searching new NLO materials.

Keywords: nonlinear optical crystals, second harmonic generation, first-principles, high-throughput

doi: [10.1360/SSC-2021-0137](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0137)