

进展与评述

## M<sub>o</sub>(W)-Cu(Ag)-S簇合物的非线性光学性能研究

龙德良 施舒 侯红卫 陶荣达 忻新泉\*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文介绍了非线性光学性测试中的Z-扫描方法。总结了M<sub>o</sub>(W)-Cu(Ag)-S簇合物的光限制效应、非线性吸收和非线性折射等光学性质。讨论了簇合物结构与光学性能的关系。

关键词: 非线性光学性 光限制效应 M<sub>o</sub>(W)-Cu(Ag)-S 簇合物  
Z-扫描

近年来, 我们将低热固相配位化学反应原理应用于M<sub>o</sub>(W)-Cu(Ag)-S簇合物的合成实践中, 获得了可喜的进步<sup>[1]</sup>。共合成出新原子簇化合物两百多个, 其中六十多个进行了晶体结构测定。发现了一些由液相合成方法得不到的新型结构簇合物, 如二十核笼状结构(Bu<sub>4</sub>N)M<sub>o</sub><sub>8</sub>S<sub>32</sub>Cu<sub>12</sub><sup>[2]</sup>, 鸟巢状结构[M<sub>o</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>(py)<sub>5</sub>X](X=B<sub>10</sub>I)<sup>[3]</sup>, 双鸟巢状结构(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[M<sub>o</sub><sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>S<sub>6</sub>O<sub>2</sub>B<sub>12</sub>I<sub>4</sub>]<sup>[4]</sup>, 同时含Ph<sub>3</sub>P和吡啶配体的蝶形结构M<sub>o</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub><sup>[5]</sup>以及半开口的类立方烷结构(Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[M<sub>o</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>B<sub>12</sub>(μ-B<sub>10</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sup>[6]</sup>等等。在此基础上, 我们对这一类簇合物的非线性光学性进行了较系统的研究, 取得了一些进展。本文结合介绍非线性光学性测试的实验方法, 对已有的研究结果以及性能与结构的对应关系进行归纳总结, 以便于今后进一步开展这方面的工作。

非线性光学材料的研究是目前材料科学中的热门课题。非线性光学材料按其非线性效应来分类, 可分为二阶非线性光学材料和三阶非线性光学材料。按物质的种类来分可分为六类<sup>[7,8]</sup>:

- 1) 无机氧化物及含氧酸盐, 如α-石英(SiO<sub>2</sub>), 三硼酸锂(LBO), 钨酸锂(LNbO<sub>3</sub>), 碘酸锂(LiIO<sub>3</sub>), 磷酸氧钛钾(KTiOPo<sub>4</sub>, KTP), β-偏硼酸钡(β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO), 磷酸二氢钾(KDP), 砷酸二氢铯(CDA)等。
- 2) 半导体材料, 如硒化镉(CdSe), 硒化镓(GaSe), 硫镓银, 硒镓银, 硒(Se), 硼(Be);
- 3) 有机化合物, 如C<sub>60</sub>, 尿素, L-磷酸精胺酸(LPA), 酪类, 硝基苯胺及其衍生物等;
- 4) 有机聚合物, 如二元取代聚乙炔等具有大π共轭体系的聚合物等;
- 5) 金属有机化合物, 如二茂铁类, 苯基或吡啶过渡金属羰基化合物等;
- 6) 配位化合物, 如二氯硫脲合镉, 酸菁金属配位化合物等。

收稿日期: 1995-10-31。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 龙德良, 男, 33岁, 博士研究生。研究方向: 配位化学。

原子簇化合物是一类全新的非线性光学材料,Mo(W)-Cu(Ag)-S簇合物正属此种类型。与其他类型的非线性光学材料相比,原子簇化合物具有更优越的结构特点。关于这方面我们将在结构与性能的关系部分重点讨论。

### 1 光限制效应

Mo(W)-Cu(Ag)-S簇合物大多具有三阶非线性光学性质,光限制效应是其应用的一个重要方面。光限制效应如图1所示方法进行测试,所用测试仪器与下面将阐述的Z-扫描实验所用装置基本相同。样品溶液置于1mm的石英比色皿S中。一线性极化了的激光束( $\lambda=532\text{ nm}$ )通过一个25-cm焦距的凸透镜M聚焦后照射到样品上,样品固定在焦点上,且移去A,让透射光全部被D2所接收。激光脉冲由一个带Q-开关的Nd-YAG倍频激光器所产生,脉冲宽度 $\tau=7\text{ ns}$ ,其光密度在空间和时间上均呈高斯分布。焦点处光密度值为 $I_0$ (通常以此表示光束强度),光斑半径为 $w=30\pm5\mu\text{m}$ ( $I_0$ 的 $1/e^2$ 处的半宽度)。入射和透射光脉冲能量由两台激光精密检测器(Rjp-735能量探针)D1和D2同时测量,D1和D2通过IEEE界面连接到一台计算机上。脉冲间隙较大,一般为20 s,以保证每一个激光脉冲都能遭遇新的试样分子,从而消除由于任何可能的光解带来的不良影响。

图2是在上述实验条件下 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WA}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 和 $\text{C}_{60}$ 的测试结果。可以发现,在入射光强度较低时透射与入射光强度线性相关,遵从比尔定律;当入射光强度达到 $0.4\text{ J/cm}^2$ 时,开始偏离线性关系。不久前, $\text{C}_{60}$ 一直是各类材料中光限制效应最好的<sup>[12]</sup>。从图2的实验结果得出, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WA}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 的光限制阈值(Limiting Threshold,定义为实际透过率为相应的线性透过率的50%时的入射光强度)是 $0.8\text{ J/cm}^2$ ,比 $\text{C}_{60}$ 的 $1.5\text{ J/cm}^2$ 要好。 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WA}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 的饱和光通量(Saturation Fluences,透过光通量的极限值)是 $0.5\text{ J/cm}^2$ ,比 $\text{C}_{60}$ 的也要小。实际应用中,阈值和饱和光通量越小,实用性越大。表1列出了Mo(W)-Cu(Ag)-S簇合物光限制效应参数。

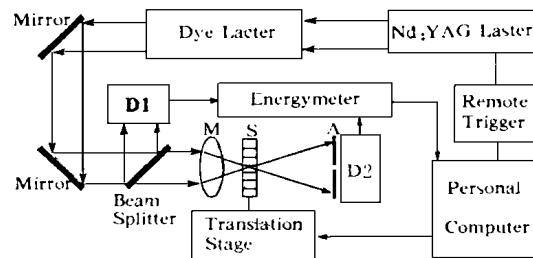


图1 Z-扫描实验装置示意图

Fig. 1 A schematic illustration of the experimental setup for Z-scan measurement

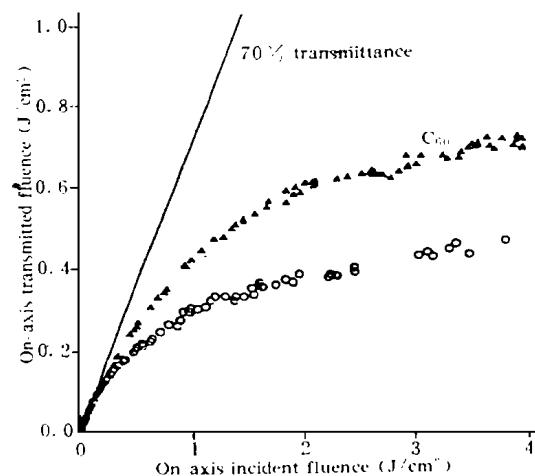


图2  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WA}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ (●)和 $\text{C}_{60}$ (Δ)的光限制能力比较

Fig. 2 Comparison of optical limiting capability between  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WA}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$  in acetonitrile (●) and  $\text{C}_{60}$  in toluene (Δ). Wavelength 532 nm, optical path 1 mm, pulse width 7ns. The  $\text{C}_{60}$  solution of 70% transmittance corresponds to a concentration of  $1.9 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

表1 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的光限制效应参数

Table 1 Parameters for Optical Limiting Effects of Mo(W)-Cu(Ag)-S Cluster Compounds

cluster compounds	limiting threshold (J/cm <sup>2</sup> )	saturation fluences (J/cm <sup>2</sup> )	concentration <sup>a</sup> (mol·dm <sup>-3</sup> )	ref
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [MoAg <sub>3</sub> BrCl <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ]	0.6	0.3	5.6 × 10 <sup>-4</sup>	[9]
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [MoAg <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ]	0.5	0.3	1.4 × 10 <sup>-4</sup>	[10]
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [WCu <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	1.6	0.7	5.7 × 10 <sup>-4</sup>	[10]
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [WAg <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	0.8	0.5	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	[11]
(Et <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> [Cu <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	2.0	8.5	-	[4]
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [MoOS <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> BrCl <sub>2</sub> ]	10	10	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	[11]

<sup>a</sup> in CH<sub>3</sub>CN

光限制效应是当今非线性光学性质研究中重要的一个方面且其实际应用相当广泛。随着光信号监测技术(例如信号采集, 遥感, 夜视等)的发展, 光检测仪器灵敏度越来越高。先进的夜视仪可以成功地捕捉到人体辐射的微弱红外线, 将其转换放大成人眼可见的图象。然而, 也正是由于各种先进的光学检测器中具有不可或缺的放大装置, 高灵敏的光学检测器很容易被强光所损坏。一般地, 检测器对弱信号越灵敏, 对意外的强信号就越脆弱, 就越容易被激光武器所破坏。为解决这一难题就需要研究与开发光限制材料。所谓光限制性材料对弱光是透明的, 而对强光不透明。将它们制成薄膜或片状置于检测器窗口之前, 就可让弱信号顺利通过而阻挡破坏性强信号从而使仪器不受损害。光限制效应源于物质的非线性吸收与非线性折射两方面, 而非线性折射有自聚焦与自散焦两种情况。

## 2 非线性吸收与非线性折射

测定非线性吸收与非线性折射的方法有六七种之多<sup>[13]</sup>, 其中Z-扫描技术<sup>[14, 15]</sup>以其操作简便且灵敏度高而备受重视。Z-扫描实验装置如图1所示。一束激光通过凸透镜M 聚焦后照射在样品S 上。在远处置一小孔A 与激光束同轴, 它允许轴心部分的光通过而达到检测器D2。由于激光束被聚焦成锥状, 焦点附近的光密度随偏离焦点的距离不同而变化, 用I<sub>i</sub>(Z) 表示每一Z 值点的入射光光密度(当Z=0 时, I<sub>i</sub>(0)=I<sub>0</sub>)。沿光轴(Z 轴) 方向移动样品于焦点前后, 由D1 和D2 可测得光透过率T(Z) 随样品相对于焦点之距离Z 的变化关系(T(Z) 图象)。因I<sub>i</sub>(Z) 与Z 有关, 所以实际测得的是T(Z) 与I<sub>i</sub>(Z) 的关系。由此关系可确定非线性吸收和非线性折射。

2.1 非线性吸收: 将小孔A 移去(开孔, Open Aperture Configuration)进行Z-扫描实验, 透射光全部进入D2。因为吸收系数α=α<sub>0</sub>+α<sub>2</sub>I, 其中α<sub>0</sub> 为线性吸收系数, α<sub>2</sub> 为非线性吸收系数。若样品非线性吸收很小, 式中第二项可忽略, 实验得到的T(Z) 图象为T(Z)=常数(归一化后为1.0)的直线, 例如图3 a) MoOS<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的结果。若样品非线性吸收较强, 则T(Z) 图象有例如图3 b) W<sub>2</sub>S<sub>8</sub>A<sub>4</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的结果。据理论推导, T(Z) 与α<sub>2</sub> 有如下关系:

$$T(Z) = \frac{\alpha_0}{\pi^{1/2} \alpha_2 I_i(Z) (1 - e^{-\alpha_0 L})} \cdot \ln [1 + \alpha_2 I_i(Z) \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}] e^{-\tau^2} d\tau \quad (1)$$

式(1)中L 为样品的厚度, α<sub>0</sub> 和I<sub>i</sub>(Z) 前已定义。对实验数据用上式进行拟合, 即可得非线性吸收系数α<sub>2</sub> 的值。图3 中实线是拟合的结果, 给出MoOS<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和W<sub>2</sub>S<sub>8</sub>A<sub>4</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的α<sub>2</sub> 值分别为5×10<sup>-12</sup> (mW<sup>-1</sup>) 和2.8×10<sup>-9</sup> (mW<sup>-1</sup>)。后者比前者大近三个数量级。表二列

出了一些簇合物的  $\alpha$  值。

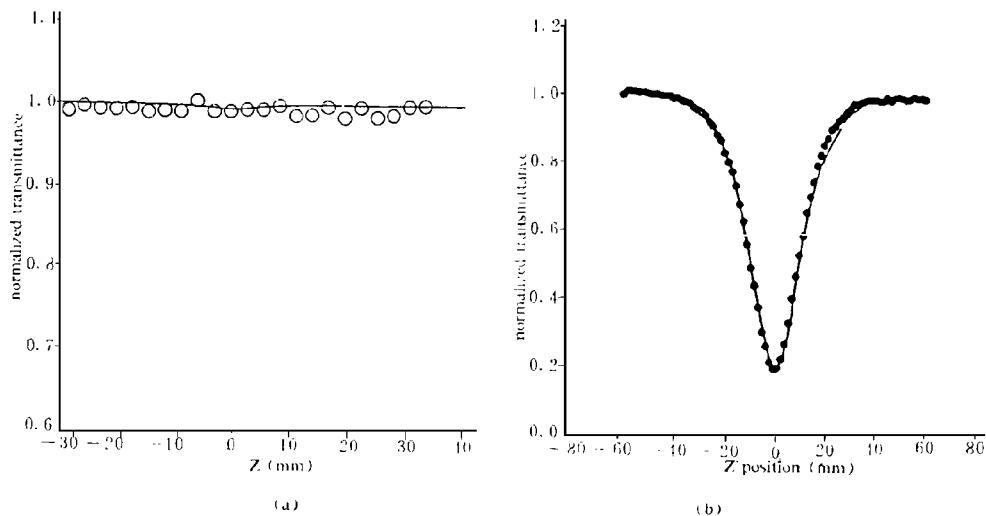


图 3  $Z$ -扫描结果: a)  $\text{MoO}_3\text{Cu}_3(\text{AsPh}_3)_3$ ; b)  $\text{W}_2\text{S}_8\text{Ag}_4(\text{AsPh}_3)_4$

Fig. 3  $Z$ -scan data: a)  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{MoO}_3\text{Cu}_3(\text{AsPh}_3)_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 532 nm with  $I_0$  being  $2.2 \times 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , collected under the open aperture configuration; b)  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{W}_2\text{S}_8\text{Ag}_4(\text{AsPh}_3)_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at the same condition

2.2 非线性折射: 有小孔 A 存在(闭孔, Closed Aperture Configuration)的  $Z$ -扫描实验, D2 检测轴心部光密度。因为折射率有:  $n = n_0 + n_2 I$ , 其中  $n_0$  为线性折射率,  $n_2$  为非线性折射率。若  $n_2 < 0$ , 则样品相当于一个凹透镜。样品在焦点之前时, 光的实际聚焦点在原焦点之后, 如图 4a) 的虚线。此时小孔 A 处光斑缩小, 轴心光密度增大。样品在焦点之后时, 它使光束发散, 如图 4 b) 的虚线。此时小孔 A 处光斑放大, 轴心光密度降低。 $Z$ -扫描得到的  $T(Z)$  图象有例如图 5 a) 的  $(\text{NEt}_4)_3[\text{MoO}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\mu\text{-Br})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结果。若  $n_2 > 0$ , 则样品相当于一个凸透镜, 其情形与以上刚好相反,  $T(Z)$  图象有例如图 5 b)  $(\text{PPh}_3)_3\text{CuMoO}_4$  的结果。 $n_2 = 0$  时,  $T(Z)$  图象为  $T(Z) = 1.0$  的直线。我们称非线性折射  $n_2 < 0$  为自散焦(self-defocusing),  $n_2 > 0$  为自聚焦(self-focusing)。必须提到的是, 以上在讨论非线性折射时没有考虑样品的非线性吸收。若样品有非线性吸收, 则它会影响闭孔实验的结果。此时应将闭孔实验的  $T(Z)$  数据除以相应的开孔实验的  $T(Z)$  数据, 以其商作为闭孔实验的结果进行进一步的数据处理。



图 4 样品的自散焦效应对光束空间截面的影响

Fig. 4 Self-defocusing of sample effects on light spatial profiles

a) in front of the focus: spot at A contracts; b) behind the focus: spot at A enlarges

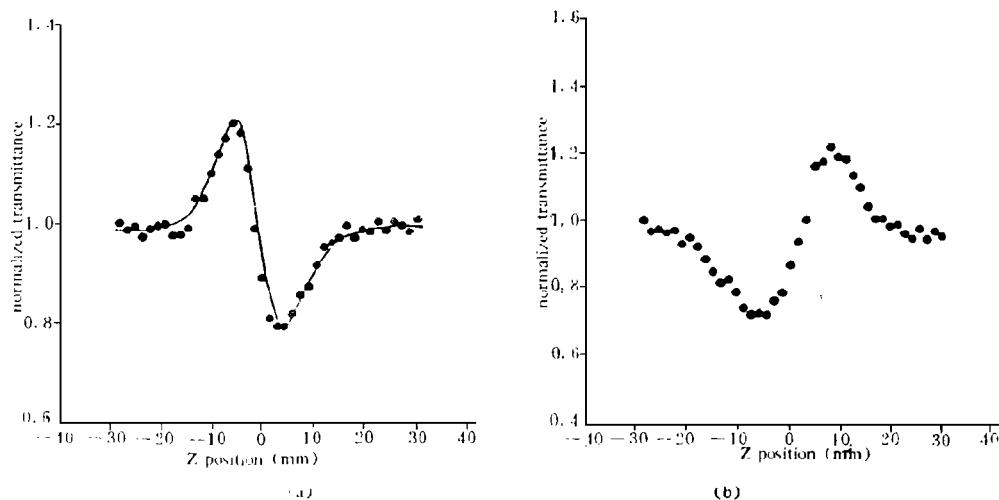


图 5 Z-扫描实验结果: a)  $(NEt_4)_3[MoO_3Cu_3Br_3(\mu-Br)] \cdot 2H_2O$ ; b)  $(PPh_3)_3CuMoO_4S_3$

Fig. 5 Z-scan data: a)  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $(NEt_4)_3[MoO_3Cu_3Br_3(\mu-Br)] \cdot 2H_2O$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at 532 nm with incident energy  $8 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , collected under closed aperture configuration; b)  $7.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $(PPh_3)_3CuMoO_4S_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at the 532 nm with  $I_0$  being  $1.1 \times 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$

取  $\Delta Z_{vp}$  为图 5 中峰尖与峰谷间横轴的差值 (mm),  $\Delta T_{vp}$  为纵轴的差值。具有三阶非线性光学性的物质应使这两个参数满足关系式(2)和(3)。

$$\Delta Z_{vp} = 1.72 \frac{\pi \omega^2}{\lambda} \quad (2)$$

式(2)中  $\omega$  前已定义,  $\lambda$  为光束波长 (nm)。如图 5 b)  $(PPh_3)_3CuMoO_4S_3$  的测试中,  $\Delta Z_{vp} = 12 \text{ mm}$ ,  $\omega = 35 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ 。它们满足上述关系式, 证明样品的透射光强有与入射光场强有三阶非线性关系。

$\Delta T_{vp}$  与非线性折射系数  $n_2$  的关系是

$$\Delta T_{vp} = \frac{0.812\pi}{\lambda} \frac{1 - e^{\alpha_0 L}}{\alpha_0} n_2 \quad (3)$$

(3) 式中  $\alpha_0$ ,  $L$ ,  $I_0$  和  $\lambda$  定义同前。由图 5 的结果计算出  $(NEt_4)_3[MoO_3Cu_3(\mu-Br)] \cdot 2H_2O$  和  $(PPh_3)_3CuMoO_4S_3$  的  $n_2$  值分别为  $-2.3 \times 10^{-16}$  和  $5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{W}^{-1}$ 。前者显示出自散焦效应, 而后者为自聚焦。表 2 列出了一些簇合物的  $n_2$  值。目前文献已报道的具有代表性的  $n_2$  值 ( $\text{m}^2 \text{W}^{-1}$ ) 是<sup>[23~25]</sup>: 无机氧化物  $\text{SiO}_2 2 \times 10^{-20}$  (波长 1064 nm), 半导体  $\text{CdS} 2.5 \times 10^{-18}$  (532),  $\text{CdSe} 7.3 \times 10^{-19}$  (1064),  $\text{GaAs} 1.6 \times 10^{-17}$  (1064), 有机聚合物  $4\text{BCMU} 5 \times 10^{-18}$  (1310),  $\text{DANS} 8 \times 10^{-18}$  (1060, 1310),  $\text{PTS}-2 2 \times 10^{-16}$  (1064)。由表 2 可看出, 我们研究的体系在溶液中浓度为  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 但所测之  $n_2$  值已可与上述纯物质的  $n_2$  值相比拟。若能提高有关簇合物的浓度, 可以预见, 结果将会更好。目前这一类簇合物在溶液中的浓度受到其溶解度的限制, 通过改善外围配体可使这个问题逐步得到解决。

非线性光学效应的唯象描述是非线性介质中感应的极化强度  $P$  与外场  $E$  的幂级数关系:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

表 2 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物非线性光学性质的数据

Table 2 Nonlinear Optical Parameters of Mo(W)-Cu(Ag)-S Cluster Compounds

cluster compounds	$\alpha_2$ (mW <sup>-1</sup> )	$n_2$ (m <sup>3</sup> W <sup>-1</sup> )	$\chi^{(3)}$ (esu)	N (mol·dm <sup>-3</sup> )	ref
<b>butterfly-shaped</b>					
[WO <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	< 10 <sup>-12</sup>	8 × 10 <sup>-18</sup>	2 × 10 <sup>-11</sup>	1.2 × 10 <sup>-4</sup>	[16]
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.6 × 10 <sup>-11</sup>	5 × 10 <sup>-17</sup>	1.2 × 10 <sup>-10</sup>	7.4 × 10 <sup>-5</sup>	[21]
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.5 × 10 <sup>-11</sup>	< 10 <sup>-19</sup>	4.1 × 10 <sup>-13</sup>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	[17]
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (AsPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	5.0 × 10 <sup>-12</sup>	< 10 <sup>-19</sup>	2 × 10 <sup>-13</sup>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	[17]
Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>-10</sup>	- 5.5 × 10 <sup>-18</sup>	1.6 × 10 <sup>-11</sup>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	[18]
<b>half-open cubane-like</b>					
(Et <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [MoO <sub>3</sub> (CuBr) <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)]	1.6 × 10 <sup>-10</sup>	- 2.3 × 10 <sup>-16</sup>	5.4 × 10 <sup>-10</sup>	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	[6]
(Et <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [WO <sub>3</sub> (CuBr) <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)]	6.0 × 10 <sup>-10</sup>	1.1 × 10 <sup>-16</sup>	2.6 × 10 <sup>-10</sup>	9.1 × 10 <sup>-4</sup>	[19]
(Et <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [WO <sub>3</sub> (CuI) <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -I)]	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	- 1.3 × 10 <sup>-17</sup>	3.3 × 10 <sup>-11</sup>	2 × 10 <sup>-4</sup>	[17]
<b>nest-shaped</b>					
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [MoO <sub>3</sub> (CuN <sub>SC</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	- 2.3 × 10 <sup>-16</sup>	5.3 × 10 <sup>-10</sup>	6.1 × 10 <sup>-3</sup>	[20]
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> I(py) <sub>5</sub> ]	6.5 × 10 <sup>-10</sup>	- 3.0 × 10 <sup>-17</sup>	7.5 × 10 <sup>-11</sup>	2 × 10 <sup>-4</sup>	[17]
[WO <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> I(py) <sub>5</sub> ]	3.5 × 10 <sup>-10</sup>	3.2 × 10 <sup>-17</sup>	7.9 × 10 <sup>-11</sup>	1.7 × 10 <sup>-4</sup>	[17]
<b>double nest-shaped</b>					
(Et <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> [Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Cu <sub>6</sub> I <sub>6</sub> ]	4 × 10 <sup>-10</sup>	- 6 × 10 <sup>-17</sup>	1.6 × 10 <sup>-10</sup>	2 × 10 <sup>-3</sup>	[17]
<b>cuban cage-shaped</b>					
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.5 × 10 <sup>-11</sup>	-	-	-	[17]
[MoO <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(OBu) <sub>2</sub> ]	5 × 10 <sup>-10</sup>	< 10 <sup>-19</sup>	2 × 10 <sup>-11</sup>	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	[18]
Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	8 × 10 <sup>-10</sup>	3.0 × 10 <sup>-16</sup>	4.5 × 10 <sup>-10</sup>	4.5 × 10 <sup>-4</sup>	[18]
<b>hexagonal prism-shaped</b>					
[W <sub>2</sub> S <sub>8</sub> A <sub>4</sub> (AsPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	7.8 × 10 <sup>-9</sup>	5.9 × 10 <sup>-17</sup>	1.7 × 10 <sup>-10</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	[21]
<b>twenty-nuclear cage-shaped</b>					
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> [Mo <sub>8</sub> Cu <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>24</sub> ]	2.3 × 10 <sup>-9</sup>	- 3.5 × 10 <sup>-16</sup>	8.2 × 10 <sup>-10</sup>	8.0 × 10 <sup>-4</sup>	[22]

<sup>a</sup> in CH<sub>3</sub>CN, <sup>b</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

式中  $\chi^{(r)}$  为  $r$  阶非线性极化率。它是描述非线性光学介质的特征参数。三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  和超极化度  $\gamma$  可由式(4)计算:

$$|\chi^{(3)}| = |\gamma| N F^4 = \sqrt{\left(\frac{9 \times 10^8 \epsilon_0 n_0^2 c^2}{4\pi\omega} \alpha_2\right)^2 + \left(\frac{cn_0^2}{80\pi} n_2\right)^2} \quad (4)$$

其中  $N$  是样品浓度,  $F^4$  是局部场强修正因子,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\omega$  为入射光的角频率,  $c$  是光速。右式根号内前一项括号里面的部分定义为  $Im \chi^{(3)}$ , 称为  $\chi^{(3)}$  的虚部, 它与非线性吸收有关, 后一项的定义为  $Re \chi^{(3)}$ , 称为  $\chi^{(3)}$  的实部, 它与非线性折射有关。一些簇合物的  $\chi^{(3)}$  值列于表 2。 $(n\text{-}Bu_4N)_2[MoO_3(CuN\text{-}SC)_3]$  和  $(n\text{-}Bu_4N)_4[Mo_8Cu_{12}O_8S_{24}]$  的  $\chi^{(3)}$  值是直接由简并四波混频实验(degenerate four-wave mixing technique)测得的。目前文献已报道具有较好非线性光学性的有机聚合物和半导体的  $\chi^{(3)}$  值(esu)是<sup>[26-27]</sup>: PDA-PTS 5.8 × 10<sup>-10</sup>, PDA-4BCMU 1.8 × 10<sup>-10</sup>, PA 5.0 × 10<sup>-10</sup>, GaAs 4.8 × 10<sup>-11</sup>, Ge 4 × 10<sup>-10</sup>。CS<sub>2</sub> 通常作为实验的参比样品, 用简并四波混频实验和 Z 扫描实验方法分别测得其  $\chi^{(3)}$  值为: 6.8 × 10<sup>-13</sup> 和 1.8 × 10<sup>-12</sup> esu (532 nm)。

### 3 结构与性能的关系

一些具有代表性的簇合物骨架结构如图 6 所示。它们所表现的非线性光学性分别是: a)

类立方烷, 强非线性吸收, 弱自聚焦; b) 半开口类立方烷, 强非线性吸收, 强自聚焦或自散焦; c) 鸟巢状, 较强非线性吸收, 弱自聚焦或强自散焦; d) 蝶状, 弱非线性吸收, 弱自聚焦; e) 双鸟巢状, 较强非线性吸收, 弱自散焦; f) 六棱柱状, 强非线性吸收, 弱自聚焦。簇合物骨架从立方烷到蝶状少一个金属原子和一个非金属原子。而从立方烷闭合结构到半开口再到鸟巢状, 则对应于一个  $\mu_3\text{-X}$  配体转换成一个  $\mu_2\text{-X}$  直至最后去掉这个 X 配体。这些变化是这类簇合物非线性光学变化的关键。总结已有的实验结果可得出一些一般性结论。1) 簇合物骨架趋于复杂, 重原子增多, 非线性吸收效应增强; 2) 非线性折射的自聚焦和自散焦效应随簇合物骨架变化, 关系比较复杂。依据经验, 通过骨架元素的微小调整, 可实现从自聚焦到自散焦转换的控制转换; 3) 外围配体的置换只对非线性光学性质产生微小的影响。在三阶非线性光学性能应用方面, 一般来说, 大的非线性吸收和折射的物质适合于制成光限制材料, 而小的吸收和大的折射和物质可制成光信号加工和处理装置。

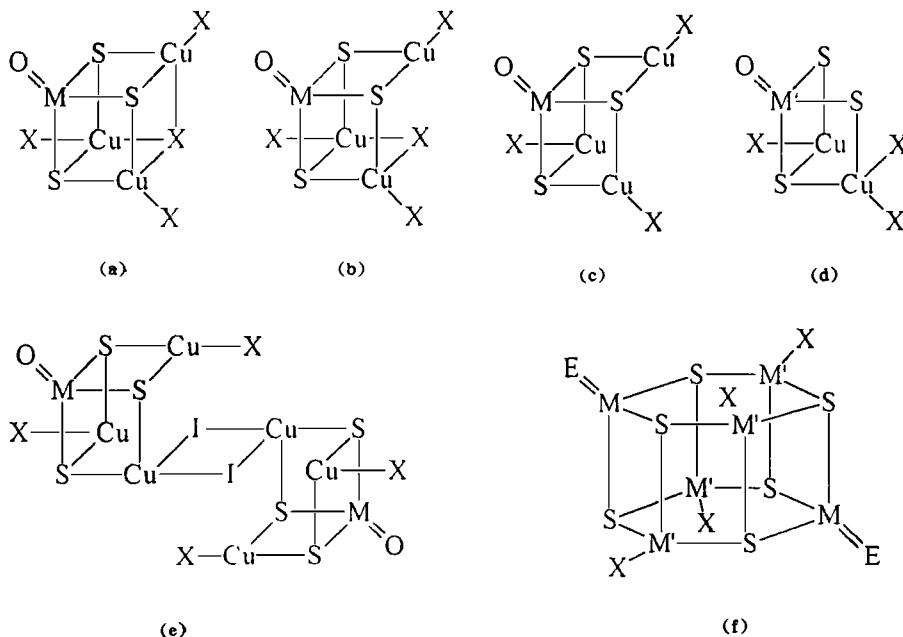


图 6 具有代表性的簇合物骨架结构

Fig. 6 Presentative skeleton structure of the cluster compounds a) cuban cage-shaped, M = Mo, W; M = Cu, Ag; X = PPh<sub>3</sub>, Cl, Br, I; b) half-open cubane-like, X = Cl, Br, I; c) nest-shaped, X = Cl, Br, I, NCS, py; d) butterfly-shaped, M = Mo, W; X = PPh<sub>3</sub>; e) double nest shaped, X = Br, I; f) hexagonal prism-shaped, M = Mo, W; E = S, O; M = Cu, Ag; X = py, AsPh<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>

近十年来, 对三阶的非线性材料的研究主要集中在半导体和有机聚合物上。最近对 C<sub>60</sub> 和酞菁化合物的研究受到重视<sup>[28]</sup>, 而对金属簇合物非线性光学性的研究则相对被忽视了, 少有的几份报道也都是四面体骨架簇基簇合物的<sup>[29]</sup>。我们之所以研究 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的非线性光学性质, 是因为这类化合物有比半导体, C<sub>60</sub> 及其他有机非线性光学材料更优越的结构特点<sup>[30, 31]</sup>。1) 这类簇合物的组成元素通常是重原子, 且其变化范围很广。与同等数量的碳原子相比, 重原子间的相互作用可产生更多的次级能态。这样可有更多自旋允许的激-激

跃迁产生; 2) 骨架中的重原子可通过旋轨偶合使分子在单重态(*S*)和三重态(*T*)之间顺利转换。正如C<sub>60</sub>和酞菁体系中的情形一样, 如果期望的非线性吸收与分子的三重态(*T*)有关, 大的旋轨偶合常数显然是有利的; 3) 骨架配位模式和结构类型丰富, 加上外围配体的可置換性, 可依据宇称与能量的需要而进行分子设计。也可以通过提高或降低骨架的振动频率来达到改变非线性光学性的目的; 4) 与那些单靠金属-金属键结合的簇合物相比, Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物体系同样有优势。它们的骨架金属都是靠三齿硫配体桥联的,  $\mu_3$  配位模式提供了最稳定的骨架结构, 特别是这可以抵消那些由于电子从骨架成键轨道到反键轨道的跃迁而诱发的光致降解。

Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物作为非线性光学材料应用潜力很大。目前需要进行的研究工作是加大合成的力度。通过对外围配体的改善增大簇合物的溶解度。通过对骨架的修饰进一步改进其非线性光学性能。核数更高的簇合物的合成工作也有待深入。

**致谢:** 本课题工作得到国家自然科学基金, 国家教委博士点基金资助。在化合物结构测定方面得到中科院成都分析测试中心郁开北教授, 福建物质结构研究所康北笙教授, 卢绍芳、吴锵金教授, 黄小荣同志, 复旦大学分析测试中心陈民勤教授等的大力支持。

## 参 考 文 献

- [1] a) 侯红卫、郎建平、李纪国、忻新泉, 无机化学学报, **10**, 218(1994); b) Lang, J. P., Xin, X. Q., *J. Solid State Chem.*, **108**, 118(1994).
- [2] Li, J. G., Xin, X. Q., Zhou, Z. Y., Yu, K. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 249(1991).
- [3] Hou, H. W., Xin, X. Q., Lu, S. F., Huang, X. Y., Wu, Q. J., *J. Coord. Chem.*, **35**, 299(1995).
- [4] Hou, H. W., Xin, X. Q., Liu, J., Chen, M. Q., Shi, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3211(1994).
- [5] Hou, H. W., Xin, X. Q., Huang, X. Y., Cai, J. H., Kang, B. S., *Chin. Chem. Lett.*, **6**, 91(1995).
- [6] Shi, S., Chen, Z. R., Hou, H. W., Xin, X. Q., Yu, K. B., *Chem. Mater.*, **7**, 1519(1995).
- [7] a) Long, N. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 21(1995); Burland, D. M., *Chem. Rev.*, **94**, 1(1994) and references therein.
- [8] 生瑜、章文贡, 功能材料, **26**, 1(1995).
- [9] Shi, S., Ji, W., Tang, S. H., Lang, J. P., Xin, X. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3615(1994).
- [10] Shi, S., Ji, W., Lang, J. P., Xin, X. Q., *J. Phys. Chem.*, **98**, 3570(1994).
- [11] Hou, H. W., Ye, X. R., Xin, X. Q., Liu, J., Chen, M. Q., Shi, S., *Chem. Mater.*, **7**, 472(1995).
- [12] a) McLean, D. G., Sutherland, R. L., Brant, M. C., Brandelik, D. M., Fleitz, P. A., Pottenger, T., *Opt. Lett.*, **18**, 858(1993). b) Ajie, H., Alvarez, M. M., Anz, S. J., Beck, R. D., Dieterich, F., Fostopoulos, K., Huffman, D. R., Kratschmer, W., Rubin, Y., Schriver, K. E., Sensharma, D., Wetten, R. L., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8630(1990).
- [13] 魏台辉, 物理双月刊(台湾), **16**, 324(1994).
- [14] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Van Stryland, E. W., *Opt. Lett.*, **14**, 955(1989).
- [15] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H. et al, *IEEE J. Quant. Electron.*, **26**, 760(1990).
- [16] Shi, S., Hou, H. W., Xin, X. Q., *J. Phys. Chem.*, **99**, 4050(1995).
- [17] 侯红卫, 博士学位论文, 南京大学, 南京, (1995).
- [18] 龙德良, 博士学位论文, 南京大学, 南京, (1996).
- [19] Chen, Z. R., Hou, H. W., Xin, X. Q., Yu, K. B., Shi, S., *J. Phys. Chem.*, **99**, 8717(1995).
- [20] Shi, S., Ji, W., Xie, W., Hong, T. C., Zeng, H. C., Lang, J. P., Xin, X. Q., *Mater. Chem. Phys.*, **39**, 298

(1995).

- [21] Sankane, G., Shibahara, T., Hou, H. W., Xin, X. Q., Shi, S., *Inorg. Chem.*, **34**, 4785(1995).
- [22] Shi, S., Ji, W., Xin, X. Q., *J. Phys. Chem.*, **99**, 894(1995).
- [23] Brédas, J. L., Adant, C., Tackx, P., Persoons, A., *Chem. Rev.*, **94**, 243(1994).
- [24] Adair, R., Chase, L. L., Payne, S. A., *Phys. Rev. B* **39**, 3337(1989).
- [25] Sheik-Bahae, M., Hutchings, D. C., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., *IEEE J. Quant. Electron.*, **27**, 1296(1991).
- [26] Nakanishi, H., *N. nonlinear Optics*, **1**, 223(1991).
- [27] Kobayashi, T., Bunger, W., Sakano, T. K., *Organic Solvents: Physical Properties and Method of Purification*, 4th Ed., John Wiley and Sons: New York, (1986).
- [28] Wei, T. H., Hagan, D. J., Sence, M. J. Van Stryland, E. W. et al, *Appl. Phys. B* **54**, 46(1992).
- [29] Tutt, L. W., McCahon, S. W., *Opt. Lett.*, **15**, 700(1990).
- [30] Ji, W., Shi, S., Du, H. J., Ge, P., Tang, S. H., Xin, X. Q., *J. Phys. Chem.*, **99**, 17297(1995).
- [31] Ji, W., Du, H. J., Tang, S. H., Shi, S., Lang, J. P., Xing, X. Q., *Sing.*, *J. Phys.*, **11**(1), 55(1995).

## OPTICAL NONLINEARITY OF Mo(W)-Cu(Ag)-S CLUSTER COMPOUNDS

Long Deliang      Shi Shu      Hou Hongwei      Tao Rongda      Xin Xinquan

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

The third-order nonlinear optical properties including optical limiting, nonlinear absorption and nonlinear refraction (self-focusing and self-defocusing) of Mo(W)-Cu(Ag)-S cluster compounds are summarized. The Z-scan technique for optical measurements and the correlation between nonlinear optical properties and structure types are also discussed.

**Keywords:**    optical nonlinearity    optical limiting    Mo(W)-Cu(Ag)-S  
                  cluster compound    Z-scan