

综述

# 原子簇化合物的固相合成及其三阶非线性光学性质的研究

张弛 金国成 忻新泉\*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

在戴安邦教授的指导下, 我们实验室多年来在室温、近室温条件下采用固相反应法合成了一系列原子簇化合物, 本文则对用此方法合成的 Mo(W)/S/Cu(Ag) 原子簇化合物进行了分类和总结, 并探讨了固相反应合成原子簇化合物的成簇规律和成簇机理。同时本文还概括和总结了 Mo(W)/S/Cu(Ag) 原子簇化合物的光限制效应, 三阶非线性吸收与非线性折射等光学性质, 初步探讨了 Mo(W)/S/Cu(Ag) 原子簇化合物的结构与光学性质之间的关系。

关键词: 原子簇化合物 固相合成 非线性光学性质

分类号: 0614

## 0 前言

原子簇化学是无机化学、物理化学、结构化学和金属化学相互交叉衍生出的一门新兴的边缘学科。由于它在理论和应用研究方面的前瞻性, 近十年来, 已成为无机化学、物理化学、生命科学、材料科学等领域的一个研究热点<sup>[1~7]</sup>。其中 Mo(W, V)/S/Cu(Ag, Au) 原子簇化合物更由于其簇骨架结构的多样性<sup>[8~10]</sup>, 以及良好的催化性能<sup>[10~13]</sup>, 生物活性<sup>[14~16]</sup>而成为人们非常关注的一个焦点。特别是近几年来 Mo(W, V)/S/Cu(Ag, Au) 原子簇化合物的深入研究, 所展示出的卓越的光学限制性能和三阶非线性光学性质<sup>[17~20]</sup>, 使其在光子通讯、光信号处理、光子计算机的开发应用及光敏感的光学仪器的保护等方面显示出无可替代的重要作用。因此, 有人预言, 这一类化合物有可能成为二十一世纪的重要新材料<sup>[17a]</sup>。

Mo(W, V)/S/Cu(Ag, Au) 原子簇化合物已有近三百个见诸报道, 它们分属二十三种骨架类型, 其中通过液相反应合成的原子簇化合物有一百二十多个, 分属二十种骨架结构, 而我们实验室近年来则开创了一种新颖独特的低热固相合成方法, 在室温、近室温条件下使 Mo(W, V)/S/Cu(Ag, Au) 等化合物进行固相反应首先成簇, 再选择适当溶剂生长晶体, 开辟了合成原子簇化合物的新途径。到目前为止, 通过直接或间接固相反应法已合成出二百多个簇合物, 其中八十多个已确定了晶体结构, 并发现了三类由液相法很难得到的新型结构的簇合物, 它们是至今核数最大的二十核笼状结构簇合物(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Mo<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>S<sub>32</sub>]<sup>[21]</sup>, 双鸟巢状结构簇合物(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>[22]</sup> 及半开口类立方烷结构簇合物(Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[MoOS<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-

收稿日期: 1999-10-31。

国家自然科学基金资助项目(No. 29631040)。

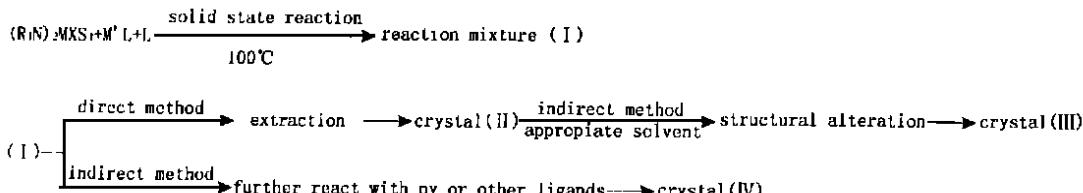
\* 通讯联系人。

第一作者: 张弛, 男, 33岁; 研究方向: 原子簇配合物的合成及三阶非线性光学性质的研究。

$\text{Br}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[7c]}$ 。同时还有一些由液相合成不易得到的簇合物如: 鸟巢状结构簇合物  $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3(\text{py})_5\text{X}'] (\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X}' = \text{Br}, \text{I})^{[6d, 23]}$ , 同时含有配体  $\text{PPh}_3$  及 Py 的蝶形结构  $[\text{MOS}_3\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[24]}$  及同时含有配体  $\text{PPh}_3$  及  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的类立方烷结构簇合物  $[\text{MoCu}_3\text{OS}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{COO})]^{[19d]}$ 。

## 1 原子簇化合物的固相合成及结构分类

由固相反应合成  $\text{Mo(W, V)}/\text{S}/\text{Cu(Ag, Au)}$  原子簇化合物可经由直接法和间接法两种途径。直接法是将一定量的硫代钼(钨, 钼)酸盐和  $\text{Cu(Ag)}$  的化合物及  $\text{Bu}_4\text{N}\text{X}'$ ,  $\text{Et}_4\text{N}\text{X}'$  或配体如( $\text{PPh}_3$  等), 按一定比例混合研磨, 移入一反应管中, 一般控温低于  $100^\circ\text{C}$ , 在氮气(或氩气)保护下反应数小时, 然后选择适当的溶剂萃取, 过滤, 滤液在空气中挥发或上层加入某种扩散剂如异丙醇(正戊醇等), 静置数日, 可得到簇合物的晶体。间接法则是在直接法的基础上, 分步反应获得目标产物, 它将直接法合成出的中间产物簇合物晶体, 进一步进行固相或液相反应, 合成直接法(或称一步法)不易得到的原子簇化合物。这两种固相反应合成原子簇化合物的方法可简单表示如下:



其中  $\text{R} = \text{H}, \text{Et}, \text{Bu}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ ;  $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$  等;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{L}, \text{L}'$  为配体。

现将经由固相反应合成的原子簇化合物按结构和核数分类如下:

### 1.1 双核簇合物(一个 $\text{Mo(W, V)}$ , 一个 $\text{Cu(Ag)}$ 或其他过渡金属)

$\text{MO}_{n}\text{S}_{4-n}$  ( $n = 0, 1$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) 与一个  $\text{M}'\text{L}$  化合物键合, 形成一种线性结构(Fig. 1a), 即  $\text{MO}_{n}\text{S}_{4-n}^{2-}$  以双齿 S 配体与  $\text{M}'$  配位, 这类化合物由固相反应法合成的有  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{WS}_4\text{Ti}]^{[25]}$ 。

### 1.2 三核簇合物(一个 $\text{Mo(W, V)}$ , 二个 $\text{Cu(Ag)}$ )

二个  $\text{M}'\text{L}$  与一个  $\text{MO}_{n}\text{S}_{4-n}$  ( $n = 0, 1$ ) 结合, 形成二种簇合物骨架构型: 链状结构(Fig. 1b) 和蝶状结构(Fig. 1c)。在这二种骨架结构中, 二个  $\text{M}'$  的配位环境相似, 属于这二种骨架结构由固相法合成的簇合物分别为  $[\text{WS}_4\text{Cu}_2(\text{py})_4]^{[26]}$  及  $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[24]}$ 。

### 1.3 四核簇合物(一个 $\text{Mo(W, V)}$ , 三个 $\text{Cu(Ag)}$ )

三个  $\text{M}'\text{L}$  与一个  $\text{MO}_{n}\text{S}_{4-n}$  ( $n = 0, 1$ ) 进行固相反应可形成三种骨架结构类型。

第一种为  $\text{MOS}_3^{2-}$  以它的三个硫边分别与三个  $\text{M}'\text{L}$  配位, 形成鸟巢状结构, 这类结构的化合物带有一个端氧原子(Fig. 1e), 属于这种结构的簇合物有  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoOS}_3(\text{CuNCS})_3]^{[27]}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{BrCl}_2]^{[7b]}$ ,  $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{py})_5\text{X}'] (\text{X}' = \text{Br}, \text{I})^{[23]}$ ,  $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{py})_5\text{I}]^{[6d]}$ 。

三个  $\text{M}'\text{L}$  与一个作为三齿配体的  $\text{MO}_{n}\text{S}_{4-n}$  ( $n = 0, 1$ ) 键合, 形成类立方烷结构(Fig. 1f)。这类化合物带有一个端氧或端硫原子, 属于较常见的簇合物。可归属于这第二种骨架结构的簇合物有  $[\text{WS}_4\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]^{[28]}$ ,  $[\text{WS}_4\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_3\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[29]}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{MoS}_4\text{Cl}_4]^{[30]}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_4]^{[31]}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{MoS}_4\text{Ag}_4\text{BrI}_3]^{[32]}$ ,  $[\text{MoS}_4\text{Ag}_3\text{I}(\text{PPh}_3)_3]^{[33]}$ ,  $[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3] \cdot 0.5\text{P(S Ph}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[33]}$ ,  $[\text{MoS}_4\text{Cu}_3\text{I}(\text{AsPh}_3)_3]^{[34]}$ ,  $[\text{MoS}_4\text{Cu}_3\text{I}(\text{PPh}_3)_3]^{[35]}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{WS}_4\text{M}_3\text{Br}_4]$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag}$ )<sup>[6b]</sup>,  $[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}(\text{PPh}_3)_3]^{[35]}$ ,  $[\text{MoS}_4\text{Cu}_2\text{AgBr}(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[36]}$ ,

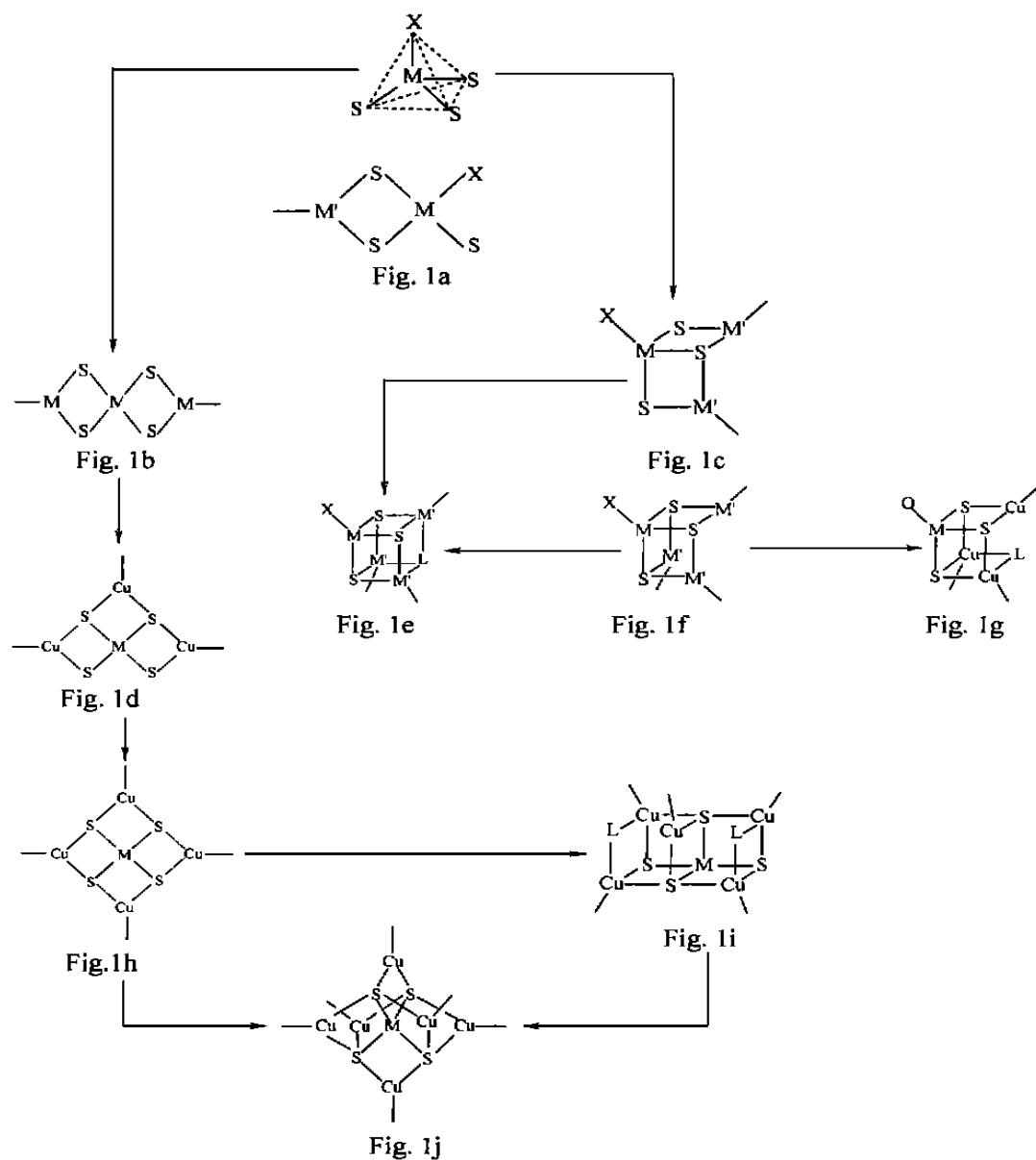


图1 室温近室温条件下经由固相反应合成的十类单Mo(W)原子簇化合物的结构骨架构型

Fig. 1 Ten kinds of structural skeletons of mono M ( $M = Mo, W$ ) clusters synthesized by the solid state reaction  $(Bu_4N)_3[WS_4Cu_3Cl_3Br]$ <sup>[37]</sup>,  $(Bu_4N)_3[MoS_4Ag_3Br_4]$ <sup>[38]</sup>,  $[WS_4Ag_3I(AsPh_3)_3] \cdot (SA_3Ph_3)$ <sup>[39]</sup>。这类簇合物均带有一个端基硫原子。属于这一骨架结构带有端基氧原子的簇合物有:  $(Bu_4N)_3[MoOS_3Ag_3Br_4]$ <sup>[31]</sup>,  $(Bu_4N)_3[MoOS_3Cu_3BrI_3]$ <sup>[7d]</sup>,  $[WOS_3Cu_3Br(AsPh_3)_3]$ <sup>[40]</sup> 及  $[WOS_3Cu_3I(AsPh_3)_3]$ <sup>[40]</sup>。

第三类为三个  $M'L$  与  $MoS_3^{2-}$  的三个硫边结合, 形成一种由液相反应不易获得的半开口类立方烷结构(Fig. 1g), 这类化合物均带有一个端基氧原子, 它的结构特点是带有一个  $\mu_2$  桥  $X'$  原子或基团( $X' = Br, I, CH_3COO^-$ ),  $(Et_4N)_3[MOS_3Cu_3Br_3(\mu_2-Br)] \cdot H_2O$  ( $M = Mo, W$ )<sup>[7c, 17c]</sup>,  $(Et_4N)_3[WOS_3Cu_3I_3(\mu_2-I)] \cdot H_2O$ <sup>[18a]</sup> 及  $[MoOS_3Cu_3(PPh_3)_3(CH_3COO)]$ <sup>[19c]</sup> 等簇合

物分属于这类骨架结构类型。

#### 1.4 五核簇合物(一个 Mo(W, V), 四个 Cu(Ag))

$\text{MS}_4^{2-}$  以它的四个硫边分别与  $M' L$  键合配位, 形成一种五核近似平面状的“开式”结构 (Fig. 1h)。经由固相反应合成的属于这一类化合物的有  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{MoS}_4\text{Cu}_4\text{I}_6]^{[41]}$ ,  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_6]^{[41]}$ ,  $[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{I}_2(\text{py})_6]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[20]</sup>,  $[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{Br}_2(\text{py})_6]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[20]</sup>,  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{M}_4\text{S}_4\text{Cu}_4(\text{NCS})_4(2\text{-pic})_4]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[20]</sup> 及  $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4\text{Br}]^{[42]}$  等。

#### 1.5 六核簇合物(一个 Mo(W, V), 五个 Cu(Ag) 或二个 Mo(W, V), 四个 Cu(Ag))

由固相反应合成的簇合物有二种类型具有六核结构。

第一种类型的骨架结构是  $\text{MS}_4^{2-}$  以  $\mu_5\text{S}$ ,  $\mu_4\text{S}$  分别与五个  $M' L$  键合, 形成双立方烷骨架结构 (Fig. 1i), 如  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{WS}_4\text{Cu}_5\text{Br}_7]^{[43]}$  及  $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_5\text{Br}_2] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2^{[44]}$ 。

第二种骨架类型是二个  $\text{MS}_4^{2-}$  分别与二个  $M' L$  结合, 形成带有二个端基硫原子的鸟巢状结构单元, 并通过四个  $S M'$  键连接起来的六棱柱状结构如  $[\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{AsPh}_3)_4]^{[18b]}$ 。

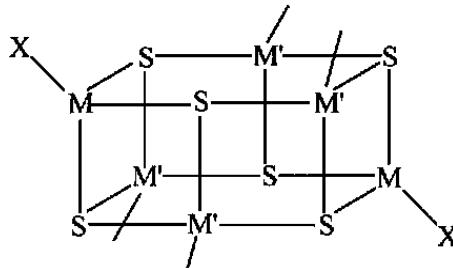


Fig. 2

#### 1.6 七核簇合物(一个 Mo(W, V), 六个 Cu(Ag))

七核簇合物骨架结构可视为  $\text{MS}_4^{2-}$  四面体被六个  $\text{Cu}$  八面体包围而成的簇骼, 有五个簇合物是由低热固相反应合成, 它们是  $[\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4(\text{py})_4]^{[43]}$  及  $[\text{MS}_4\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{py})_4]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[45~46]</sup>, 还有  $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_5\text{Br}_2\text{CuX}']$  ( $X' = 0.5\text{Cl} + 0.5\text{Br}$ )<sup>[47]</sup>,  $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_5\text{Br}_2\text{CuX}'] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2^{[47]}$ 。从骨架结构可以看出  $\text{MS}_4^{2-}$  中的六个 S-S 边都已与  $\text{Cu}$  配位, 且每个 S 都与三个  $\text{Cu}$  及一个  $M$  成键, 配位已饱和 (Fig. 1j)。

#### 1.7 八核簇合物(二个 Mo(W, V), 六个 Cu(Ag))

两种簇骨架结构的簇合物是由八个过渡金属簇原子构成。

第一类簇合物是由二个鸟巢状结构单元通过  $\mu_2\text{-I}$  桥联起来而形成的双鸟巢状结构。这类结构的簇合物至今见诸报道的仅是我们实验室通过固相反应合成的, 如图 3 所示为  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{MoO}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{Br}_2\text{I}_4]^{[22]}$  及  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{I}_6]^{[48]}$ 。

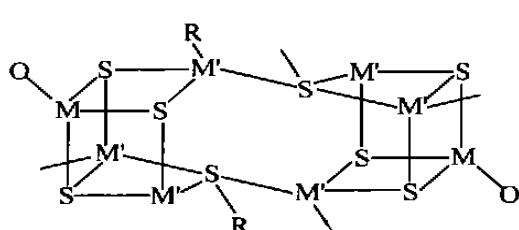


Fig. 3a

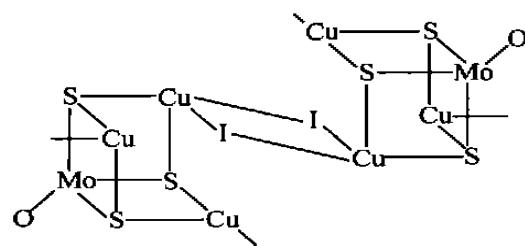


Fig. 3b

由固相反应合成的簇合物  $[\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_6(\text{CuMeCN})_2(\text{CuPPh}_3)_4]^{[49]}$  则代表了第二类簇骨架结构, 它是由两个鸟巢状结构单元  $[\text{VOS}_3(\text{CuMeCN})(\text{CuPPh}_3)_2]$  通过六个( $\mu_4\text{-S}$ )-Cu 键连接起来

的立方体结构, 八个金属原子分别占据了立方体结构的八个顶点(图4)。

### 1.8 二十核簇合物(八个Mo, 十二个Cu)

通过低热固相反应方法, 我们实验室合成了目前  $\text{Mo}(\text{W}, \text{V})/\text{S}/\text{Cu}(\text{Ag}, \text{Au})$  类簇合物中最大核数二十核簇合物( $\text{Bu}_4\text{N}$ )<sub>4</sub>[ $\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}$ ]<sup>[21]</sup>及( $\text{Bu}_4\text{N}$ )<sub>4</sub>[ $\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{O}_8\text{S}_{24}$ ]<sup>[17a]</sup>如图5所示。其簇核可以认为是由二十个金属原子有序排列成立方体结构的金属笼, 八个Mo原子分别位于立方体的八个顶点, 十二个Cu原子位于十二条边的中点。Mo的表观氧化态为+6价, 金属原子则通过 $\mu_2\text{S}$ ,  $\mu_3\text{S}$ 和 $\mu_4\text{S}$ 连接起来。每个金属原子(Mo或Cu)分别与四个硫原子键合配位。

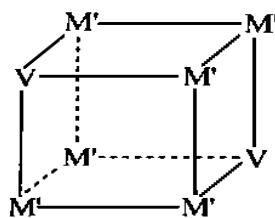


Fig. 4

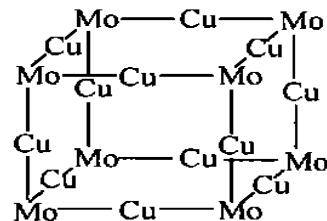


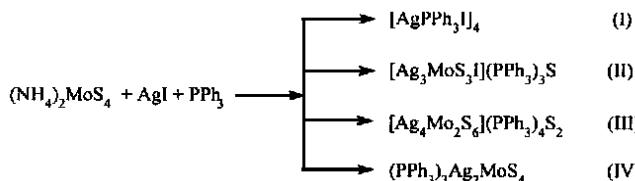
Fig. 5

## 2 原子簇化合物成簇规律和成簇机理的初步探讨

### 2.1 成簇规律

#### 2.1.1 反应温度及反应时间对固相合成原子簇化合物的影响。

一般而言, 固相合成反应的时间通常是控制在9~12小时左右。更长的反应时间对原子簇化合物的固相合成而言, 并不能达到提高反应转化率和增加簇合物核数的目的。相对于固相合成簇合物的反应时间, 反应温度则对簇合物的合成有着较显著的影响, 固相反应的温度一般控制在95℃左右, 温度过低不利于簇合物的形成, 反应转化率极低或根本就没有发生反应。在这个反应温度下,  $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ (M=Mo, W),  $\text{M}'\text{X}'$ ( $\text{M}'=\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{X}'=\text{Br}, \text{I}$ )与( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>4</sub> $\text{NX}'$ 进行固相反应经常容易得到四核立方烷型簇合物[ $(\text{Bu}_4\text{N})_3(\text{MX}_n\text{S}_{3-n}\text{M}'_3\text{X}'_4)$ ], 这样得到的簇合物若与 $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ 及Py类配体进一步反应则易于得到中性立方烷簇合物[ $\text{MXS}_3\text{M}'_3\text{X}'_4$ ]( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ), 这与以 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ 与 $\text{M}'\text{X}'$ ,  $\text{PPh}_3$ ( $\text{AsPh}_3$ , Py类配体)直接进行固相反应所得产物是一致的。这说明在固相反应中生成的簇合物[ $(\text{Bu}_4\text{N})_3(\text{MXS}_3\text{M}'_3\text{X}'_4)$ ] 的三个端基 $\text{X}'$ , 易于为 $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ 及Py类配体取代。当反应温度在70~95℃之间时, 则利于带有弱配位键簇合物的形成, 如本实验室所合成的一系列带有 $\mu_2\text{X}'$ ( $\text{X}'=\text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3\text{COO}^-$ )桥的半开口立方烷簇合物。而随着反应温度的逐渐升高, 所形成的簇合物的金属核数也逐渐增加, 分别可得五核, 六核, 七核簇合物。但当反应温度高于120℃, 则只能得到四核立方烷型簇合物, 这可能是由于在较高反应温度下核数较大的簇合物的簇骼张力较大而且不稳定, 易分解成核数较小的刚性立方烷型簇合物。我们实验室曾经以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{AgI}$ 与 $\text{PPh}_3$ 为起始原料, 对通过固相反应合成原子簇化合物的反应体系与固相反应温度之间的关系进行了初步的研究, 表述如下:



由表 1 可见, 在较低温度(20~40℃)进行固相反应, 所得的产物主要是 I; 升高固相反应温度(40~60℃), 固相合成的主要产物则为 II 和 IV; 当固相反应的温度超过 80℃时, 具有立方烷结构的 II 则成为固相反应的主要产物; 当反应温度超过 120℃, 则只能得到银的簇合物 I。簇合物 II 的产率很低。值得注意的是在 20~100℃的反应温度范围内, 随着固相合成反应温度的升高, I 的得率呈下降趋势而立方烷结构的簇合物的转化率则逐步升高, 同时具有六核结构的簇合物 III 的产率总是较低的。但如果以 AgCN 代替 AgI 则簇合物 III 将成为主产物, 其原因是无 I 的存在, 因此簇合物 I 和 II 就不可能形成。

表 1 不同反应温度下产物 I、II、III 和 IV 的产率

Table 1 Yields of Compounds I, II, III and IV at Different Heating Temperatures

temperature / °C	20	40	60	80	100	120	140
I	> 80	60	15	2	5	> 80	> 85
II	0	5	25	50	75	< 5	< 1
III	0	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0
IV	< 5	15	30	10	2	0	0

### 2.1.2 反应原料以及 M' 金属对形成簇合物的影响。

反应原料比就固相反应而言, 并不要求非常精确, 由于固相反应自身的特点, 反应能量仅是在反应物层间传递, 因而反应原料比 M:M' 一般是在 1:2 至 1:3 之间。我们还发现在同时加入 CuX' 及 AgX' 的固相反应体系中, 最终产物总是得到含铜的簇合物, 而没有得到对应的含银簇合物, 这说明在固相反应体系中, 铜比银更易于与  $\text{MS}_3^{2-}$  配位成簇<sup>[50]</sup>。事实上, 当反应温度超过 100℃; 一般得不到核数高于四核的 Mo(W, V)/S/Cu(Ag, Au) 簇合物, 常常仅得到简单的硫化物如  $\text{Ag}_2\text{S}$  等。值得注意的是在 95℃左右的反应温度下, 类似于二十核簇合物  $[\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]^{4-}$  的合成, 以  $\text{Ag}_2\text{S}$  或 AgCN 代替  $\text{Cu}_2\text{S}$  或  $\text{CuCN}$ , 仅得到四核类立方烷型簇合物  $[\text{MS}_4\text{Ag}_3\text{X}'_4]^{3-}$ , 这种差异可能是由于用较大原子半径的银原子替代  $[\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]^{4-}$  簇骼中的铜原子, 会使簇骼张力大大增加而导致簇骨架的坍塌, 分解成较为稳定的核数较小的簇合物如刚性立方烷型结构。

### 2.2 成簇机理

$\text{MS}_3^{2-}$  基团具有近四面体结构, 如图 1 所示。在  $\text{MOS}_3^{2-}$  基团中有三个 S-S 边可与  $\text{M}'\text{L}$  配位, 加二个  $\text{M}'\text{L}$  则形成三核蝶状簇合物(Fig. 1c); 当三个  $\text{M}'\text{L}$  与  $\text{MOS}_3^{2-}$  的三个 S-S 边配位时则形成四核立方烷结构(Fig. 1e), 或鸟巢状结构(Fig. 1f), 它的二个  $\text{M}'$  金属与  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  中的  $\mu_2\text{X}'$  桥基相结合则形成半开口立方烷结构(Fig. 1g)。这些簇合物均有一个端基氧原子。

在  $\text{MS}_4^{2-}$  的情形下,  $\text{MS}_4^{2-}$  基团有六条 S-S 边, 可与二至六个金属  $\text{M}'\text{L}$  以  $\mu_2\text{S}$ ,  $\mu_3\text{S}$  和  $\mu_4\text{S}$  的形式配位成键, 形成三至七核的簇合物。如图 1 所示, 当二个  $\text{M}'\text{L}$  单元与  $\text{MS}_4^{2-}$  结合如上所述则形成链状结构(Fig. 1b)。三个  $\text{M}'\text{L}$  单元与  $\text{MS}_4^{2-}$  三条 S-S 边配位, 则可形成二种不同的簇骼结构中间体(Fig. 1f)和(Fig. 1d)。Fig. 1f 的结构与鸟巢状结构相似, 当  $(\text{Bu}_4\text{N}^+)$  中的  $\text{X}'$  以  $\mu_3\text{X}'$  桥基形式与 Fig. 1f 中的三个 Cu 原子结合则形成闭合的立方烷结构(Fig. 1e)。而 Fig. 1d 的结构则与近似平面型簇合物  $[\text{Mo}_4\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_4\text{CN}]^{[51]}$  骨架相似。当另一个  $\text{M}'\text{L}$  单元加到  $\text{MS}_4^{2-}$  基团的第四条 S-S 边时, 则形成近似平面型的五核簇合物  $[\text{MS}_4\text{Cu}_4]^{2+}$  如(Fig. 1h)所示。若在 Fig. 1h 的五个金属原子组成的近似平面的上方或下方, 再加一个  $\text{M}'\text{L}$  单元于第五条 S-S 边, 并使原连接在二个  $\text{M}'$  原子上的端基  $\text{X}'$  以  $\mu_2\text{X}'$  桥基形式分别桥联另二

个相邻的  $M'$  原子, 则形成六核开式双立方烷结构  $[MS_4Cu_5X_7]^{2-}$  如 Fig. 1i。在 Fig. 1i 的结构基础上, 使  $MS_4^{2-}$  基团的第六条 S-S 边再与一个  $M'L$  配位, 这时  $MS_4^{2-}$  基团的六条 S-S 边全部配位饱和, 形成由  $Cu_6$  八面体包围着  $MS_4^{2-}$  四面体基团的簇合物  $[MS_4Cu_6]^{4+}$  (Fig. 1j)。从上述分析可以看出, 这种  $M'L$  单元逐步加到  $MS_4^{2-}$  四面体基团上形成三至七核的  $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  簇合物的成簇机理, 与前面讨论的成簇规律中所总结出的随着固相反应温度的逐渐升高, 固相反应生成的  $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  簇合物的核数也逐步由三核增加至七核的规律是相一致的。

### 3 原子簇化合物的三阶非线性光学性质研究

非线性光学材料的研究是当前材料科学中的热门课题。非线性光学材料按其线性效应分类可分为二阶非线性光学材料和三阶非线性光学材料。长期以来, 非线性光学性能的研究主要集中在无机氧化物、半导体材料、有机化合物、有机聚合物、金属有机化合物及配位化合物等六大类材料<sup>[52, 53]</sup>。本实验室在固相反应合成  $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  簇合物研究的基础上, 在国内外率先开展对原子簇化合物三阶非线性光学性能的研究, 不仅拓宽了  $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  原子簇化学的研究领域, 而且结合它的三阶非线性光学性质的研究, 引导原子簇化学的研究进入一个全新的阶段。

#### 3.1 光限制效应

光限制效应是当前非线性光学性质研究中的一个非常重要的方面。所谓光限制效应就是对弱入射光是透明的, 而对强光不透明。若将具有这种效应的材料制成薄膜或片状置于检测器窗口之前, 就可以让弱信号顺利通过而阻挡破坏性强光信号, 从而使灵敏的光学检测器不受损坏。 $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  簇合物的光限制性能是以其光限制阈值(光限制阈值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)和饱和光通量(饱和光通量指透过光通量的极限值)的数值来衡量的。在实际应用中, 阈值和饱和光通量越小, 实用价值越大。Z-扫描实验装置示意图如图 6 所示, 图 7 为原子簇化合物  $[MS_4Cu_4I_2(py)_6]$  ( $M = W I$ ,  $Mo II$ ) 的光限制效应的测试结果。表 2 则列出了有关  $Mo(W)/S/Cu(Ag)$  簇合物光限制效应的参数。

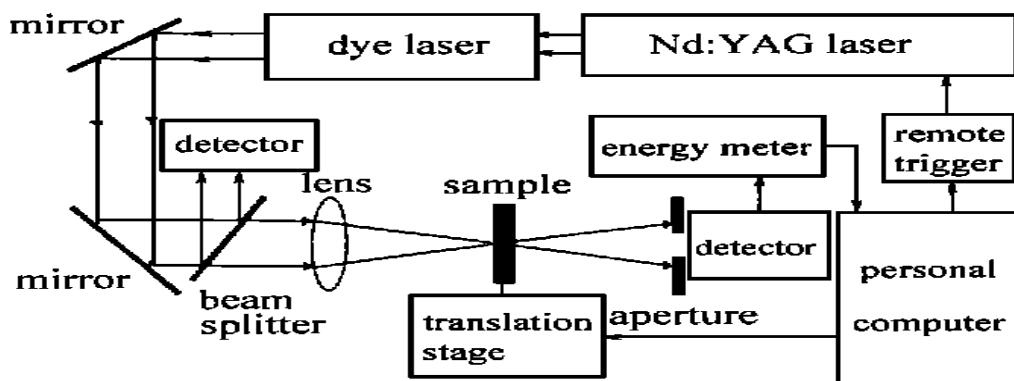


图 6 Z 扫描实验装置示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the experimental setup for Z-scan measurements

#### 3.2 非线性吸收与非线性折射

物质的光限制效应源自它的非线性吸收与非线性折射两方面。

簇合物的非线性吸收效应的测试是在开孔条件下对簇合物样品进行 Z-扫描实验, 测试光

透过率  $T(Z)$  随样品相对于焦点的距离  $Z$  的变化关系。簇合物的非线性吸收效应可以用下述公式来表征:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q(z)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(z)] e^{-\tau^2} d\tau$$

$$q(z) = \alpha_2 I(z) \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$$

其中  $L$  为样品的厚度,  $\alpha_0$  和  $\alpha_2$  分别为线性和非线性吸收系数,  $I(z)$  表示每一  $Z$  值点的入射光密度,  $T(z)$  为光透过率。对实验所得的数据用上式进行拟合, 即可得非线性吸收系数  $\alpha_2$  的值。

簇合物的非线性折射效应的测试是在闭孔条件下对簇合物样品进行  $Z$ -扫描实验, 并以  $n_2$  值表示它的非线性折射率。当  $n_2 < 0$  为自散焦;  $n_2 > 0$  为自聚焦。 $n_2$  与  $Z$ -扫描实验数据所得的非线性折射图峰尖与峰谷间的差值  $\Delta Z_{vp}$  及纵轴间的差值  $\Delta T_{vp}$  有如下关系:

$$\Delta Z_{vp} = 1.72 \pi \omega_0^2 / \lambda$$

$$\Delta T_{vp} = 0.812 \pi I_0 \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\lambda}$$

其中  $\lambda$  为光束波长,  $\omega_0$  为光半径,  $I_0$  为入射光强。

表 2 十四种光限制材料在 532nm, ns 激光脉冲下的光限制阈值

Table 2 Limiting Thresholds of Compounds Measured at 532nm with ns Laser Pulses

compound	solvent	linear transmission/%	limiting threshold/(J · cm <sup>-2</sup> )	ref.
C <sub>60</sub>	toluene	62	1.6	[54]
[NBu <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [WCu <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	MeCN	70	1.1	[55]
[NBu <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [WAg <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	MeCN	70	0.6	[55]
[Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [MoAg <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ]	MeCN	70	0.6	[55]
[Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [MoAg <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	MeCN	70	0.5	[55]
phthalocyanine derivatives	toluene	85	≈ 0.1	[56]
[Mo <sub>2</sub> Ag <sub>8</sub> S <sub>8</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	MeCN	92	≈ 0.1	[57]
[WS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> (SCN) <sub>4</sub> (py) <sub>4</sub> ]	DMF	69	0.3	[19b]
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [MoS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> (SCN) <sub>4</sub> (2-pic) <sub>4</sub> ]	DMF	84	0.5	[20]
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [WS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> (SCN) <sub>4</sub> (2-pic) <sub>4</sub> ]	DMF	86	0.3	[20]
[MoS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	DMF	83	0.1	[20]
[WS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	DMF	81	0.08	[20]
[MoS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	DMF	79	0.08	[20]
[WS <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	DMF	80	0.07	[20]

### 3.3 簇合物结构与非线性光学性质的关系

对簇合物光限制效应及非线性吸收和折射性能的系统研究表明: (1) 类立方烷型结构显示强非线性吸收和弱自聚焦性质; (2) 半开口立方烷型结构则表现为强非线性吸收, 强自聚焦或强自散焦效应; (3) 鸟巢状结构展示为较强的非线性吸收, 弱自聚焦或强自散焦效应; (4) 蝶状

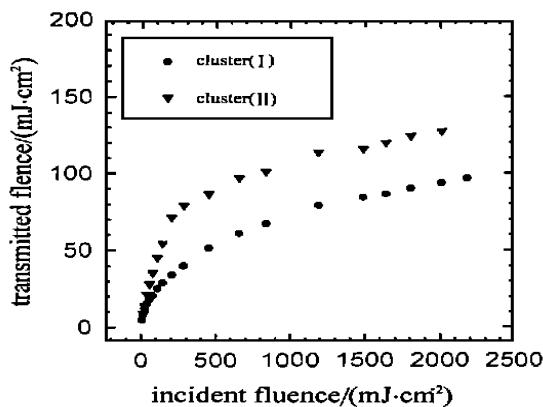


图 7 簇合物  $[M S_4 C u_4 I_2 (p y)_6]$  ( $M = W$  (I), Mo (II))) 的 DMF 溶液在 532nm, 8ns 脉冲激光下的光限制效应

Fig. 7 Optical limting performance of the  $[M S_4 C u_4 I_2 (p y)_6]$  ( $M = W$  (I), Mo (II))) in DMF soltion at 532nm wth 8ns pulsed laser

结构则表现为弱非线性吸收, 弱自聚焦性质; (5) 双鸟巢型结构反映出较强的非线性吸收, 弱自散焦能力; (6) 六棱柱型结构则显现出强非线性吸收, 弱自聚焦性能; (7) 平面正方型结构一般具有很好的光限制性能。

在对 Mo(W)/S/Cu(Ag) 簇合物三阶非线性光学性质系统研究的基础上, 可以总结出一些一般性结论。 (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) 在鸟巢状及三核链状结构中可通过簇骨架元素的调整, 实现从自聚焦到自散焦的控制转换。 (3) 外围配体的置换可对簇合物的非线性光学性质产生一定的影响。 (4) 在三阶非线性光学性能的应用方面, 具有大的非线性吸收和折射的簇合物可适于制成光限制材料, 而显示出小的非线性吸收和大的非线性折射的簇合物可制成光信号加工和处理装置。

### 参 考 文 献

- [1] (a) Johnson B. F. C. *Transition Metal Clusters*, Wiley, 1980;  
(b) Stiefel E. I., Matsumoto K. *Transition Metal Sulfur Chemistry*, Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1995;  
(c) Hollaway C. E., Melnik, M. *Rev. Inorg. Chem.*, 1993, **13**(4), 233.
- [2] (a) Muetterties E. L., Hodin T. N., Band E., Brucker C. F., Pretzer W. R. *Chem. Rev.*, 1979, **79**, 91;  
(b) Gaizey F. *Coord. Chem. Rev.*, 1979, **29**, 195;  
(c) Basolo F. *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **125**, 13.
- [3] (a) Gance I. G., Fisher K. *Prog. Inorg. Chem.*, 1994, **41**, 637;  
(b) Krebs B., Henkel G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 769;
- [4] (a) Holm R. H., Berg J. M. *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**, 363;  
(b) Coucouvanis D. *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 1;  
(c) Mills C. F. *Chem. Ber.*, 1979, **15**, 212;  
(d) Wolff T. E., Berg J. M., Hodgson K. O., Frankel R. B., Holm R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4140;  
(e) Holm R. H. *Chem. Soc. Rev.*, 1981, **10**, 455.
- [5] (a) Stiefel E. I., Chianelli R. R. *Nitrogen Fixation*, Plenum, New York, 1993;  
(b) Riaz U., Curnow O., Curtis M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1416;  
(c) Cen W., Lee S. C., Li J., MacDonnell F. M., Holm R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9515.
- [6] (a) Shi S., Ji W., Tang S., Lang J., Xin X. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3615;  
(b) Shi S., Ji W., Lang J., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3570;  
(c) Ji W., Shi S., Du H. J., Tang S. W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 297;  
(d) Ge P., Tang S. H., Ji W., Shi S., Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q., Lu S. F., Wu Q. J. *J. Phys. Chem. B.*, 1997, **101**, 27.
- [7] (a) Shi S., Ji W., Xie W., Hong T. C., Zeng H. C., Lang J. P., Xin X. Q. *Mater. Chem. Phys.*, 1995, **39**, 298;  
(b) Hou H. W., Ye X. R., Xin X. Q., Liu J., Chen M. Q., Shi S. *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 472;  
(c) Shi S., Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B. *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1519;  
(d) Hoggard P. E., Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2218.
- [8] (a) Muller A., Diemann E., Jostes R., Bogge H. *Angew. Chem.*, 1981, **93**, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, **20**, 934;

- (b) Sarkar S., Mishra S. B. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, **59**, 239;
- (c) Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, **153**, 25.
- [9] (a) Du S. W., Zhu N. Y., Chen P. C., Wu X. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**(8), 1085;
- (b) Huang Q., Wu X. T., Wang Q. M., Sheng T. L., Lu J. X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 868;
- (c) Guo J., Wu X. T., Zhang W. J., Sheng T. L., Huang Q., Lin P., Wang Q. M., Lu J. X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 2464;
- (d) Huang Q., Wu X. T., Wang Q. M., Sheng T. L., Lu J. X. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 893.
- [10] (a) Wu D. X., Hong M. C., Cao R., Liu H. Q. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 1080;
- (b) Hong M. C., Wu D. X., Cao R., Lei X. J., Liu H. Q., Lu J. X. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **258**, 25;
- (c) Lei X. J., Huang Z. Y., Liu Q. T., Hong M. C., Liu H. Q. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**, 4303;
- (d) Liu H. Q., Cao R., Lei X. J., Wu D. X., Wei G. W., Hong M. C., Kang B. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1023.
- [11] Gates B. C. *Catalytic Chemistry*, Wiley: New York, **1991**.
- [12] Brandsma L., Vasilevsky S. F., Verkruissse H. D. *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, **1997**.
- [13] (a) Chianelli R. R., Pecoraro T. A., Halbert T. R., Pan H. W., Stiefel E. I. *J. Catal.*, **1984**, **86**, 226;
- (b) Bose A., Saha C. R. *J. Mol. Catal.*, **1989**, **49**, 271;
- (c) Bhaduri S., Sharma K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 727.
- [14] (a) Otsuka S., Yamanaka T. *Metalloproteins, Chemical Properties & Biological Effects*, Elsevier: New York, **1988**;
- (b) Croughan M. P. *Molybdenum and Molybdenum containing Enzymes*, Pergamon Press: Oxford, **1980**.
- [15] (a) Burgess B. K. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**, 1377;
- (b) McLendon G., Martell A. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, **19**, 1;
- (c) Hales B. J., Case E. E., Morningstar J. E., Dzeda M. F., Mauterer L. A. *Biochemistry*, **1986**, **25**, 7251.
- [16] (a) Holm R. H., Simhon E. D. *Molybdenum Enzymes*, Wiley: New York, **1985**;
- (b) Holm R. H. *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, **38**, 1.
- [17] (a) Shi S., Ji W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 894;
- (b) Shi S., Hou H. W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 4050;
- (c) Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B., Shi S. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 8717.
- [18] (a) Hou H. W., Liang B., Xin X. Q., Yu K. B., Ge P., Ji W., Shi S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, **92**, 2343;
- (b) Sankane G., Shibahara T., Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 4785;
- (c) Long D. L., Shi S., Xin X. Q., Luo B. S., Chen L. R., Huang X. Y., Kang B. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, **2617**.
- [19] (a) Hou H. W., Fan Y. T., Du C. X., Zhu Y., Wang W. L., Xin X. Q., Low M. K. M., Ji W., Ang G. *Chem. Commun.*, **1998**, 647;
- (b) Low M. K. M., Hou H. W., Zheng H. G., Wong W. T., Jin G. X., Xin X. Q., Ji W. *Chem. Commun.*, **1998**, 505.
- (c) Zeng D. X., Ji W., Wong W. T., Wong W. Y., Xin X. Q. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **279**, 172.
- [20] Zhang C., Song Y. L., Jin G. C., Fang G. Y., Wang Y. X., Fun H. K., Xin X. Q. submitted for publication.
- [21] Li J. G., Xin X. Q., Zhou Z. Y., Yu K. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 249.

- [22] Hou H. W., Xin X. Q., Liu J., Chen M. Q., Shi S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3211.
- [23] Hou H. W., Xin X. Q., Lu S. F., Huang X. Y., Wu Q. J. *J. Coord. Chem.*, **1995**, **117**, 333.
- [24] HOU Hong Wei(侯红卫), XIN Xirr Quan(忻新泉), HUANG Xiaor Ying(黄小荣), CAI Jirr Hua(蔡进华), KANG Bei Sheng(康北笙) *Zhongguo Huaxue Kuaibao (Chin. Chem. Lett.)*, **1995**, **6**(1), 191.
- [25] Lang J. P., Liu T., Chen M. Q., Lu J. M., Bian G. Q., Xin X. Q. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2665.
- [26] GAO Feng Jun(高逢君), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉), DAI Ai Bang(戴安邦), LIU Wang Xi(刘望喜), WANG Bo Yi(王博义), ZHENG Pei Ju(郑培菊) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1990**, **10**, 1045.
- [27] LANG Jian Ping(郎建平), BAO Shi An(鲍时安), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉), CAI Jirr Hua(蔡进华), WENG Lin Hong(翁林红), HU Yong Han(胡永韩), KANG Bei Sheng(康北笙) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1992**, **13**, 889.
- [28] LIU Shi Xiong(刘世雄), HUANG Jirr Ling(黄金陵), GAO Feng Jun(高逢君), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1990**, **11**, 667.
- [29] LANG Jian Ping(郎建平), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉), YU Kai Bei(郁开北), ZHOU Zhong Yuan(周忠远) *Jieguo Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1992**, **11**, 274.
- [30] LI Ji Guo(李纪国), LANG Jian Ping(郎建平), XIN Xirr Quan(忻新泉), YU Kai Bei(郁开北) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1992**, **13**, 1173.
- [31] LANG Jian Ping(郎建平), XIN Xirr Quan(忻新泉), CAI Jirr Hua(蔡进华), KANG Bei Sheng(康北笙) *Zhongguo Huaxue (Chin. J. Chem.)*, **1993**, **11**, 418.
- [32] CAI Jirr Hua(蔡进华), WENG Lin Hong(翁林红), KANG Bei Sheng(康北笙), LANG Jian Ping(郎建平), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉) *Jieguo Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1993**, **12**, 22.
- [33] LANG Jian Ping(郎建平), BAO Shi An(鲍时安), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉) *Zhongguo Huaxue (Chin. J. Chem.)*, **1993**, **11**, 126.
- [34] HOU Hong Wei(侯红卫) *Ph. D. Dissertation Nanjing University* (南京大学博士学位论文), **1995**, 6.
- [35] LANG Jian Ping(郎建平), ZHU Hui Zheng(朱慧珍), XIN Xirr Quan(忻新泉), CHEN Ming Qin(陈民勤), LIU Kun(刘坤), ZHENG Pei Ju(郑培菊) *Zhongguo Hauxue (Chin. J. Chem.)*, **1993**, **11**, 21.
- [36] LONG De Liang(龙德良), XIN Xirr Quan(忻新泉), HUANG Xiao Ying(黄小荣), CAI Jirr Hua(蔡进华), KANG Bei Sheng(康北笙) *Zhongguo Huaxue Kuaibao (Chin. Chem. Lett.)*, **1995**, **6**, 263.
- [37] Lang J. P., Bian G. Q., Cai J. H., Kang B. S., Xin X. Q. *Trans. Met. Chem.*, **1995**, **20**, 376.
- [38] Ji W., Du H. J., Tang S. H., Shi S., Lang J. P., Xin X. Q. *Sing. J. Phys.*, **1995**, **11**, 55.
- [39] Sakane G., Shibahara T., Hou H. W., Liu Y., Xin X. Q. *Trans. Met. Chem.*, **1996**, **21**, 398.
- [40] LIU Yu(刘宇) *Ph. D. Dissertation Nanjing University* (南京大学博士学位论文), **1997**, 6.
- [41] Lang J. P., Zhou W. Y., Xin X. Q., Yu K. B. *J. Coord. Chem.*, **1993**, **30**, 173.
- [42] YU Xirr Fen(余秀芬), ZHENG Fa Kun(郑发鲲) *Huaxue Xuebao (Chinese J. Chemical)*, **1995**, **53**, 725.
- [43] Lang J. P., Zhou W. Y., Xin X. Q., Cai J. H., Kang B. S., Yu K. B. *Polyhedron*, **1993**, **12**, 1647.
- [44] ZHENG Fa Kun(郑发鲲), YU Xirr Fen(余秀芬) *Jieguo Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1994**, **13**, 397.
- [45] Lang J. P., Xin X. Q., Yu K. B. *J. Coord. Chem.*, **1994**, **33**, 99.
- [46] LANG Jian Ping (郎建平), YU Kai Bei (郁开北), XIN Xirr Quan (忻新泉) *Huaxue Xuebao (Chinese J. Chemical)*, **1996**, **54**, 276.

- [ 47] Yu X. F., Zheng F. K., Huang L. R. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3599.
- [ 48] Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q., Huang X. Y., Kang B. S., Ge P., Ji W., Shi S. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5363.
- [ 49] ZHANG HanHui(张汉辉), YU Xiur Fen(余秀芬), YANG Rong Sheng(杨融生), ZHENG Fa Kun(郑发鲲), HUANG Liao Yuan(黄燎原), ZHUO Ru Peng(禚如朋) *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1996**, *15*, 353.
- [ 50] Pope M. T., LANG Jian Ping(郎建平), XIN Xir Qian(忻新泉), YU Kai Bei(郁开北) *Zhongguo Huaxue (Chinese J. Chem.)*, **1995**, *13*, 40.
- [ 51] LI Ji Guo(李纪国) *Ph. D. Dissertation Nanjing University*(南京大学博士学位论文), **1991**, 6.
- [ 52]( a) Long N. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 21.  
 ( b) Burland D. M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1.
- [ 53] SHENG Yu(生瑜), ZHANG Weng Gong(章文贡) *Gongneng Cailiao( Chinese J. Functional Mater.)*, **1995**, *26*, 1.
- [ 54] McLean R. L., Sutherland M. C., Brant M. C., Brandelik D. M., Fleitz P. A., Pottenger T. *Opt. Lett.*, **1993**, *18*, 858.
- [ 55] Ji W., Du H. J., Tang S. H., Shi S. *J. Opt. Soc. Am. B.*, **1995**, *12*, 876.
- [ 56]( a) Perry J. W., Mansour K., Marder S. R., Perry K. J. Jr, Alvarez D., Choong I. *Opt. Lett.*, **1994**, *19*, 625.  
 ( b) Perry J. W., Mansour K., Lee I. Y. S., Wu X. L., Bedworth P. V., Chen C. T., Ng D., Mardar S. R., MilersP., Wada T., Tian M., Sasabe H. *Science*, **1996**, *273*, 1553.
- [ 57] Ji W., Shi S., Du H. J., Ge P., Tang S. H., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 17297.

## Studies on the Solid State Synthesis and the Third Order Nonlinear Optical Properties of the Mo(W)/S/Cu(Ag) Cluster Compounds

ZHANG Chi JIN Guo Cheng XIN Xir Qian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
Nanjing University, Nanjing 210093)

Under the guidance of professor DAI An Bang, We use solid state reaction to synthesize a series of Mo(W)/S/Cu(Ag) cluster compound in room and near room temperature. In this paper, the Mo(W)/S/Cu(Ag) cluster compounds synthesized through this method are classified and summarized. The regularity and the possible mechanism of the cluster formation are discussed. This paper also summarizes the optical limiting effects, the third order nonlinear absorption and refraction of Mo(W)/S/Cu(Ag) cluster compounds. The correlation between nonlinear optical properties and structural types is also discussed preliminarily.

**Keywords:** cluster compounds solid state synthesis nonlinear optical properties