

金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的皮秒光学 非线性特性和光限幅特性研究

王玉晓¹ 王 燕² 宋瑛林^{*,1} 郑和根² 忻新泉²

(¹ 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 光学非线性 金属团簇 光限幅
分类号: O614.121 O614.61+2

由于激光技术的快速发展, 新型超快可调谐波长的高功率激光器更多的在民用和军事上应用。快速的非线性光学器件的需求越来越多。近 10 年, 人们投入大量研究寻找超快光学非线性材料, 同时寻找快速响应、高线性透过率和低非线性透过率以及高损伤阈值的光限幅材料, 研究发现金属酞菁化合物、金属卟啉化合物^[1-5]以及富勒烯衍生物^[6-8]具有良好的光限幅效果和强的光学非线性特性。此外金属团簇化合物也是一种新的具有很大大光学非线性和光限幅效果的材料^[9-14]。金属团簇化合物由于其重金属原子以及各种取代基和各种结构的变化, 其光学非线性随之表现出优越的非线性特性的变化。研究的团簇包括鸟巢结构、蝴蝶结构、六棱柱结构以及平面结构, 结构不同, 光学非线性现象各异。平面结构的团簇是一类良好的非线性光学材料, 研究发现金属团簇材料 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 在 7 ns 和 532 nm 的激光作用下具有较大的自散焦效应^[15]。

本文用 40 ps 和 532 nm 的脉冲激光, 用 Z-SCAN 测量技术研究了金属团簇材料 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的非线性折射特性, 发现其相对其他金属团簇材料具有很大的三阶光学非线性极化率, 表现为自聚焦效应, 同时研究了其光限幅特性。

1 实验部分

实验样品是 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$, 分子晶体结

构如图 1, 样品的合成过程见参考文献^[15]。

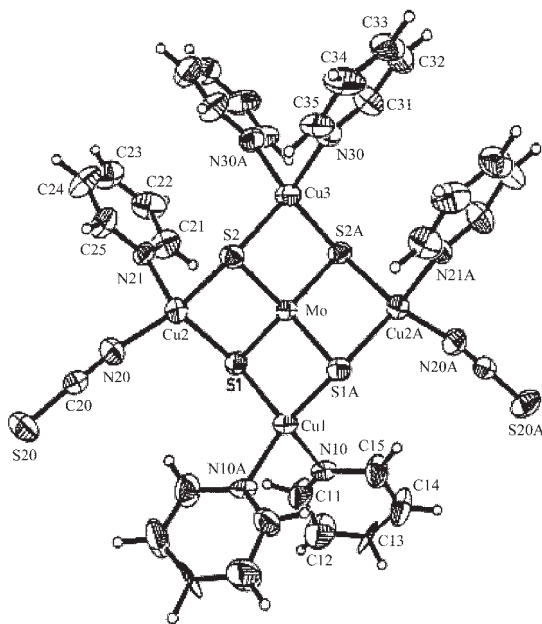


图 1 金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2\text{Py}_6$ 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2\text{Py}_6$

样品溶解在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 浓度 $c=2.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品盛在厚度为 2 mm 的比色皿中, 其线性吸收光谱如图 2。在可见光范围内, 没有明显的吸收峰, 也就是有比较高的线性透过率, 即弱光时, 材料的损耗很小。在波长 532 nm 处的基态吸收截面为 $\sigma_0=3.04 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 。

收稿日期:2004-03-10。收修改稿日期:2004-08-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20171020; No.10104007)和国家自然科学基金重大项目(No.90101028)。

* 通讯联系人。E-mail: ylsong@hit.edu.cn

第一作者: 王玉晓, 男, 37 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 光学。

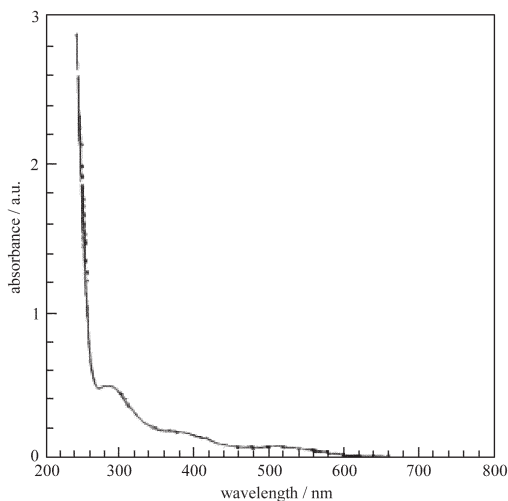


图 2 金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的 DMF 溶液的线性吸收光谱图

Fig.2 Electronic absorption spectrum of $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ in DMF solution

实验所用设备为脉冲宽度 40 ps 的 Nd:YAG 激光器系统,激光波长为 532 nm。激光脉冲重复频率为 10 Hz,激光光束空间分布为近似高斯光束分布。我们用 Z-SCAN 技术测量样品的非线性折射率的变化,实验光路如图 3:激光光束经过可调节中性衰减片(A),调节激光的输出功率,并保持稳定,经过焦距为 15 cm 的凸透镜(L)聚焦,焦点附近放置样品(Sample),样品放置在可沿光束前进方向前后移动的平台之上。经过样品的光束通过分束镜(B),反射光束用来直接监视吸收的变化,透射光束经过小孔光阑(H),测量非线性折射引起光束能量的变化。我们用能量计(DM6000, Newport Corp.)通过双通道能量探测器($D_1, D_2 = \text{RJP735}$)监测两路脉冲能量的变化。同时我们研究了这种材料的光限幅特性,这个测量光路类似于以前的测量光路,实验条件保持不变。样品的移动和探测器能量的探测由计算机控制和测量。

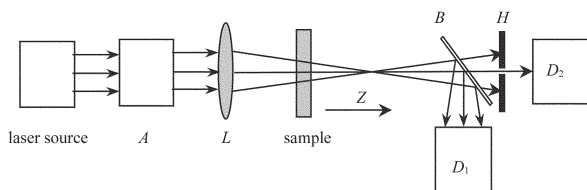


图 3 Z 扫描实验原理图

Fig.3 Experimental setup of Z scan

2 结果与讨论

样品 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的 DMF 溶液盛在 2 mm 的比色皿中,在 532 nm 处的线性透过率为 90%,样品 Z-SCAN 测量结果如图 4 所示。

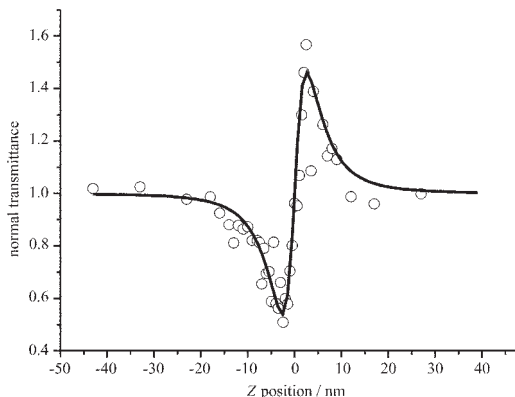


图 4 金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的 DMF 溶液的归一化 Z-SCAN 曲线

Fig.4 Z-SCAN data of cluster $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ in DMF solution

○: experiment result solid curve: a theoretical fit.

从实验结果我们发现:在皮秒激光脉冲作用下,该金属团簇样品具有很强的自聚焦效应,非线性折射率的变化为正值。ZHENG He-Gen^[15]曾研究了该样品在 7 ns 激光脉冲作用下的非线性折射效应。他们发现在 7 ns 和波长 532 nm 的激光脉冲作用下,该样品表现为自散焦效应,非线性折射率的变化为负值 $n_2 = -4.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ 。这是一个很有意思的结果,在同样的实验条件下,改变作用于样品的激光脉冲宽度,材料的非线性折射率符号发生了变化。我们认为在不同的激光脉冲作用下,材料的非线性折射机制不同,由于在纳秒激光脉冲的作用下,分子吸收激光跃迁到激发态,通过系间跃迁布局于三重激发态,因此在激光脉冲作用的过程中,分子大部分时间布居于三重激发态;而在皮秒激光脉冲的作用下,分子吸收激光跃迁到激发态,激光脉冲作用时间很短,在这段时间内,分子无法通过系间跃迁布局于三重激发态,因此在激光脉冲作用的过程中,分子大部分时间布居于单重激发态。因此我们认为造成非线性折射率大小和符号变化的主要原因是由于分子布居于不同的激发态,造成分子对折射率影响的电子机制的不同,从而折射率符号发生变化。

Z-SCAN 的理论在很多文献中有很详细的描

述^[16],我们这里只应用这些基本理论对此实验结果进行理论分析。Z-SCAN 闭孔归一化透射率可以用下面两个公式分析:

$$T(Z, \Delta\varphi_0) = 1 + \frac{4 \times \Delta\varphi_0(t)}{(x+9)(x+1)} \quad (1)$$

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\varphi_0| \quad (2)$$

上式中 $\Delta\varphi_0(t) = kI_0(t)n_2L_{\text{eff}}$ 为焦点处非线性相位变化, $x = z/z_0$ 是衍射长度, $I_0(t)$ 是焦点处峰值光功率密度, k 为波矢, $L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 l)}{\alpha_0}$ 为样品的有效厚度, α_0

是线性吸收系数, $s = 0.1$ 为小孔光阑的透过率。理论拟合的结果见图 4 中的实线, 理论模拟与实验结果符合得很好。在理论分析中我们用到的非线性折射率参数如下: $n_2 = 3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ 。

最后我们研究了该材料的皮秒光限幅效应。在同样的实验条件下, 我们改变输入激光能量, 测量其输出能量的大小, 得到的实验结果如图 5。

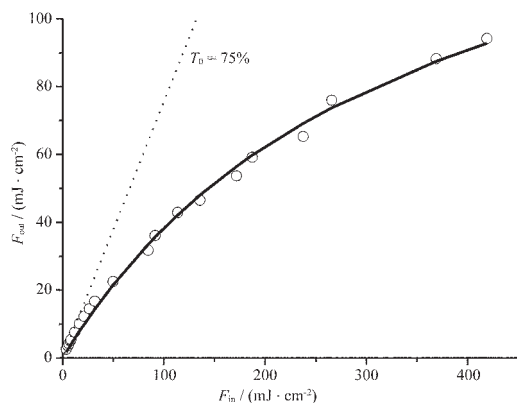


图 5 金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的 DMF 溶液的光限幅特性曲线

Fig.5 Optical limiting response of Culster $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$
○: experiment result
solid curve: a theoretical fit.
dotted line: linear transmittance

由于在皮秒激光的作用下该分子激发态存在很强的吸收, 导致该材料随入射能量的增加, 吸收能量也越来越大, 具有很好的光限幅效果。简单的描述非线性吸收可以考虑基态吸收 σ_0 和有效激发态吸收截面 σ_{eff} , 其输出能量随入射能量的变化可以用下面的公式描述^[17]:

$$F_o = \frac{F_i e^{-\alpha_0 L}}{1 + \frac{F_i \sigma_{\text{eff}}}{2h\nu} (1 - e^{-\alpha_0 L})} \quad (3)$$

公式中 F_i 是输入能量; F_o 是输出能量; L 是样品厚度; α_0 是线性吸收系数, 其与基态吸收截面 σ_0 及样品浓度的关系可以表示为 $\alpha_0 = \sigma_0 N$; $h\nu$ 是输入光子能量。用上述理论我们可以很好拟合实验结果, 理论计算得到有效激发态吸收截面 $\sigma_{\text{eff}} = 4.36 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 大约是基态吸收截面的 14 倍, 明显激发态吸收大于基态的吸收, 表现出反饱和和吸收的特点。实验证明 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 具有很好的光限幅效果并且具有很快的光学响应时间。

3 结 论

Z-SCAN 实验研究结果表明金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 在皮秒激光脉冲作用下, 具有自聚焦效应, 相对于纳秒激光脉冲的自散焦效应, 非线性折射率符号发生了变化, 非线性折射率为 $n_2 = 3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ 。其光学非线性起源于单重激发态分子布居。同时得到该材料的有效激发态吸收截面 $\sigma_{\text{eff}} = 4.36 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 表明该材料具有很好的光限幅特性。

参 考 文 献

- [1] Perry J. W., Mansour K., Lee I. Y. S., Wu X. L., Bedworth P. V., Chen C. T., Ng D., Marder S., Miles P. *Science*, **1996**, **273**, 1533.
- [2] Xia T., Hagan D. J., Dogariv A., Said A. A., Van Stryland E. W. *Appl. Opt.*, **1997**, **36**, 4110.
- [3] Qu S. L., Chen Y., Wang Y. X., Song Y. L., Liu S. T., Zhao X. L., Wang D. Y. *Materials Letter*, **2001**, **51**, 534.
- [4] Blau W., Byrne H., Demmis W. M., Kelly J. M. *Opt. Comm.*, **1985**, **56**, 25.
- [5] Mishra S. R., Rawat H. S., Laghate M. *Opt. Comm.*, **1998**, **147**, 328.
- [6] Tutt L. W., Kost A. *Nature*, **1992**, **356**, 225.
- [7] Golovlev V. V., Garrett W. R., Chen C. H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1996**, **13**, 2801.
- [8] Vincent D., Cruickshank J. M. *Appl. Opt.*, **1997**, **36**, 7794.
- [9] Hou H. W., Xin X. Q., Liu J., Chen M. Q., Shu S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 3211.
- [10] Ji W., Shi S., Du H. J., Ge P., Tang S. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(48), 17297.
- [11] Ji W., Xie W., Tang S. H., Shi S. *Mater. Chem. Phys.*, **1996**, **43**, 45.
- [12] 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.

- [13] Hou H. W., Fan Y. T., Du C. X., Zhu Y., Wang W. L., Xin X. Q., Low M. K. M., Ji W., Ang H. G. *Chem. Commun.*, **1999**, 647.
- [14] Song Y. L., Zhang C., Wang Y. X., Fang G. Y., Jin G. C., Liu S. T., Chen L. X., Xin X. Q. *Optical Materials*, **2000**, **15**, 187.
- [15] Zheng H., Tan W., Ji W., Leung W., Williams I. D., Long D., Huang J., Xin X. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, **294**, 73.
- [16] Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T. H. *IEEE. J. Quantum. Electron.*, **1990**, **26**, 760.
- [17] Mohan Sanghadasa, In-Seok Shin, Ronald D. Clark, Huaisong Guo, Benjamin G. Penn *J. Appl. Phys.*, **2001**, **90**, 31.

Study on Optical Nonlinearities and Optical Limiting Property of Metal Cluster $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ by using ps Pulse Laser

WANG Yu-Xiao¹ WANG Yan² SONG Ying-Lin^{*,1} ZHENG He-Gen² XIN Xin-Quan²

(¹Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(²State Key Laboratory of Coordinatoin Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The nonlinear optical refraction of the metal cluster $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ was studied with the Z-SCAN technique by using 40 ps laser pulse at the wavelength of 532 nm. A self-focusing property for the solution of $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ in DMF was observed. The nonlinear refractive index was $n_2=3.1\times 10^{-14} \text{ cm}^2\cdot\text{W}^{-1}$. Comparing with early results, this sample showed a self-defocusing property at the same wavelength by using 7 ns laser pulse. The optical limiting property was also studied by using same condition.

Keywords: optical nonlinearity metal cluster optical limiting