

六棱柱型金属团簇化合物 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的纳秒光限幅特性

常 青^{1,2} 郑和根³ 宋瑛林⁴ 赵 利^{*,1}

(¹ 复旦大学物理系, 上海 200433)

(² 黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080)

(³ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210009)

(⁴ 苏州大学物理系, 苏州 215006)

摘要: 新合成了一种金属团簇化合物 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$, (分子式为 $C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8W_2$) 并用 X-射线单晶衍射结构分析方法测定了其晶体结构。单晶 X-射线衍射数据表明这种金属团簇化合物具有六棱柱型。在纳秒激光脉冲作用下研究了 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的二甲基甲酰胺(DMF)溶液的光限幅特性。实验结果表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在放置一段时间后光限幅特性明显优于新配制的 DMF 溶液, 其光限幅特性明显强于 C_{60} 甲苯溶液, 表现出其具有较强的光限幅特性。为了研究 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅机制及光限幅特性在放置一段时间后发生变化的原因, 又做了非线性散射和泵浦探测实验, 并对其光限幅机制和光限幅特性在放置一段时间后发生变化的原因进行了分析。

关键词: 光限幅; 非线性散射; 泵浦-探测

中图分类号: O614.22; O614.61+3; O437

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1141-08

Nanosecond Optical Limiting Property of Hexagonal Prism Shaped Metal Cluster Compound $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$

CHANG Qing^{1,2} ZHENG He-Gen³ SONG Ying-Lin⁴ ZHAO Li^{*,1}

(¹Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(²College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(³Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(⁴School of physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215006)

Abstract: A kind of novel metal cluster compound $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ was synthesized. Its molecular formula is $C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8W_2$. Compound was characterized by X-ray single-crystal diffraction. Crystal data show that $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ is a hexagonal prism shaped metal cluster compound. The optical limiting (OL) characteristic for $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ in *N,N*-dimethylformamide (DMF) was investigated by using nanosecond laser pulses with *Z*-scan technique. Experimental results show that OL characteristic of $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ in DMF which was placed after a period time is better than that of newly made, and obviously stronger than that of C_{60} in toluene, showing rather strong OL characteristic. Nonlinear scattering and pump-probe experiments for $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ were carried on to investigate its OL mechanism and the reasons of enhanced OL characteristic which was placed after a period of time. The OL mechanism and the reasons of enhanced OL characteristic were analyzed.

Key words: optical limiting; nonlinear scattering; pump-probe

收稿日期: 2009-02-23。收修改稿日期: 2009-04-14。

中国博士后基金(No.20070410684)和黑龙江省电子工程省级重点实验室(No.2006-05)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: lizhao@fudan.edu.cn

第一作者: 常青, 女, 39 岁, 教授; 研究方向: 非线性光学与功能材料。

非线性光限幅器是指介质在低光强下具有较高的线性透过率,而在高光强下具有较低的非线性透过率,随入射光强的增加,当入射光强达到一定的阈值后,输出光被限制在一定范围内基本不变的器件^[1,2]。这些器件对于保护人眼和光电探测器免受强光的伤害是非常重要的^[3,4]。由于金属团簇化合物具有较快的非线性响应、较宽的响应范围和高的线性透过率以及其结构可以裁剪的优点引起了人们广泛的研究兴趣^[5,6],因此对于研究者来说能够找到具有强的光限幅特性的金属团簇化合物或者找到能够提高其光限幅能力的方法都是非常重要的。迄今为止,研究者对于金属团簇化合物的非线性研究多集中在对其材料的结构、配位体、金属原子以及所使用的光源的参数对其非线性光学特性的影响上^[7-13],然而,在金属团簇化合物中对材料在放置一段时间后其光限幅能力提高的研究还未见报导。

本文应用 Z-scan 技术,应用纳秒脉冲激光器研究了一种新的六棱柱型无机金属团簇化合物 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 在 DMF 中的光限幅特性。在实验过程中发现样品在放置一段时间后其光限幅特性明显强于具有较强的光限幅能力的 C_{60} 甲苯溶液的光限幅特性^[14]。为了研究 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅机制和放置一段时间后光限幅能力增强的原因,本文又做了样品的非线性散射和泵浦探测实验,并对实验结果进行了理论分析。

1 实验部分

1.1 样品

1.1.1 合成

本文所用的样品为 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$,是采用固相法合成的一种新的具有六棱柱型的金属团簇化合物。合成方法与课题组所合成的 $W_2Ag_4S_8(AsPh_3)_4$ 方法类似^[15]。在样品的实际制备过程中,将 AgBr (0.751 g, 4 mmol)、 $[NH_4]_2[WS_4]$ (0.696 g, 2 mmol) 和 $[NEt_4]Br$ (0.420 g, 2 mmol) 进行混合并在研钵中碾磨 0.5 h,将碾磨后的混合物和 dppy (1.079 g, 4.1 mmol) 放在反应管里,反应管用锡纸包裹,然后再加入 CH_2Cl_2 (25 mL),在室温下将最终的混合物搅拌 24 h。橙色过滤的溶液用异丙醇分层。几天后,得到橙色的晶体,用 *i*-PrOH 和 Et_2O 进行清洗,并且在真空中进行干燥,最终合成样品 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 。

C、H、N 元素分析在 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪上记录。采用 KBr 压片法测定了化合物的红外

光谱(4 000~400 cm^{-1})。化合物 $C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8W_2$ 的元素分析结果计算值(%):C38.73, H2.68, N2.66 实测值:C38.62, H 2.60, N2.61。

IR 主要吸收峰 (KBr pellet, cm^{-1}): 3 448.33(m), 1 569.72 (m), 1 479.01 (m), 1 447.97 (w), 1 434.38(s), 1 420.10 (m), 1 157.00 (w), 1 096.14 (m), 986.94(m), 766.22(m), 741.83(s), 722.35(w), 692.78(s), 520.11 (s), 507.43(s), 437.62(m)。

1.1.2 晶体结构测定

选取适当的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 单晶,使用 Bruker Smart Apex CCD X-射线单晶衍射仪,采用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ ($\lambda=0.071 073$ nm) 辐射作为光源,在 293(2) K 温度下收集衍射数据,晶体结构由直接法解出。由理论加氢法确定氢原子的坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。全部计算采用 SHELX-97 程序包完成。 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的晶体学数据列于表 1 中,主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC:249148。

1.2 光限幅实验

为了分析 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅特性,我们做了在纳秒激光脉冲作用下的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的光限幅实验。因 C_{60} 甲苯溶液的光限幅特性较好,被广泛用作衡量材料光限幅特性的参照材料^[14],因此本实验也做了具有相同线性透过率的 C_{60} 甲苯溶液的纳秒光限幅实验;为了研究放置一段时间后 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅特性的改变情况,还在相同的实验条件下对新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液与放置一个半月后样品的纳秒光限幅实验特性进行了对比研究。实验光路如图 1 所示。

实验中所用的激光光源为调 Q 的倍频的 ns/ps Nd:YAG 脉冲激光系统(Continuum 公司),输出激光波长为 532 nm,脉冲宽度为 8 ns(FWHM),重复频率为 1 Hz。入射激光脉冲在时间和空间上呈近似的高斯分布。样品被固定在焦距为 308 mm 的透镜焦点处。采用 CCD 测量透镜焦点处光腰的直径约为 78 μm 。入射激光经衰减棒 A(Newport 公司)改变能量,然后经分束片 BS 分成两束,一束作为入射能量由探测器 D1 (818J-09B, Newport Corp)测量,另一束经透镜聚焦到样品池上,输出光经相同型号的探测器 D2 同时测量。实验时,将 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 溶解在 DMF 中,装在 5 mm 厚的石英比色皿中,样品溶液相对于 532 nm

表 1 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的晶体数据
Table 1 Crystal data for $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$

Formula	$C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8W_2$	$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	1.958
Formula weight	2 108.71	μ / mm^{-1}	4.642
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	1 016
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)	Crystal size / mm	0.20×0.20×0.30
a / nm	1.136 2(3)	$\lambda(Mo K\alpha) / nm$	0.071 073
b / nm	1.240 0(4)	Reflections collected	8 864
c / nm	1.352 4(3)	Independent reflections	6 175
$\alpha / (^\circ)$	94.14(2)	Variables refined	406
$\beta / (^\circ)$	96.91(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.042
$\gamma / (^\circ)$	107.84(2)	R_1	0.051 3
V / nm^3	1.788 6(9)	wR_2	0.112 2
Z	1		

表 2 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的主要的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$

Ag1-P1	0.242 7(3)	Ag2-P2	0.241 6(2)	W1-S1	0.212 7(3)
Ag1-S4	0.253 8(3)	Ag2-S3	0.255 9(2)	W1-S2	0.222 2(2)
Ag1-S2	0.257 2(2)	Ag2-S4	0.257 2(3)	W1-S3	0.222 7(2)
Ag1-S3	0.271 9(3)	Ag2-S2	0.272 2(3)	W1-S4	0.224 1(2)
Ag1-W1	0.299 62(10)	Ag2-W1	0.302 50(12)		
P1-Ag1-S4	117.92(9)	P2-Ag2-S3	131.46(8)	S1-W1-S2	106.33(9)
P1-Ag1-S2	131.39(8)	P2-Ag2-S4	113.81(9)	S1-W1-S3	106.70(10)
S4-Ag1-S2	93.10(8)	S3-Ag2-S4	92.30(8)	S2-W1-S3	110.71(10)
P1-Ag1-S3	97.50(8)	P2-Ag2-S2	112.59(8)	S1-W1-S4	108.40(11)
S4-Ag1-S3	119.82(8)	S3-Ag2-S2	97.90(8)	S2-W1-S4	112.50(9)
S2-Ag1-S3	97.64(8)	S4-Ag2-S2	104.64(8)	S3-W1-S4	111.84(9)

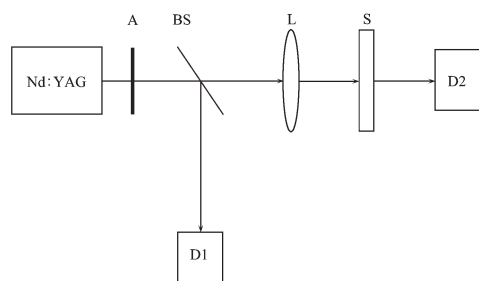


图 1 光限幅实验的实验装置

Fig.1 Experimental setup of optical limiting

的纳秒激光脉冲的线性透过率为 82%。

1.3 散射实验

为了证明样品中非线性散射的存在,用数码相机拍摄了纳秒激光脉冲透过样品后的散射图样。同时在相同位置相同的输入能量的条件下拍摄了 DMF 溶剂的散射图样。在散射实验中所用的光源与

光限幅实验所用光源相同,激光的入射能量为 $12 \mu J$ 。将 DMF 和 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液分别盛在 2 mm 的样品池中,距样品约为 0.5 m 处放置一白屏,用一索尼摄像机拍摄激光经过样品后呈现在观察屏上的图样。

1.4 泵浦探测实验

为了进一步研究 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅机制,本文又做了皮秒泵浦探测实验。即使用一束较强的皮秒脉冲激光作为泵光,另一束与泵光来自于相同光源的较弱的皮秒脉冲激光作为探光,通过对探测光透过率的测量,求出透过率随时间变化的函数,可以得到材料非线性的弛豫时间,以此来分析材料的非线性特性的产生机制^[16-19]。实验装置如图 2 所示。

在泵浦探测实验中,使用的是 Nd:YAG 皮秒脉冲激光器。其输出波长为 532 nm,重复频率为 1 Hz,脉冲宽度为 30 ps。 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液盛于

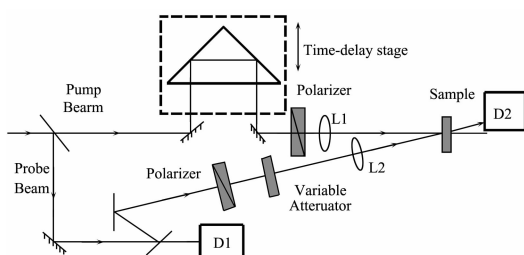


图 2 泵浦探测实验装置

Fig.2 Experimental setup of pump-probe

2 mm 厚的样品池中。脉冲激光经分束器分成泵浦光和探测光两束光,在探测光路中放置可变衰减片,调节探光的能量使探测光与泵浦光的能量比约为 1:100,在一个由计算机控制的自动移动平台上放置一个直角棱镜用以改变泵浦光与探测光间的时间延迟。两偏振片的起偏方向互相垂直,泵浦光与探测光的夹角约为 3° ,在样品处,泵浦光的光斑面积约为探测光的光斑面积的 4 倍。泵浦光通过一个由计算机控制的精密光学延迟平台改变与探测光间的时

延迟。探测光和泵浦光分别通过焦距为 308 和 698 mm 的会聚透镜入射到样品上。高能量的泵浦激光产生非线性效应,探测光所标记的是透射光强的空间平均值,由探测器 D_2 探测。为了测量入射光的能量浮动,从探测光中抽出一部分光作为检测光,通过透镜焦距约为 100 mm 的会聚透镜收集到探测器 D_1 中,为了验证实验的准确性,本实验还选用与参考文献中所用材料相同的另外一种六棱柱型金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{PPh}_3)_4$ 的 DMF 溶液做为参照物进行了泵浦探测实验。

2 结果与讨论

2.1 合成

合成路线如图 3 所示。合成设计分为两步,首先 $[\text{NH}_4]_2[\text{WS}_4]$ 和 AgBr 产生具有蝴蝶型的中间产物(i),然后再用 P 原子取代 Br 原子产生中间产物(ii),最后的产物(iii)是通过进行二聚作用将蝴蝶型转化为六棱柱型。

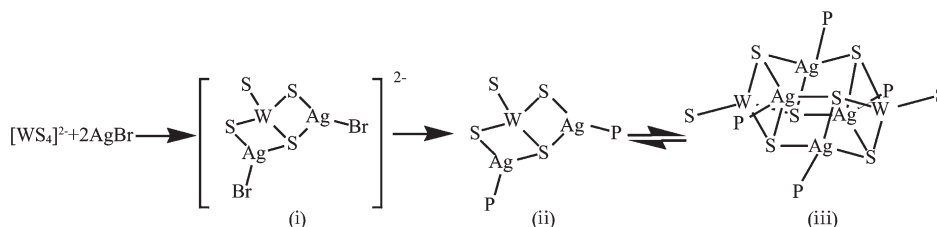
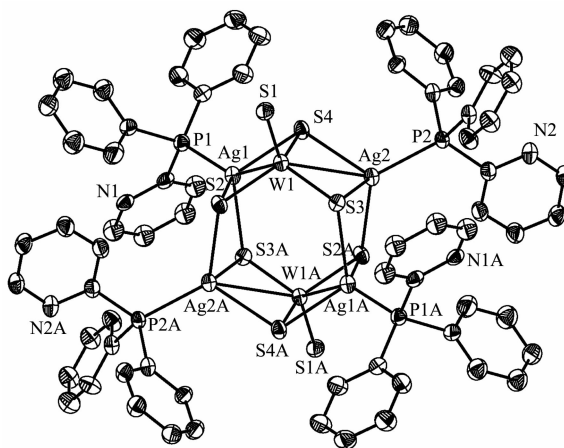


图 3 样品的合成路线图

Fig.3 Synthetic route of $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

2.2 结构分析

利用单晶 X 射线衍射仪确定 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的结构,其分子结构椭球图如图 4 所示。 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的结构为六棱柱型,也被看做是由 2 个相同的蝶形部分所形成的二聚物。它的中心被看做是 1 个由金属-硫键相连的六棱柱型;包含 2 个 6 原子 $[\text{WS}_2\text{Ag}_2\text{S}]$ 环。在 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 中, Dppy 是 1 个单齿配体,在这个配体中,其中吡啶环的一部分来配位,只是 P 原子与 Ag 原子配位。如果金属-金属相互作用被忽略,W 和 Ag 原子是四配位的。终端 $\text{W}=\text{S}$ 键长是 0.212 7(3) nm,类似于 $[\text{WS}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^{[20]}$ 中的 0.216 2(2) nm,要比 W-S 键[0.222 2(2), 0.222 7(2), and 0.224 1(2) nm]短。在 W 和 Ag 周围的角度介于 $106.33(9)\sim 112.50(9)^\circ(\text{S}-\text{W}-\text{S})$ and $92.30(8)\sim 131.46(8)^\circ[\text{S}(\text{P})-\text{Ag}-\text{S}]$ 范围内。在 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 中,所有的键长和角度类似于 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{AsPh}_3)_4$ 的。



The H atoms are omitted for clarity

图 4 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的分子结构椭球图Fig.4 An ORTEP drawing of $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ with 30% probability thermal ellipsoids and atom numbering scheme

2.3 非线性光学特性

$W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液新旧样品在纳秒脉冲的作用下的光限幅曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出,当输入能流密度很小时,样品遵从比尔定律,即透过率为一常数,样品并没有表现出光限幅特性;当能流密度逐渐增加后,样品不再遵从比尔定律,其相应的透过率随输入的增加而减小,样品表现出强的光限幅特性。新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在纳秒激光脉冲的作用下,其光限幅能力与 C_{60} 甲苯溶液相当,这表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 具有较强的光限幅特性,是良好的光限幅材料。由实验结果可以看出,在相同的实验条件下,当样品放置一个半月后其光限幅特性明显的增强,而且实验存在可重复性。例如,当输入能流密度为 $900 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, C_{60} 甲苯溶液、新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液和放置一段时间后的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的输出能流密度分别为 324 、 316 和 $161 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,相应的非线性透过率分别为 0.42 、 0.41 和 0.21 ,相应的限幅阈值分别为 587 、 575 和 $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由于 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 新配制的样品和放置一个半月后的样品的线性透过率均为 82% ,所以放置一个半月后的样品表现出强于新配制的样品的光限幅特性,即放置一段时间后的样品的光限幅特性明显的增强。

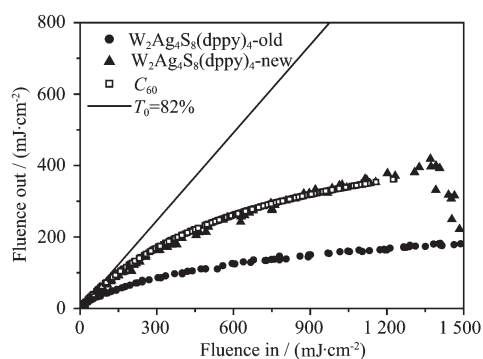


图 5 样品的光限幅实验曲线

Fig.5 Optical limiting properties curves of samples

从图 6 紫外可见吸收光谱和图 7 红外吸收光谱可以看出放置一段时间的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液与新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的可见紫外吸收光谱和红外吸收光谱均没有发生变化,表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在放置一段时间后结构没有发生变化,进一步表明这种新配制和放置一段时间的样品的光限幅特性的变化不是样品结构变化所引起的。

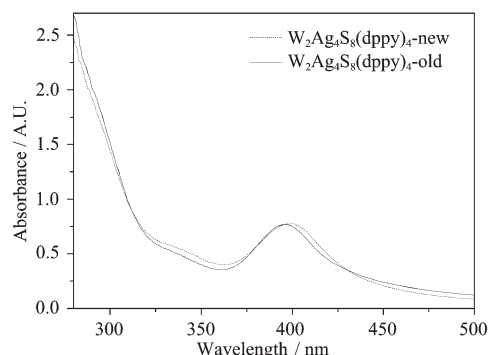


图 6 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of samples

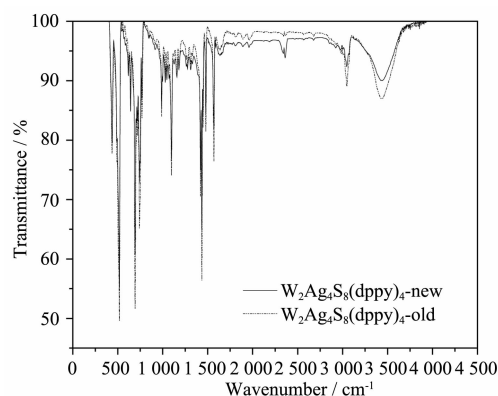


图 7 样品的红外吸收光谱

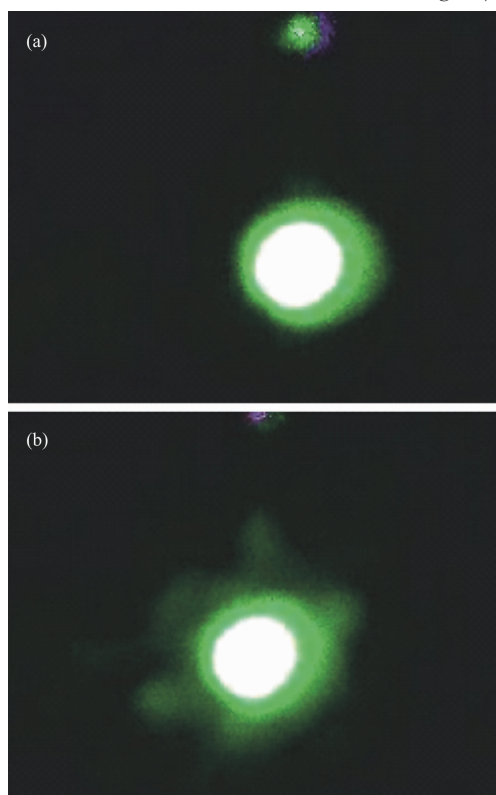
Fig.7 FTIR records of samples

从图 8 散射图样中可以看出对于 DMF 溶剂和 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的中心部分(白色部分)的尺寸大体相等,但 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液与 DMF 的边缘部分尺寸不同。DMF 的散射图样边缘均匀、清晰,尺寸小,因为 DMF 非线性吸收较弱,所以可以认为在此条件下 DMF 没有非线性散射发生;而 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的散射图样边缘相对模糊、发散、尺寸大,这是非线性吸收所引起的非线性散射的结果^[21]。

泵浦探测的实验结果如图 9~12 所示。由图 9 可知,当样品池中盛有溶剂时,在 $100 \mu\text{J}$ 的皮秒脉冲作用下,相对于溶液其非线性很小,因此由探测器探测到的探测光的透过率没有随延迟时间的变化而变化;当样品池中分别盛有 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 、 $Mo_2Ag_4S_8(PPh_3)_4$ 的 DMF 溶液和 C_{60} 的甲苯溶液时,其透过率曲线随延迟时间的变化而变化,这是由于这几种材料都具有光学非线性特性,因为能量较强的泵浦光激发分子至激发态,弱的探测光探测激发态分子布居数随时间的变化,因探测光本身较弱可忽视探测光本身所引起的非线性,认为非线性是由泵浦光产

生的。当无泵浦光入射时,样品对探测光吸收很弱,探测光几乎全部通过介质;当有泵浦光入射时,介质对探测光有较大的吸收,通过介质的探测光突然变弱,随之激发态分子处于弛豫过程,探测光强度也随之由弱变强最终恢复到原来的强度,这一吸收恢复的过程与激发态能级的寿命有关系^[16-19]。

从图 9~12 可以明显的看出对于 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$



(a) DMF; (b) solution of $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ in DMF

图 8 散射图样

Fig.8 Scattering patterns

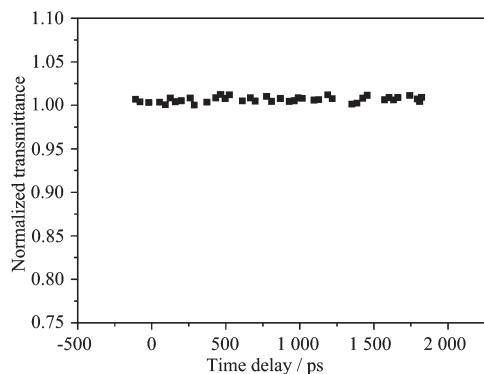


图 9 DMF 溶剂的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Fig.9 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for a pump energy of 100 μ J in DMF

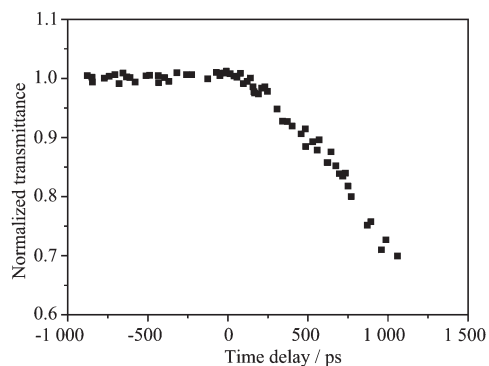


图 10 $Mo_2Ag_4S_8(pph_3)_4$ 的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Fig.10 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for a pump energy of 100 μ J in $Mo_2Ag_4S_8(pph_3)_4$

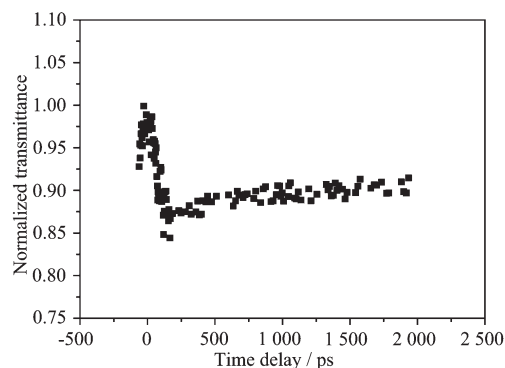


图 11 C_{60} 的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Fig.11 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for a pump energy of 100 μ J in C_{60}

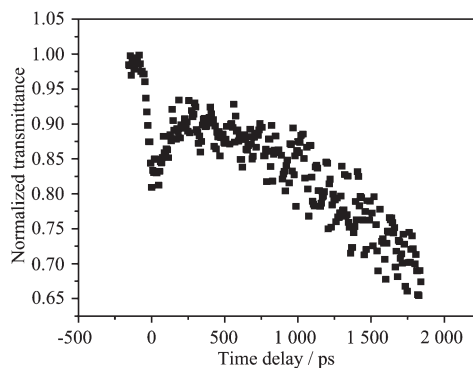


图 12 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Fig.12 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for a pump energy of 100 μ J in $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$

的 DMF 溶液与 $Mo_2Ag_4S_8(pph_3)_4$ 的 DMF 溶液和 C_{60} 的甲苯溶液的探测光的归一化透过率随时间延迟的变化趋势明显不同,这是由于这几种样品的非线性机制不同的原因。从图 12 可以看出 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的泵浦探测的实验结果分为两部分,一部分为快响应(约为 260 ps 之前),一部分为慢响应(约为 260 ps 之后)。快响应部分的探测光归一化透过率随泵浦光与探测光之间的时间延时的表现形式与 C_{60} 甲苯溶液的相似,而相对应的慢响应与 $Mo_2Ag_4S_8(pph_3)_4$ 的形式相似。其原因在于不同的限幅机制所表现出的探测光的透过率随泵浦光与探测光间的延时时间的变化规律不同。大多数研究者认为 C_{60} 的光限幅机制以非线性吸收为主^[22];而 $Mo_2Ag_4S_8(pph_3)_4$ 光限幅机制为非线性散射为主^[23]。 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的泵浦探测的实验结果表明其光限幅机制不是单一的,而是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果。在纳秒激光脉冲作用下泵浦探测的实验结果可以表明非线性散射是其主要的非线性机制,因为在 260 ps 后一直到 ns 的延迟时间内均表现为非线性散射机制,这是非线性吸收所导致的非线性散射的结果。在纳秒脉冲作用下, $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液被迅速加热和蒸发,在蒸发过程中所建立的微小等离子体的扩张作为散射中心。产生等离子体所需时间很短(皮秒量级甚至更短)^[24],微小等离子体快速地加热周围的溶剂形成微气泡强烈的增加了非线性散射的效果,并且能够持续到微秒。再高激光输入能量下,微等离子体和微气泡的形成更快更剧烈,导致非线性散射更大的增加。微气泡散射中心的形成所需的周期时间一般要几个纳秒,所以微气泡所引起的非线性散射对纳秒激光脉冲作用下的光限幅特性起到了增强的作用^[25]。

综合考虑光限幅、散射图样及泵浦探测的实验结果,本文认为在纳秒脉冲作用下六棱柱型金属团簇化合物 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的光限幅机制是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果,并且非线性散射起着主要的作用。可以看出在纳秒脉冲作用下散射图样显示出样品在 DMF 溶液中具有明显的非线性散射现象,这与所做的泵浦探测的实验结果相吻合。光限幅的实验结果表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在放置一段时间后,样品的光限幅特性增加,由上面分析和泵浦探测结果及散射图样可以证明在纳秒脉冲作用下, $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的光限幅特性的增加主要是由于放置一段时间后金属

团簇分子的聚集导致非线性散射的增强所导致的。

3 结 论

本文在纳秒激光脉冲的作用下研究了 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的光限幅特性,实验结果表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在放置一段时间后光限幅特性明显优于新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液,其光限幅特性明显强于 C_{60} 甲苯溶液,表现出其具有较强的光限幅特性。为了分析 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液在放置一段时间后光限幅特性明显优于新配制的 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的 DMF 溶液的这一现象,本文做了新旧样品的可见-紫外和红外吸收光谱,经过对比分析表明其样品在放置一段时间后其可见-紫外和红外光谱均没有发生改变,这表明样品在放置一段时间后结构没有发生变化,进一步表明样品的光限幅特性的增强不是样品结构上发生变化的原因。为了进一步分析样品的光限幅机制和光限幅特性增强的原因,本文又做了非线性散射实验和泵浦探测实验,二者的实验结果表明样品在纳秒激光脉冲作用下存在非线性散射,而泵浦探测实验进一步证明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的光限幅特性不是单一的一种机制起作用,而是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果,在纳秒激光脉冲作用下由非线性吸收所引起的非线性散射起着主要作用,这也表明 $W_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 在放置一段时间后的光限幅特性的增强是由于金属团簇化合物分子的聚集作用所导致的非线性散射增强的结果。

参 考 文 献:

- [1] Zhang C, Song Y L, Kühn F E, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**: 818~822
- [2] Martin S, Krüger J, Hertwig A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **208~209**:333~339
- [3] Zhu X R, Niu R M, Sun Z R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **372**:524~528
- [4] Li L K, Chen B Y, Song Y L, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2003**, **344**:95~101
- [5] Song Y L, Wang Y X, Zhang Q F, et al. *Mater. Lett.*, **2001**, **51**:85~87
- [6] Lu S F, Huang J Q, Yu R M, et al. *Polyhedron.*, **2001**,**20**: 2339~2352
- [7] Shi S, Hou H W, Xin X Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:4050~4053

- [8] Hou H W, Long D L, Xin X Q, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**: 5363~5367
- [9] Zhang Q F, Zhang C, Song Y L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2000**, **525**:79~86
- [10] Nin Y Y, Song Y L, Zheng H G, et al. *New J. Chem.*, **2001**, **25**:945~948
- [11] Zhang C, Song Y L, Wang Y X, et al. *New J. Chem.*, **2002**, **26**:58~65
- [12] Zhang C, Song Y L, Kühn F E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:239~248
- [13] Wang Y X, Gao Y C, Zhou J L, et al. *Opt. Commun.*, **2004**, **238**:307~312
- [14] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S. *Science*, **1996**,**273**:1533~1536
- [15] Sakane G, Shibahare T, Hou H W, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:4785~4789
- [16] Andrae K, Dinh P M, Reinhard P G, et al. *Comput. Mater. Sci.*, **2006**,**35**:169~173
- [17] Kawazoe T, Kawaguchi H, Inoue J, et al. *Opt. Commun.*, **1999**,**160**:125~129
- [18] Andrade A A, Catunda T, Lebullenger R, et al. *J. Nono-Crystal. Solid*, **2000**,**273**:257~265
- [19] Castillo J, Kozich V P, Marciano A. *Opt. Lett.*, **1994**,**19**:171~173
- [20] Goddard C A, Holm R H. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:5389~5398
- [21] Chang Q, Chang C, Zhang X R, et al. *Opt. Commun.*, **2007**, **274**:201~205
- [22] Golovlev V V, Garrett W R, Chen C H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1996**,**13**:2801~2806
- [23] Xia T, Dogariu A, Mansour K, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**,**15**:1497~1501
- [24] Mostafavi L M, Belloni J, Delaire J A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**,**3**:4965~4971
- [25] Sun Y P, Riggs J E, Henbest K B, et al. *J. Nonlinear Opt. Phys.*, **2000**,**9**:481~503