

文章编号: 0258-7025(2003)06-0505-04

# 两种无机巢形金属团簇的非线性吸收 及光限幅特性研究

耿耀辉<sup>1</sup>, 李华军<sup>1</sup>, 傅石友<sup>1</sup>, 曲士良<sup>1,2\*</sup>, 朱从善<sup>2</sup>, 邱建荣<sup>2</sup>, 宋瑛林<sup>3</sup>, 忻新泉<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学威海校区理学系, 山东 威海 264209

<sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所 Photon Craft 研究室, 上海 201800

<sup>3</sup> 哈尔滨工业大学应用物理系, 黑龙江 哈尔滨 150001; <sup>4</sup> 南京大学配位化学国家重点实验室, 江苏 南京 210093

**摘要** 用 532 nm, 8 ns 激光脉冲系统研究了两种巢形金属团簇非线性吸收和光限幅特性。Z-扫描和光限幅的实验结果表明, 团簇的非线性吸收和光限幅特性强烈依赖于重金属原子。根据有效激发态吸收理论分析了光限幅机理。

**关键词** 非线性光学; 金属团簇; 非线性吸收; 光限幅

**中图分类号** O 437 **文献标识码** A

## Study on Nonlinear Absorptions and Optical Limiting Properties of Two Inorganic Nest-shaped Metallic Clusters

GENG Yao-hui<sup>1</sup>, LI Hua-jun<sup>1</sup>, FU Shi-you<sup>1</sup>, QU Shi-liang<sup>1,2</sup>,  
ZHU Cong-shan<sup>2</sup>, QIU Jian-rong<sup>2</sup>, SONG Ying-lin<sup>3</sup>, XIN Xin-quan<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Science, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai, Shandong 264209, China

<sup>2</sup> Photon Craft Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

<sup>3</sup> Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

<sup>4</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of  
Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

**Abstract** The nonlinear absorptions and optical limiting properties of two nest-shaped metallic clusters were investigated with 532 nm, 8 ns duration laser pulses. Z-scan and optical limiting experimental results indicate that the nonlinear absorptions and optical limiting properties of two clusters depend critically on the heavy metallic atoms in the two clusters. The effective excited-state absorption cross sections were calculated according to effective excited-state absorption theory. The optical limiting mechanisms were analyzed.

**Key words** nonlinear optics; metallic cluster; nonlinear absorption; optical limiting

## 1 引 言

团簇作为一种新型的非线性光学材料已受到人们的关注, 最有代表性的团簇材料是富勒烯 C<sub>60</sub> 及其衍生物<sup>[1~5]</sup>。无机金属团簇化合物是继富勒烯之后, 新近合成的一种新型准分子结构材料, 具有较强

的光限幅特性。此外, 该类化合物有多种不同的结构, 所含的金属原子和卤族元素均可化学修饰, 这样可人为地改变其光学性质<sup>[6~10]</sup>。正是由于其独特的结构和性质, 为材料的设计提供了帮助, 因此无机金属团簇化合物的光学非线性得到了较广泛的研

收稿日期: 2002-02-28; 收到修改稿日期: 2002-04-16

作者简介: 耿耀辉(1961. 1—), 男, 哈尔滨工业大学威海分校副教授, 硕士, 主要从事非线性光学和光子学材料特性研究。

E-mail: 5687069@sina.com.cn

\* 通讯联系人。E-mail: slqu@yahoo.com.cn

究,但相对于富勒烯  $C_{60}$  及其衍生物这些有机团簇的光学非线性研究而言,还相对较少。

本文研究了两种巢形金属 W, Mo 团簇化合物的非线性吸收和光限幅特性。依据有效激发态吸收理论得到的开孔 Z-扫描归一化透过率和光限幅模型,计算了有效激发态吸收截面,分析了光限幅机理。

## 2 样 品

两种巢形金属团簇具有相同的分子结构,但不同的重金属原子,分子式为  $MOS_3Cu_3(4-Mepy)_6I$ , 其中  $M=Mo, W$ ;  $4-Mepy=4-CH_3C_5H_4N$ 。为方便起见,含金属 Mo 的团簇记为 C-I, 而含金属 W 的团簇记为 C-II, 它们的分子结构如图 1 所示。溶解

在二甲基甲酰胺(DMF)中的 C-I 和 C-II 的基态吸收谱分别示于图 2(a), (b)。能够看到,在 532 nm 波长处,两者的线性吸收均很弱,可能在此波长处出现强的激发态吸收。

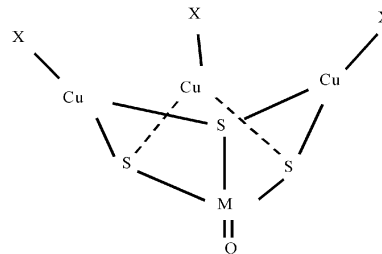


图 1 巢形团簇的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of nest clusters  
 $M=Mo, W$ ;  $X=(4-Mepy)I$

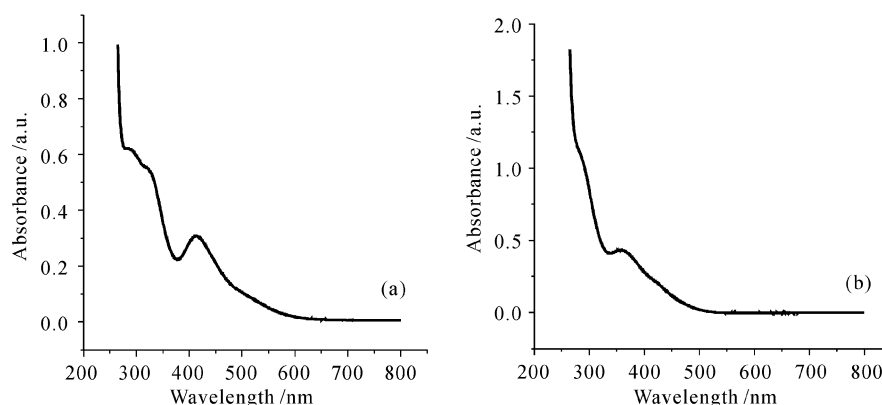


图 2 C-I (a) 和 C-II (b) 的线性吸收谱

Fig. 2 Linear absorption spectrum of C-I (a) and C-II (b)

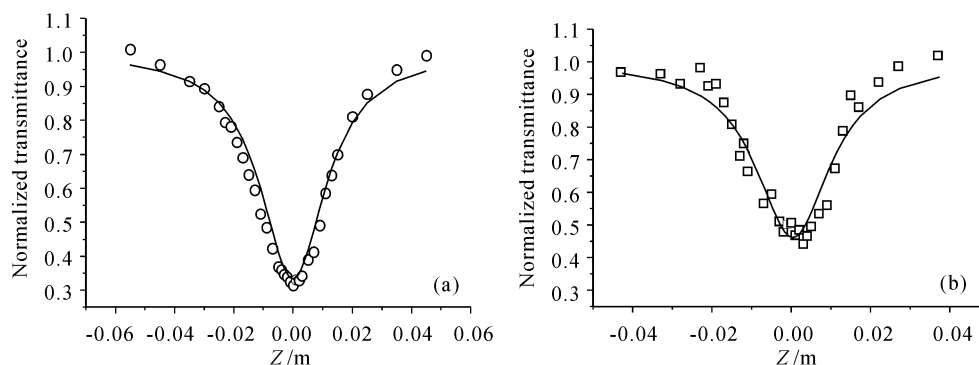


图 3 C-II (a) 和 C-I (b) 开孔 Z-扫描理论与实验结果

Fig. 3 Open aperture Z-scan theoretical and experimental results of C-II (a) and C-I (b)

## 3 实验研究

### 3.1 Z-扫描实验研究

实验中所用激光光源为调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲系统(Continuum 公司),输出光波长 532 nm,脉宽(FWHM)8 ns,重复频率 1 Hz。在 Z-扫描

实验<sup>[11]</sup>中样品在焦距为 30 cm 的透镜焦点附近沿光路传播方向移动,透过率由两个能量计监测,激光脉冲能量为 110  $\mu$ J。溶解在 DMF 中的 C-I 和 C-II 溶液被放在 1 mm 厚的石英比色皿中。开孔 Z-扫描测试结果如图 3(a), (b) 所示,两团簇呈现出较强的非线性吸收,而 C-II 相对更强。

### 3.2 光限幅实验

由于两种团簇表现出了较强的非线性吸收,我

们也测量了它们在 532 nm, 8 ns 脉冲激发下的光限幅特性, 实验光路如图 4 所示。

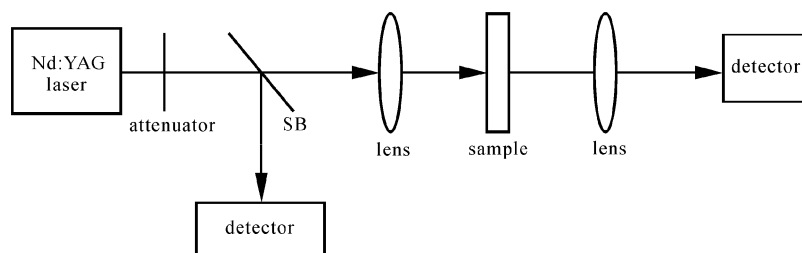


图 4 光限幅实验光路图

Fig. 4 Experimental setup of optical limiting

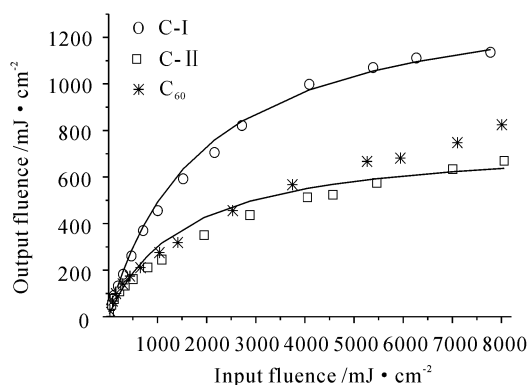


图 5 两种团簇与  $C_{60}$  光限幅实验结果比较  
(实线是理论拟合结果)

Fig. 5 Comparisons of optical limiting experimental results of two clusters and  $C_{60}$   
(solid curves are theoretical fit results)

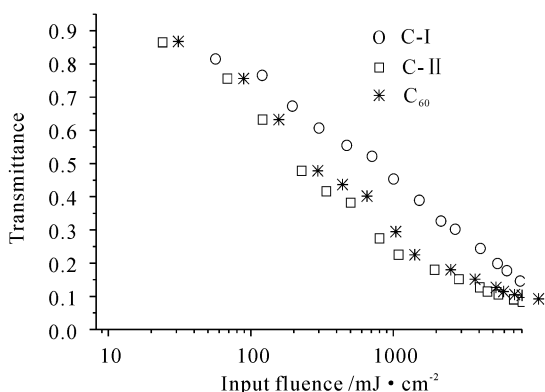


图 6 两种团簇与  $C_{60}$  的透过率比较

Fig. 6 Comparisons of transmittance curves of two clusters and  $C_{60}$

溶解在 DMF 中的团簇溶液盛在 5 mm 厚的石英比色皿中, 两团簇的线性透过率均为 84%, 输入能量密度在  $15 \text{ mJ/cm}^2 \sim 8 \text{ J/cm}^2$  范围内改变。同

时测量了相同条件下的  $C_{60}$  甲苯溶液的光限幅效应, 测试结果如图 5。在能量密度达到  $8 \text{ J/cm}^2$  时, C-II,  $C_{60}$ , C-I 的输出能量密度分别为  $700, 800$  和  $1170 \text{ mJ/cm}^2$ , 相应的非线性透过率为 8.75%, 10% 和 14.6%, 即非线性衰减因子(线性透过率与非线性透过率的比)分别为 9.6, 8.4 和 5.8。从图 6 给出的透过率变化曲线可以看出 C-II,  $C_{60}$ , C-I 光限幅阈值分别为 600, 800 和  $1500 \text{ mJ/cm}^2$ 。衰减因子和限幅阈值是衡量一种材料限幅性能的重要指标, 衰减因子越大、限幅阈值越小, 则材料的光限幅效应越强。显然, 两团簇均表现出较强的光限幅效应, C-II 好于  $C_{60}$ , 而 C-I 相对弱些。

## 4 实验结果的理论分析

在纳秒激光脉冲激发下, 假定团簇没有激发态吸收饱和, 基态粒子数耗散较少, 即在脉冲作用时间内, 激发态粒子数在受激吸收后, 迅速弛豫到基态, 使基态能够保证有足够的粒子数实现非线性吸收。非线性吸收是单重和三重激发态吸收之和, 这里称之为有效激发态吸收。

在此近似下, 已经给出了开孔 Z-扫描归一化透过率  $T_{\text{norm}}^{[12-14]}$  和样品输出面的能量密度  $F_{\text{out}}^{[14]}$

$$T_{\text{norm}} \approx 1 - \frac{\alpha_0 \sigma_{\text{eff}} F_{\text{in}} L_{\text{eff}}}{4h\nu} \quad (1)$$

$$F_{\text{out}} = T_{\text{lin}} F_{\text{in}} / \left[ 1 + \frac{\sigma_{\text{eff}}}{2h\nu} (1 - T_{\text{lin}}) F_{\text{in}} \right] \quad (2)$$

式(1)中,  $h\nu$  为光子能量,  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$  为样品有效长度,  $L$  为样品厚度,  $F_{\text{in}} = P_{\text{in}}/(\pi w^2/2)$  为样品在位置  $z$  处输入的轴上能量密度,  $P_{\text{in}}$  为输入光能量,  $w = w_0 \sqrt{1 + (z^2/z_0^2)}$  为高斯光束在  $z$  处的光斑半径,  $w_0$  为焦点 ( $z = 0$ ) 处的光斑半径,  $z_0 = (\pi w_0^2)/\lambda$  为聚焦参数,  $\lambda$  为激光波长,  $\sigma_{\text{eff}}$  为有效激发

态吸收截面。式(2)中,  $T_{\text{lin}} = e^{-\alpha_0 L}$  为样品的线性透过率。(1)式就是描述有效激发态吸收的开孔 Z-扫描归一化透过率的数学表示式, 可对实验结果拟合求得有效激发态吸收截面  $\sigma_{\text{eff}}$ 。(2)式就是由有效激发态吸收得到的光限幅模型, 由此模型对实验结果拟合同样可求得有效激发态吸收截面  $\sigma_{\text{eff}}$ 。需要指出的是(1)式和(2)式适用于所有的激发态吸收材料的非线性吸收和光限幅理论计算, 并且对皮秒脉冲激发同样有效。

将 Z-扫描实验条件下的已知参数  $L = 1 \text{ mm}$ ,  $\alpha_0 = 72.5 \text{ m}^{-1}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $w_0 = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $P_{\text{in}} = 110 \text{ }\mu\text{J}$  代入式(1)并对实验结果拟合, 如图 3(a), (b)中的实线, 得 C-II 和 C-I 的有效激发态吸收截面  $\sigma_{\text{eff}}$  分别为  $2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,  $1.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。这两种相同结构的金属团簇仅仅由于金属原子 Mo, W 的不同而表现不同的非线性吸收, 含 W 的团簇 C-II 强于含 Mo 的团簇 C-I, 即重金属原子越重, 有效激发态吸收越强。这和金属酞菁所表现出的重原子效应很相似<sup>[15]</sup>, 可能随重金属原子序数的增加, 单重态向三重态系际跃迁的几率增大, 三重态吸收增强。这也意味着在有效激发态吸收中, 三重态吸收强于单重态吸收。

同样, 使用(2)式也可对 C-II 和 C-I 的光限幅实验结果拟合, 图 5 中的实线为理论拟合结果, 得有效激发态吸收截面分别为  $3.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,  $2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , 与开孔 Z-扫描实验拟合结果基本相同。有效激发态吸收截面越大, 光限幅效应越强。吸收截面的大小主要取决于团簇重金属原子的原子序数, 原子序数越大, 有效激发态吸收越强。这样看来在纳秒脉冲激发下, 光限幅特性起源于团簇分子有效激发态吸收, 三重激发态吸收可能更强些。

从图 3(a), (b)和图 5 可以看到, 两团簇实验结果与有效激发态理论基本一致, 说明有效激发态理论是正确的。这是因为一部分粒子由激发态产生非线性吸收后又迅速回到基态, 激发态吸收没有饱和, 即有效激发态近似是合理的。另外, 当能量密度达到  $2.2 \text{ J/cm}^2$  时, 将溶液浓度增加一倍, 测得的有效激发态吸收截面基本不变, 说明浓度增加未对激发态截面产生影响, 这也意味着实验中没有激发态饱和, 因此在前面的分析中忽略基态粒子数耗散是有实际意义的。

致谢 感谢南京大学配位化学国家重点实验室在材料合成上给予的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 F. Li, Y. Song, K. Yang *et al.*. Measurements of the triplet state nonlinearity of  $C_{60}$  in toluene using a Z-scan technique with a nanosecond laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(15):2073~2075
- 2 L. Tutt, A. Kost. Optical limiting performance of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  solution [J]. *Nature*, 1992, **356**:225~226
- 3 W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin. Large infrared nonlinear optical response of  $C_{60}$  [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(11):1423~1425
- 4 M. J. Rosker, H. O. Marcy. T. Y. Chang *et al.*. Time-resolved degenerate four-wave mixing in thin films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  using femtosecond optical pulses [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196**(5):427~432
- 5 J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu *et al.*. Optical limiting over an extended spectral region by derivatization of  $C_{60}$  [C]. *SPIE*, 1997, **3146**:142~144
- 6 S. Shi, W. Ji, X. Xin. Synthesis and superior third-order nonlinear optical properties of the cluster  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{O}_8\text{S}_{24}]$  [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(3):894~898
- 7 W. Ji, W. Xie, S. H. Tang *et al.*. Nonlinear refraction and absorption in metal cluster compound: the dispersion behavior and optical limiting effect [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, **43**:45~51
- 8 Z. R. Chen, H. W. Hou, X. Q. Xin *et al.*. A half-open cage-shaped cluster,  $(\text{NEt}_4)_3[\text{WOS}_3(\text{CuBr})_3(\mu\text{-Br})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : synthesis, structure and nonlinear optical properties [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(21):8717~8721
- 9 H. Hou, B. Liang, X. Xin *et al.*. Crystal structure and non-linear optical properties of a novel half-open cubane-like cluster  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{WOS}_3(\text{CuI})_3(\mu\text{-I})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**(13):2343~2346
- 10 H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xing. Solid state synthesis, crystal structure, decomposition reactions, and optical nonlinearity of a twin-nest-shaped cluster compound [J]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**(18):5363~5367
- 11 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4):760~769
- 12 Shiliang Qu, Yinglin Song, Chimin Du *et al.*. Nonlinear optical properties in three novel nanocomposites with gold nanoparticles [J]. *Opt. Comm.*, 2001, **196**:317~323
- 13 Qu Shiliang, Song Yinglin, Du Chimin *et al.*. Optical nonlinearities in two novel nanocomposites based on fullerene  $C_{60}$  structured system with gold nanoparticles [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2001, **50**(9):1703~1708 (in Chinese)
- 14 Qu Shiliang, Chen Yu, Song Yinglin *et al.*. Enhanced excited-state optical nonlinearities in a novel metallophthalocyanine compound  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_8)\text{PcPb}$  [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18**(11):1476~1478
- 15 Chen Yu, Song Yinglin, Qu Shiliang *et al.*. Novel metallo-phthalocyanine with high performances for ns optical limiting in solution [J]. *Opt. Mater.*, 2001, **18**(2):219~223