

中国激光

沸石咪唑酯骨架材料制备与非线性光学特性研究进展

褚宏伟^{1*}, 赵圣之¹, 杨克建², 李德春^{1**}

¹山东大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266237;

²山东大学晶体材料研究所, 山东 济南 250100

摘要 时至今日,非线性光学材料在光电子、通信、信息处理等领域的重要作用日益突出,发展新型、优良的非线性光学材料迫在眉睫。与传统的无机非线性光学材料相比,有机非线性光学材料在损伤阈值、响应时间和非线性光学系数上具有决定性优势。沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是一类以咪唑或其衍生物为配体的特殊金属有机骨架结构材料,其以结构多样性、高度的热学和化学稳定性,近年来受到了国内外研究者的关注。本文总结了沸石咪唑酯骨架结构材料制备方法以及非线性光学特性的研究进展,并就沸石咪唑酯骨架结构材料在非线性光学领域的应用前景进行了展望。

关键词 材料;非线性光学材料;纳米材料;金属有机纳米骨架;沸石咪唑酯骨架结构;调 Q

中图分类号 O472

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1203001

1 引 言

非线性光学本质上是以激光为代表的强光场与物质相互作用后产生的频率、相位、幅值等光性质变化的结果。早在 1961 年, Franken 等^[1] 研究人员就发现石英晶体可以将红宝石激光转变为紫外光,证实了非线性光学现象。1962 年,诺贝尔物理学奖得主 Bloembergen 和他的团队^[2] 对光与介质的非线性作用进行了理论研究,标志着非线性光学的正式诞生。在激光与物质的非线性作用过程中,介质的极化强度不仅与光场的一次线性项有关,还与光场的二次项甚至高次项有关,这些非线性极化响应直接取决于非线性光学材料本身。这类非线性材料在光电子、通信、信息处理等领域的作用日益突出^[3-7],因此受到了众多研究者的关注。

与传统的无机非线性光学材料相比,有机非线性光学材料具有非线性光学系数大、透光范围宽、损伤阈值高以及响应速度快等优点^[8-13]。其中的金属有机非线性光学材料又有着重要的地位。金属有机材料发端于二茂铁^[14-15]。1951 年有人报道了这种

含有铁和两个环戊二烯配体的化合物,次年的诺贝尔化学奖得主 Wilkinson^[16] 和 Fischer^[17] 分别独立提出了正确的三明治夹心结构。它的反应性与苯(benzene)的反应性相似,二茂铁(ferrocene)由 Woodward 等^[18] 据此命名。Geoffroy^[19-20] 认为拥有大的 π 电子共轭体系或着低的电荷转移激发态的金属有机材料可以作为非线性光学材料。虽然金属有机材料在很宽的波长范围内可以表现出相当显著的非线性光学性质,但它们的光稳定性和热稳定性往往限制了它们的应用^[21-22]。科学家研究证实,金属有机配位聚合物和金属有机骨架材料可以有效提高材料的稳定性,并可保持大范围的非线性光学性质。

在金属有机骨架材料中,金属中心有机连接体的受限结构会弱化无辐射能量衰变机制,因而金属有机连接体的配位将增强其光学性质。金属有机骨架材料被视为最具潜力的非线性光学材料之一。金属有机骨架材料中的沸石咪唑酯骨架结构材料(zeolitic imidazolate frameworks)具有传统沸石结构的高热稳定性与高化学稳定性等优点,因而在气体的储存与分离、化学传感、光催化等方面备受研究

收稿日期: 2021-02-03; 修回日期: 2021-03-09; 录用日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(12004213)、山东大学青年学者未来计划项目

*E-mail: hongwei.chu@sdu.edu.cn; **E-mail: dechun@sdu.edu.cn

者关注。本文以 ZIF-8 和 ZIF-67 为例,总结了沸石咪唑酯骨架结构材料在制备表征和非线性光学方面的研究进展,并展望了其在光学领域的应用前景和发展方向。

2 ZIFs 的制备

事实上,早在 1960 年人们就已经发现了含有咪唑基有机配体的金属有机配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{im})_2]_n$,该化学式中的 im 表示咪唑或咪唑衍生物^[23]。此后,不同金属离子、不同结构的配位聚合物不断涌现,此类金属有机聚合物表现出的多样性引起了研究人员的兴趣。在咪唑及其衍生物配位的金属有机骨架材料中,过渡金属离子 M—im—M 的键角为 145° ,与沸石分子筛结构中 Si—O—Si 的成键角度相当,故研究人员将之命名为沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIFs^[24]。国内外有很多人一直在从事沸石咪唑酯骨架结构材料的合成与应用研究工作^[25-31],美国密歇根大学的 Yaghi 教授研究组连续在 *Nature* 和 *Science* 上刊文探讨了该材料的气体吸附性能^[32-33],引领了沸石咪唑酯骨架结构材料的研究。目前,国内外已经有不少综述文章总结了沸石咪唑酯骨架结构材料的结构和制备方法^[34-36]。本文选取较有代表性的锌离子和钴离子沸石咪唑酯骨架结构材料,即 ZIF-8 和 ZIF-67 作为代表材料,总结其制备方法及相关非线性光学特性的相关情况。

2.1 ZIF-8 制备及表征的研究进展

ZIF-8 是由二价锌离子与二甲基咪唑络合的金属咪唑基配位聚合物,具有典型的 sod 硅铝沸石分子筛网络结构^[24],最早由密西根大学 Yaghi 教授团队于 2006 年采用溶剂热法合成。他们先将四水合硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.210 g) 和 2-甲基咪唑 (MeIM, 0.060 g) 的固体混合物溶解在 18 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,然后将溶液缓慢加热到 140°C ,保持 24 h 后冷却至室温;将混合物中的母液除去后,向容器中加入 20 mL 氯仿,收集上层无色多面体晶体,用 DMF 多次洗涤,在空气中干燥 10 min 后,得到了 ZIF-8。它们对产物进行分析后认为 ZIF-8 的化学式为 $\text{Zn}(\text{MeIM})_2 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$)。随即,Yaghi 教授课题组研究了 ZIF-8 的热稳定性和化学稳定性,结果表明,ZIF-8 在沸水中的结构稳定性可以保持 7 d 以上。另外,其表面积可达 $1900\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,特别适合用于气体吸附等方面。

2009 年,英国爱丁堡大学的研究人员以六水合

硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑作为金属离子和配体,采用溶剂热法合成了 ZIF-8,其化学式为 $\text{Zn}(\text{MeIM})_2 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$)^[37]。它们发现,在 1.47 GPa 的压力下,ZIF-8 的立方晶系 $\bar{1}43m$ 点式空间群结构不变,但是甲基咪唑配体扭曲变形,重新定向,如图 1 所示,这样的结构有助于增加多孔结构的体积。

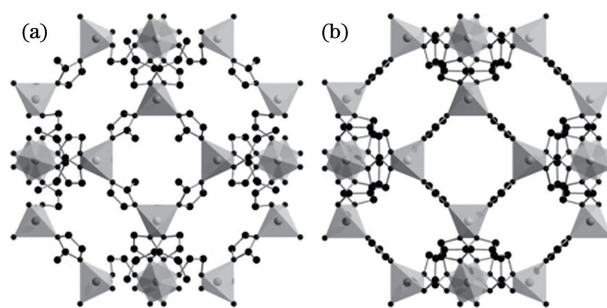


图 1 不同压力下的 ZIF-8 晶体结构^[37]。(a) 正常压力; (b) 1.47 GPa 压力

Fig. 1 Crystal structures of ZIF-8 at different pressures^[37]. (a) At ambient pressure; (b) at 1.47 GPa

2009 年,美国国家标准与技术局的研究人员采用溶剂热法获得了 ZIF-8 [$\text{Zn}_6(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5)_{12}$] 材料^[38],研究后发现,甲烷的一级吸附位与 ZIF-8 中的有机连接体(甲基咪唑)有关。研究人员观察到这些主要吸附位点上吸附的甲烷分子具有明确的取向,这意味着甲烷与有机纳米骨架的结合相对较强。此后,不同的课题组合成了 ZIF-8,并研究了其对水和乙炔的吸附性能^[39-40]。

国内采用溶剂热法也已经成功制备出了结晶性较好的 ZIF-8 材料^[41-43],但此法需要在 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 下静置 24 h 左右,耗时较长。于是,人们又提出了常温磁力搅拌法,即将金属离子和有机咪唑配体溶于溶剂中,在室温下将两者混合并进行磁力搅拌。该方法条件温和,时间短,耗能小。2015 年,广东工业大学的杨丽丽博士^[44]采用常温搅拌法成功制备了结晶度较高的 ZIF-8,并研究了金属盐对结晶尺寸的影响,探究了 ZIF-8 的催化应用。但常温搅拌法获得的晶型不一,很难得到单晶。因此,其他制备方法,如超声法和微波法,被相继提了出来,以快速获得 ZIF-8 单晶^[45-47]。

2.2 ZIF-67 制备及表征的研究进展

2008 年,Yaghi 教授团队^[32]设计了一种高通量的溶剂热法,并采用该方法合成了 25 种拓扑结构的,其中就有与 ZIF-8 一样具有 sod 硅铝沸石分子筛网络结构的 ZIF-67,只不过在 ZIF-67 中,金属节点离

子是钴离子 $[\text{Co}(\text{MeIM})_2]$,而不再是锌离子。因此,在制备 ZIF-67 时,采用的方法基本上与制备 ZIF-8 的方法是一样的。但直到 2011 年,ZIF-67 才得到了人们的重视。国内研究人员采用不同的方法合成了不同尺寸的 ZIF-67,如:2011 年,Shi 等^[48]采用蒸汽相法使固体(醋酸锌/钴和 2-甲基咪唑)与液体(H_2O)分离,进而使固体混合物在水蒸气辅助作用下转化生成了 ZIF-8 和 ZIF-67;2012 年,Qian 等^[49]将六水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑分别作为金属离子和有机配体溶于去离子水中,采用水热法合成了 ZIF-67,并研究了溶液浓度对 ZIF-67 形貌和尺寸的影响,结果发现,溶液浓度可以调节 ZIF-67 晶粒的尺寸;2016 年,Zhang 等^[50]使用微波辅助法合成了 ZIF-67;2017 年,王培远等^[51]通过超声波辅助法制备了高结晶度的 ZIF-67,并研究了 ZIF-67 在超级电容方面的应用。

2019 年,商梦莉等^[52]以甲醇为有机溶剂,以六水合硝酸钴、六水合氯化钴、七水合硫酸钴为金属离子,以 2-甲基咪唑为有机配体,采用常温磁力搅拌法在室温下合成了具有金属有机骨架结构的 ZIF-67,并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)等系统研究了有机溶剂添加量、金属离子与有机配体的配比、搅拌速度、时间、钴源以及甲醇体积对

ZIF-67 晶体结晶度、形貌、尺寸的影响,并初步探究了它们的作用机理。图 2 给出了不同条件下合成的 ZIF-67 的 SEM,其中图 2(a)~(d)给出了有机溶剂为 25,100,200,400 mL 时,1.0275 g 六水合硝酸钴与 2.32 g 2-甲基咪唑合成的 ZIF-67。可以看出,2-甲基咪唑的去质子化使其能够提供更多的活性位点,有利于产物结晶;随着有机溶剂(甲醇)体积从 25 mL 增大到 400 mL,晶粒的直径从 800 nm 减小到 450 nm,但在 400 mL 甲醇中合成的晶粒与 200 mL 甲醇中合成的差别不明显。图 2(e)~(h)给出了不同反应时间下合成的 ZIF-67 的 SEM 图,可见:在反应时间为 3 min 时,ZIF-67 的晶粒直径约为 $1 \mu\text{m}$;随着反应时间延长至 30 min,晶粒明显变小;反应时间延长至 120 min 时,可以明显看出晶体结构,且各个晶面已经很明显了;反应时间延长至 180 min 时,晶粒尺寸有所增加,呈菱形的十二面体结构十分明显,说明 ZIF-67 存在着成核、结晶、生长的过程。图 2(i)~(l)给出了在不同搅拌转速(100,400,500,1000 r/min)下的 SEM 图,可以看出:在较低的搅拌速度下,ZIF-67 呈现出十二面体结构,在较高的搅拌转速下,ZIF-67 更趋近于球形结构。这表明,不同的搅拌转速对 ZIF-67 晶面构型也有重要作用。

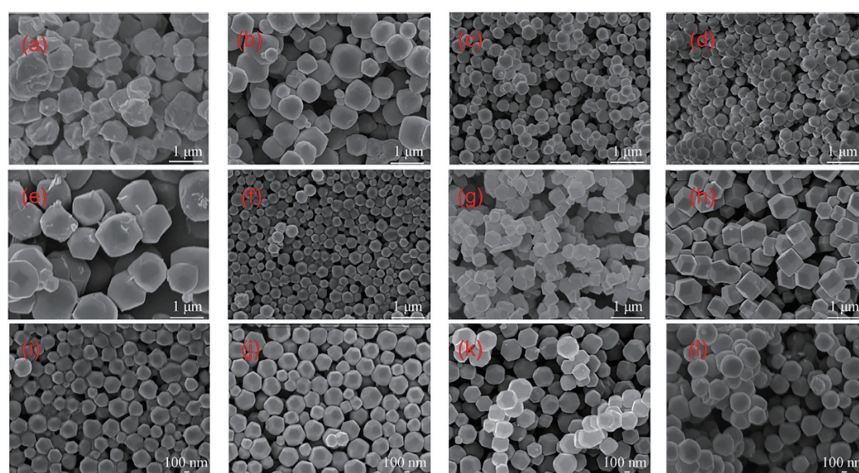


图 2 不同条件下制备的 ZIF-67 的 SEM 图^[52]。(a)~(d)甲醇溶液的体积分别为 25,100,200,400 mL;(e)~(h)反应时间分别为 3,30,120,180 min;(i)~(l)搅拌速度分别为 100,400,500,1000 r/min

Fig. 2 SEM images of ZIF-67 prepared under different conditions^[52]. (a)~(d) Volume of methanol is 25, 100, 200, and 400 mL; (e)~(h) reaction time is 3, 30, 120, and 180 min; (i)~(l) stirring speed is 100, 400, 500, 1000 r/min

最近,郑州轻工业大学的杨清香等^[53]分别以六水合硝酸钴和 2-甲基咪唑为金属离子和有机配体,采用常温搅拌法制备了 ZIF-67 晶体,并研究了 ZIF-67 对重金属离子 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等的吸附特性,结果表明,吸附率在 86% 以上。

3 非线性光学性质研究

在金属有机纳米骨架结构中,通过对分子对称性、分子内 π 共轭长度、分子内电荷转移机制以及分子间相互作用的精心设计,可以有效提高非线性光

学特性,实现诸如多光子吸收、上转换、饱和吸收以及受激发光等现象^[54-55]。研究人员通过精心设计、合理选择有机配体已经证明多光子(最多可达 5 个)能量级联作用可以激发金属有机纳米骨架材料的荧光^[56-57]。同时,在金属有机纳米骨架结构中存在的较大空隙结构,可以成为双光子荧光或微腔双光子激光的发射中心^[58],从而可以将其应用于医学、生物等领域。此外,过渡金属阳离子可以作为构建金属有机纳米骨架结构周期性网络的节点以及金属有机纳米骨架结构的发射中心,提高材料的光学效率和结构稳定性^[59]。尽管迄今为止人们对金属有机纳米骨架材料的非线性光学特性及其应用的研究还很少,但还是取得了一些比较有意义的结果^[60-63],特别是深圳大学张晗教授课题组将少数层对苯二甲酸镍修饰的金属有机纳米骨架结构材料作为可饱和吸收体实现了超快光纤激光器的稳定输出^[64],他们的研究表明:在 1062 nm 波段,掺镱光纤超快激光输出的脉冲宽度约为 240 ps,脉冲能量约为 1 nJ;在 1563 nm 波段,掺铒光纤超快激光输出的脉冲宽度可以窄到 750 fs,脉冲能量为 83.5 pJ,在未加色散补偿元件的情况下其时间带宽积为 0.35。同时,他们还观察到了较强的凯利边带,说明掺铒光纤激光工作在稳定的孤子锁模区。

作为金属有机纳米骨架材料的成员,ZIF-8 和 ZIF-67 是在气体分离储存、催化和传感领域应用较多,也是研究比较透彻的金属有机纳米骨架材料。但其性能实际上并不仅仅局限在上述领域。在非线性光学领域,ZIF-8 和 ZIF-67 也表现出了一些十分有趣的光学性质^[22]。2016 年,比利时天主教鲁汶大学(KUL)的 van Cleuvenbergen 等^[65]研究了 ZIF-8 的结构和合成方法对非线性光学特性的影响。ZIF-8 属于立方晶系 $\bar{I}43m$ 点式空间群结构,缺乏反转中心,且在可见光和近红外波段透明,因此可以作为二阶非线性光学材料。实验发现,ZIF-8 的二阶非线性光学性质与其非中心对称性的八极对称结构有关。实验证实,用经典水热法合成的 ZIF-8 具有更大的二阶有效非线性极化系数 d_{eff} ,该系数可高达 -0.25 pm/V ,而采用甲醇溶液快速沉淀法得到的纳米晶表现出了最小的二阶非线性极化系数($d_{\text{eff}} = 0.05 \text{ pm/V}$)。研究人员认为这可能是快速成核导致的晶体缺陷导致 2-甲基咪唑连接物发生了细微重组。如图 3 所示,2-甲基咪唑配体的倾斜引入了局部中心对称,从而部分消除了倍频效应。这些发现在理论上被基于 1 到 24 个 Zn(II) 中心的各种模

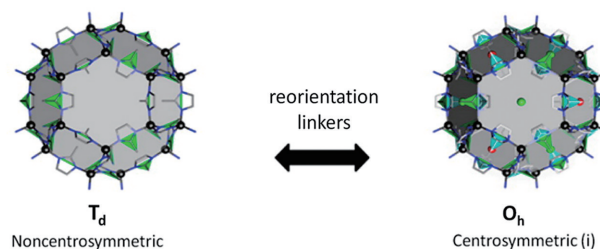


图 3 ZIF-8 中咪唑配体的重新取向使其从非中心对称变为反转中心对称,导致倍频性能降低^[65]

Fig. 3 Reorientation of imidazolate linkers in ZIF-8 makes it transfer from noncentrosymmetric to centrosymmetric, inducing an inversion center, so that the second harmonic generation is inactive^[65]

型的超极化率第一性原理计算所证实。此外,纳米和微晶在激光辐照下会表现出很强的稳定性,这与 ZIF-8 型金属有机纳米骨架材料的化学性质和热稳定性一致。

2016 年,波兰弗罗茨瓦夫理工大学的 Zareba 等^[66]采用室温搅拌法合成了一系列钴、锌离子掺杂的 ZIF 材料,这些材料覆盖了从 ZIF-8 到 ZIF-67 变化的不同的中间过渡产物。研究表明,随着钴离子含量的不断增加,产物的尺寸也在不断变大。图 4 给出了几种产物的透射电镜(TEM)图以及尺寸分布直方图,从图 4(a)可以看出,ZIF-8 材料的直径约为 20 nm;随着钴离子的不断引入,制备的 ZIF 材料的尺寸也从 Co20:Zn80 ZIF 的 30 nm 不断增加到 ZIF-67 的 550 nm。

Zareba 等还采用飞秒激光 Z 扫描技术研究了 ZIF-8 二甲基亚砜(DMSO)和 Co50:Zn50 ZIF DMSO 溶液的非线性光学特性,结果表明,采用 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Zn}$ 化学式计算,ZIF-8 DMSO 溶液在 550 nm 处的双光子吸收横截面积约为 18 GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$),而 Co50:Zn50 ZIF DMSO 溶液在 950 nm 处的双光子吸收横截面积约为 8 GM。这是因为在 ZIF-8 DMSO 溶液中没有明显的电荷转移过程。但研究人员发现在引入钴离子后,多孔纳米结构的体积会不断增加,而且受四面体钴离子 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ 能级跃迁的影响,完全 Co 络合的 ZIF-67 在近红外波段(1125 nm 附近)的线性光学吸收较 ZIF-8 明显增强,这表明 ZIF-67 较之于 ZIF-8 在近红外波段更具应用潜力。

受此研究的启发,本课题组系统地研究 ZIF-8 和 ZIF-67 的宽带非线性光学吸收和调制特性。2019 年,本课题组^[67]在国内率先开展了 ZIF-67 的非线性光学特性研究。分别以六水合硝酸钴和

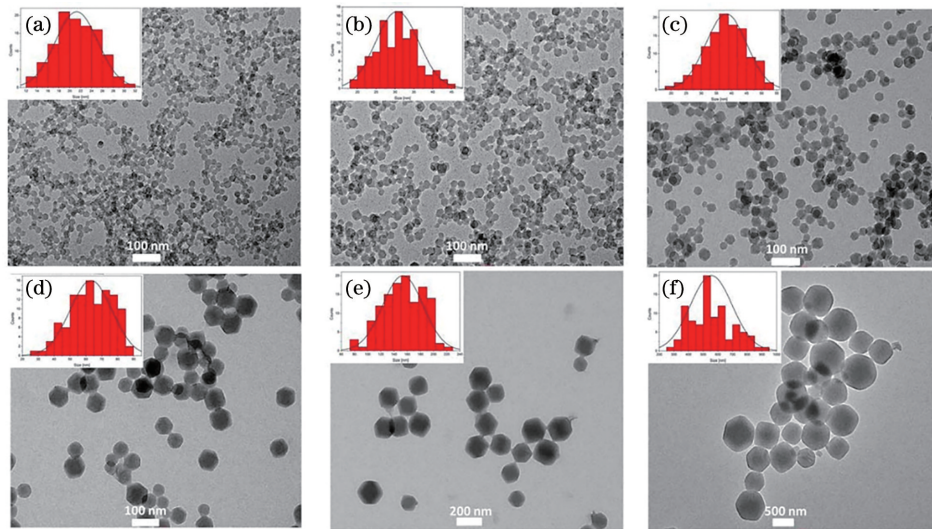


图 4 制备的 ZIF 材料的典型透射电镜图及尺寸分布直方图^[66]。(a) ZIF-8; (b) Co₂₀: Zn₈₀ ZIF; (c) Co₄₀: Zn₆₀ ZIF; (d) Co₆₀: Zn₄₀ ZIF; (e) Co₈₀: Zn₂₀ ZIF; (f) ZIF-67

Fig. 4 Typical TEM images and size distributions histograms of synthesized ZIFs^[66]. (a) ZIF-8; (b) Co₂₀: Zn₈₀ ZIF; (c) Co₄₀: Zn₆₀ ZIF; (d) Co₆₀: Zn₄₀ ZIF; (e) Co₈₀: Zn₂₀ ZIF; (f) ZIF-67

2-甲基咪唑作为金属离子和有机配体,将它们分别溶于乙醇和甲醇中,磁力搅拌 30 min,静置 24 h 后得到了结晶度较高的 ZIF-67 样品。所制备的 ZIF-67 样品的尺寸约为 600 nm,具有典型的十二面体结构,在 250~2500 nm 波段表现出了较强的线性吸收,为进一步研究其非线性光学吸收特性奠定了基础。之后,本课题组采用 1 μm 和 1.34 μm 纳秒激光器作为激发光源,研究了 ZIF-67 在近红外波段的调制深度和饱和光强,结果发现:以 1 μm 纳秒激光器作为激发光源时,ZIF-67 的调制深度高达 11.8%,饱和光强约为

52.5 MW/cm²;以 1.34 μm 纳秒激光器作为激发光源时,ZIF-67 的调制深度为 7.1%,饱和光强约为 4.9 MW/cm²。基于这些非线性光学吸收特性的研究结果可以得到如下结论:本课题组制备的 ZIF-67 在较低的泵浦强度下也可以实现短调 Q 脉冲输出。为了验证这一结论,本课题组采用一个简单的平平腔进行实验,实现了调 Q 激光运转,从而证实了本课题组制备的 ZIF-67 可以输出百纳秒级的稳定脉冲序列。图 5 说明 ZIF-67 作为可饱和吸收体实现了 Nd : GdVO₄ 激光调 Q 输出特性。

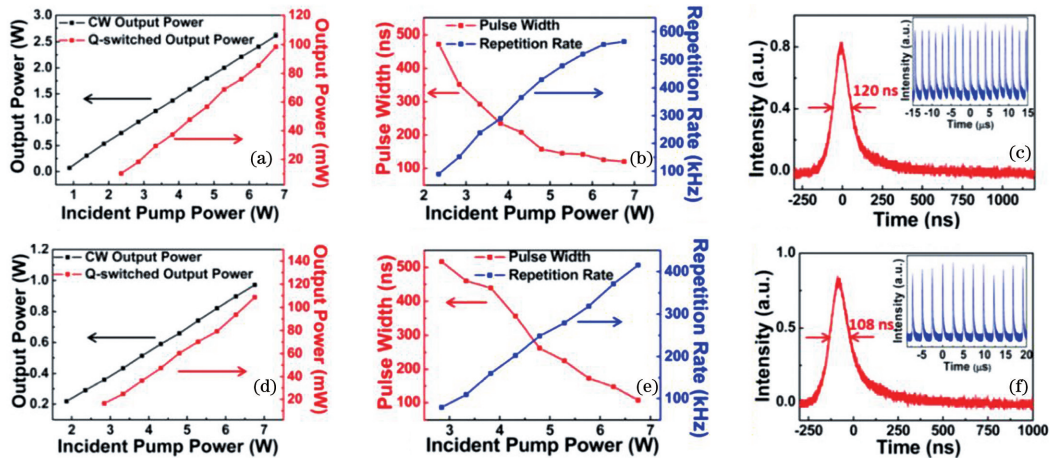


图 5 ZIF-67 作为饱和吸收体实现了 Nd : GdVO₄ 激光调 Q 输出特性^[67]。(a) 1 μm, 输出功率; (b) 1 μm, 输出脉冲宽度和脉冲重复频率; (c) 1 μm, 典型的输出脉冲图, 插图为稳定的脉冲序列; (d) 1.34 μm, 输出功率; (e) 1.34 μm, 输出脉冲宽度和脉冲重复频率; (f) 1.34 μm, 典型的输出脉冲图, 插图为输出脉冲序列

Fig. 5 Passively Q-switched Nd : GdVO₄ lasers using ZIF-67 as saturable absorber^[67]. (a) 1 μm, output power; (b) 1 μm, pulse width and repetition rate; (c) 1 μm, typical pulse and steady pulse train (inset); (d) 1.34 μm, output power; (e) 1.34 μm, pulse width and repetition rate; (f) 1.34 μm, typical pulse and pulse train (inset)

2020 年,本课题组采用常温搅拌法获得了与文献[67]报道的尺寸差不多的 ZIF-67 单晶^[68],并系统研究了 ZIF-67 的非线性光学特性(有效非线性吸收率、双光子吸收横截面积、非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 等),还探究了非线性光学性质与激发波长、激发能量之间的关系。结果表明,ZIF-67 在 $1\ \mu\text{m}$ 和 $1.34\ \mu\text{m}$ 处的非线性光学性能十分优异:调制深度可以分别达到 29.1% 和 19.8%,双光子吸收横截面积均在 $85 \times 10^5\ \text{GM}$ 左右(表明其双光子吸收强),非线性折射率分别为 $-9.3 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2/\text{GW}$ 和 $-7.2 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2/\text{GW}$,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别高达 $-8.2 \times 10^{-11}\ \text{esu}$ 和 $-6.4 \times 10^{-11}\ \text{esu}$,比过渡金属硫化物二维材料

约高 1 个数量级。特别值得一提的是,本课题组研究了在不同激发强度下 ZIF-67 的非线性吸收特性,结果如图 6 所示。可以看出:非线性透过率曲线相对于 Z 轴呈现出较强的对称性;在较低的激发强度下,随着激发强度增大,在饱和吸收体漂白作用的影响下,ZIF-67 的非线性透过率增大,如图 6(a)、(b)所示;继续增大激发强度后发现,双光子吸收和多光子吸收对 ZIF-67 非线性光学吸收的影响越来越大,这时就会观察到反饱和现象[如图 6(c)所示],直至完全的光限幅现象[如图 6(d)所示]。这是以往的沸石咪唑酯纳米骨架材料非线性光学研究不曾揭示的现象,表明 ZIF-67 材料可以作为光限幅材料。

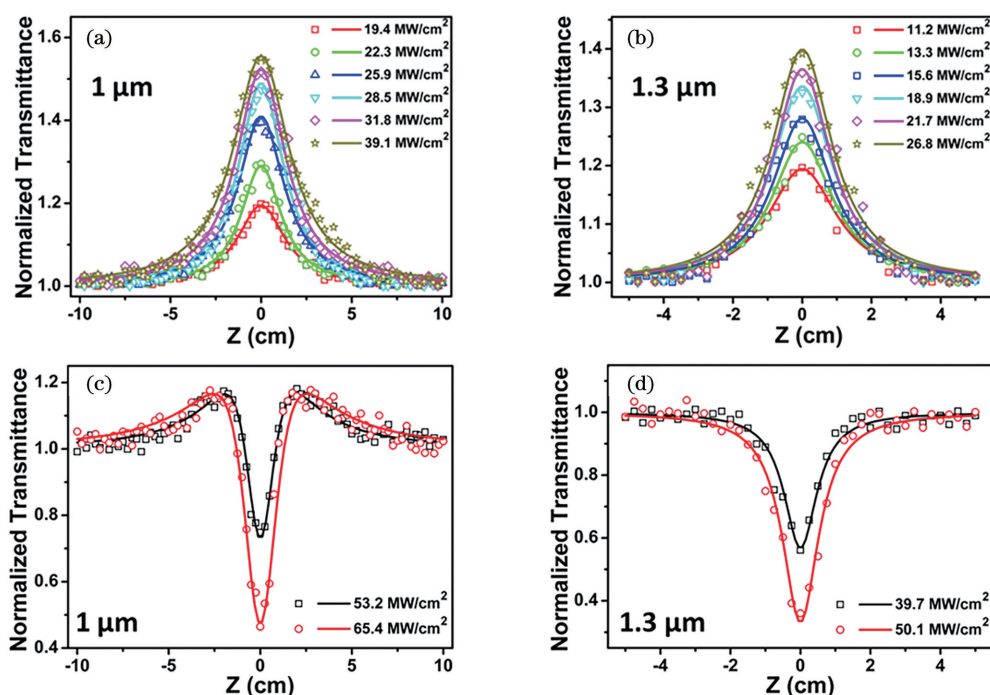


图 6 ZIF-67 非线性光学吸收特性^[68]。(a)(b)非线性透过率;(c)反饱和吸收;(d)光限幅现象

Fig. 6 Nonlinear optical absorption of ZIF-67^[68]. (a)(b) Nonlinear transmittance; (c) reverse saturation absorption; (d) optical limiting phenomenon

最近,本课题组又系统地研究了 ZIF-67 在中红外波段 $2\ \mu\text{m}$ 处的非线性光学吸收特性和调制特性^[69],结果表明,所制备的 ZIF-67 的十二面体结构的尺寸约为 $800\ \text{nm}$,调制深度为 12.2%,非线性折射率约为 $-2.33 \times 10^{-3}\ \text{cm}^2/\text{GW}$ 。此外,本课题组还发现,去除 ZIF-67 引入的散射效应后,ZIF-67 的线性吸收谱在 $600\ \text{nm}$ 附近有一个强吸收峰,对应 ZIF-67 的直接带隙约为 $2\ \text{eV}$;同时,基于密度泛函理论的第一性原理模拟结果显示,其带隙约为 $1.94\ \text{eV}$,基本上与实验值保持一致。由于 $2\ \mu\text{m}$ 波段处的光子能量小于 ZIF-67 的直接带隙,因此本课题组认为 ZIF-67 在制

备过程中也存在大量缺陷,这些缺陷的引入使得其中红外波段表现出了可观的非线性光学可饱和吸收特性,这与文献[65]描述的一致。为了证实 ZIF-67 在中红外波段的可饱和吸收特性,本课题组将掺铽固体激光工作物质作为激光晶体,利用简单的平凹腔结构,实现了最高输出功率为 $201\ \text{mW}$ 、最短输出脉冲宽度为 $278\ \text{ns}$ 、最高输出脉冲频率为 $131\ \text{kHz}$ 的稳定的中红外脉冲输出,具体的脉冲图和稳定输出特性如图 7 所示。这些结果使人们相信将 ZIF-67 作为可饱和吸收体,可以实现稳定、高能脉冲激光输出,并可将其应用于激光加工、加热等领域^[70-72]。

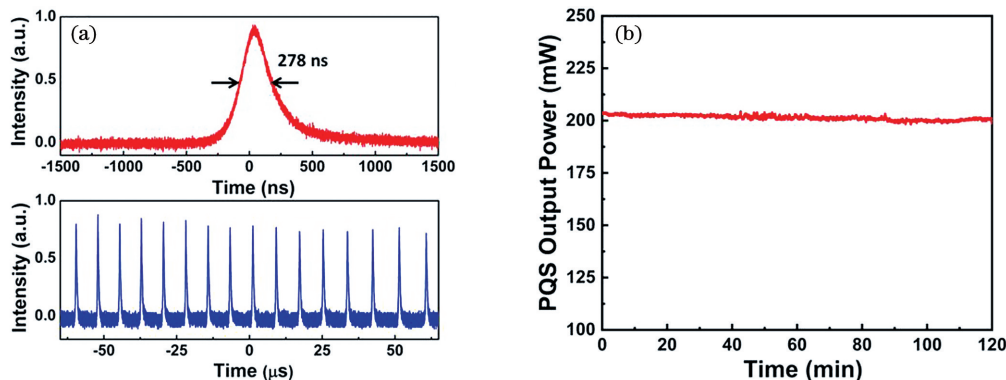


图 7 ZIF-67 的中红外调 Q 激光特性^[69]。(a) 脉冲图和脉冲序列;(b) 3.3 W 泵浦功率下输出功率的稳定性

Fig. 7 The performance of mid-infrared Q-switched laser with ZIF-67 saturable absorber^[69]. (a) Pulse diagram and pulse sequence; (b) stability of output power at 3.3 W pumping power

在沉寂了几年之后,国外也掀起了一股研究沸石咪唑酯骨架材料的旋风。2020 年,俄罗斯顿河畔罗斯托夫市南联邦大学的研究人员研究了不同厚度的 ZIF-8 的非线性光学特性^[73],他们发现,在 400 nm 附近处,ZIF-8 的三阶非线性极化率 $|\chi^{(3)}|$ 高达 18×10^{-11} esu,在 800 nm 处的三阶非线性极化率也高达

10×10^{-11} esu。这与本课题组报道的 ZIF-67 的三阶非线性极化率在同一数量级^[68]。如图 8 所示,ZIF-8 的非线性折射率 $|n_2|$ 最高也可以达到 2.5×10^{-9} esu。这表明少数层 ZIF-8 的非线性光学性能是十分优异的。另外,该研究还证实了 ZIF-8 的消光系数 κ 约为 1.2,如此之小的消光系数可以使其应用于电子学领域^[74]。

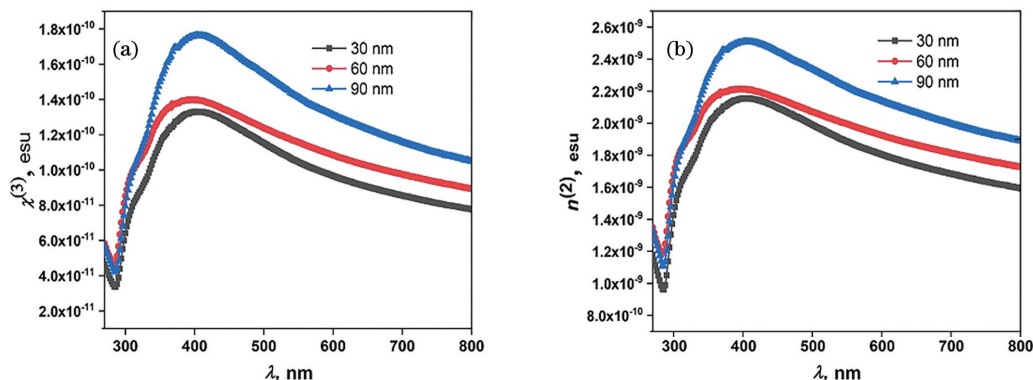


图 8 不同厚度 ZIF-8 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和非线性折射率 n_2 ^[73]。(a) 三阶非线性极化率;(b) 非线性折射率

Fig. 8 Third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ and nonlinear refractive index n_2 for ZIF-8 films with different thicknesses^[73]. (a) Third-order nonlinear susceptibility; (b) nonlinear refractive index

同年,俄罗斯圣彼得堡国立信息技术机械与光学大学的研究人员将 ZIF-8 微晶嵌入聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 中,然后采用功率和重复频率不同 (100 mW、80 MHz 和 10 mW、1 kHz) 的 1047 nm、150 fs 脉冲激光对其进行辐照,研究了激光辐照后复合材料的倍频特性^[75]。研究表明,以 1 kHz 重复频率激光辐照的 ZIF-8 PMMA 复合材料的倍频强度在 2 h 内总体保持恒定(误差为 10%),而在重复频率为 80 MHz 的脉冲激光的照射下,ZIF-8 粉末和 ZIF-8 PMMA 复合材料的倍频强度均随时间延长而明显降低,如图 9(a) 所示。在连续暴露于激光辐射的 2 h 内,ZIF-8 粉末和 ZIF-8 PMMA 复合材料的倍频强度分别下降了

30% 和 85%,这主要是因为激光诱导加热产生了缺陷或配体旋转产生了局部中心对称,正如文献^[65]解释的那样,使 ZIF-8 失去了倍频特性。与 ZIF-8 粉末相比,ZIF-8 PMMA 复合材料倍频强度的下降幅度更大。可能的原因是聚合物基体本身的激光诱导加热对复合材料的辐照区域造成损伤。为了证实这个原因,研究人员分析了 ZIF-8 PMMA 复合材料倍频强度的热稳定性,结果如图 9(b) 所示。在 80~90 °C 范围内,以 80 MHz 重复频率激发时,ZIF-8 的倍频信号强度就开始降低了,而 ZIF-8 PMMA 在此温度下是十分稳定的。因此,PMMA 低的热稳定性是降低 ZIF-8 PMMA 倍频信号的又一个主要因素。

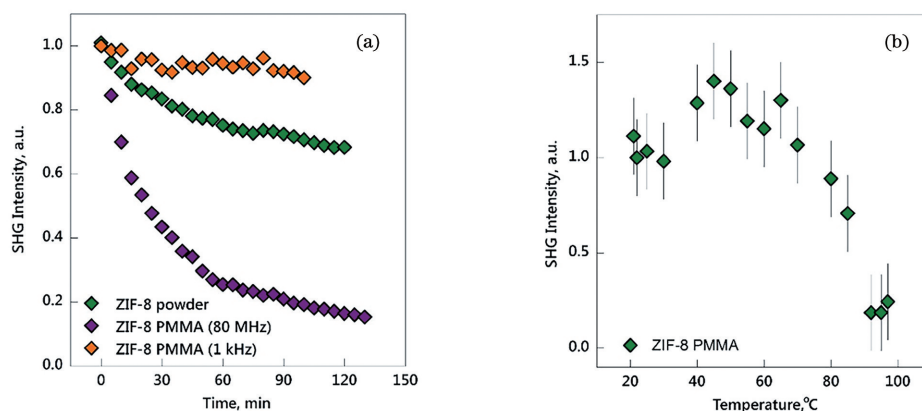


图 9 经 1047 nm、150 fs 激光辐照后, ZIF-8 PMMA 复合材料倍频信号强度随时间和温度的变化规律^[75]。(a) 随时间的变化; (b) 随温度的变化

Fig. 9 Second harmonic generation intensity versus time and temperature for ZIF-8 PMMA composite material irradiated by laser with wavelength of 1047 nm and pulse width of 150 fs^[75]. (a) Second harmonic generation intensity versus time; (b) second harmonic generation intensity versus temperature

此外, 浙江大学的科研团队还研究了另外一种沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-62^[76], 他们的研究证实了钴离子掺杂对近红外非线性光学吸收特性具有重要作用。如图 10 所示, 在 1030 nm、260 fs、1 kHz 超快激光的激发下, 只含有锌离子的 ZIF-62 并没有出现非线性光学响应, 而含有钴离子、锌离子的 ZIF-62 则表现出了较强的非线性

光学吸收特性, 特别是其调制深度可以高达 60% 以上。ZIF-62 (Zn, Co) 和 ZIF-62 (Zn, Co) 玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 -5.9×10^{-11} esu 和 -3.5×10^{-11} esu。ZIF-62 (Zn, Co) 和 ZIF-62 (Zn, Co) 玻璃的非线性光学特性增强可以归因于 Co 离子 $^4T_1(F)$ 能级在 1 μm 超快激光激发下的瞬态饱和。

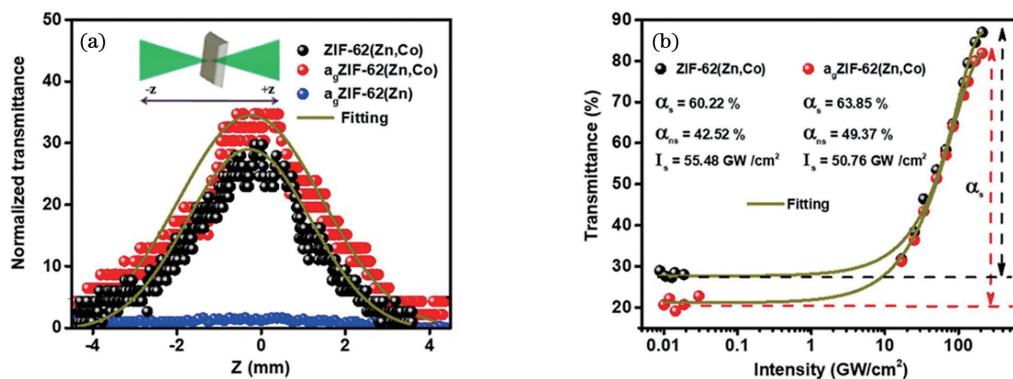


图 10 在 1030 nm 飞秒激光激发下, ZIF-62 的非线性吸收特性^[76]。(a) 开孔 Z 扫描曲线; (b) 非线性透射率

Fig. 10 Nonlinear optical properties of ZIF-62 with the excitation of 1030 nm femtosecond laser^[76]. (a) Open-aperture Z-scan curves; (b) nonlinear transmittance

4 结束语

本文主要总结了国内外沸石咪唑酯骨架材料的制备及其非线性光学特性的研究进展。以 ZIF-8 和 ZIF-67 为代表的金属有机纳米骨架材料展现出了良好的非线性光学性能, 如高的调制深度、大的三阶非线性极化率和非线性折射率, 以及低的消光系数等, 在超快光子学、光电子学等方面具有重要的应用价值。

目前, 就沸石咪唑酯骨架材料的研究而言, 仍有一系列亟待开展的工作, 比如: 1) 人们对光生载流子的微观机制研究得还不够透彻, 它是如何产生、分离、复合的? 这仍需进一步研究。2) 金属离子和配体是如何影响非线性光学特性的? 如何优化金属离子与有机配体的比列、合成时间以及溶液组成? 这将是沸石咪唑酯骨架材料制备和非线性光学特性研究的一个关键工作。3) 沸石咪唑酯骨架材料的超快光子学应用, 特别是实现超快激光输出是另一个亟

待开展的工作。

参 考 文 献

- [1] Franken P A, Hill A E, Peters C W, et al. Generation of optical harmonics[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118-121.
- [2] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric[J]. *Physical Review*, 1962, 127(6): 1918-1939.
- [3] Sun Y L, Wang X, Liu J, et al. Research progress in nonlinear optical materials[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2011, 19(5): 51-54.
孙玉玲, 王新, 刘杰, 等. 非线性光学材料研究现状与应用前景[J]. *化工科技*, 2011, 19(5): 51-54.
- [4] Ma Z J, Wei R F, Hu Z L, et al. 2D materials and quasi-2D materials: nonlinear optical properties and corresponding applications [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703002.
马志军, 魏荣妃, 胡忠亮, 等. 2D 材料和准 2D 材料的非线性光学特性及应用[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703002.
- [5] Shi J C, Chu H W, Li Y, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of semiconducting single-walled carbon nanotubes at 1 μm [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(15): 7287-7292.
- [6] Pan H, Cao L H, Chu H W, et al. Broadband nonlinear optical response of InSe nanosheets for the pulse generation from 1 to 2 μm [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 48281-48289.
- [7] Chu H W, Li Y, Wang C, et al. Recent investigations on nonlinear absorption properties of carbon nanotubes [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(4): 761-781.
- [8] Sheng Y, Zhang W G. Review of organometal nonlinear optical materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, 26(1): 1-14.
生瑜, 章文贡. 金属有机非线性光学材料[J]. *功能材料*, 1995, 26(1): 1-14.
- [9] Qin J G, Yang C L, Liu D Y. Recent research progress of organometal nonlinear optical materials [J]. *Chemistry*, 1996, 59(6): 13-17.
秦金贵, 杨楚罗, 刘道玉. 金属有机非线性光学材料研究进展[J]. *化学通报*, 1996, 59(6): 13-17.
- [10] Wang J H, Yu C X, Shen Y Q. Progress in organic third-order nonlinear optical materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 1998, 29(6): 566-573.
王江洪, 余从焯, 沈玉全. 有机三阶非线性光学材料的研究进展[J]. *功能材料*, 1998, 29(6): 566-573.
- [11] Li Z Y, Li B C, Zhou J B, et al. Progress in organic third-order nonlinear optical materials[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2008, 25(4): 23-31.
李忠玉, 李伯称, 周建波, 等. 有机三阶非线性光学材料的研究进展[J]. *吉林化工学院学报*, 2008, 25(4): 23-31.
- [12] Jiao F, Liu X, Zhang X G. Research and developments of third-order nonlinear optical polymers[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2009, 24(6): 23-27.
焦丰, 刘鑫, 张晓光. 有机三阶非线性光学材料的研究概述[J]. *光电技术应用*, 2009, 24(6): 23-27.
- [13] Zhang Q, Yang F, Zhu J. Introduction of the research progress on organic second-order nonlinear optic switches [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(14): 13-15.
张琦, 杨帆, 朱江. 有机二阶非线性光学开关材料的研究进展简述[J]. *广州化工*, 2020, 48(14): 13-15.
- [14] Kealy T J, Pauson P L. A new type of organo-iron compound [J]. *Nature*, 1951, 168 (4285): 1039-1040.
- [15] Miller S A, Tebboth J A, Tremaine J F. 114. dicyclopentadienyliron [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1952: 632-635.
- [16] Wilkinson G, Rosenblum M, Whiting M C, et al. The structure of iron bis-cyclopentadienyl [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74 (8): 2125-2126.
- [17] Fischer E O, Pfab W. Cyclopentadienmetallkomplexe, ein neuer typ metallorganischer verbindungen [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 1952, 7(7): 377-379.
- [18] Woodward R B, Rosenblum M, Whiting M C. A new aromatic system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(13): 3458-3459.
- [19] Geoffroy G L, Wrighton M S. Preface [M]// *Organometallic photochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1979: ix.
- [20] Geoffroy G L. Organometallic photochemistry [J]. *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(10): 861-866.
- [21] Lebeau B, Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 886-906.
- [22] Medishetty R, Zaręba J K, Mayer D, et al. Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(16): 4976-5004.
- [23] Jarvis J A J, Wells A F. The structural chemistry of cupric compounds [J]. *Acta Crystallographica*, 1960, 13(12): 1027-1028.
- [24] Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional

- chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [25] Tian Y Q, Cai C X, Ren X M, et al. The silica-like extended polymorphism of cobalt (II) imidazolate three-dimensional frameworks: X-ray single-crystal structures and magnetic properties[J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(22): 5673-5685.
- [26] Tian Y Q, Zhao Y M, Chen Z X, et al. Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc (II) imidazolate polymers with zeolitic topologies[J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13(15): 4146-4154.
- [27] Tian Y Q, Chen Z X, Weng L H, et al. Two polymorphs of cobalt (II) imidazolate polymers synthesized solvothermally by using one organic template N, N-dimethylacetamide[J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43(15): 4631-4635.
- [28] Huang X C, Zhang J P, Lin Y Y, et al. Two mixed-valence copper (I, II) imidazolate coordination polymers: metal-valence tuning approach for new topological structures[J]. Chemical Communications, 2004: 1100-1101.
- [29] Huang X C, Zhang J P, Chen X M. A new route to supramolecular isomers via molecular templating: nanosized molecular polygons of copper (I) 2-methylimidazoles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(41): 13218-13219.
- [30] Huang X C, Zhang J P, Chen X M. $[\text{Zn}(\text{bim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: open metal-organic frameworks with the sodalite topological structures [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(14): 1491-1494.
黄晓春, 张杰鹏, 陈小明. $[\text{Zn}(\text{bim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: 具有方钠石拓扑结构的金属-有机敞开骨架[J]. 科学通报, 2003, 48(14): 1491-1494.
- [31] Zhang J P, Huang X C, Chen X M. Supramolecular isomerism in coordination polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(8): 2385-2396.
- [32] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture [J]. Science, 2008, 319(5865): 939-943.
- [33] Wang B, Côté A P, Furukawa H, et al. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs [J]. Nature, 2008, 453(7192): 207-211.
- [34] Liu M, Lu X M, Feng J H, et al. Research advances in zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in America [J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(6): 81-84, 86.
刘漫, 鲁晓明, 冯俊鹤, 等. 美国沸石咪唑酯骨架结构材料的研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(6): 81-84, 86.
- [35] Diao H M, Ren S Z. Progress in synthesis and property of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(9): 1658-1665.
刁红敏, 任素贞. 沸石咪唑酯骨架结构材料合成及性能研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(9): 1658-1665.
- [36] Mao X Y, Wang Y X, Wang H Y, et al. Progress in preparation and properties of zeolite imidazole ester skeleton(ZIFs)[J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(8): 1698-1701.
毛晓妍, 王玉新, 汪翰阳, 等. 沸石咪唑酯骨架(ZIFs)的制备及性能研究进展[J]. 当代化工, 2018, 47(8): 1698-1701.
- [37] Moggach S A, Bennett T D, Cheetham A K. The effect of pressure on ZIF-8: increasing pore size with pressure and the formation of a high-pressure phase at 1.47 GPa[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2009, 48(38): 7087-7089.
- [38] Wu H, Zhou W, Yildirim T. Methane sorption in nanoporous metal-organic frameworks and first-order phase transition of confined methane[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(7): 3029-3035.
- [39] Küsgens P, Rose M, Senkovska I, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 120(3): 325-330.
- [40] Xiang S C, Zhou W, Gallegos J M, et al. Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(34): 12415-12419.
- [41] Jiang J L, Liao J S. Research development on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 and membranes[J]. Materials Review, 2015, 29(15): 52-58.
姜交来, 廖俊生. 沸石咪唑酯骨架材料-8的合成及其膜的制备研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(15): 52-58.
- [42] Guo X, Ru X Y, Wang X P, et al. Study on synthesis of zeolite-imidazolate frameworks[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(5): 179-183.
郭翔, 茹晓云, 王晓芃, 等. 沸石咪唑酯金属-有机骨架材料的合成研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5): 179-183.
- [43] Gu B. Adsorption of Congo red from aquatic solution using zeolitic imidazolate framework-8 and its

- characteristics [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- 顾兵. 沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)对染料废水中刚果红的吸附效果和特征分析研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [44] Yang L L. Preparation of novel zeolitic imidazolate framework materials and evaluation of their catalytic activities[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- 杨丽丽. 新型类沸石咪唑酯骨架材料的合成及其催化性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [45] Lee Y R, Jang M S, Cho H Y, et al. ZIF-8: a comparison of synthesis methods [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 276-280.
- [46] Wang Y S, Xu Y P, Li D W, et al. Ionothermal synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and the synthesis dissolution-crystallization mechanism [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(6): 855-865.
- 王亚松, 徐云鹏, 李大伟, 等. 离子热法合成沸石咪唑酯骨架材料及其溶解-结晶机理研究[J]. *催化学报*, 2015, 36(6): 855-865.
- [47] Shi Q. Synthesis and properties of zeolitic imidazolate frameworks [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- 石琪. 沸石咪唑酯骨架材料的合成与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [48] Shi Q, Chen Z, Song Z, et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2011, 50(3): 672-675.
- [49] Qian J F, Sun F A, Qin L Z. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2012, 82: 220-223.
- [50] Zhang H, Zhong J, Zhou G X, et al. Microwave-assisted solvent-free synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 1-9.
- [51] Wang P Y, Li Y N, Li S D, et al. Research on ultrasonic assisted rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) and its supercapacitor performance [J]. *Journal of Light Industry*, 2017, 32(5): 24-31.
- 王培远, 李雁楠, 李韶丹, 等. 类沸石咪唑酯骨架化合物 ZIF-67 的超声波辅助快速合成及其超级电容性能研究[J]. *轻工学报*, 2017, 32(5): 24-31.
- [52] Shang M L, Qiu M D, Bian X. Synthesis and microstructure regulation of metal-organic framework ZIF-67 material [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(12): 2228-2234.
- 商梦莉, 仇满德, 边旭. 金属有机骨架 ZIF-67 材料的合成及微结构调控研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(12): 2228-2234.
- [53] Yang Q X, Chen C T, Zhao C Z, et al. Removal of heavy metal ion from water by zeolite imidazolate skeleton (ZIF-67) [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(2): 2072-2077.
- 杨清香, 陈从涛, 赵翠真, 等. 类沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-67 对重金属离子镉、铜和铅的吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(2): 2072-2077.
- [54] Medishetty R, Nalla V, Nemeč L, et al. A new class of lasing materials: intrinsic stimulated emission from nonlinear optically active metal-organic frameworks [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1605637.
- [55] Medishetty R, Nemeč L, Nalla V, et al. Multi-photon absorption in metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(46): 14743-14748.
- [56] Yu J C, Cui Y J, Wu C D, et al. Two-photon responsive metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(12): 4026-4029.
- [57] Quah H S, Chen W, Schreyer M K, et al. Multiphoton harvesting metal-organic frameworks [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7954.
- [58] Shin S M, Lee M S, Han J H, et al. Assessing the guest-accessible volume in MOFs using two-photon fluorescence microscopy [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2014, 50(3): 289-291.
- [59] Rocha J, Carlos L D, Paz F A A, et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 926-940.
- [60] Evans O R, Lin W B. Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(7): 511-522.
- [61] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1126-1162.
- [62] Stavila V, Talin A A, Allendorf M D. MOF-based electronic and opto-electronic devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5994-6010.
- [63] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3242-3285.
- [64] Jiang X T, Zhang L J, Liu S X, et al. Ultrathin metal-organic framework: an emerging broadband

- nonlinear optical material for ultrafast photonics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(16): 1800561.
- [65] van Cleuvenbergen S, Stassen I, Gobechiya E, et al. ZIF-8 as nonlinear optical material: influence of structure and synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(9): 3203-3209.
- [66] Zaręba J K, Nyk M, Samoć M. Co/ZIF-8 heterometallic nanoparticles: control of nanocrystal size and properties by a mixed-metal approach[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(11): 6419-6425.
- [67] Pan H, Wang X, Chu H W, et al. Optical modulation characteristics of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) in the near infrared regime [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(24): 5892-5895.
- [68] Pan H, Chu H W, Wang X, et al. Optical nonlinearity of zeolitic imidazolate framework-67 in the near-infrared region [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(7): 2081-2088.
- [69] Pan H, Chu H W, Wang X, et al. Nonlinear optical features of zeolitic imidazolate framework-67 nanocrystals for mid-infrared pulse generation [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(10): 6683-6690.
- [70] Zhang K L, Chen H W, Lu B L, et al. Passively Q-switched erbium-doped fiber laser based on HfSe₂ saturable absorber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(13): 1314001.
张凯龙, 陈浩伟, 陆宝乐, 等. 基于二硒化铪可饱和吸收体的被动调 Q 掺铒光纤激光器的研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(13): 1314001.
- [71] Jiang G C, Pan R, Chen C H, et al. Ultrafast laser fabricated drag reduction micro-nano structures and their corrosion resistance [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0802005.
江国琛, 潘瑞, 陈昶昊, 等. 超快激光制备水面减阻微纳结构及其耐蚀性研究 [J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0802005.
- [72] Lü H L, Mao Y D, Yu M Z, et al. Research progress on heat transfer theory in ultra-fast laser heating technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(1): 010005.
吕慧丽, 毛煜东, 于明志, 等. 超快激光加热技术传热理论研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(1): 010005.
- [73] Aboraia A M, Darwish A A A, Polyakov V, et al. Structural characterization and optical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) for solid-state electronics applications [J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109648.
- [74] Mendiratta S, Lee C H, Usman M, et al. Metal-organic frameworks for electronics: emerging second order nonlinear optical and dielectric materials [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(5): 054204.
- [75] Mezenov Y A, Kulachenkov N K, Yankin A N, et al. Polymer matrix incorporated with ZIF-8 for application in nonlinear optics [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1036.
- [76] Ali M A, Liu X F, Li Y, et al. Nonlinear-optical response in zeolitic imidazolate framework glass [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(12): 8380-8386.

Advancement in Preparation and Nonlinear Optical Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks

Chu Hongwei^{1*}, Zhao Shengzhi¹, Yang Kejian², Li Dechun^{**}

¹ School of Information Science and Engineering, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China;

² Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

Abstract

Significance Nonlinear optical materials have become increasingly essential to various fields, such as optoelectronics, communication, and information processing. Therefore, there is an urgent need to develop new and excellent nonlinear optical materials. Compared with traditional inorganic nonlinear optical materials, organic nonlinear optical materials have decisive advantages in damage threshold, response time, and nonlinear optical coefficient. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are of special metal-organic frameworks with imidazole or its derivatives as ligands. Due to their structural diversity, high thermal and chemical stabilities, they have been repeatedly researched worldwide in recent years.

Progress Metal-organic materials having large π -electron conjugation systems or low charge-transfer excited states

are used as nonlinear optical materials. Although organometallic materials exhibit considerable nonlinear optical properties over a wide wavelength range, their photostability and thermal stability properties limit their applications. Research has confirmed that metal-organic coordination polymers and frameworks effectively improved stability while maintaining several nonlinear optical properties. This review selected two ZIFs, ZIF-8 and ZIF-67, and discussed the recent progress in their synthesis, preparation, and nonlinear optical properties. ZIF-8 and ZIF-67 are commonly synthesized using the solvothermal method, room-temperature magnetic stirring method, and other ultrasound or microwave assistant methods. Recently, most micro-nano crystals with excellent physiochemical properties and stable structures are prepared in terms of ZIF-8 and ZIF-67. Alternatively, in the nanosecond framework structure of metals, the nonlinear optical properties are enhanced by careful design of molecular symmetry, π -electron conjugation length, intramolecular charge-transfer mechanism, and interaction among molecules. Phenomena such as multiphoton absorption, upconversion, and excited light are realized. Both ZIF-8 and ZIF-67 exhibited interesting nonlinear optical properties due to advanced structural designs on ZIFs. In 2016, it was proven that ZIF-8 possessed a large effective nonlinear coefficient of -0.25 pm/V , with link reorientation, the nanocrystal defects reduced the nonlinear second harmonic generation due to the induced inversion center, as in Fig. 3. With the cobalt (Co) ions induced in ZIF-8, the size of the synthesized ZIFs increased. Researchers have found that the absorption at 1125 nm was enhanced because of the transition between ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F) in Co ions. Following these consequences, we investigated the nonlinear absorption coefficient, two-photon absorption cross-section, nonlinear refractive index, and third-order optical susceptibility of the ZIF-67 sample prepared using the solvothermal method. Results showed that the two-photon absorption cross-section was approximately $85 \times 10^5 \text{ GM}$, the nonlinear refractive index was $\sim -9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$, and the third-order optical susceptibility was $-8.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$ at $1 \mu\text{m}$. Our results confirmed that ZIF-67 possessed excellent nonlinear optical properties, suitable for optical modulators, limiters, and detectors.

Conclusions and Prospects This review summarizes advances on the preparation and nonlinear optical properties of ZIF materials worldwide. ZIF-8 and ZIF-67 are examples of such organometallic nano framework material. ZIFs show good nonlinear optical properties, such as high modulation depth, large third-order nonlinear polarizability, nonlinear refractive index, low extinction coefficient, etc. It has important application value in electronics and optoelectronics.

However, the research of ZIF nanomaterials is concerned, there are still a series of problems to be solved.

1) The microscopic mechanism of photogenerated carriers is yet to be sufficiently explored. A large blank on how to generate, separate, combine, and manipulate the electron-hole pairs remains unresolved.

2) How the interaction between the metal ions and organic linkers affects the nonlinear optical properties? How to optimize the ratio and synthesis of metal ions and organic linkers? How to control and manipulate the synthesis conditions and solutions? The answers to these questions are key advancements in the preparation and investigation of ZIFs and its nonlinear optical properties, respectively.

3) The application of ultrafast photonics of ZIFs based on nanomaterials, especially the realization of ultrafast laser, is another work of urgent consideration.

Key words materials; nonlinear optical materials; nanomaterials; metal-organic framework; zeolitic imidazolate framework; Q-switching

OCIS codes 160.4330; 160.4236