

• 研究论文 •

六棱柱型金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的合成与非线性光学性质

常 青^{a,b} 郑和根^c 王 燕^c 赵 利^{*,a}

(^a 复旦大学物理系 上海 200433)

(^b 黑龙江大学电子工程学院 哈尔滨 150080)

(^c 南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

摘要 新合成了一种六棱柱型金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$, 并用 X 射线单晶衍射结构分析方法测定了其晶体结构. 应用 Z-scan 技术研究了该金属团簇化合物在波长为 532 nm 的纳秒激光脉冲作用下的三阶非线性光学特性. 为了研究 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的非线性起源, 应用泵浦探测技术研究了该金属团簇化合物在波长为 532 nm 的皮秒激光脉冲作用下的光学非线性响应. 实验结果表明金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 具有自聚焦特性和非线性吸收特性; 非线性折射率 n_2 , 非线性吸收系数 β 和非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 1.45×10^{-10} esu, 6.2×10^{-10} m/W 及 2.1×10^{-11} esu. 实验结果表明金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的光学非线性响应是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果.

关键词 金属团簇; 光学非线性特性; Z 扫描; 泵浦-探测

Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Hexagonal Prism Shaped Metal Cluster Compound $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

Chang, Qing^{a,b} Zheng, Hegen^c Wang, Yan^c Zhao, Li^{*,a}

(^a Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

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

Abstract A new hexagonal prism shaped metal cluster compound $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ was synthesized and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction measurement. Its third-order nonlinear optical (NLO) properties were investigated by using a Z-scan technique under nanosecond laser pulses at 532 nm. Optical nonlinear response of the metal cluster was researched by using a time-resolved pump-probe experiment under picosecond laser pulses at 532 nm. The experimental results show that the metal cluster exhibits both optical self-focusing effect and optical nonlinear absorption. The nonlinear refractive index n_2 , the nonlinear absorption coefficient β , and the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ are 1.45×10^{-10} esu, 6.2×10^{-10} m/W, and 2.1×10^{-11} esu, respectively. The experimental results indicate that the optical nonlinear response for $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ originates from the combination of nonlinear absorption and nonlinear scattering.

Keywords metal cluster; optical nonlinearity; Z-scan; pump-probe

非线性光学材料因其在光信号处理和光通信中的潜在应用, 如作为光开关、光数据存储、图像处理或

光学防护器件等而引起广泛的研究兴趣. 具有非线性光学特性的材料包括无机、有机和有机金属材料^[1~8]. 在

* E-mail: lizhao@fudan.edu.cn

Received May 20, 2009; revised June 16, 2009; accepted July 14, 2009.

中国博士后基金(No. 20070410684)、黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划(No. 1154G25)和黑龙江省教育厅科学技术研究(No. 11541265)资助项目.

这些材料中, 无机化合物具有较好的环境稳定性和较低的吸收损耗, 但是它们的光学损伤阈值低. 有机化合物具有损伤阈值高, 结构多样性和容易合成等优点, 但是它们的热稳定性较差. 而有机金属化合物同时具有无机和有机化合物的优点, 即具有较大的非线性光学响应、设计灵活和光学损伤阈值高等优点^[9].

自 1994 年由 Shi 等^[10]报道了一种金属团簇化合物表现出比 C_{60} 更大的光限幅效应后, 越来越多的金属团簇因其结构的可裁剪性和较强的非线性光学性质而作为新型的非线性材料被广泛地研究^[11~14]. 金属团簇因包含金属原子、配位体和各种各样的结构类型而比其它非线性光学材料有优势. 对金属团簇化合物和它们非线性光学性质的研究中, 我们得出这些金属团簇化合物的光学非线性特性随其结构的改变而改变, 这取决于金属原子和配位体的性质.

本工作将报道带有含磷配体的一种新型的六棱柱型金属团簇化合物 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的合成、结构和非线性光学特性.

1 材料

1.1 合成

实验所用的材料为 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$, 合成方法与 $W_2Ag_4S_8(AsPh_3)_4$ 的方法类似^[15]. 合成反应使用 Schlenk 技术, 在氮气中使用经烘箱充分干燥的玻璃容器来完成. 除了 $[NH_4]_2[MoS_4]$ 之外^[16], 所有的化学药品都是商业上可获得的, 并且都没有经过进一步的提纯就被使用. 在实际制备过程中, 将 AgBr (0.751 g, 4 mmol), $[NH_4]_2[MoS_4]$ (0.520 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) 放在用锡纸包裹的烧瓶中, 然后再加入 CH_2Cl_2 (25 mL), 在室温下搅拌 24 h. 过滤后得到的橙红色溶液用异丙酮 (50 mL) 进行分层. 几天后, 得到深红色的晶体, 分别用 *i*-PrOH 和 Et_2O 进行洗涤, 并在真空下干燥得到样品 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$, 产率为: 1.65 g, 42.7%. C, H, N 元素分析在 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪上进行. 采用 KBr 压片法测定了金属团簇化合物 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的红外光谱 ($4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$), IR (KBr) ν : 3447.93, 1569.52, 1478.84, 1447.78, 1434.26, 1419.97, 1157.26, 1095.91, 986.95, 766.10, 741.80, 722.60, 692.66, 519.40, 507.51, 452.19 cm^{-1} . Anal. calcd for $C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8Mo_2$: C 42.25, H 2.92, N 2.90; found C 42.15, H 2.89, N 2.87.

1.2 晶体结构测定

通过单晶 X 衍射方法来测定 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的晶

体结构. 选取适当的 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 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 $Mo\ K\alpha$ ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$) 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. $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的晶体学数据列于表 1 中, 主要键长和键角列于表 2 中. CCDC: 249149.

表 1 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 的晶体数据
Table 1 Crystal data for $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$

Formula	$C_{68}H_{56}Ag_4N_4P_4S_8Mo_2$
Formula weight	1932.89
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> /nm	1.1330(2)
<i>b</i> /nm	1.2378(2)
<i>c</i> /nm	1.3458(3)
$\alpha/^\circ$	94.01(1)
$\beta/^\circ$	97.02(1)
$\gamma/^\circ$	107.92(1)
<i>V</i> /nm ³	1.7708(6)
<i>Z</i>	1
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.813
μ/mm^{-1}	1.798
<i>F</i> (000)	952
Crystal size/mm	$0.20 \times 0.20 \times 0.30$
λ (Mo $K\alpha$)/nm	0.071073
Reflections collected	8827
Independent reflections	6118
Variables refined	406
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.086
<i>R</i> ₁	0.0564
ωR_2	0.1421

2 非线性光学测量

2.1 三阶非线性光学性质测量

应用 Z-scan 技术研究了金属团簇化合物 $Mo_2Ag_4S_8(dppy)_4$ 在纳秒激光脉冲作用下的三阶非线性光学特性. 实验中所用的激光光源为调 Q 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. 实验装置与文献^[17]类似. 入射到样品表面上的激光脉

冲的单脉冲能量为 120 μJ . 在样品后放置一个分光镜, 将激光束分为两部分, 一束光由探测器 D_1 (818J-09B, Newport Corp.) 探测, 用来测量样品的非线性吸收; 同时, 另一束光通过放置在相同类型的探测器 D_2 前的小孔(小孔的线性透过率为 0.14)后, 由探测器 D_2 接收. 探测器 D_2 所接收的既包含非线性吸收又包含非线性折射的贡献. 将样品溶解在二甲基甲酰胺(DMF)后放置在 2 mm 厚的玻璃样品池中, 然后将样品池放置在由计算机控制的移动平台(M-531, PI Corp.)上, 在焦距为 308 cm 的透镜焦点附近沿着光的轴向方向即 z 轴方向移动. $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ DMF 溶液在波长 532 nm 的纳秒激光脉冲作用下的线性透过率为 79%.

2.2 时间分辨泵浦探测测量

为了研究六棱柱型金属团簇化合物的非线性响应的起源, 我们又做了 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ DMF 溶液的皮秒泵浦探测实验. 用一束较强的激光束作为泵浦光使样品产生非线性, 用较弱的一束激光脉冲作为探测光来检测样品激发态随泵浦光和探测光间延迟时间的变化, 实验装置如图 1 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. 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, 调节探测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° . $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ DMF 溶液盛于 2 mm 厚的玻璃样品池中. 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. 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

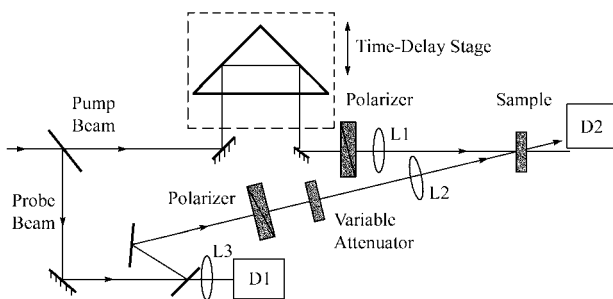


图 1 泵浦探测实验装置

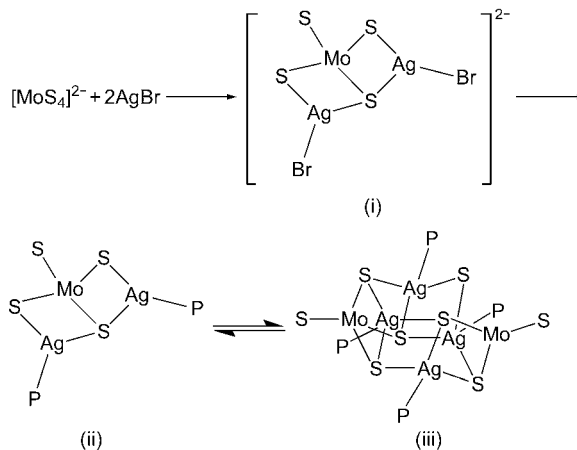
Figure 1 Experimental setup of pump-probe

过透镜焦距约为 100 mm 的会聚透镜收集到探测器 D_1 中. 为了分析纳秒激光脉冲作用下 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的主要非线性机制, 同时做了 DMF 溶剂、 C_{60} 甲苯溶液、碳纳米粒子(直径约为 30 nm)^[18]水悬浮液和 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ DMF 溶液的时间分辨泵浦探测的对比实验.

3 结果与讨论

3.1 合成

金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的合成路线如图式 1 所示. 合成设计分为两步, 首先 $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$ 和 AgBr 产生具有蝴蝶型的中间产物(i), 然后再用配体中的 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.



图式 1 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的合成路线

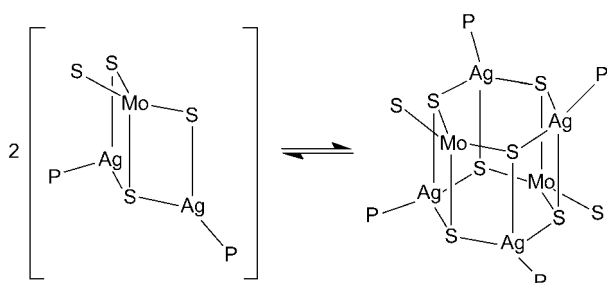
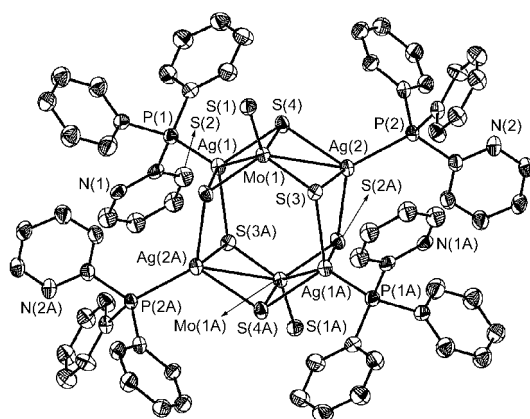
Scheme 1 The synthetic route of $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

3.2 结构分析

$\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的结构如图式 2 所示, 其分子结构椭球图如图 2 所示. $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的结构为六棱柱型, 也可被看做是由两个相同的蝶形部分所形成的二聚物. 它的中心被看做是一个由金属-硫键相连的六棱柱型, 包含两个六原子 $[\text{MoS}_2\text{Ag}_2\text{S}]$ 环. 在 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 中, dppy 是一个单齿配体, 在这个配体中, 其中吡啶环的一部分未配位, 只是 P 原子与 Ag 原子配位. 如果金属-金属相互作用被忽略, Mo 和 Ag 原子是四配位的. 终端 $\text{Mo}=\text{S}$ 键长是 0.2122(2) nm. 在 Mo 和 Ag 周围的角度介于 $106.28(8)^\circ \sim 112.65(7)^\circ$ ($\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$) 和 $92.89(7)^\circ \sim 131.65(7)^\circ$ ($[\text{S}(\text{P})-\text{Ag}-\text{S}]$) 范围内. 在金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 中, 所有的键长和角度类似于 $\text{Mo}_2\text{S}_8\text{Ag}_4(\text{PPh}_3)_4$ ^[19] 的.

表 2 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的主要的键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

Ag(1)—P(1)	0.2419(2)	Ag(2)—P(2)	0.2426(2)	Mo(1)—S(4)	0.2122(2)
Ag(1)—S(3)	0.2545(2)	Ag(2)—S(3)	0.2519(2)	Mo(1)—S(1)	0.2211(2)
Ag(1)—S(1)	0.2548(2)	Ag(2)—S(2)	0.2551(2)	Mo(1)—S(2)	0.2217(2)
Ag(1)—S(2)	0.2706(2)	Ag(2)—S(1)	0.2720(2)	Mo(1)—S(3)	0.2238(2)
Ag(1)—Mo(1)	0.29925(11)	Ag(2)—Mo(1)	0.29635(10)		
P(1)—Ag(1)—S(3)	113.61(7)	P(2)—Ag(2)—S(3)	117.91(7)	S(4)—Mo(1)—S(1)	106.29(8)
P(1)—Ag(1)—S(1)	131.65(7)	P(2)—Ag(2)—S(2)	131.13(7)	S(4)—Mo(1)—S(2)	106.28(8)
S(3)—Ag(1)—S(1)	92.89(7)	S(3)—Ag(2)—S(2)	93.98(6)	S(1)—Mo(1)—S(2)	110.63(8)
P(1)—Ag(1)—S(2)	112.39(7)	P(2)—Ag(2)—S(1)	97.32(6)	S(4)—Mo(1)—S(3)	108.44(8)
S(3)—Ag(1)—S(2)	104.90(6)	S(3)—Ag(2)—S(1)	119.87(7)	S(1)—Mo(1)—S(3)	112.14(8)
S(1)—Ag(1)—S(2)	97.40(6)	S(2)—Ag(2)—S(1)	96.98(7)	S(2)—Mo(1)—S(3)	112.65(7)

图式 2 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的结构图Scheme 2 Structural sketch of $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 图 2 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 分子结构椭圆图Figure 2 ORTEP diagram of $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

3.3 非线性光学性质

3.3.1 三阶非线性光学特性

金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的开孔和闭孔 Z 扫描归一化透过率曲线分别如图 3 和图 4 所示. 实验结果表明 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 表现出先谷后峰的正自聚焦特性. 对于开孔 Z 扫描的归一化透过率可以表示为^[17]:

$$T(z, s=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad |q_0(0) < 1| \quad (1)$$

其中, $q_0(z) = \beta I_0 L / (1 + z^2/z_0^2)$, β 是非线性吸收系数, I_0 为焦点处 ($z=0$) 轴上峰值光强, $L = \frac{1 - \exp(-\alpha l)}{\alpha}$ 是样品的有效长度, α 是线性吸收系数, l 是样品池的厚度, $x = z/z_0$ 是光束的衍射长度. 通过对开孔 Z 扫描实验结果进行理论拟合可获得 β 值. 本文已成功地使用 Eq. (1) 拟合出开孔 Z 扫描的实验结果, 如图 3 所示. n_2 的值由下面的方程^[17]获得:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0(t)x}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (2)$$

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (3)$$

其中, $T(z, \Delta\phi_0)$ 是闭孔 Z 扫描实验的归一化透过率, $\Delta\phi_0(t) = kI_0(t)n_2L$ 是轴上焦点处非线性相位变化, ΔT_{p-v} 为闭孔 Z-scan 实验曲线中归一化峰-谷透过率差, s 是探测器 D_2 前的小孔的线性透过率, k 是波矢. 非线性折射率 n_2 通过 Eqs. 2, 3 获得:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \alpha \lambda}{0.812 \pi I_0 (1-s)^{0.25} [1 - \exp(-\alpha l)]} \quad (4)$$

ΔT_{p-v} 的大小由闭孔 Z 扫描实验曲线来获取. 可以用三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 来表征非线性材料三阶非线性响应的程度. $\chi^{(3)}$ 的大小可以表示为^[17]:

$$\chi^{(3)} = [(2n_0^2 \epsilon_0 c n_2)^2 + (\frac{\lambda}{2\pi} \cdot n_0^2 \epsilon_0 c \beta)^2]^{1/2} \quad (5)$$

其中, β 和 n_2 值分别通过 Eqs. 1, 4 来获得. 金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的非线性折射率 n_2 , 非线性吸收系数 β 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 1.45×10^{-10} esu, 6.2×10^{-10} m/W 和 2.1×10^{-11} esu.

3.3.2 时间分辨泵浦探测

非线性光学响应的起源已被广泛地研究^[20], 不同机制所对应的泵浦探测非线性响应是不同的, 因此通过分

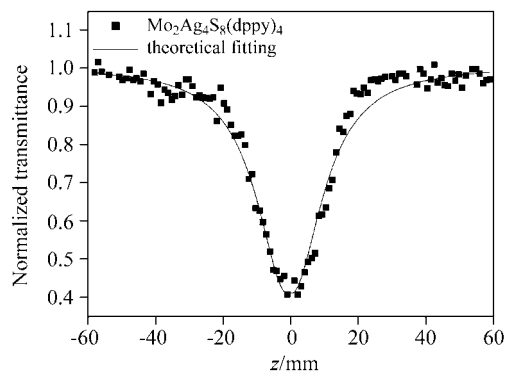


图3 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 开孔 Z-scan 归一化透过率曲线

Figure 3 Normalized transmission curves of open aperture Z-scan for $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

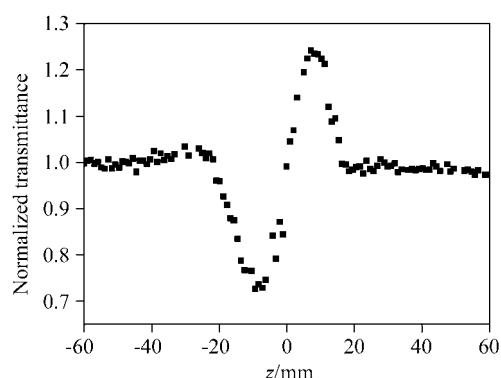


图4 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 闭孔 Z-scan 归一化透过率曲线($s=0.14$)

Figure 4 Normalized transmission curve of close Z-scan ($s=0.14$)

析时间分辨泵浦探测的实验结果可以确定材料的非线性特性的机制. 例如, C_{60} 的非线性光学特性的起源是非线性吸收而碳纳米粒子是非线性散射^[21,22], 因此它们的泵浦探测非线性响应是不同的, 归一化透过率的曲线形状和它们的弛豫时间也是不同的, 分别如图 6 和图 7 所示. 从图 5 中, 我们可以看出对于溶剂 DMF, 探测光的归一化透过率是一个常数, 这表明在这种条件下溶剂对于样品的光学非线性的测量是没有影响的. 从图 8 可以看出 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的透过率变化由泵浦脉冲所致且能量弛豫过程包含两个过程: 一个快过程和一个慢过程. 快过程部分(383 ps 之前)的非线性响应类似于 C_{60} 甲苯溶液的(如图 6 所示), C_{60} 的非线性光学特性的起源是非线性吸收^[21], 表明 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的快过程非线性光学响应的起源是非线性吸收; 而图 8 中的 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 归一化探测光透过率曲线中的慢过程(383 ps 之后)的非线性光学响应类似于碳纳米粒子(如图 7 所示), 碳纳米粒子的非线性光学特性的起源是非线性散射^[21], 从结果来看, 慢过程(383 ps 之后)的 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 非线性光学响应的起源是非线性散射. 在激光脉冲作用下, 金属团簇被加热、蒸发, 然后电离形成微小等离子

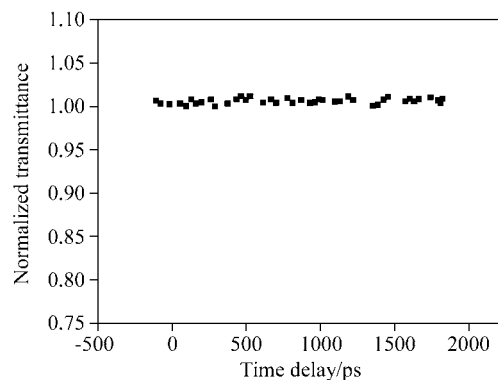


图5 DMF 溶剂的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Figure 5 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for DMF

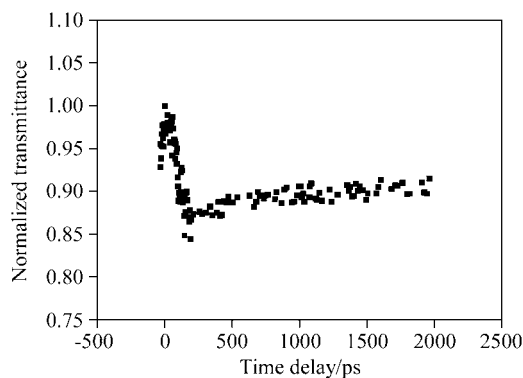


图6 C_{60} 探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Figure 6 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for C_{60}

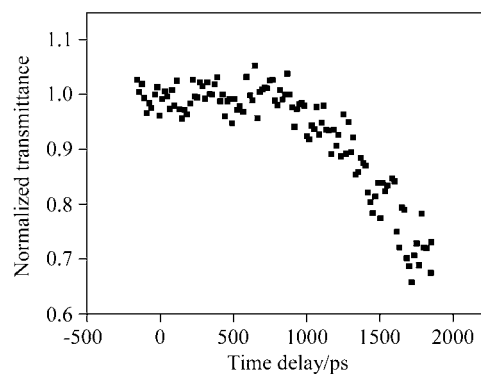


图7 碳纳米粒子的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Figure 7 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for carbon nanoparticles

体. 产生等离子体所需要的时间很短(皮秒量级甚至更短); 等离子体将能量转移给周围的溶剂分子, 这些溶剂分子吸收能量使附近溶液的温度上升, 当周围溶液的温度上升到溶剂的沸点时, 形成微小的气泡, 气泡能使光束发生非线性散射. 但热量转移形成气泡一般所需要的时间相对较长, Tiwari 已揭示气泡形成是在几个纳秒的

时间范围内发生的^[23], 这意味着金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的慢过程是非线性吸收所引起的非线性散射的结果。

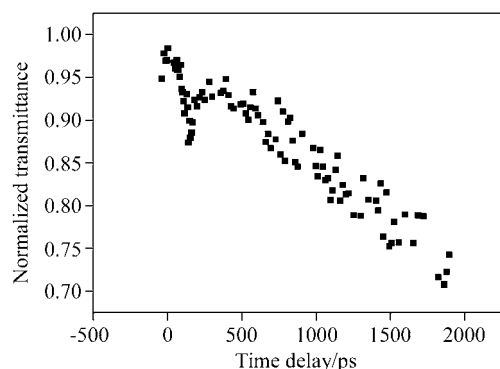


图 8 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的探测光的归一化透过率随延迟时间的变化

Figure 8 Normalized transmittance of the probe as a function of time delay for $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$

4 结论

合成了一种新型的金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 。X 射线结构测定揭示 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 具有六棱柱型。应用 Z-scan 技术, 在纳秒激光脉冲作用下研究了 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的三阶非线性光学特性; 应用时间分辨泵浦探测技术研究分析了其非线性光学响应的机制。实验结果表明 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 表现出自聚焦特性, 其非线性光学特性的响应是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果。这意味着六棱柱型金属团簇化合物 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{dppy})_4$ 的非线性光学机制不是单一简单的, 而是由非线性吸收和非线性吸收所引起的非线性散射共同作用的结果。

References

- Li, Z. H.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Fu, P. Z.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2906.
- Liu, C. P.; Liu, P.; Wu, K. C. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 729 (in Chinese).
(刘彩萍, 刘萍, 吴克琛, 化学学报, **2008**, *66*, 729.)
- Lazoryak, B. I.; Baryshnikova, O. V.; Stefanovich, S. Y.; Malakho, A. P.; Morozov, V. A.; Belik, A. A.; Leonidov, I. A.; Leonidova, O. N.; Tendeloo, G. V. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3003.
- Fabbrini, G.; Menna, E.; Maggini, M.; Canazza, A.; Marcolongo, G.; Meneghetti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6238.
- Koeckelberghs, G.; Verbiest, T.; Vangheluwe, M.; Groof, L. D.; Asselberghs, I.; Picard, I.; Clays, K.; André Persoons; Samyn, C. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 118.
- Youssef, T. E.; O'laherty, S.; Blau, W.; Hanack, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *1*, 101.
- Torre, G. D. L.; Vázquez, P. N.; Agulló-López, F.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723.
- Powell, C. E.; Morrall, J. P.; Ward, S. A.; Cifuentes, M. P.; Notaras, E. G. A.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12234.
- Powell, C. E.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 725.
- Shi, S.; Ji, W.; Tang, S. H.; Lang, J. P.; Xin, X. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3615.
- Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132.
- Zhang, C.; Song, Y. L.; Wang, X.; Kühn, F. E.; Wang, Y. X.; Xue, Y.; Xin, X. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 571.
- Lang, J. P.; Xu, Q. F.; Ji, W.; Elim, H. I.; Tatsumi, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 86.
- Liang, K.; Zheng, H. G.; Song, Y. L.; Lappert, M. F.; Li, Y. Z.; Xin, X.; Huang, Z.; Chen, J. T.; Lu, S. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5776.
- Sakane, G.; Shibahare, T.; Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Shi, S. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4785.
- McDonald, J. W.; Friesen, G. D.; Rosenhein, L. D.; Newton, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 205.
- Bahae, M. S.; Said, A. A.; Wei, T. H. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*, 760.
- International conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Vol. 6423, Eds.: Du, S.; Leng, J. S.; Asundi, A. K., Proc. of SPIE, **2007**, pp. 642352-1~642352-6.
- Muller, A.; Bogge, H.; Koniger-Ahlborn, E.; Hellmann, W. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2301.
- Caplan, D. O.; Kanter, G. S.; Kumar, P. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1342.
- Sun, X.; Xiong, Y.; Chen, P.; Lin, J.; Ji, W.; Lim, J. H.; Yang, S. S.; Hangan, D. J.; Stryland, E. W. V. *Appl. Opt.* **2000**, *39*, 1998.
- Mishra, S. R.; Rawat, H. S.; Mehendale, S. C.; Rustagi, K. C.; Sood, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 510.
- Tiwari, S. K.; Joshi, M. P.; Laghate, M.; Mehendale, S. C. *Opt. Laser Technol.* **2002**, *34*, 487.

(A0905201 Zhao, C.; Zheng, G.)