

金属团簇化合物的结构及光限幅特性

曲士良 宋瑛林 赵秀丽 刘树田

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨, 150001)

摘要: 简单回顾了非线性光学材料研究的发展历程。详细地介绍了金属团簇化合物的基本结构、非线性光学特性及光限幅特性。

关键词: 团簇 非线性 光限幅

The structures and optical limiting performances of metal cluster compounds

Qu Shiliang, Song Yinglin, Zhao Xiuli, Liu Shutian

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

Abstract: The development of nonlinear optical (NLO) materials is briefly reviewed in this paper. Basic structures, NLO properties and optical limiting (OL) performances of metal cluster compounds are introduced in detail.

Key words: cluster nonlinearity optical limiting

引 言

人们对非线性光学材料的研究经历了 30 多年的发展历程。已研究了半导体材料, 光折变材料, 液晶材料, 有机高聚物等^[1-3]。自 1970 年以来, 半导体因其大的 $\chi^{(3)}$ 值(如 GaAs $\approx 4.8 \times 10^{-11}$ esu, Ge $\approx 4.0 \times 10^{-10}$ esu) 而受到关注, 但存在一个较大的问题是线性吸收(α_0) 较大(特别是在可见光波段的蓝绿区, 只在近红外区线性吸收较小), 使性能因子 $\chi^{(3)}/\alpha_0$ 减小。

随着光学信号处理的发展, 人们着手研究新的三阶非线性光学材料, 这些材料必须能处理短波长激光携带的光信号。因为激光束被聚焦到衍射极限大小的光斑以获得高的存储密度, 光斑大小正比于被使用的光波长。从这种光存储的观点来看, 激光波长越短光学存储密度越高, 所以, 人们的兴趣转移到短波区域。从 1980 年开始, 人们合成并研究有机非线性光学材料以获得更短的截止波长。人们在一些有机高聚物上取得了成功, 如丁二炔, 噻吩等, 已在近红外区域获得了较低的 α_0 和较大的 $\chi^{(3)} \approx 10^{-11} \sim 10^{-10}$ esu, 但在可见光波段的 $\chi^{(3)}/\alpha_0$ 仍然很低。金属团簇具有半导体和有机高聚物的共同优点^[4-6]。团簇分子和有机高聚物分子有相似之处, 即它们都是分立的。金属团簇化合物的骨架原子和周边配位体能够改变从而获得理想的结构, 这样, 可满足较小的线性吸收的光学特性要求。另一方面, 金属团簇化合物又和半导体有些相似, 它们都有许多重原子, 这些重原子中的电子很容易被激发到激发态, 产生激发态吸收, 因此, 增强了材料的 NLO 特性。

正由于金属团簇化合物结构及其重原子元素均可改变, 因而其 NLO 特性随之发生变化, 这为设计材料提供了帮助。近几年, 继 C_{60} 之后, 大约有几十种不同结构的金属团簇化合物相继问世并被研究。我们对金属团簇化合物的结构、NLO 特性、光限幅特性几个方面作介绍。

1 无机金属团簇化合物的结构、光学非线性和光限幅特性

无机混合金属团簇按分子结构可分为立体结构、平面结构和线状结构^[7~11]。

(1) 立体结构团簇是团簇家族中种类最为繁多的簇合物,人们研究得也最多。常见的结构有: (a) 立方笼形(含超笼形、双立方、半开笼形、具有 1 个额外平面的类立方结构); (b) 鸟巢形(含双巢形); (c) 蝴蝶形; (d) 六角棱形; (e) 其它结构(含风轮结构,七核八面体状结构,十一核球状结构)等。在这些团簇化合物中,六角棱形团簇的 NLO 特性相对较强,它通常有强的非线性吸收和强的自聚焦效应。分子结构如图 1。有许多这种结构的材料其光限幅特性好

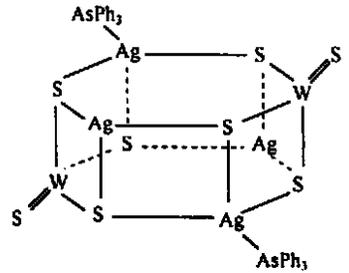


图 1 典型的六棱柱形团簇分子结构

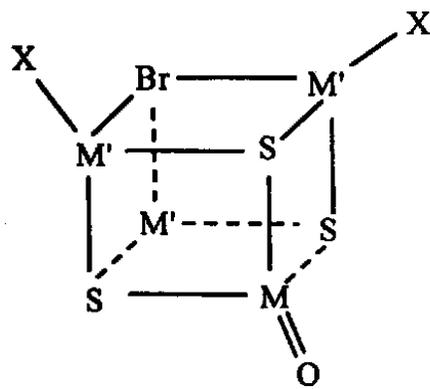


图 2 典型的立方笼形团簇分子结构

于富勒烯及其衍生物。立方笼形团簇(8 个金属骨架原子,含 O= M 键)一般有强的非线性吸收和非线性折射。分子结构如图 2。实验中发现半开笼形团簇,仅卤素配位体改变(如 Cl⁻→ Br⁻→ I⁻),材料的 NLO 特性发生根本性的改变,由强的光学自聚焦变成弱的自散焦效应。仅骨架重金属原子改变(W→ Mo),材料的 NLO 特性由强的自聚焦变为强的自散焦。这说明卤素配位体和重金属原子的改变对笼形团簇的 NLO 特性影响很大。重金属原子和卤素配位体可能改变了团簇的微观结构,从而改变了其非线性光学性质。鸟巢形团簇(7

金属骨架原子,含 O= M 键)典型的分子结构如图 3 所示。它一般有强的非线性吸收和强的非线性折射,自聚焦和自散焦的团簇均存在,但自散焦的居多。这种团簇的限幅效果也很好,可和 C₆₀的限幅特性相比。蝴蝶形团簇(6 个骨架原子,含 O= M 键)一般有弱的非线性吸收和强的非线性折射,且多为自聚焦。其代表性的分子结构如图 4 所示。

该类团簇光限幅效果相对较弱,未发现有优于 C₆₀的。其它结构的立体团簇通常非线性不强,光限幅效应不如 C₆₀和前面提到的几种立体团簇化合物。通过对这些研究结果比较,大体上得出以下结论:

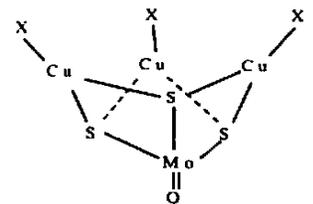


图 3 巢形团簇分子结构
X= Cl, Br, I

通过对这些研究结果比较,大体上得出以下结论:

(iv) 骨架结构/NLO 特性存在关系,不同的骨架结构会引起不同的非线性吸收或自聚焦(自散焦)效应。

(v) 键 M= O(M= Mo, W 等)与自散焦/自聚焦无关。

因巢形结构和蝴蝶形结构均有 M= O 键,但前者多为自散焦,后者多为自聚焦。

因巢形结构和蝴蝶形结构均有 M= O 键,但前者多为自散焦,后者多为自聚焦。

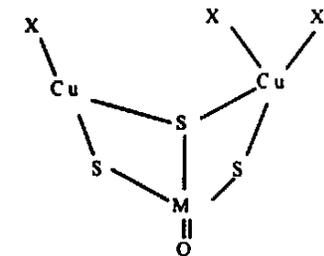


图 4 蝴蝶形团簇分子结构

M= Mo, W; X= Cl, Br, I, P(Ph)₃

激光技术 (v) 配位体(除卤素配位体)不改变 NLO 特性,因为改变配位体未发现团簇性质的变化。

(⑤)可以预言: (1) 团簇结构的不同可改变 NLO 特性。(2) 在结构不变的情况下, 骨架金属原子变化(原子序数加大)能增强非线性吸收, 从根本上改变非线性折射(如自聚焦向自散焦转变)。(3) 结构不变, 终端卤素配位体改变(原子序数加大)也可改变非线性折射, 增强 NLO 特性。在(2), (3)两种情况下, 重金属原子和卤素原子的原子序数增加, 使相应的电子数增加, 因此, 电子自旋-轨道耦合加强, 从而增加了电子系际跃迁机会, 使激发态吸收增强。

值得强调的是, 团簇溶液的非线性和限幅作用一般依赖激发态的分子数, 所以, 如果激发速率(通过吸收截面影响)或相互作用电场受到影响, 则非线性和限幅作用就会改变, 故团簇溶液的非线性和限幅特性依赖于所用溶剂的类型。一般来说, 一种溶剂以如下两种方式影响溶质: 首先, 由于包围溶质的溶剂被入射的电磁场极化, 则溶质感受到的电磁场可能变化。其次, 溶质的几何结构与电子分布可能被改变, 溶液中的分子不是孤立的, 它不处于通常的未扰动态, 波段的峰值波长能被改变, 即熟知的溶剂色效应。而且电子振动结构可能不同, 一些波长处的吸收也要被改变。因此, 不能完全由团簇结构判断其 NLO 特性, 应该考虑到溶剂效应。

(2) 平面结构团簇又可分为: 平面开式五核、平面开式四核、正方八核结构簇合物。其中平面开式五核簇合物居多, 被研究的也较广泛, NLO 特性较为理想。其分子结构如图 5。这种结构的团簇一般限幅特性很好, 有的限幅阈值小到 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$, 明显好于相同透过率的 C_{60} 甲苯溶液。

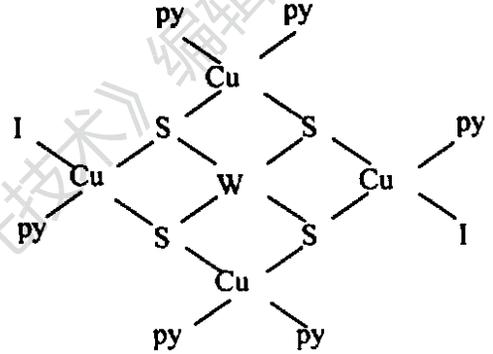


图 5 平面五核结构 $\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{Br}_2(\text{py})_6$ 的分子结构图

(3) 线状结构又可分一维链状结构、双核簇物。该类化合物通常有较强的非线性吸收和较强的自聚焦, 光限幅特性较强。

上面谈到的几类团簇的 NLO 特性均为可见光 532nm 激发下的测试结果。金属团簇化合物的 NLO 特性多起源于激发态吸收(反饱和和吸收)和非线性折射。当然, 热致非线性、吸收饱和、双光子吸收在特殊情况下也起一定作用。

2 有机金属团簇的结构、光学非线性和光限幅特性

有机金属团簇化合物以金属酞菁化合物为代表, 是一类很有前途的非线性光学材料^[12~14]。它有高度共轭的二维 π 电子体系, π 电子体系大的离域性和金属-配位体键的电荷转移使之呈现大的非线性极化率和很强的光限幅能力。

在金属酞菁化合物的光限幅研究中, 重金属酞菁化合物尤其令人关注。其分子结构如图 6 所示(以长链铅酞菁化合物为例)。重金属原子可以增强自旋-轨道耦合从而提高系际跃迁速率, 同时还可增加 π 电子体系的离域性和金属-配位体键的电荷移速率, 这就是所谓的重原子效应。这类化合物光限幅能力极强, 有的远强于熟知的富勒烯及其衍生物, 但其在溶液中稳定性较差, 损伤阈值较低。因此, 要制作理想的光限幅

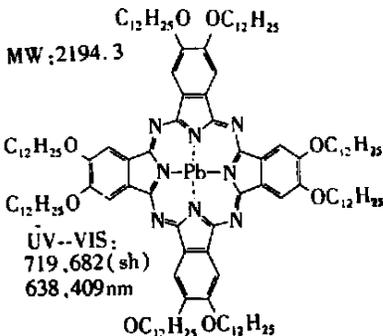


图 6 长链铅酞菁化合物 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{PbPc}$ 的分子结构

器件必须提高其稳定性和损伤阈值。

对有些酞菁化合物而言, 仅用重金属原子增强自旋-轨道耦合还不能充分地使粒子从单重态跃迁到三重激发态。如果在重金属酞菁化合物中再引入重原子取代基(如取代基 $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$) 可大大加强分子的自旋-轨道耦合, 从而大幅度提高酞菁化合物的系际跃迁速率, 明显增强激发态吸收和折射^[8, 15], 使光限幅能力得到较大程度的改善。这类化合物的分子结构如图 7 所示(以四溴取代基酞菁铜为例)。

如果在酞菁化合物的每一个异吡咯单元上再引入一个苯环可增大 π 电子体系的离域性, 得到比酞菁化合物更大的非线性, 酞菁氧化钷衍生物就是这样的例子, 具有很强的三阶非线性^[15] 和光限幅能力。

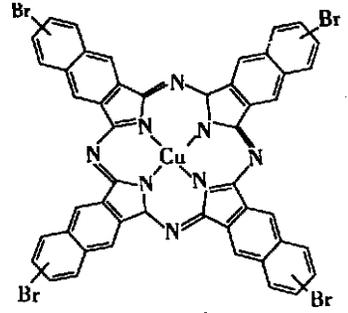


图 7 四溴取代基酞菁铜分子结构

3 金属团簇化合物的应用前景及存在问题

如上所述, 如果选取合适的构成元素、氧化状态和团簇结构。金属团簇(特别是过渡金属团簇) 化合物具有强的 NLO 特性和可见光波段较低的线性吸收, 这说明它的光限幅特性可以很强, 意味着金属团簇化合物在宽带、低损耗光子学应用领域有很大优势(特别是在集成光学电路中), 尤其可人为地改变其结构、骨架原子、卤素配位体从而获得理想的光学非线性, 这是其显著的优点, 因此, 具有巨大的应用潜力。但令人遗憾的是, 尽管我们了解了一些结构和 NLO 特性大体有一定关系, 但其化学结构、骨架原子、卤素配位体和 NLO 特性之间确定关系尚未建立, 这需要我们进行更深入的理论与实验研究。

参 考 文 献

- 1 Xia T, Dogariu A, Manaour K *et al.* J O S A, 1998; B15(5): 1497
- 2 Hou H W, Long D L, Xing X Q. Inorg Chem, 1996; 35: 5363
- 3 Zheng H G, Ji W, Low M L K *et al.* J Chem Soc, Dalton trans, 1997; 2357
- 4 Koudoumas E, Ruth A A, Couris S *et al.* Physics, 1996; 88: 125
- 5 Golovlev V V, Garrett W R, Chen C H *et al.* J O S A, 1996; B19: 2801
- 6 冯 端, 金国钧. 凝聚态物理学新论. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 7 Perry J W, Mansour K J, Lee L Y *et al.* Science, 1996; 273: 1533
- 8 Sevan A, Ravikanth M, Kumar G R. Chem Phys Lett, 1996; 263: 241
- 9 Shi S, Ji W, Xie W. Materials Chemistry and Physics, 1995; 39: 298
- 10 Shi S, Hou H W, Xin X Q. J Phys Chem, 1995; 99: 4050
- 11 Hou H W, Fan Y T, Du C X *et al.* Chem Commun, 1999; 647
- 12 Pong R G S, Shirk J S, Flom S R *et al.* MRS Symposium Proceedings, 1998; 479: 53
- 13 Peny J W, Mansour K J, Mander K J *et al.* Opt Lett, 1994; 19: 625
- 14 Hanack M, Ahmet G, Hirsch A *et al.* J Cryst Liq Cryst, 1990; 187: 365
- 15 Nawa H S, Kakuta A, Mukoh A. J Phys Chem, 1993; 97: 1097

* * *

作者简介: 曲士良, 男, 1964 年出生。博士生。主要从事非线性光学和激光防护领域的研究工作。