

# 六棱柱型金属团簇化合物、 半导体纳米复合物的 光学非线性研究

常 青◎著

# 六棱柱型金属团簇化合物、 半导体纳米复合物的 光学非线性研究

常 青◎著



黑龙江大学出版社  
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

六棱柱型金属团簇化合物、半导体纳米复合物的光学非线性研究 / 常青著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2015.6

ISBN 978-7-81129-927-4

I. ①六… II. ①常… III. ①有机金属化合物-非线性光学-研究②半导体材料-纳米材料-非线性光学-研究 IV. ①O627②TN304③TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 136164 号

六棱柱型金属团簇化合物、半导体纳米复合物的光学非线性研究

LIULENZHUXING JINSHU TUANCU HUAHEWU、BANDAOTI NAMI FUHEWU DE  
GUANGXUE FEIXIANXING YANJIU

常 青 著

---

责任编辑 于 丹

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720 × 1000 1/16

印 张 13

字 数 175 千

版 次 2015 年 6 月第 1 版

印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-81129-927-4

定 价 39.00 元

---

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

# 目 录

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                                         | 1  |
| 1.1 非线性光学概述 .....                                      | 2  |
| 1.2 基于光学非线性效应的光限幅研究 .....                              | 4  |
| 1.3 研究的目的是和意义 .....                                    | 15 |
| 第 2 章 理论基础 .....                                       | 17 |
| 2.1 非线性散射与有效非线性吸收理论 .....                              | 17 |
| 2.2 泵浦探测理论 .....                                       | 35 |
| 2.3 有效介电函数理论 .....                                     | 39 |
| 2.4 本章小结 .....                                         | 51 |
| 第 3 章 $W(Mo) - Ag - S$ 六棱柱型金属团簇化合物的<br>光限幅特性研究 .....   | 52 |
| 3.1 引言 .....                                           | 52 |
| 3.2 $W_2Ag_4S_8(PPh_2Py)_4$ 的光限幅特性研究 .....             | 53 |
| 3.3 其他几种六棱柱型金属团簇化合物的光限幅<br>特性研究 .....                  | 74 |
| 3.4 本章小结 .....                                         | 86 |
| 第 4 章 $W(Mo) - Ag - S$ 六棱柱型金属团簇化合物的<br>三阶光学非线性研究 ..... | 87 |
| 4.1 引言 .....                                           | 87 |

|                                        |                                                                              |     |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2                                    | $W_2Ag_4S_8(PPh_2Py)_4$ 和 $Mo_2Ag_4S_8(PPh_2Py)_4$ 的纳秒非线性吸收及非线性折射的实验研究 ..... | 87  |
| 4.3                                    | $W_2Ag_4S_8(PPh_3)_4$ 及 $Mo_2Ag_4S_8(PPh_3)_4$ 的纳秒非线性吸收及非线性折射的实验研究 .....     | 93  |
| 4.4                                    | 四种六棱柱型金属团簇化合物的皮秒非线性吸收及非线性折射的实验研究 .....                                       | 96  |
| 4.5                                    | 金属原子及外围配体对六棱柱型金属团簇化合物的三阶光学非线性特性的影响 .....                                     | 100 |
| 4.6                                    | 本章小结 .....                                                                   | 101 |
| 第5章 六棱柱型金属团簇化合物掺杂高聚物的光限幅特性研究 .....     |                                                                              | 102 |
| 5.1                                    | 引言 .....                                                                     | 102 |
| 5.2                                    | 纳秒光限幅实验研究 .....                                                              | 102 |
| 5.3                                    | 本章小结 .....                                                                   | 117 |
| 第6章 六棱柱型金属团簇化合物掺杂高聚物的三阶光学非线性特性研究 ..... |                                                                              | 118 |
| 6.1                                    | 引言 .....                                                                     | 118 |
| 6.2                                    | 非线性吸收及非线性折射的实验研究 .....                                                       | 118 |
| 6.3                                    | 本章小结 .....                                                                   | 127 |
| 第7章 半导体纳米复合物的光限幅特性研究 .....             |                                                                              | 128 |
| 7.1                                    | 引言 .....                                                                     | 128 |
| 7.2                                    | ZnS 纳米管与纳米粒子光限幅特性的对比研究 .....                                                 | 128 |
| 7.3                                    | CdO 纳米线的光限幅特性研究 .....                                                        | 135 |
| 7.4                                    | 形状效应及溶剂效应 .....                                                              | 145 |
| 7.5                                    | 本章小结 .....                                                                   | 146 |

## 第 8 章 半导体纳米复合物的三阶光学非线性特性

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 研究 .....                                    | 148 |
| 8.1 引言 .....                                | 148 |
| 8.2 ZnO 纳米棒与纳米粒子的三阶光学非线性特性的<br>对比研究 .....   | 148 |
| 8.3 CdS 纳米棒薄膜与纳米粒子薄膜的光学非线性特性的<br>对比研究 ..... | 157 |
| 8.4 纳米材料的形状和基质对其光学非线性特性的<br>影响 .....        | 165 |
| 8.5 本章小结 .....                              | 166 |
| 参考文献 .....                                  | 168 |

# 第1章 绪论

激光具有高方向性、高单色性和高相干性等优异性能,因此,自1960年梅曼研制出了世界上第一台激光器<sup>[1]</sup>以来,各种科学和技术领域纷纷应用激光,并形成了一系列新的交叉学科和应用技术领域<sup>[2-3]</sup>,包括信息光电子技术、激光医疗与光子生物学、激光加工、激光检测与计量、激光全息技术、激光光谱分析技术、非线性光学(NLO)、超快光子学、量子光学、激光雷达、激光可控核聚变、激光武器等等,并成为当代科学技术中发展最快的科技领域之一<sup>[4-7]</sup>。

随着激光技术的不断发展,激光武器在军事上扮演着重要的角色,激光武器成为各国优先发展、投资最多、发展最快的应用研究项目。激光武器是利用沿一定方向发射的高能激光束直接消灭目标或使之失去作用的一种武器。在各类激光武器中,激光干扰与致盲武器引起了各国的广泛注意。这类武器的攻击对象是光电装置,可干扰或致盲光电侦察、火炮、导航和制导等系统的视觉(望远镜、潜望镜、侦察仪、瞄准镜、侦察相机、测距仪、热像仪、导引装置等),也可攻击人眼,以至对方丧失战斗力。<sup>[8-10]</sup>

由于激光武器可使对方丧失战斗力,所以,激光防护将成为现代战争中光电对抗的一个重要方向。随着这类激光武器的不断发展,自动化程度的不断提高,这方面所面临的威胁越来越大,因此相应的激光防护领域的研究已引起许多国家的高度重视。<sup>[11-12]</sup>为此人们研究了多种方法对抗激光武器,对光电传感器及军事人员的眼睛进行激光防护。

对于激光干扰和致盲武器一般采用防护器件进行防护。防护器件有防护镜、防护面罩、防护薄膜和滤光片等。现在的防护器件一般是应用线性光学原理制成的,主要有反射型、吸收型、衍射型、光电型和反射吸收型等五种。上述防护器件对激光干扰与致盲武器具有一定的防护作用,但存在着这样或那样的缺陷,如可见光透过率低、防护波段窄、防护激光能量较低。虽然这些激光防护器件种类繁多,但迄今为止还没有一种能够普遍适用的材料和结构来与波长、能量、脉冲速率多变的激光系统相对抗,尤其是在高强度、短脉冲、可调谐激光器面前,上述线性器件都将失去作用。

为研制出宽带、快速、高透过率的高能激光防护器,以实现短脉冲、可调谐激光的防护,利用光功能材料的光限幅效应的激光防护研究由此而生。

## 1.1 非线性光学概述

非线性光学作为光学学科中一门崭新的分支学科,在短短的 50 多年间,在基本原理的研究,新型材料、新效应的发现与应用方面都得到了巨大的发展,成为光学学科中最活跃和最重要的分支学科之一。激光器问世以前,人们对光学的认识主要局限于线性光学。<sup>[13]</sup>然而,随着激光的出现,人们对于光学的认识发生了重要的变化。线性光学的基本观点已无法解释人们所发现的大量的新现象。光学现象从根本上都是非线性的,线性行为只是在一定条件下的近似。对于外加电磁场的响应不是外加电磁场振幅的线性函数的光学现象,均是非线性光学研究的范畴。光电场所感应的电极化强度与入射光电场强度的关系式为:

$$P(r,t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} : EEE + \dots \quad (1-1)$$

式(1-1)中右边的第一项是线性电极化项,第二项、第三项以至更高幂次项,就是光学非线性效应的根源。过去由于能得到的光电场

太弱,以至于难以观察到二阶、三阶等非线性效应,1960年激光器的发明使光学非线性现象的观察成为可能。1961年, Franken 使红宝石激光器发出的激光入射到石英片上,观察到了二次谐波发生(SHG)效应<sup>[14]</sup>,这个结果揭开了非线性光学研究史的第一页,标志着非线性光学这一新兴光学分支学科的产生。1962年,研究者发现了受激拉曼散射(SRS)现象。<sup>[15]</sup>此后,随着研究不断深入,与SHG效应联系的一些效应如和频、差频及参量放大与参量振荡<sup>[16]</sup>、受激布里渊散射<sup>[17]</sup>等先后被发现。钕玻璃激光器及Nd:YAG激光器也相继问世,从而揭示出了双光子和多光子吸收<sup>[18]</sup>、自聚焦<sup>[19]</sup>、光学双稳态<sup>[20]</sup>、光学混沌<sup>[21]</sup>、光子压缩态、光折变<sup>[22]</sup>、电光效应、量子限制效应、频率转换、高次谐波和反饱和吸收<sup>[23]</sup>等光学非线性效应。在这个阶段,非线性光学在理论上也有很出色的研究。Amstrong 等人在1962年发表了关于光场与物质的非线性相互作用的长篇论文;Bloembergen 在1965年出版了 *Nonlinear Optics* 一书,对非线性极化率和当时已发现的SHG、SRS等效应做了详细的讨论;同年,Butcher 也推出了 *Nonlinear Optical Phenomena* 一书,从密度矩阵方程出发,推导了介质体系中非线性极化率的基本公式。<sup>[13]</sup>

归纳起来,每种光学非线性现象都可以看成是由两部分组成的,强光首先在介质内感应出非线性响应,然后介质在产生反作用时非线性地改变光场。对光学非线性现象的研究大大丰富了人们有关光与物质相互作用方面的理论知识,同时还使光学技术产生了革命性的变化,它不仅革新了激光技术本身,开发了许多新型激光器<sup>[24-26]</sup>,而且还推动了光学信息处理、光计算、光通信等科学技术的发展<sup>[27-28]</sup>,在国民生产和军事领域呈现出巨大的应用前景。

## 1.2 基于光学非线性效应的光限幅研究

### 1.2.1 光限幅机理

光限幅效应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。

1965年,J. P. Gordon 及其合作者首次报道了光限幅现象。<sup>[29]</sup>以后由于激光技术发展的限制,这方面的研究进展不大。20世纪80年代后,激光技术迅速发展,激光武器被广泛使用,光限幅研究发展较快。到目前为止,概括起来基于光学非线性效应的光限幅机理有以下几种:

#### (1) 非线性吸收

非线性吸收是指介质的吸收系数或透过率依赖于入射光强的现象。

##### ①反饱和吸收

与通常所说的饱和吸收(吸收系数随入射光强的增加而减小)相比,反饱和吸收(RSA)是一种吸收系数随入射光强的增加而增大的非线性现象。在激光泵浦下,在低光强下,介质的吸收系数近似为线性的;而在高光强下,介质的吸收系数随光强的增加而增大,从而实现光限幅。它发生的条件是介质的激发态吸收截面大于基态吸收截面。反饱和吸收一般发生在非共振或近共振区,因而这种光限幅材料可以具有较高的线性透过率。同时,反饱和吸收起源于材料的激发态吸收,其时间特性取决于激发态的寿命。在不同脉宽的激光作用下,单重和三重激发态对非线性吸收的贡献不同:对脉宽比系际跃迁时间长的纳秒激光,三重激发态吸收对非线性吸收的贡献是主要的;对脉宽比系际跃迁时间短的皮秒激光,单重激发态吸收对非线性吸收的贡献

是主要的,在皮秒激光作用下,可以不考虑三重激发态的作用。<sup>[30-31]</sup>

由于激发态寿命以及系际跃迁寿命比较短,因此反饱和吸收光限幅的优点在于响应速度快、器件结构简单和防护波段宽等,对研制轻便型防护镜具有重要意义。其缺点是介质的激发态可能出现吸收饱和,甚至在很高的光强下,反饱和吸收转化为饱和吸收而起不到光限幅作用。在金属酞菁、 $C_{60}$ 及其衍生物等中的光限幅主要是反饱和吸收作用引起的。

### ②双光子吸收

双光子吸收也是一种非线性吸收现象。双光子吸收是指在强激光激发下,光学非线性材料通过一个虚中间态,直接吸收两个光子跃迁至高能态的一种高阶非线性光学过程。<sup>[32-33]</sup>

双光子吸收有两个重要特点:一是双光子吸收是长波吸收、短波发射的过程,激发光对介质穿透率很高,可有效地减少介质对激发光的耗散和破坏;二是吸收强度与入射光强的平方成正比,光强越大吸收越强,此时光强  $I$  变化满足:

$$dI/dz = -(\alpha + \beta I)I \quad (1-2)$$

这里,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $\beta$  为双光子吸收系数,  $z$  为光束在样品中的传播深度。一般条件下,  $\alpha$  比较小,在低光强下吸收很弱,介质高度透明,但在高光强下吸收增强,从而实现光限幅特性。双光子吸收光限幅研究多采用半导体材料。

### ③自由载流子吸收

在较高的泵浦强度(一般是皮秒激发)下,金属纳米粒子或金属半导体纳米晶中导带电子会被激发,产生电子-空穴对,从而在亚皮秒时间内,瞬态自由载流子吸收产生。而且,多光子所致的电子喷溅也有可能产生电子-空穴对,再一次在亚皮秒时间范围内产生强自由载流子吸收。从现象上看,自由载流子吸收类似于反饱和吸收,两者均导致非线性透过率随光强的增加而减小,但又不同于反饱和吸收,它是一种瞬态吸收过程。<sup>[34-35]</sup>

## (2) 非线性折射

非线性折射光限幅基于材料的自聚焦和自散焦效应。这是激光引起介质折射率变化而产生的一种光束自作用效应。在高斯光束的作用下,非线性介质吸收的光能转变成热能后,介质内形成一个温度梯度,从而引起折射率的梯度变化。样品(即薄介质)的厚度比聚焦光束的衍射长度小,如果温度升高,介质折射率变大,非线性介质可以看作一个焦距可变的凸透镜(又称热透镜),如图 1-1 所示。当样品从远离焦点的左边( $-z$  方向)向焦点移动时,由于样品远离焦点,光束辐射强度较低,样品的非线性折射率改变可以忽略,此时激光通过小孔后透过率是一个常数。当样品接近焦点时,辐射强度增加,由于样品的光学非线性作用,样品将变成一个会聚透镜,此时透过样品的光束发生会聚,焦点向 $-z$ 方向移动,传至远场处小孔的光将会变得发散,透过率变小;当样品继续向焦点移动,经过焦点向远离焦点方向( $+z$  方向)移动时,光束经焦点后将进一步被会聚,使光束变窄,因而透过率变大。

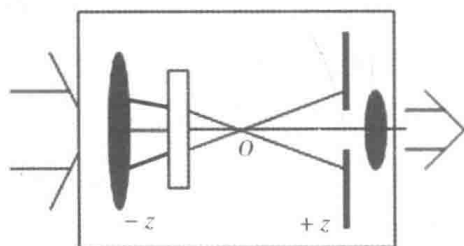


图 1-1 自聚焦光限幅器

如果样品进一步远离焦点,由于光束辐射至样品的强度变低,样品的非线性作用可以忽略,此时透过率重新变成一个常数,正如一个薄透镜。因此,当样品由远离焦点的 $-z$ 方向向焦点移动、经焦点向远离焦点的 $+z$ 方向移动时,对于具有非线性折射特性的样品而言,随 $z$ 的改变,其透过率由一个常数变至一个最小值(谷点),经焦点( $z=0$ )跃变至透过率极大值(峰点),再回到一个常数。如果温度升高,介质

折射率变小,非线性介质可以看作一个焦距可变的凹透镜,则透过率的变化与上述分析相反,即由峰点经焦点变至谷点,如图1-2所示。介质的非线性透过率越大,光限幅效果越好。这种机制多发生在半导体、过渡金属团簇化合物和纳米粒子材料中。这种结构的材料抗损伤能力强,适合做传感器防护用。相比较而言,自散焦光限幅器更优越,可以避免自聚焦时可能引起的激光对光限幅材料的损伤。

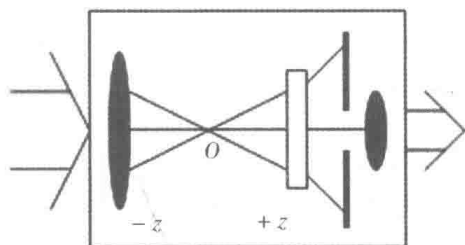


图1-2 自散焦光限幅器

### (3) 非线性散射

在高光强下,介质(一般为液体)由于分布不均匀将产生非线性散射。这通常有两种情况:一种是在光强相对较低时,溶剂吸收光子的热量后把热量传给周围液体,当接近溶液的沸点时便产生微小的气泡,气泡能使光束发生非线性散射。但热量转移、形成气泡一般需相对较长的时间,因此称为慢散射。另一种是在光强相对较高时,激光作用于液体介质中的粒子而使其产生等离子体,等离子体作为散射中心,散射大量的入射光。光强越强,等离子体密度越大,散射越强。图1-3为非线性散射光限幅效应的示意图。因为产生等离子体所需时间很短(皮秒量级甚至更短),故称之为快散射<sup>[36]</sup>。在连续、重复率高的脉冲激发下,许多材料中都能发生非线性散射,这对光限幅是非常重要的,如在可见光脉冲作用下,炭黑悬浊液以及金属纳米粒子均能产生较强的非线性散射。

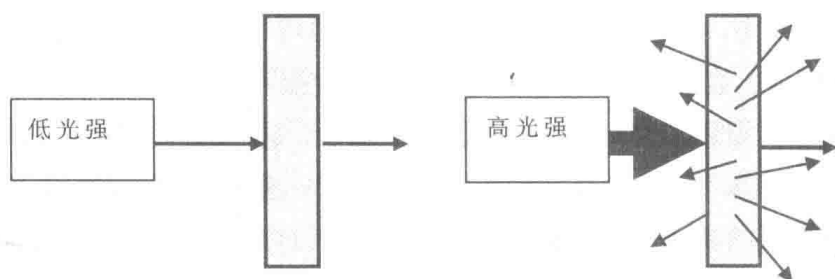


图 1-3 非线性散射光限幅效应示意图

#### (4) 非线性反射

##### ① 非线性界面反射

非线性界面反射光限幅效应是通过介质的非线性折射率的改变导致在界面上发生非线性反射来实现的。图 1-4 为非线性反射光限幅效应示意图。非线性介质  $n_a$  和线性介质  $n_b$  面结合,非线性介质折射率为:

$$n_a = n_b + \Delta n(I) \quad (1-3)$$

其中  $\Delta n > 0$ 。在低入射光强下,  $\Delta n$  很小,光全部通过;当入射光强达到一定阈值后,非线性介质的折射率增大,入射光发生非线性反射,从而实现了光限幅。<sup>[31]</sup>

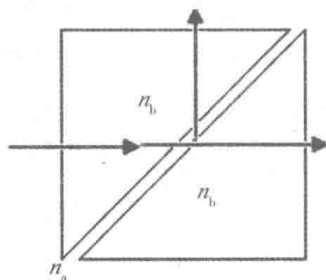


图 1-4 非线性反射光限幅效应示意图

##### ② 反射双稳态

非线性光学材料的反射双稳态是指在弱辐射下透射光呈低透射态,反射光呈高反射态,将反射光引入光电传感器,能保证光电传感器

对信号的接收。当入射光达到光学双稳态临界值时,透射光呈高透射态,进入到光电传感器的反射光被衰减,达到保护光电传感器的目的。

上面的每一种光学非线性效应都可以用来制作光限幅器,另外,这些效应还可以合并使用,用以制作复合型光限幅器<sup>[33]</sup>,如:激发态吸收/热自散焦复合型、热散焦/散射复合型、双光子吸收/自散焦复合型、激发态吸收/无规界面非线性散射复合型等。

### 1.2.2 光限幅参数

好的光限幅器要求在可见光下必须有高的线性透过率、高的衰减因子、低的限幅阈值和箝位值、高的截止光强和损伤阈值、短的响应时间和宽的限幅波段。这些参数的定义如下:

#### (1) 透过率

透过率是指透过介质的光强与入射光强的比值。材料在弱光强下的透过率为线性透过率  $T_{\text{lin}}$ ,而在强光强下的透过率为非线性透过率  $T_{\text{nl}}$ 。

#### (2) 衰减因子

衰减因子是指弱光下的线性透过率与入射光强趋于无限大时的非线性透过率的比值。这是衡量光限幅强弱的一个重要指标,与材料的品质因数  $\chi^{(3)}/\alpha_0$  相对应,品质因数越大衰减因子就越大。 $\chi^{(3)}$  为反映光学非线性强弱的三阶非线性极化率,  $\alpha_0$  为线性吸收系数。

#### (3) 限幅阈值

限幅阈值是指当非线性透过率降为线性透过率的一半时的输入光强(或能量密度、能量)。

#### (4) 箝位值

箝位值是指当入射光强趋于无限大时的输出光强(或能量密度、能量)。

#### (5) 截止光强

截止光强是指维持限幅功能的最大输入光强(或能量密度、

能量)。

#### (6) 损伤阈值

损伤阈值是指光限幅器(主要指样品)未发生光化学损伤的最大输入光强(或能量密度、能量)。介质的光、化学稳定性越好,损伤阈值越高。

#### (7) 响应时间

响应时间是指光限幅器实现限幅功能所需要的最短时间,这与非线性介质的能级结构、寿命等有关。

#### (8) 限幅波段

限幅波段是指产生光限幅效应的光谱范围,通常研究可见光波段的光限幅特性(如人眼防护器)。

### 1.2.3 无机金属团簇的分类与特性

人们所研究的非线性光限幅材料主要有半导体材料、有机高分子材料、 $C_{60}$ 及其衍生物、无机金属团簇和纳米材料等。本书主要研究六棱柱型金属团簇化合物的光学非线性效应,所以在这里只介绍金属团簇的分类与特性。

#### (1) 团簇的定义与特点

团簇研究兴起于20世纪70年代。团簇研究处于多学科的交叉领域,是物理学和化学两大学科的交汇点,又是材料科学的生长点。

原子或分子团簇(简称团簇或微团簇)是由几个乃至上千个(国际上多数定义为 $10 \sim 10^5$ 个)原子、分子或离子通过一定的物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体。团簇的空间尺度在几埃至几百埃的范围内,用无机分子来描述显得太大,用小块固体描述又显得太小,许多性质既不同于单个原子或分子,又不同于固体和液体,也不能用两者性质的简单线性外延或内插得到。因此,人们把团簇看成是介于原子、分子与宏观物质之间的物质结构的新层次,是各种物质由原子、分子向大块物质转变的过渡状态,或者说,代表凝聚

态物质的初始状态。对于尺寸较小的团簇,每增加一个原子,团簇的结构都会发生变化,而当团簇大到一定尺寸时,增加的原子不会使整体结构发生变化。同时随着原子数目的增多,分立能级结合成能带,出现满带和未满带以及两者间的能隙。光学性质与量子尺寸和几何结构都有密切关系,团簇的大比表面积使之表现出极强的催化活性<sup>[37]</sup>。团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊的光限幅材料开辟了新的途径。

## (2) 团簇的分类

根据键合方式的不同,团簇分为原子团簇和原子簇化合物。原子团簇可分为单质金属团簇(金属键键合方式,来源于自由价电子)、半导体团簇(取向共价键)、绝缘体团簇(绝缘体中金属化合物为离子键,而惰性原子之间都存在较弱的范德瓦耳斯力)。原子簇化合物是原子团簇与其他分子以配位键结合形成的化合物。团簇的键合方式对结构有一定的影响,根据组分不同又可分为一元原子团簇、二元原子团簇、多元原子团簇和原子簇化合物。一元原子团簇包括金属团簇(如  $\text{Na}_n$ 、 $\text{Ni}_n$  等)和非金属团簇,非金属团簇可分为碳簇(如  $\text{C}_{60}$  和  $\text{C}_{70}$  等)和非碳簇(如 B、P、S、Si 等);二元原子团簇包括  $\text{In}_n\text{P}_m$ 、 $\text{Ag}_n\text{S}_m$  等;多元原子团簇有  $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  等。

## (3) 金属团簇的分类

金属团簇按分子结构可分为:一维线状结构,有一维链状结构、双核结构等;二维平面结构,主要有平面开式五核、平面开式四核、正方八核等;三维立体结构,常见的有立方笼型(含半开笼型、双立方笼型、超笼型、具有一个额外平面的类立方结构)、巢型(含双巢型、平面网状八面体结构)、蝴蝶型、六棱柱型及其他结构(含风轮结构、七核八面体结构、十一核球状结构等等)。<sup>[38-39]</sup>

### 1.2.4 金属团簇光学非线性研究综述

在过去的二十年里,非线性光学材料的研究主要集中在半导体、