

金属团簇化合物的光学非线性 及超快动力学研究

常 青 著

金属团簇化合物的光学非线性 及超快动力学研究

常 青 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

哈尔滨

图书在版编目 (CIP) 数据

金属团簇化合物的光学非线性及超快动力学研究 /
常青著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2019. 11
ISBN 978-7-5686-0209-9

I. ①金… II. ①常… III. ①飞秒激光—激光器
IV. ① TN248

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 061481 号

金属团簇化合物的光学非线性及超快动力学研究

JINSHU TUANCU HUAHEWU DE GUANGXUE FEIXIANXING JI CHAOKUAI DONGLIXUE YANJIU

常 青 著

责任编辑 张永生 王选宇
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 毫米 × 1000 毫米 1/16
印 张 11.25
字 数 173 千
版 次 2019 年 11 月第 1 版
印 次 2019 年 11 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0209-9
定 价 35.00 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

作者简介

常青,女,1970年9月出生,博士,教授,黑龙江省高等学校教学名师,1992年7月至2019年9月在黑龙江大学工作,现任浙江传媒学院教师。主要研究方向为:光纤技术、功能材料与非线性光学,在纳秒、皮秒和飞秒激光脉冲作用下应用相位4F相干成像、PO-Z扫描、OKE、PO泵浦探测等技术研究酞菁、半导体纳米材料、金属团簇、简单溶剂等材料的光学非线性特性及其时间响应动力学特性。近年来发表SCI收录论文50余篇,主持国家自然科学基金项目1项、中国博士后科学基金项目1项、黑龙江省基金项目2项,获黑龙江省高校科学技术二等奖1项、黑龙江省科学技术二等奖1项(第二名)。

内容简介

金属团簇化合物是一类新型的光学非线性材料,在光存储、光开关和光计算等方面有着潜在的应用。金属团簇化合物是当前物理、化学、材料学一个极其活跃的研究领域,具有独特的电子、生物、光学、结构和催化特性,可以应用于光通信、信号处理、数据的接收与储存、光电计算等方面。同时金属团簇化合物由于具有优良的光学非线性性质而引起研究人员的兴趣。金属团簇化合物的骨架结构、金属原子和外围配体的改变对其光学非线性特性有较大的影响。如果选取合适的构成元素(特别是过渡金属元素)、外围配体和团簇结构,无机金属团簇化合物可能呈现出强的光学非线性特性和可见光波段较低的线性吸收,这将在宽带低损耗光子学应用领域有很大的潜力,因此对金属团簇化合物的光学非线性特性的研究引起了研究者的兴趣。

本书介绍了所用的光源—飞秒激光器的发展历史及应用,介绍飞秒激光器系统的基本原理,包括钛宝石飞秒激光的产生,飞秒脉冲的展宽和压缩及放大,光学参量放大器、飞秒白光产生的基本原理及光路图,并介绍本书所用的飞秒激光器系统的性能参数,给出飞秒激光基本参数的测量方法和数据处理方法。阐述了Z扫描技术、泵浦探测和光克尔技术的实验装置及其基本原理。使用飞秒激光器系统,利用Z扫描技术测量8种平面正方型金属平面簇合物材料的非线性吸收特性和非线性折射特性,并研究了激光输出波长及重复频率对材料光学非线性特性的影响。使用飞秒激光器系统应用光克尔技术研究材料的光学非线性特性;使用飞秒泵浦探测技术研究平面正方型金属团簇化合物的超快动力学过程,并利用这项技术研究分析了金属平面簇合物类材料的非线性作用机制。研究了六棱柱型金属团簇化合物溶液、金属团簇化合物掺杂高聚物的非线性吸收及非线性折射特性;应用非线性吸收理论解释了六棱柱

型金属团簇化合物掺杂高聚物和与其相对应的溶液的非线性机制,为揭示金属团簇化合物的光学非线性特性起源、优化设计具有更好的光学非线性性能的材料提供理论依据。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究的目的与意义	3
1.2 金属团簇的分类与特性	4
1.3 非线性光学概述	7
1.4 金属团簇光学非线性研究综述	8
第 2 章 飞秒激光器系统	11
2.1 飞秒激光器的发展历史	13
2.2 飞秒激光技术的发展与应用	14
2.3 飞秒激光器系统的基本原理	15
2.4 飞秒激光基本参数的测量	34
2.5 本章小结	38
第 3 章 Z 扫描、泵浦探测和光克尔技术及其基本原理	41
3.1 Z 扫描技术及其基本原理	43
3.2 泵浦探测技术及其基本原理	50
3.3 光克尔技术及其基本原理	74
3.4 本章小结	77
第 4 章 平面正方型金属团簇化合物的光学非线性研究	79
4.1 纳秒脉冲作用下的平面正方型金属团簇化合物的 光学非线性研究	81
4.2 飞秒脉冲作用下的平面正方型金属团簇化合物的 光学非线性研究	96
4.3 本章小结	100

第 5 章 六棱柱型金属团簇化合物的光学非线性研究	101
5.1 $W_2Ag_4S_8(PPh_2py)_4$ 和 $Mo_2Ag_4S_8(PPh_2py)_4$ 的 纳秒光学非线性研究	103
5.2 $W_2Ag_4S_8(PPh_3)_4$ 及 $Mo_2Ag_4S_8(PPh_3)_4$ 的 纳秒光学非线性研究	110
5.3 四种六棱柱型金属团簇化合物的皮秒光学非线性研究	114
5.4 金属原子及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	119
5.5 本章小结	119
第 6 章 六棱柱型金属团簇化合物掺杂高聚物的光学 非线性研究	121
6.1 非线性吸收及非线性折射实验研究	123
6.2 本章小结	132
第 7 章 平面正方型金属团簇化合物的超快动力学研究	133
7.1 泵浦探测测量及分析	135
7.2 光克尔测量及分析	143
7.3 本章小结	149
参考文献	151

第 1 章

绪 论

1.1 研究的目的与意义

随着信息技术的飞速发展，计算机技术已经广泛应用于各个领域。在计算机技术中，操作系统起着至关重要的作用。操作系统是计算机系统的核心，它负责管理计算机的硬件资源，并为应用程序提供运行环境。因此，研究操作系统的性能优化具有重要的意义。

本文旨在研究操作系统的性能优化问题。首先，我们将介绍操作系统的组成和分类。然后，我们将分析操作系统的性能瓶颈，并提出相应的优化策略。最后，我们将通过实验验证所提出的优化策略的有效性。

本文的研究成果将对操作系统的性能优化提供有益的参考。同时，本文的研究成果也将为操作系统的开发和维护提供有益的指导。

金属团簇化合物是一类新型的光学非线性材料,在光存储、光开关和光计算等方面有着潜在的应用。本书通过飞秒光克尔技术、Z 扫描技术在不同激光波长、不同的重复频率的条件下,研究金属团簇化合物的光学非线性特性;用泵浦探测技术研究金属团簇化合物激发态超快动力学过程,揭示金属团簇化合物的光学非线性特性起源,为设计出具有更好的光学非线性性能的材料提供理论依据。

1.1 研究的目的是与意义

金属团簇化合物是当前物理、化学、材料学一个极其活跃的研究领域,具有独特的电子、生物、光学、结构和催化特性,可以应用于光通信、信号处理、数据的接收与储存、光电计算等方面,同时金属团簇化合物较强的光学非线性效应还可以用来发展另一类重要的光子学器件——用于激光防护的光限幅器。激光技术在激光干扰与激光致盲武器上得到了广泛的应用,可干扰、损伤及致盲光电侦察、火炮、导航和制导等系统的视觉及人眼。随着这类武器的不断发展,自动化程度的不断提高,人们在这方面所面临的威胁越来越严重,为此人们研究了多种方法对激光武器进行防护,一般采用防护器件进行防护。应用线性原理制成的防护器主要有反射型、吸收型、衍射型、光电型和反射吸收型五种。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,但存在着一定的缺陷,如防护波段窄、可见光透过率低、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或结构来与波长、能量、脉冲频率多变的激光系统相对抗,尤其是在高强度、短脉冲、可调谐激光面前,上述线性器件都将失去作用。为研制出宽带、快速、高线性透射率

的高能激光防护器,以期实现对短脉冲、可调谐激光的防护,利用光功能材料的光学非线性限幅效应(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,随着入射光强的增加,输出光强被限制在一定范围内基本不变)的激光防护研究由此而生,它主要是对光限幅材料和机理的研究,寻找光学非线性强的材料是光限幅研究的重点。有些金属团簇材料具有快速的非线性响应和宽带高线性透过率以及强烈的反饱和吸收特性,这使其成为制作光限幅器极有前途的新材料,因此,近年来对金属团簇化合物光学非线性特性的研究引起了人们的重视。金属团簇化合物结构或金属元素的改变,可以引起其光学非线性特性发生显著的变化。恰当地选取团簇的结构或金属原子,可以使之在一定的波长范围内呈现出强的光学非线性特性及较弱的线性吸收,从而获得品质因数更高的光学非线性特性材料。但其结构和金属原子与光学非线性特性之间的确切对应关系尚不清楚,光学非线性特性的产生机理还存有争议,主要原因是其激发态的弛豫时间处于亚皮秒量级,纳秒和皮秒激光器无法探测该动力学过程。飞秒激光的出现为超快动力学特性的研究提供了强有力的手段,利用飞秒激光技术可以研究金属团簇化合物的激发态动力学过程,进而揭示其光学非线性特性的起源。通过研究可以阐明金属团簇化合物结构与光学非线性特性的对应关系,揭示金属团簇化合物光学非线性特性的起因,同时为合成具有更优异光学非线性性能的金属团簇化合物材料提供指导。

1.2 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、富勒烯及其衍生物、金属团簇和纳米材料。本书只研究金属团簇化合物的光学非线性特性和超快光物理特性,所以在这里只介绍金属团簇材料的分类与特性。

1.2.1 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原子、分子或离子(国际上多数定义为含原子数在 $10 \sim 10^5$ 范围内)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,团簇的结构就会发生变化,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着密切的关系,团簇大的比表面积使之表现出极强的催化活性。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。

1.2.2 团簇的分类

根据键合方式不同,团簇可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,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尔斯力)。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 Na_n 、 Ni_n 等)和非金属团簇,非金属团簇可分为碳簇(如 C_{60} 、 C_{70} 等)和非碳簇(如 B、P、S、Si 等);二元原子团簇包括 In_nP_m 、 Ag_nS_m 等;多元原子团簇有 $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ 等;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。

1.2.3 金属团簇的分类

金属团簇按分子结构可分为以下几类。一维线状结构的有:一维链

状结构、双核簇物;二维平面结构的主要有:平面开式五核(图1-1中的 Fig. 4a)、平面开式四核(图1-1中的 Fig. 3a)、正方八核;三维立体结构常见的有:立体笼型(图1-1中的 Fig. 3c,含半开笼型,如图1-1中的 Fig. 3d)、双立方笼型(图1-1中的 Fig. 5)、超笼型、具有一个额外平面的类立方结构(图1-1中的 Fig. 4b)、鸟巢型(含双巢型、平面网状八面体结构)、蝴蝶型、六棱柱型、其他结构(含风轮结构、七核八面体结构,如图1-1中的 Fig. 6,以及十一核球状结构)等等。部分结构如图1-1所示。

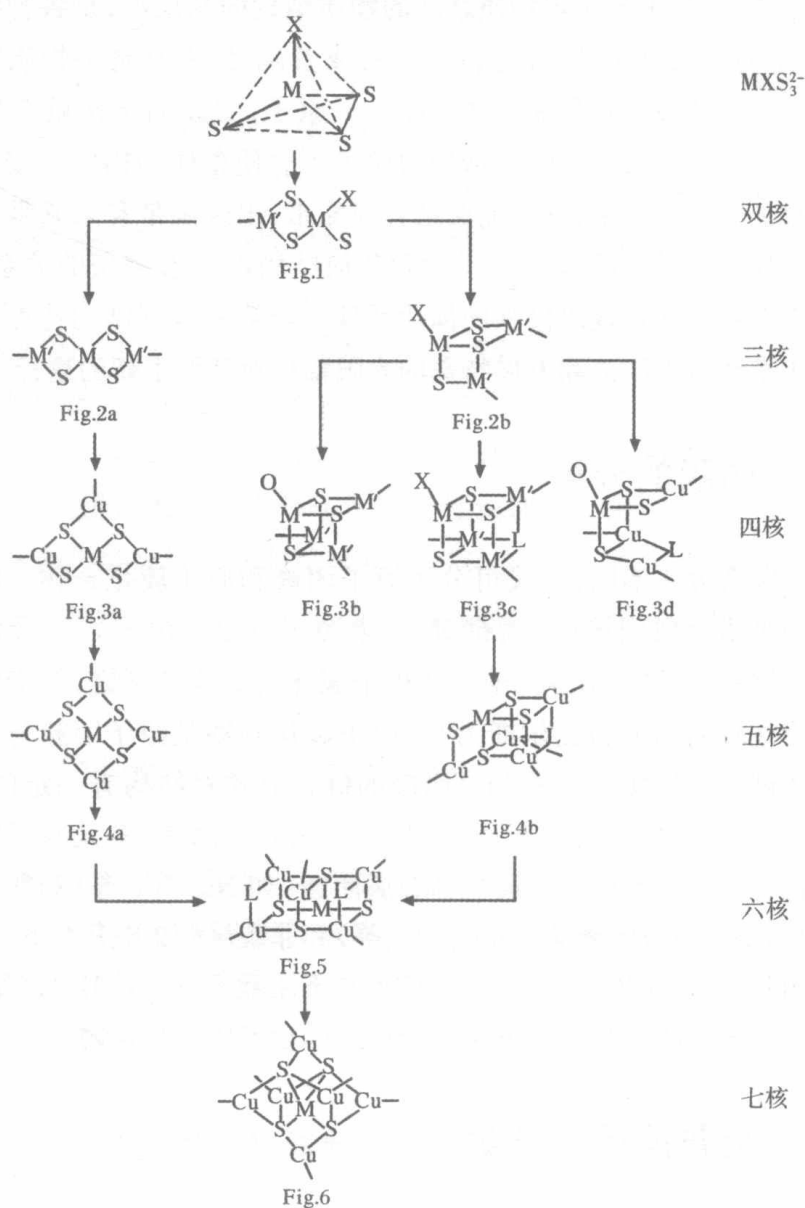


图1-1 金属团簇部分结构图

1.3 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、新型材料的研究、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。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并不是外加电磁场振幅的线性函数的光学现象,均属于光学非线性效应的范畴。光场所感应的电极化强度与入射光电场强度的关系式为

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

式(1-1)中右边的第一项是线性电极化项,第二项、第三项以至更高次幂项,就是光学非线性效应的根源。过去由于所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 年激光器的发明使非线性光学现象的观察成为可能,1961 年, Franken 将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(SHG)现象,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, Eodbury 在使用硝基苯材料研究调 Q 红宝石激光器时发现了受激拉曼散射(SRS)现象。此后,随着研究的不断深入,与 SHG 效应联系的一些效应,如和频(SFG)、差频、参量放大与参量振荡、受激布里渊散射等现象先后被发现,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、自聚焦、光学双稳、光学混沌、光子压缩态、光折变、电光效应、量子限制效应、频率转换、高次谐波和反饱和吸收等光学非线性效应。在这个阶段,为了配合非线性光学实验研究的发展,在理论上也有很多出色的研究。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。

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,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,在国民生产和军事领域呈现出巨大的应用前景。

1.4 金属团簇光学非线性研究综述

平面簇合物类材料由于其较强的光学非线性特性、优良的光限幅性能以及分子结构的可变性,吸引了越来越多的研究者的注意。本书主要介绍了8种平面型的金属团簇化合物的飞秒光学非线性和超快动力学过程,下面将主要介绍一下平面型金属团簇化合物的发展过程。1994年, S. Shi等人首先报道了一种立方金属团簇 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WM}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)的光限幅实验,发现 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WCu}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 的光限幅阈值比 C_{60} 低一半,他们将这种现象归结为重原子效应,同时观察到不同的骨架金属的金属团簇光限幅特性不同,其中 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WCu}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 的光限幅特性要优于 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{WAg}_3\text{Br}_4\text{S}_4]$ 。1995年, S. Shi等人研究了蝴蝶型金属团簇非线性吸收性能,并与相同过渡金属和卤族元素的立方笼型及巢型金属团簇对比,认为金属团簇结构不同是引起光学非线性改变的原因。1995年, W. Ji等人发现六棱柱型过渡金属团簇 $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{PPh}_3)_4$ 对8 ns脉冲在整个可见光范围内都有强的光限幅行为,比人们熟知的 C_{60} 甲苯溶液的光限幅效应强一个量级。1995年, G. Sakane等人发现六棱柱型金属团簇 $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{AsPh}_3)_4$ 具有较强的自聚焦和非线性吸收特性。H. W. Hou等人在1996年研究了含W、Mo原子的金属团簇光学性质,发现该金属团簇具有较强的非线性吸收和自散焦特性。1997年, P. Ge等人发现了 $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{Py})_5$ 和 $\text{MoS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{Py})_5$ 的混合金属团簇在波长为532 nm、脉冲宽度为7 ns的激光脉冲作用下,改变其比例可以显示出非线性折射的符号转换的特性。1998年, K. Michael小组报道了平面簇合物材料 $\text{WS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{Py})_6$ 的非线性吸收特性。H. W. Hou等人于1999年发

现 $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4(\text{Py})_4]_n$ 二维网状金属团簇聚合物的光限幅特性优于 C_{60} 甲苯溶液,具有的光限幅阈值达到 0.6 J/cm^2 ,要比 C_{60} 强得多。1999 年, R. Philip 等人研究了两种混合金属蝴蝶型团簇的三阶光学非线性,发现其中一种具有较强的非线性散射。1999 年,南京大学的郑和根等人合成了两种平面簇合物 $\text{MS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$),并测量了其在纳秒激光脉冲作用下的光学非线性特性,实验结果表明这两种平面簇合物均表现出优良的光学非线性特性。2000 年, C. Zhang 等人分别对巢型、平面开式五核立方笼型金属团簇化合物的光学非线性进行了研究,结果表明这几种结构都有较强的光学非线性特性,他们对立方笼型金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_3\text{I}(\text{2-MePy})_3$ 及 $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{2-MePy})_3$ 的光学非线性进行了研究,结果表明对于立方笼型金属团簇的金属原子由 W 改为 Mo,样品由自聚焦变为自散焦,同时证明了金属原子对光学非线性特性的影响,同时对其在纳秒和皮秒脉冲作用下的光学非线性进行研究,结果表明分别为自散焦及自聚焦特性,并从折射体积对其进行了解释。2000 年,哈尔滨工业大学的宋瑛林等人测量了平面簇合物材料 $\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_2(\text{Py})_6$ 在皮秒激光脉冲作用下的光限幅性能,实验结果表明材料的光限幅性能优于 C_{60} 的光限幅性能;同年,该小组对平面簇合物材料 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4\text{Br}_2(\text{Py})_6$ 的纳秒光限幅性能进行了测量,测量结果表明其光限幅性能也优于 C_{60} ,并利用泵浦探测技术研究了这种材料的非线性起源。2002 年,哈尔滨工业大学的王玉晓等人研究了平面簇合物 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4\text{Br}_2(\text{Py})_6$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_4(2\text{-pic})_4$ 在纳秒激光脉冲作用下外围配体对其光学非线性特性的影响;同年,该小组在对平面簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_4(2\text{-pic})_4$ 在皮秒和纳秒激光脉冲作用下的光学非线性特性的研究中发现脉冲宽度对材料的非线性折射特性有影响,测量结果表明,在皮秒脉冲作用下,其呈现出自聚焦的特性,而在纳秒激光脉冲作用下则呈现出自散焦的特性。2004 年,哈尔滨工业大学的王玉晓等人在 40 ps 和 532 nm 的激光脉冲下,使用 Z 扫描技术研究了平面金属团簇 $\text{MoS}_4\text{Cu}_4(\text{SCN})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_6$ 的非线性折射特性,研究发现该团簇在皮秒激光脉冲作用下具有自聚焦效应,相对于纳秒激光脉冲的自散焦效应,非线性折射符号发生了变化,并且该材料具有较好的光限幅特性。2005 年, X. G. Meng 等人研究了具有强的自聚焦特性的网状配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{btx})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $\{[\text{Pb}(\text{btx})1.5(\text{NCS})]\text{NO}_3\}_n$,