

用稳态反饱和吸收法测量 C_{60} 的 激发态吸收截面

司金海 杨 森 宋瑛林 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150006)

提要 用准连续激光实现了 C_{60} 的稳态反饱和吸收, 通过实验和理论计算的拟合, 确定了 C_{60} 的三重第一激发态吸收截面。

关键词 稳态反饱和吸收, 激发态吸收截面

1 引 言

自从 1985 年 H. W. Kroto 报道发现了 C_{60} 分子以来, 人们对这种分子做了许多理论和实验研究^[1~3], C_{60} 球状分子的内外表面有 60 个 π 电子, 组成三维 π 电子共轭体系, 具有很强的三阶非线性。 C_{60} 分子的许多非线性光学效应与其激发态有关, 因此测量它的激发态能级参数具有重要的价值。

T. W. Ebbesen 等人曾用 ps 和 ns 激光闪光泵浦—探测法研究了 C_{60} 的单重激发态 S_1 和三重激发态 T_1 的特性^[4]。 W. Blau 曾提出一种用动态反饱和吸收测量激发态吸收截面的方法^[5]。 本文提出稳态反饱和吸收测量法, 用这种方法测量了 C_{60} 分子的三重第一激发态吸收截面 σ_T (分别在 488 nm 和 514.5 nm 波长处)。 由于在实验中仅使用一台被调制的准连续 Ar^+ 激光器, 所以与其它方法比较, 更为简便, 大大降低了对光源和探测器的要求。

2 理 论

从 C_{60} 的线性吸收谱可以看到, 在可见区有一宽阔的弱吸收带 ($S_0 - S_2$)^[4], 在这一区域内, 激发态吸收截面大于基态吸收截面, 因而呈现反饱和吸收, 介质的透射率随入射光强的增加而减小。

图 1 是 C_{60} 分子的能级简图, 在激光照射下, 基态分子吸收光子跃迁到单重第一电子激发态振动能级 S_1 上, 并迅速弛豫至单重第一电子激发态最低能级, 在这一能级上的分子几乎全部通过系际跃迁快速转移到三重第一激发态 T_1 , 在激发态 T_1 (或 S_1) 上的分子再次吸收光子可以跃迁至更高的激发态能级 T_2 (或 S_2), 然后以极快的速度返回 T_1 (或 S_1), 分子在 T_1 能级上有较长的寿命, 可以通过无辐射跃迁返回到基态。

C₆₀ 分子三重第一激发态寿命 τ_{T_0} 比其它有关能级寿命长得多, 例如单重第一激发态寿命 τ_{S_0} 和系际跃迁时间 τ_{ST} 均在 ns 量级 ($\tau_{S_0} \approx \tau_{ST} \approx 1.2$ ns^[4]), 其它激发态寿命 τ_{S_X} 和 τ_{T_X} 一般小于 1 ps^[5]。这种分子的系际荧光和磷光产率很低^[5], 激发态分子主要通过无辐射跃迁回到基态。描述激光与分子相互作用的三个速率方程和一个传输方程参见文献[6]。如果入射激光脉宽 $\Delta t \gg \tau_{T_0}$, 速率方程可以作稳态处理。考虑到 $\tau_{T_0} \gg \tau_{ST} \approx \tau_{S_0}$, 求得基态 S_0 , 激发态 S_1 和 T_1 上的分子数密度分别为 $n_0 = N/(1 + I/I_s)$; $n_s \approx 0$; $n_T = N/(1 + I_s/I)$, 代入光传输方程可以得到

$$\frac{dI(r, z)}{dz} = -a_0 \left[\frac{I_s + KI(r, z)}{I_s + I(r, z)} \right] I(r, z) \quad (1)$$

初始输入光强

$$I(r, z = 0) = I_0 g(r) \quad (2)$$

其中 $a_0(r, z) = N\sigma_0$, $K = \sigma_T/\sigma_0$, $I_s = h\nu/\sigma_0\tau_{T_0}$, N 为样品总的分子数密度, I_0 为入射光束中心处的光强, $g(r) = \exp(-r^2/r_0^2)$ 是激光高斯分布因子。由于高斯光束在介质中被非线性吸收, 光束的横向分布会发生变化, 输出功率等于对输出端横截面上各点光强的求和, 因此, 激光通过样品的透射率可以由下式给出

$$T = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{\int I(r, z = L) r dr}{I_0 \int g(r) r dr} \quad (3)$$

其中 L 为样品长度。用计算机对(1)~(3)式数值求解可以得到样品的透射率随入射激光功率变化的理论曲线。

3 实验和结果

我们用自制的 C₆₀ 配制成浓度为 5.9×10^{-4} mol/l 的 C₆₀ 甲苯溶液, 放入有效厚度为 0.5 cm 的样品池中。使用 Spectra-Physics 2040 型 Ar⁺ 激光器, 分别在 488 nm 和 514.5 nm 两个波长下进行了测试。输出的激光被分成两束, 一束用于监测输入光强, 另一束被斩波器斩波后, 经一透镜(焦距为 3 cm)入射到样品池内, 透射光经另一透镜聚焦后被光电倍增管接收, 并在 100 MHz 示波器上观测。为了避免热效应使光束畸变, 入射光被斩波器调制成时间宽度为 0.4 ms 的矩形光波, 占空比约为 1/40。

图 2 和图 3 中的数据点是激光波长分别为 514.5 nm 和 488 nm 时, 测得的样品透射率随入射激光功率变化的实验结果, 入射激光功率增加到某一值后, 样品的透射率随入射光功率增加而下降, 呈现反饱和吸收, 这是由于激光功率增加, 激发态 T_1 上的粒子数增多, 使得该激发态对激光的吸收增强。

使用计算机对(1)~(3)式进行数值求解, 得到的理论曲线绘于图 2 和图 3, 我们用分光光

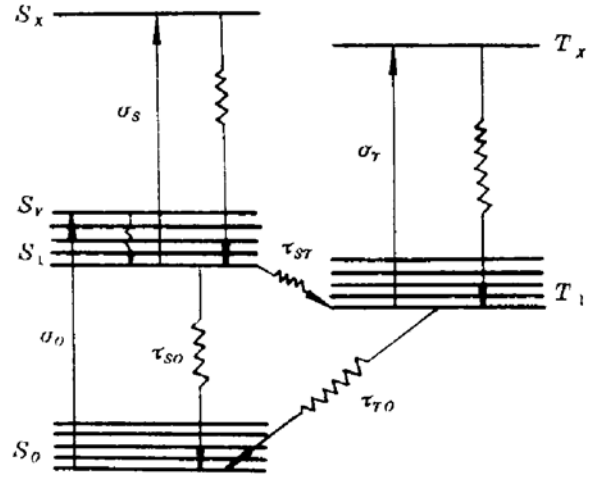


Fig. 1 Energy level diagram of C₆₀ molecule

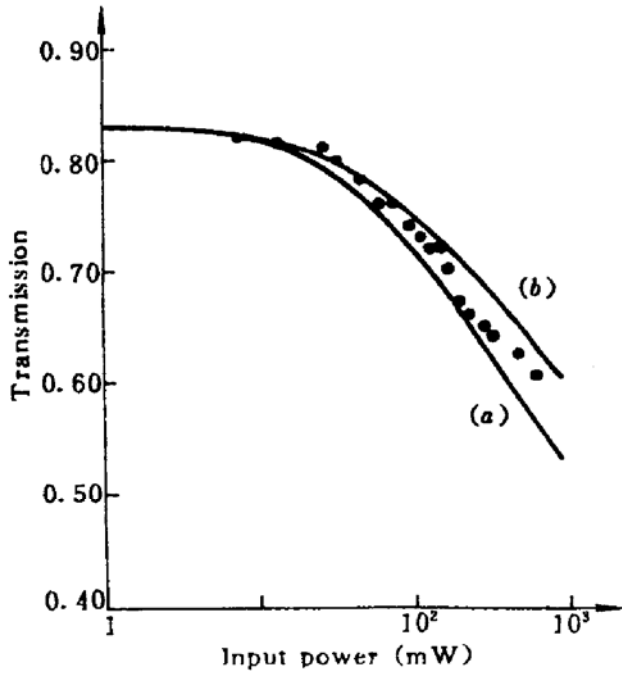


Fig. 2 Plots of the transmission versus the input power for C_{60} under incident laser with wavelength of 514.5 nm. Curves (a) and (b) show RSA simulations for two different excited state absorption cross sections respectively; (a) $\sigma_T = 4.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; (b) $\sigma_T = 5.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

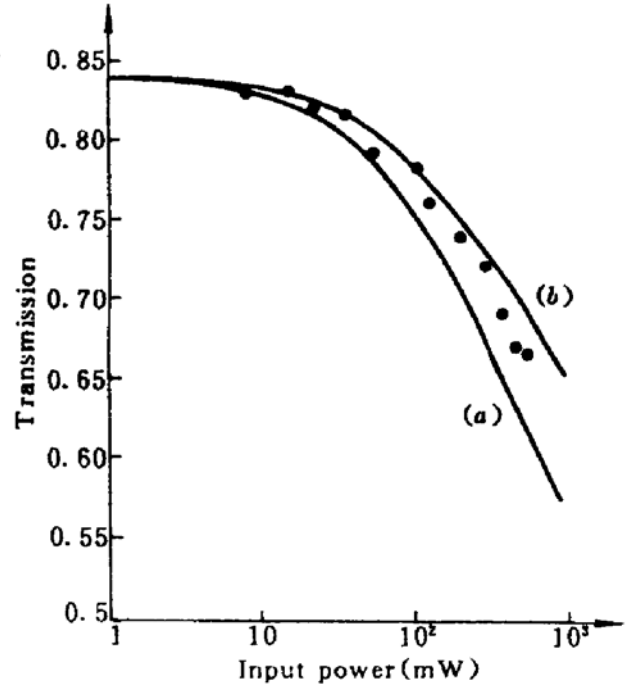


Fig. 3 Plots of the transmission versus the input power for C_{60} under incident laser with wavelength of 488 nm. Curves (a) and (b) show RSA simulations for two different excited state absorption cross sections, respectively; (a) $\sigma_T = 3.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; (b) $\sigma_T = 5.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

度计测量了样品的吸光度,从而计算出理论计算使用的 C_{60} 基态吸收截面

$$\sigma_o(514.5 \text{ nm}) = (1.05 \pm 0.04) \times 10^{-18} \text{ cm}^2;$$

$$\sigma_o(488 \text{ nm}) = (9.92 \pm 0.04) \times 10^{-19} \text{ cm}^2;$$

浓度为 $5.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的 C_{60} 甲苯溶液,其三重激发态寿命^[7]

$$\tau_{T0} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ s}$$

入射激光被透镜聚焦,焦点处的光斑半径为 $r_0 = 3.5 \mu\text{m}$ 。

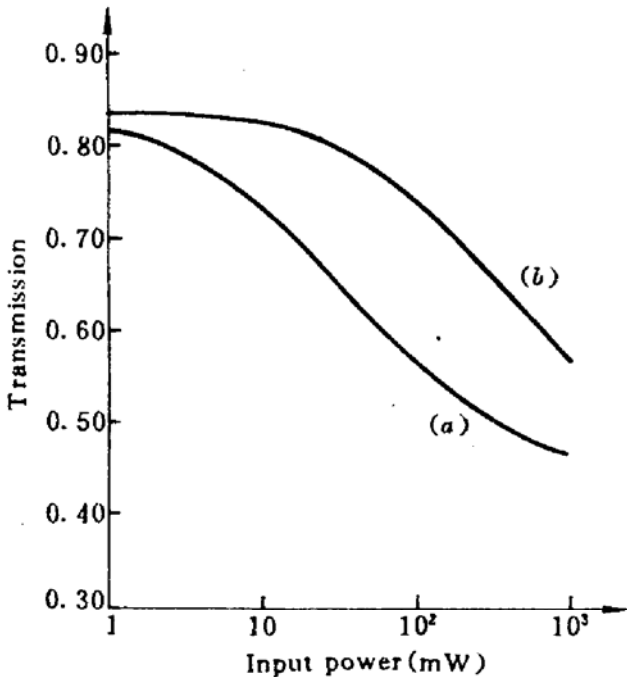


Fig. 4 Theoretical curves of RSA in C_{60} with $\sigma_T = 4.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

(a) $\tau_{T0} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ s}$; (b) $\tau_{T0} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ s}$

图 2 中曲线 (a) 和 (b), 入射光波长均为 514.5 nm, 三重第一激发态寿命均取 $\tau_{T0} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ s}$, 吸收截面分别取为 $\sigma_T = 4.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 和 $\sigma_T = 5.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; 被曲线 (a) 和 (b) 夹在中间的点是实验测得的数据点, 激发态寿命 τ_{T0} 相同时, 对较大的激发态吸收截面, 透射率随入射激光功率增加下降较快, 激发态的吸收截面 σ_T 应取它们的平均值。图 3 中入射光波长为 488 nm 的两条理论曲线 (a) 和 (b) 所对应的吸收截面分别取为 $\sigma_T = 3.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 和 $\sigma_T = 5.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; 通过理论计算与实验结果的拟合可以得到

三重第一激发态吸收截面分别为

$$\sigma_T(514.5 \text{ nm}) = (4.7 \pm 0.7) \times 10^{-18} \text{ cm}^2;$$

$$\sigma_T(488 \text{ nm}) = (4.2 \pm 0.8) \times 10^{-18} \text{ cm}^2;$$

图 4 (a), (b) 中的两条理论曲线, 激发态吸收截面取: $\sigma_T = 3.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; 寿命 τ_{T0} 分别取 $3.5 \times 10^{-7} \text{ s}$ 和 $3.5 \times 10^{-6} \text{ s}$, 可见, 激发态寿命越小, 饱和光强 I_s 越大, 实现反饱和吸收需要的光强也越大, 这时可以通过减小样品前的透镜焦距来提高样品内的激光功率密度, 从而达到实现反饱和吸收所需要的激光功率。

另外, 如果用可调谐染料激光器作光源, 通过这种简单的稳态反饱和吸收探测技术可以测量分子激发态吸收光谱。

参 考 文 献

- 1 R. J. Sension, C. M. Phillips *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 6075
- 2 L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, 1992, **356**: 225
- 3 李淳飞, 王玉晓 等. *物理学报*, 1993, **42**(8): 1236
- 4 T. W. Ebbesen, K. Tanigaki *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**: 501
- 5 W. Biau, H. Byrne *et al.*. *Opt. Comm.*, 1985, **56**: 25
- 6 李淳飞, 王 惠 等. *光学学报*, 1993, **13**(3): 219
- 7 J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 11

Measurement of Excited State Absorption Cross Sections in C₆₀ by Using the Method of Steady State Reverse Saturable Absorption

Si Jinhai Yang Miao Song Yinglin Li Chunfei

(Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract The steady state reverse saturable absorption in C₆₀ was obtained by using CW laser. Excited state absorption cross sections are evaluated by comparing experimental data with theoretical simulation.

Key words steady state reverse saturable absorption, excited state absorption cross section