

C₆₀ 在微孔玻璃中的渗透及光限制效应的研究*

夏海平 朱从善 龚辉 干福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 报道了以甲苯作为溶剂,把 C₆₀ 渗透到微孔石英玻璃中的制备过程,测定了去除溶剂甲苯之后含 C₆₀ 微孔玻璃的吸收谱,采用调 Q 10 ns 脉冲 YAG 倍频光(532 nm)观测并研究了这种复合材料的反饱和吸收特性及光限制效应与此激光波长的依赖关系。上述材料的抗激光损伤阈值达 9 J/cm²。

关键词 C₆₀,微孔玻璃,光限幅

1 引言

自从 C₆₀ 被人工合成以来,其许多独特的性质引起人们的注意。对 C₆₀ 电子能级结构研究表明,其三重态 T₁ 与单重态第一激发态 S₁ 的能隙仅为 $3.77 \times 10^4 \text{ J/mol}^{[1]}$ 。通过无辐射跃迁,光激发到 S₁ 态的布居数以大于 96% 的转移效率转移到具有很长寿命(40 μs)的三重态最低激发态 T₃ 上。三重态和单重态的吸收光谱基本一致,吸收带较宽,但是 T₁ - T₃ 的吸收截面 σ₂ 约是基态 S₀ 与 S₁ 间吸收截面 σ₁ 的 7 倍^[1],而且 T₁ 具有较长的亚稳态寿命。因此, C₆₀ 分子完全满足光限制有机分子的设计要求,即随与上述吸收带波长匹配的入射光强的增强,三重态的吸收越来越起主导作用,吸收呈非线性增加,从而可实现光限制效应。国内外一些学者已对富勒烯的反饱和吸收与光限制效应进行了不少研究^[2~5]。从应用的角度来讲,把富勒烯物质结合在物化性能稳定,抗激光损伤阈值大的合适无机透明介质材料中,是开展应用研究的重要方面。选用透明的微孔无机玻璃作为介质是本工作的尝试。人们曾把各种过渡金属、有机物、半导体等渗入到微孔玻璃^[6~9],以制得各种功能材料。最近又有人研究了把 C₆₀ 液相扩散到凝胶玻璃中的动力学过程^[10]。我们采用甲苯为溶剂,均匀地把 C₆₀ 渗入到微孔 SiO₂ 玻璃中,制成光透过元件,在脉冲 Nd:YAG 倍频激光器件中,观测到了明显的光限制效应,并实现了较有机介质高得多的抗激光损伤阈值。

2 微孔玻璃的制备及渗透过程

本实验所用的微孔玻璃由中国科学院上海硅酸盐研究所提供,由 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃经

* 国家自然科学基金支持项目。

过热处理-分相-酸处理而获得。这种微孔玻璃由直径为 30.0 nm 量级 SiO_2 小球紧密堆积而成。其比表面、孔容积及气孔率分别为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 7.5 nm 及 30%。微孔玻璃块的尺寸为 $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ 。由于连通微孔对光的散射作用,因此原始玻璃略显乳白。本工作先将玻璃块抛光,然后在浓 H_2SO_4 中煮沸,再经超声波处理,最后在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h。由于孔径的收缩,样品明显较原来透明,测得其气孔率约为 20%。假设圆柱孔是均匀地收缩,此时的直径大约为 6.0 nm 左右。

C_{60} 甲苯溶液在微孔玻璃中的渗透,跟微孔的位阻和扩散分子与微孔的摩擦阻力作用有关。特别当孔径很小,而扩散分子直径又较大时,这种阻力作用表现得更明显。文献[10]对溶解于甲苯中的 C_{60} 溶液在微孔凝胶玻璃中的扩散过程作了研究。研究表明, C_{60} 在微孔中的扩散跟微孔的大小、长度、孔面积、 C_{60} 的浓度以及渗透所用的时间温度等因素有关。随着扩散的进行, C_{60} 在微孔中的浓度可表示为

$$C(t) = C_\infty [1 - \exp(-kt)]$$

k 为常数, t 为扩散时间。

本实验所用的渗透方法,是把多孔玻璃泡入每毫升甲苯溶剂含 1.5 mg C_{60} 的溶液中,使得各个方向都能同时均匀地扩散到微孔中,可以看到多孔玻璃的颜色由白色逐渐变成紫色,泡在溶液中的样品密封,在室温下放置 7 天后,取出放在 50° 烘箱中干燥 10 h,由于甲苯的挥发,玻璃由原来的紫色变成橙黄色。之后,对样品进行热处理,逐渐升高炉温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 48 h,这样 C_{60} 便牢牢地吸附于表面能大的微孔中,制得实验所用样品。

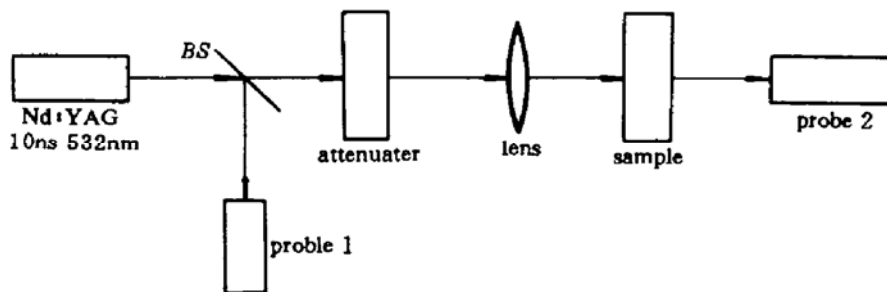


Fig. 1 Experimental arrangement for optical limiting measurement

3 光限制实验

实验所用的光源为 Nd:YAG 调 Q 倍频脉冲激光。波长为 532 nm, 脉冲宽度为 10 ns。光路图示于图 1。从激光器出射的脉冲光经分束器 BS 分为两束,一束为探测光,由 LPE-1A 型能量/功率计接收;另一束经透镜聚焦后正入射进样品,透射光由 RJ-7610 型能量计接收,样品厚度为 2 mm。逐渐改变输入光强度,分别测出不同光强下的输入与透射脉冲的平均功率。获得的光限制特性曲线如图 3 所示。

4 实验结果与讨论

图 2 为样品的吸收谱图,与 C_{60} 在甲苯溶液相比,有些区别,其中的差异来自 C_{60} 在溶液中表现为 C_{60} 单分子游离的性质,而处于微孔中的 C_{60} 分子存在着微孔表面能对 C_{60} 分子的作用

以及 C_{60} 分子间的作用, 导致其电子能级有所变化。

从图 3 可以看出, 光限制特性曲线分为三段, *a* 段部分显示透射光能量随入射光能量的增加而增大, 这属于 C_{60} 分子的单重态吸收。基本上呈线性的; 在 *b* 段上, 由于三重态的反饱和吸收机制, 造成样品的透过率增量随光强增加而减小, 在这一区段透射光基本上被限制在 0.8 J/cm^2 的能量密度范围内; 但是, 再继续增加入射光的能量, 由于三重态的饱和, 样品的透过率呈现线性增强, 如 *c* 段所示, 破坏了样品的光限制作用, 在我们实验室中当输入很强的激光强度时观察到这一现象。这在应用中带来了一定的限制。

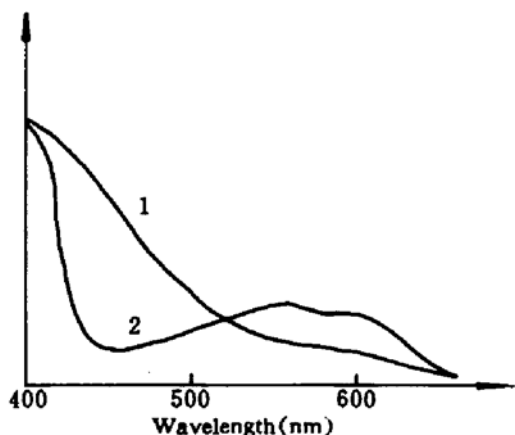


Fig. 2 Absorption spectra of C_{60} in porous glass (1) and in toluene solution (2)

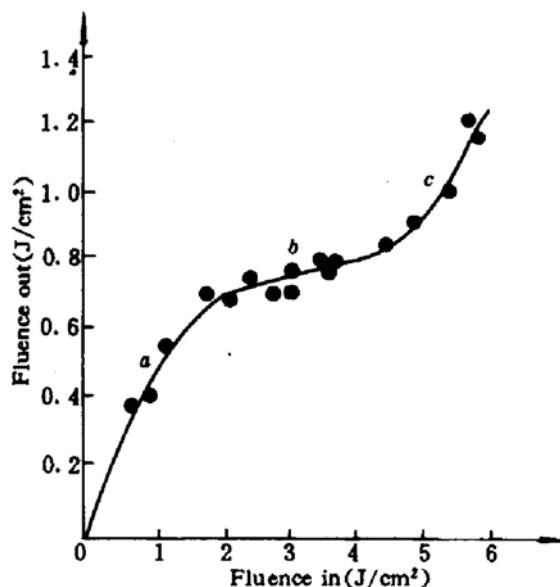


Fig. 3 A typical result of optical limiting behavior in porous glass at 532 nm wavelength

在本实验条件下, 微孔玻璃的抗激光损伤阈值达到 $9 \text{ J/cm}^2 \cdot 10 \text{ ns}$ 。与微孔相关的石英玻璃的本征破坏强度相比, 此阈值尚显偏低, 主要原因是其内部常常有微裂纹及应力, 但与含 C_{60} 的溶液及有机聚合物中的抗激光损伤能力比较则要高得多, 在有机聚合物中仅为 $1.2 \sim 1.8 \text{ J/cm}^2 \cdot 15 \text{ ns}^{[3]}$ 。在玻璃内部形成均匀的圆柱形微孔分布和光学均匀性的改进, 对这种复合材料的性能产生关键性的影响。这与微孔玻璃的工艺制备过程直接相关^[12], 跟原料的纯度和颗粒度、原始玻璃的均匀性、酸处理与热处理过程等因素有关。如能对微孔玻璃的质量进一步提高, 其作为物化稳定性良好的实用化光限制元件还是很有发展前景的。

致谢 上海硅酸盐研究所黄熙怀研究员提供了微孔石英玻璃, 本所的李成富副研究员在提供光限制实验中给予指导, 特此致谢!

参 考 文 献

- 1 J. W. Arbogast, A. P. Darmany, S. F. Christopher *et al.*. Photophysical properties of C_{60} . *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 11
- 2 L. W. Tutt, Alan Kost. Optical limiting performance of C_{60} and C_{67} solutions. *Nature*, 1992, 356: 225
- 3 A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein *et al.*. Optical limiting with C_{60} in polymethyl methacrylate. *Opt. Lett.*, 1993, 18 (5): 334
- 4 李淳飞, 王玉晓, 周风云 等. C_{60} 介质反饱和吸收动力学与光限幅特性. *物理学报*, 1993, 42(8): 1236

- 5 杨少辰, 龚旗煌, 孙宇星 等. 是球烯分子 C_{60} 及 C_{70} 的反饱和吸收性质与光限制效应. *光学学报*, 1993, 13(4): 289
- 6 A. Brodka, T. W. Zerda. Molecular dynamics simulation of liquid-plastic phase transition of cyclohexane in porous Silica. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97(8): 5676
- 7 M. Sahimi. Transport of macromolecules in porous media. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(6): 4718
- 8 L. Nikiel, T. W. Zerda. Absorption of pyridine on silica gels. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 4063
- 9 J. L. Coffey, G. Beauchamp, T. W. Zerda *et al.*. Porous silica glasses doped with quantum-confined cadmium selenide. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1992, 142: 208
- 10 T. W. Zerda, A. Brodka, J. Coffey *et al.*. Diffusion of C_{60} in porous sol-gel glass. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1994, 168: 33
- 11 黄熙怀. 微孔玻璃的制造. *硅酸盐学报*, 1989, 17(1): 38

Diffusion of C_{60} in Porous Silica Glass and Its Optical Limiting Effect

Xia Haiping Zhu Congshan Gong Hui Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract In this paper, impregnation and diffusion processes of C_{60} in porous silica glass are reported. with a Q -switched Nd:YAG laser, the optical limiting effect of the material has been measured and described. The damage threshold of the glass containing C_{60} can be up to $9 \text{ J/cm}^2 \cdot 10 \text{ ns}$.

Key words C_{60} , porous glass, optical limiting effect