

文章编号: 0258-702X(2002)04-0335-04

# 基于 $C_{60}$ 结构的金纳米粒子合成物的 非线性折射与光限幅

曲士良<sup>1</sup>, 杜池敏<sup>2</sup>, 宋瑛林<sup>1</sup>, 王玉晓<sup>1</sup>, 高亚臣<sup>3</sup>, 祖继锋<sup>3</sup>, 刘树田<sup>1</sup>, 李玉良<sup>2</sup>, 朱道本<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学应用物理系, 黑龙江哈尔滨 150001; <sup>2</sup> 中国科学院化学研究所, 北京 100800;   
<sup>3</sup> 辽宁师范大学物理系, 辽宁大连 116029)

**提要** 利用调  $Q$  倍频 ns/ps Nd: YAG 激光脉冲, 使用  $Z$ -扫描技术和光限幅实验研究了新型的基于富勒烯  $C_{60}$  结构体系的金纳米粒子合成物的非线性折射和光限幅特性。实验结果表明材料的非线性折射主要起源于材料中的金纳米粒子所产生的表面等离子体, 材料的光限幅特性好于  $C_{60}$  甲苯溶液, 并对限幅机理进行了讨论。

**关键词** 富勒烯  $C_{60}$  结构 纳米合成物 等离子体 非线性

中图分类号 O 437 文献标识码 A

## Nonlinear Refraction and Optical Limiting in the Nanocomposite Based on $C_{60}$ Structured System with Gold Nanoparticles

QU Shi-liang<sup>1</sup>, DU Chi-min<sup>2</sup>, SONG Ying-lin<sup>1</sup>, WANG Yu-xiao<sup>1</sup>, GAO Ya-chen<sup>3</sup>,  
ZU Ji-feng<sup>3</sup>, LIU Shu-tian<sup>1</sup>, LI Yu-liang<sup>2</sup>, ZHU Dao-ben<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001  
<sup>2</sup> Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080  
<sup>3</sup> Department of Physics, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

**Abstract** Nonlinear refraction and optical limiting properties in the novel nanocomposite based on  $C_{60}$  structured system with gold nanoparticles were investigated by  $Z$ -scan technique and optical limiting experiment with  $Q$  switched, double frequency ns/ps Nd: YAG laser pulses. The experimental results show that the nonlinear refraction mainly results from the surface plasmon resonance of gold nanoparticles in the nanocomposite. The optical limiting properties of the nanocomposite is stronger than that of  $C_{60}$  toluene solution. The optical limiting mechanisms were discussed.

**Key words**  $C_{60}$  structured system, nanocomposite, plasmon, nonlinearity

## 1 引言

随着激光技术在军事上的日益广泛应用, 激光对人眼和光学探测系统的威胁日益严重, 研究激光防护技术日趋迫切。光限幅技术对于研制实用的激光防护器件具有重要意义。富勒烯  $C_{60}$  及其衍生物、金属团簇化合物以及金属酞菁化合物是研究得最多的光限幅材料, 其限幅机理是反饱和和吸收<sup>[1~5]</sup>。最近, 由于纳米材料在光学上的潜在应用, 人们开始研

究单壁和多壁碳纳米管的光学非线性<sup>[6~9]</sup>, 所观察到的非线性响应相似于  $C_{60}$  甲苯溶液和碳黑水溶液, 光限幅效应被认为产生于反饱和吸收和非线性散射。还对金属银溶胶纳米粒子和金纳米溶液进行了研究, 表明等离子体带依赖于纳米粒子大小<sup>[10, 11]</sup>。金属-聚合物纳米粒子合成物也表现出了非常强的光限幅行为, 限幅机理起源于吸收所致非线性散射<sup>[12]</sup>。尽管如此, 对金属纳米粒子合成物的光学研

收稿日期 2001-01-16; 收到修改稿日期 2001-04-23

作者简介: 曲士良(1964.6—)男, 哈尔滨工业大学威海校区理学系副教授, 博士, 主要从事光学非线性和光功能材料的研究。E-mail: slqu@263.net

究相对较少。本文研究了基于富勒烯  $C_{60}$  的新型金纳米粒子合成物的非线性折射和光限幅特性,观察到了有意义的实验结果。

## 2 样品和实验

实验所用样品是基于富勒烯  $C_{60}$  的金纳米粒子合成物,由配合体和金纳米粒子组成。配合体中的取代基为 2,2'-二联吡啶基,配合体的分子式记为  $C_{60}$ bpy-1,分子结构如图 1。零价金纳米粒子游离在纳米合成物中,未与配合体形成化学键,用透过电子显微镜估计纳米粒子大小为 5~15 nm 量级。这种纳米合成物记为  $C_{60}$ bpy-1-Au,实验时将它溶解在氯仿溶剂中。溶液的线性吸收谱如图 2。

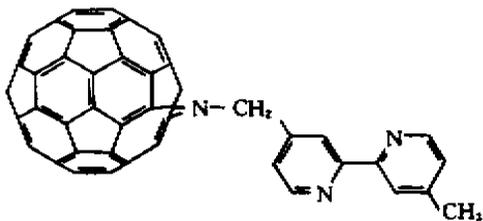


图 1 配合体  $C_{60}$ bpy-1 的结构简图

Fig.1 Molecular structural diagram of the ligand,  $C_{60}$ bpy-1

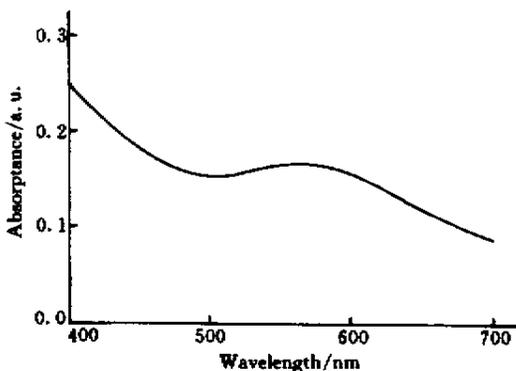


图 2  $C_{60}$ bpy-1-Au 氯仿溶液的线性吸收谱

Fig.2 Linear absorptive spectrum of  $C_{60}$ bpy-1-Au chloroform solution

激光光源为调  $Q$  倍频 ns/ps Nd: YAG 脉冲系统 (Continuum 公司),输出光波长 532 nm,脉宽 (FWHM) 8 ns,重复频率 1 Hz。在  $Z$ -扫描实验中样品在焦距为 30 cm 的透镜焦点附近沿光路传播方向移动。透过率由两个积分能量计  $D_1$  和  $D_2$  (两个能量计为 Rjp-735, Laser Precision 公司,  $D_2$  前面放一线

性透过率为 10% 的小孔)监测,非线性折射的强弱能够很容易地通过两个能量计比值  $D_2/D_1$  测得。实验光路如图 3。激光脉冲能量为 150  $\mu$ J。样品溶液放在 1 mm 厚的石英比色皿中,线性透过率为 87%。光限幅实验类似于  $Z$ -扫描,不同的是  $D_2$  前的小孔被移去,  $D_1$  放在样品前,且样品固定在纯折射归一化透过率的谷值位置,光路如图 4。测量时调节衰减棒 (Newport 公司)可连续调节脉冲的能量,由能量计  $D_1$  和  $D_2$  监测输入和输出能量。在两个实验中,所用的衰减片的分束比均为 1:1。样品溶液放在 2 mm 厚的石英比色皿中,线性透过率为 81%。

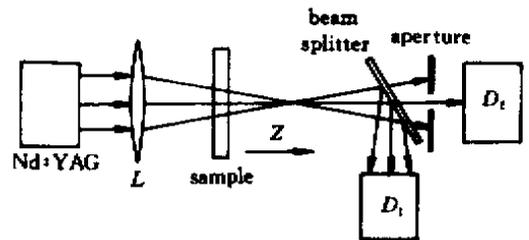


图 3  $Z$ -扫描实验装置图

Fig.3 Experimental set-up of  $Z$ -scan

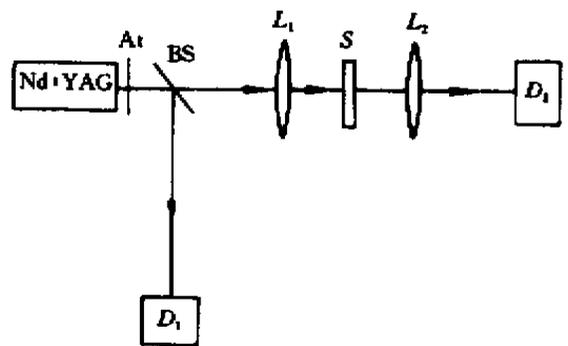


图 4 光限幅实验装置图

Fig.4 Experimental set-up of optical limiting

## 3 结果和讨论

### 3.1 非线性折射

$Z$ -扫描技术是测量非线性折射率最为简单、有效的方法<sup>[13]</sup>。非线性折射率可用有孔  $Z$ -扫描数据与无孔  $Z$ -扫描数据相除 ( $D_2/D_1$ ) 得到,实验得到的能量归一化透过率如图 5。因谷值出现在  $Z < 0$  区域,且峰谷值之差较大,所以这种样品呈现出较强的自聚焦效应。我们知道  $C_{60}$  及其衍生物尽管有非常强的激发态吸收,但一般呈现较弱的激发态折射 (通常是自散焦)。这种金纳米粒子合成物中的配合体

$C_{60}$ bpy-1 也具有这种强的激发态吸收(无孔 Z-扫描数据已说明了这一点)和弱的自散焦效应。然而实验中却观察到了较强的自聚焦效应,我们认为这种合成物中的金纳米粒子由于光激发所形成的表面等离子体折射与这种较强的自聚焦效应有关。因为  $C_{60}$  及其衍生物在 532 nm 波长附近的线性吸收非常弱,几乎没有任何吸收峰,而在图 2 中可以看到这种金纳米合成物在 500 ~ 600 nm 谱内出现了一个宽的吸收带,吸收峰大约在 570 nm 附近,这是明显的金纳米粒子表面等离子体吸收所致<sup>[11,12]</sup>。实际上,激光脉冲激发下纳米粒子表面等离子体很容易形成,而纳米大小的金属粒子的光学特性强烈地受等离子体吸收和折射所影响<sup>[14]</sup>。而且我们也能看到峰谷值相对原点近似对称,因此可以认为表面等离子体产生的非线性散射不太强,这可能是由于金纳米粒子数密度较小所致。

这样,我们主要考虑金纳米粒子所产生的表面等离子体对这种纳米合成物非线性折射特性的影响,并使用 Z-扫描理论计算非线性折射率。使用文献[13]的结果

$$\Delta T_{p,v} = 0.40(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2 I_0 L_{\text{eff}} \quad (2)$$

$$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0 \quad (3)$$

其中  $\Delta T_{p,v}$  为归一化能量透过率的峰谷之差,  $I_0$  为脉冲强度,  $n_2$  为非线性折射率,  $L_{\text{eff}}$  为样品的有效长度,  $\alpha_0$  为线性吸收系数。应用(1)~(3)式求得  $C_{60}$ bpy-1-Au 的非线性折射率为  $n_2 = 2.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ , 显然非线性折射较强。结果可能意味着金属纳米材料的非线性折射由带间跃迁引起,在很大程度上来自表面等离子体的贡献。

### 3.2 光限幅

为了研究材料的光限幅特性的强弱,我们完成了光限幅测量,与以往光限幅所不同的是样品放在纯折射归一化透过率谷值位置而不是放在焦点处。据我们所知,这种纳米合成物具有强的非线性吸收和强的非线性折射,这样放置可以使材料的非线性吸收和非线性折射均对限幅起作用,从而使限幅特性大大增强。作为比较,还做了线性透过率相同的  $C_{60}$  甲苯溶液的光限幅实验,因其呈强的非线性吸收和弱的非线性折射,故样品仍然放在焦点处,测量结果如图 6 所示。显然,  $C_{60}$ bpy-1-Au 有强于  $C_{60}$  的光限幅特性,说明它的非线性光学特性得到充分发挥。如前所述,  $C_{60}$ bpy-1-Au 是由金纳米粒子和配合体  $C_{60}$

bpy-1 组成,金纳米粒子具有较强的表面等离子体吸收和折射,配合体  $C_{60}$ bpy-1 又具有强的激发态吸收。因此,  $C_{60}$ bpy-1-Au 强的光限幅效应起源于强的非线性吸收(包括  $C_{60}$ bpy-1 的激发态吸收和金纳米粒子的表面等离子体吸收)以及强的金纳米粒子的非线性折射(非线性折射率为  $n_2 = 2.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ ),在这里非线性散射由于相对较弱可以不考虑。

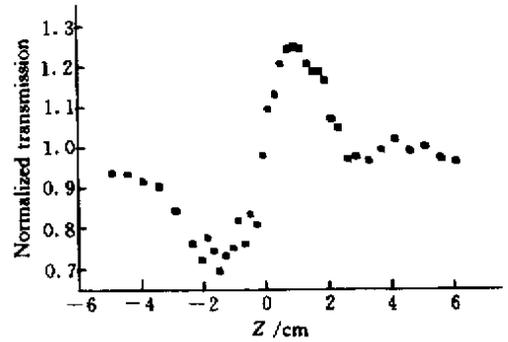


图 5 纯折射 Z-扫描结果。线性透过率均为 87%

Fig.5 Pure refractive Z-scan result. The linear transmission is 87%

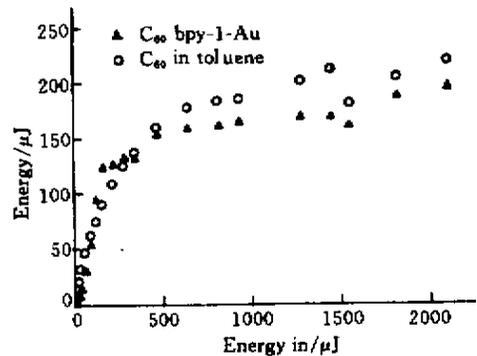


图 6  $C_{60}$  甲苯溶液和  $C_{60}$ bpy-1-Au 氯仿溶液的光限幅实验结果。线性透过率均为 81%

Fig.6 Experimental results of optical limiting for  $C_{60}$  toluene solution and  $C_{60}$ bpy-1-Au chloroform solution with the identical linear transmission of 81%

由图 6 可以看出  $C_{60}$ bpy-1-Au 的光限幅阈值(这里定义为透过率降到线性透过率的一半时的输入能量)约为 300  $\mu\text{J}$ ;光限幅箝位值(指输入能量为无限大时的输出能量)约为 180  $\mu\text{J}$ ,最能反映限幅特性的光限幅参数——衰减因子(指输入能量较小时线性透过率与输入能量为无限大时的非线性透过率的比值)约为 9,这就是说在我们的实验中,当输入能量达约 2000  $\mu\text{J}$  时透过率已下降为线性透过率(81%)的 1/9,即得到了非常大的衰减。

遗憾的是由于多种机制对光限幅有贡献,目前还没有可用理论能对实验结果进行拟合。然而像前面所述,增加金纳米粒子的大小和数密度能够增强表面等离子体的吸收和折射,进而会加强这类纳米合成物的光限幅特性。

## 4 结 论

研究了在 532 nm, 8 ns 激光脉冲激发下新型的基于 C<sub>60</sub> 结构体系的金纳米粒子合成物的非线性折射和光限幅特性。发现材料的非线性折射主要由光激发下金纳米粒子所形成的表面等离子体贡献,并根据 Z-扫描理论计算求得了非线性折射率。C<sub>60</sub>bpy-1-Au 呈现出强于 C<sub>60</sub> 的光限幅特性,非线性吸收和非线性折射是主要的光限幅机理。

致谢 作者衷心感谢中国科学院有机固体开放实验室的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 D. G. McLean, R. L. Sutherland, M. C. Brant *et al.*. Nonlinear absorption study of a C<sub>60</sub>-toluene solution [ J ]. *Opt. Lett.*, 1993, **18** ( 11 ) : 858 ~ 860
- 2 L. Smilowitz, D. Mcbranch, V. Klimov *et al.*. Enhanced optical limiting in derivatized fullerenes [ J ]. *Opt. Lett.*, 1996, **21** ( 13 ) : 922 ~ 924
- 3 J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder *et al.*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines [ J ]. *Opt. Lett.*, 1994, **19** ( 9 ) : 625 ~ 627
- 4 H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xing. Solid state synthesis, crystal structure, decomposition reactions, and optical nonlinearity of a twin-nest-shaped cluster compound [ J ]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35** : 5363 ~ 5367
- 5 F. Li, X. D. Yang, Y. L. Song *et al.*. Optical limiting and excited state nonlinear optical properties in lead phthalocyanine [ J ]. *Chinese J. Lasers* ( 中国激光 ), 1997, **24** ( 5 ) : 424 ~ 428 ( in English )
- 6 Jason E. Riggs, David B. Walker, David L. Carroll *et al.*. Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes [ J ]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104** ( 30 ) : 7071 ~ 7076
- 7 Z. Jin, X. Sun, G. Xu *et al.*. Nonlinear optical properties of some polymer / multi-walled carbon nanotube composites [ J ]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **318** : 505 ~ 510
- 8 L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl *et al.*. Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes [ J ]. *Opt. Comm.*, 2000, **174** : 271 ~ 275
- 9 S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale *et al.*. Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions [ J ]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317** : 510 ~ 514
- 10 Y. P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins *et al.*. Strong optical limiting of silver-containing nanocrystalline particles in stable suspensions [ J ]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** ( 1 ) : 77 ~ 82
- 11 L. Francois, M. Mostafavi, J. Belloni. Optical limitation induced by gold clusters. I. Size effect [ J ]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104** ( 26 ) : 6133 ~ 6137
- 12 Radu G. Ispasoiu, Lajos Balogh, Oleg P. Varnavski *et al.*. Large optical limiting from novel metal-dendrimer nanocomposite materials [ J ]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** : 11005 ~ 11006
- 13 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [ J ]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26** ( 4 ) : 760 ~ 769
- 14 S. Link, M. A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamic of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods [ J ]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **103** : 8410 ~ 8426