

# 足球烯分子 $C_{60}$ 及 $C_{70}$ 的反饱和吸收性质 与光限制效应\*

杨少辰 龚旗煌 孙宇星 夏宗炬 邹英华

(北京大学物理系, 北京 100871)

费 林 周锡煌 羌 笛 顾振南 吴永庆 孙亦梁

(北京大学化学系, 北京 100871)

## 提 要

报道了对足球烯分子纯  $C_{60}$  及纯  $C_{70}$  的光限制效应的研究结果, 讨论了样品的浓度及三重态寿命对光限制阈值的影响. 首次报道在足球烯分子中发现的三重态吸收饱和现象, 并阐述了其产生的原因及对光限制效应的影响.

**关键词**  $C_{60}$  及  $C_{70}$ , 光限制效应, 反饱和吸收.

## 1 引 言

自从足球烯分子  $C_{60}$  及  $C_{70}$  等被合成并提纯以来, 它们的物理化学性质很快引起了人们注意<sup>[1]</sup>. 对于足球烯分子的非线性光学性质的研究已有多项报道<sup>[2~4]</sup>, 表明它们具有可与有机聚双炔类相比拟的大非共振三阶超极化光学率. 对  $C_{60}$  及  $C_{70}$  的电子能级结构的研究表明<sup>[5]</sup>, 由于单重态第一激发态与最低三重态有很小的能量差(9.0 cal/mol), 通过无辐射跃迁, 光激发到单重态第一激发态的布居以大于 96% 的转移效率转移到具有很长的寿命( $[40.0 \pm 4.0] \mu\text{s}$ )的三重态最低激发态上. 实验表明<sup>[6,7]</sup>, 在一个很宽的谱范围内, 从此三重态出发有很大的吸收截面. 这种能结构的特点显示出  $C_{60}$  及  $C_{70}$  可能有反饱和吸收的性质 (Reverse Saturable Absorption). Tutt 等人报道了在  $C_{60}$  的溶液中的光限制效应的初步实验结果<sup>[5]</sup>. 本文报道对纯  $C_{60}$  及  $C_{70}$  的甲苯溶液中反饱和吸收效应的研究, 以及在其中实现光限制效应的过程. 实验中还研究了样品产生光限制效应的阈值功率及与样品浓度的关系. 在实验中还首次测到  $C_{60}$  的三重态的吸收饱和现象, 并讨论了其产生的原因及对光限制效应的影响.

## 2 $C_{60}$ 与 $C_{70}$ 的反饱和吸收与三重态吸收饱和过程

具有反饱和吸收的有机分子典型的能级结构如图 1 所示. 在能级结构中  $^1S_0$  为分子的基态能级,  $^1S_1$  为单重态的该激发态,  $^3T_1$  为三重态最低激发态, 而  $^3T_2$  为三重态高激发态. 在低激

收稿日期: 1992年7月15日

\* 本工作得到 863 高技术青年基金(材料专题); 国家自然科学基金; 博士后基金; 北京大学周培源基金及北京现代物理中心等研究基金的资助

发光强下样品的吸收由单重态基态到单重态激发态的跃迁产生. 样品的出射光强  $I_{ex}$  与入射激发光强  $I_0$  关系为

$$I_{ex} = I_0 k \exp(-N_0 \sigma_0 L), \quad (1)$$

式中  $k$  是计及反射损失的比例因子,  $N_0$ ,  $\sigma_0$  及  $L$  分别为样品的粒子数密度, 单重态吸收截面及样品与激光束的作用长度. 随着激发光能量的增加, 在  $^1S_1$  上粒子布居数也在增加, 并很快通过无辐射跃迁转移到  $^3T_1$  上去. 如果  $^3T_1$  具有较长的寿命, 那么其中的粒子布居数将很大. 与此同时, 由于  $^3T_1 \rightarrow ^3T_2$  的跃迁具有较大的吸收截面  $\sigma_1$ , 因此在高激发光强下, 三重态间的跃迁对吸收将起主要作用. 此时有:

$$I_{ex} = I_0 k \exp(-N_1 \sigma_0 L - N_2 \sigma_1 L), \quad (2)$$

其中  $N_1$ ,  $N_2$  分别是  $^1S_0$  及  $^3T_1$  上的粒子布居数密度. 如果在  $^1S_1$  及  $^3T_2$  上的粒子数密度为  $N_3$  及  $N_4$  的话, 则有:  $\sum N_i =$

$N_0$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). 图 2 给出了不同三重态饱和光强度下的理论曲线[(2)式]. 其中(a)~(c)三条曲线分别对应于由高到低的饱和光强. 在这些曲线中, 有三个光学过程: 在很小的入射光强下, 样品的透过率保持一常数, 因此透过光能量随入射光能量的增加而增大. 在随后的一段范围内, 由于三重态的吸收参进来, 造成样品的透过率随光强增加而减小. 因此样品的透过光能量基本保持一定值, 出现所谓反饱和吸收过程并产生了光限制效应. 在第三个区域中, 由于三重态的吸收饱和, 使得样品的透过率随入射光强增加而增大, 样品的透过光能量增加. 因此在对应足球烯分子吸收波长的很宽波长范围内, 通过反饱和吸收过程, 足球烯分子可以实现光限制作用. 这在眼睛的保护及高光功率探测器的保护上具有重要的应用价值. 但还要注意避免由于三重态的吸收饱和造成的透明过程, 否则将带来意外及损失.

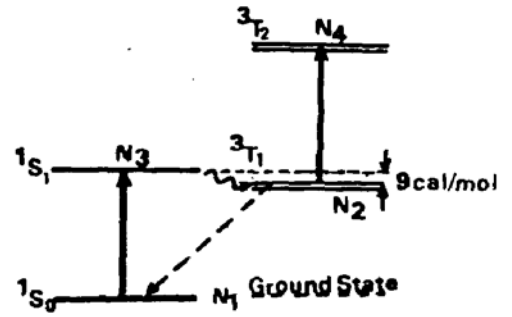


Fig. 1 The typical digram of the energy levels of reverse saturable absorption molecule

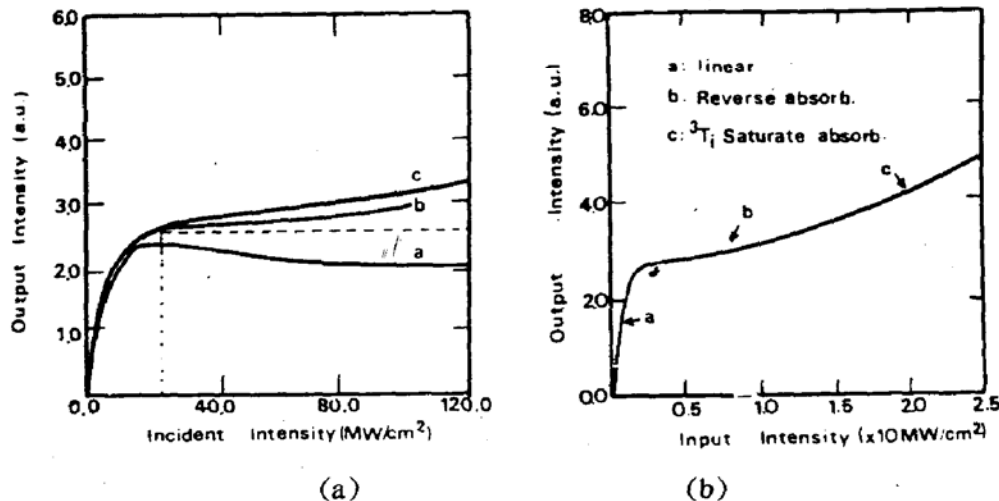


Fig. 2 Theoretical results for the reverse absorption molecule, which triplet energy states exhibit a saturable absorption under the excite fluence of laser beam. (a) Curves vs saturable absorption intensity. (b) A typical curve which exhibits three phenomena

### 3 实验结果及讨论

实验使用的激发光源是一调 QNd:YAG 激光器(Quantel Co.), 激发光波长选择为 532.0 nm, 这一波长落在足球烯的单重态与三重态的吸收谱内. 激光脉冲宽度为 10.0 ns, 重复频率为 10 Hz. 每个脉冲能量可达 100 mJ. 实验光路如图 3 所示. 原始脉冲经一空间滤波器整形后, 通过一望远镜系统缩束后入射到盛有样品的比色皿中. 光斑面积约为  $2.0 \text{ mm}^2$ , 样品池的厚度为 2.0 mm. 在样品池的前后通过分束片截取部分光束用以检测样品的透过光强随激发光强的变化. 用来检测光能量  $J$  为 Laser Precision Co. 的 R-7200 型能量/功率计, 配以 Polyele-370 能量探头.

图 4 给出的是典型的  $C_{60}$  及  $C_{70}$  光限制效应的实验结果及对应的理论结果. 这是对应于低激发能量透过率分别为 37% 及 17% 时的情形. 光限制效应的阈值光强<sup>[9]</sup>与样品的浓度的变化关系表示在图 5 (a) 中, 在不同的透过率下, 可清楚地看到光限制阈值光强随样品的浓度减小而增大. 这一点可由 (2) 式清楚地看到: 为实现样品的反饱和吸收, 就要使三重态有较大的粒子布居数, 而这一粒子布居是由于单重激发态上的粒子转移而来, 因此, 就要有较大的泵浦光强.

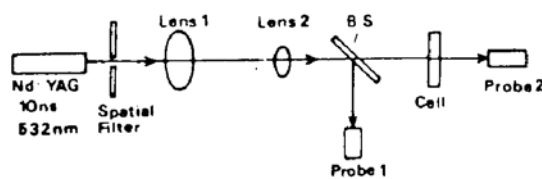


Fig. 3 Experimental setup.

SP—beam splitter, Probe 1 and Probe 2—energy probes

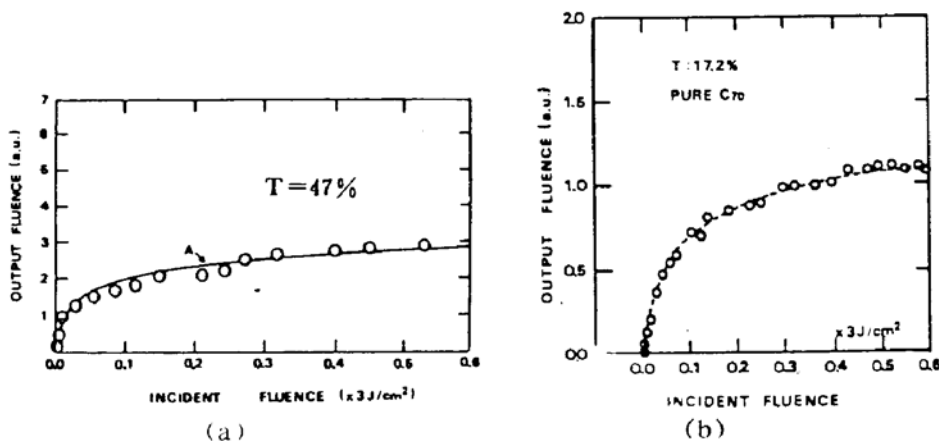


Fig. 4 The experimental results; optical limiting effects in (a) — pure  $C_{60}$ , and (b) — pure

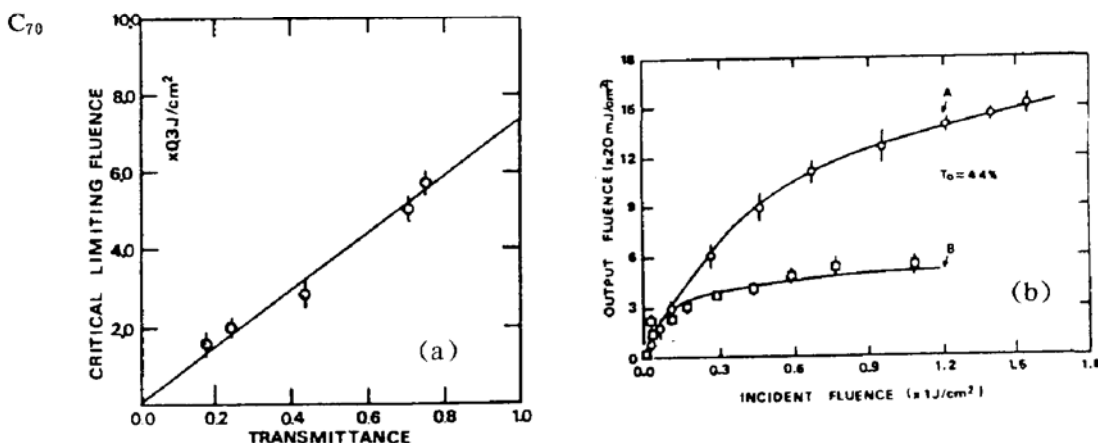


Fig. 5 (a) Experimental results; degassed and no degassed samples exhibits different critical limiting fluence.

(b) The critical energy of optical limiting vs the concentrations of fullerene in toluene

$C_{60}$  与  $C_{70}$  分子的三重态寿命对样品的光限制阈值有很大的影响. 图 5(b) 是实验中测量得到的去气与未去气样品的光限制效应的结果比较, 由于空气中的  $^3O_2$  对  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子三重态有淬灭作用, 使得  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子三重态寿命大大减小 (例如  $^3T_1$  由  $40 \mu s$  减小到  $300 ns$ ), 造成样品的光限制阈值增大, 这一点在实际应用中需要特别加以注意.

实验中获得的  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子的三重态吸收饱和现象表示在图 6 中. 由图中可见, 在高光强下, 由于三重态的吸收饱和, 使得样品的透过率增大, 破坏了样品的光限制作用. 这对  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子在实际中的应用将有一定的限制.

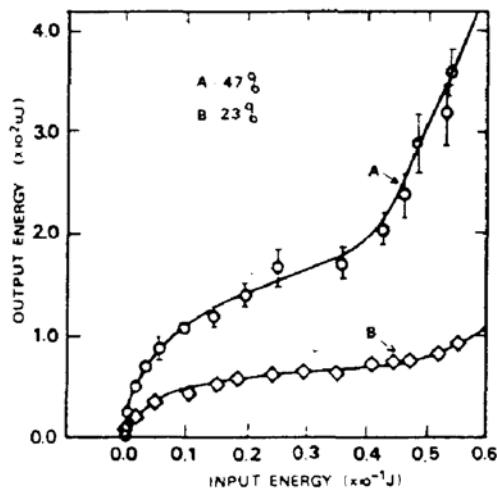


Fig. 6 Saturable absorption of the triplet energy states of fullerene molecule, experimental results

## 4 结 论

寻找具有光限制作用的功能材料或能实现光限制作用的 optical 手段是一项具有重要意义的研究领域. 在本文中, 我们报道了对足球烯分子  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子材料的光限制效应的研究, 讨论了样品的光限制阈值与浓度的关系. 研究了  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子的三重态寿命对光限制过程的影响. 我们还发现了  $C_{60}$  及  $C_{70}$  分子的三重态吸收饱和过程, 并给出了对这一现象的解释.

## 参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, A. W. Alla, S. P. Balm,  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. *Chem. Phys. Rev.*, 1991, **91**(6): 1213~1235
- [2] Qihuang Gong, Yuxing Sun, Zongju Xia *et al.*, Nonlinear third-order optical nonlinearity of all-carbon molecule  $C_{60}$ . *J. Appl. Phys.*, 1991, **71**(6): 3025~3026
- [3] W. J. Blou, H. J. Byrne, T. J. Dennis *et al.*, Large Infrared Nonlinear optical response of  $C_{60}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(11): 1423~1425
- [4] Yang Shaochen, Gong Qihuang, Xia Zongju *et al.*, Large third-order nonlinear optical properties of  $C_{70}$  fullerene in the infrared regime. *Appl. Phys.*, 1992, **B55**(1): 51~53;
- [5] R. R. Hung, J. J. Grabowski, A precise determination of the triplet energy of  $C_{60}$  by photoacoustics. *Calorimetry*, 1991, **95**: 6073~6075
- [6] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote *et al.*, Photophysical properties of  $C_{60}$ . *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**

(11)11~12

- [7] Kataumi Tanigaki, Thomas W. Ebbesen, Sadanori Kuroshima, Picocond and nanosecond studies of the excited states properties of C<sub>70</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **185**(3,4):189~191
- [8] Lee Tutt, Alan Kose, Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions. *Nature*, 1992, **356**:225
- [9] A. W. Kueng, W. E. Case, M. E. Koch, Nonlinear-Optical absorption through photo avalanche, *J. Opt. Soc. Am(B)*, 1989, **6**(4):639~641

## The reverse saturable absorption and optical limiting effects in buckminsterfullerene

YANG Shaochen GONG Qihuang SUN Yuxin

XIA Zengju ZOU Yinghua

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

FEI Lin ZHOU Xihuang QIANG Di GU Zhengnan

WU Yongqing SUN Yiliang

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(Received 15 July 1992)

### Abstract

The reverse saturable absorption and optical limiting effect in pure fullerene molecules C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> are reported. The discussions on the influences of concentrations and life-time of triplet states upon the critical energy fluence of optical limiting are given. The absorption induced by the transitions of triplet states of fullerene molecules exhibits a saturable process which is demonstrated for the first time to our knowledge. This phenomenon is reported and its influence on optical limiting is discussed.

**Key words** fullerene, optical limiting effect, reverse saturable absorption.