

足球烯分子三阶非线性光学性质的研究*

龚旗煌 杨少辰 孙宇星 邹英华
(北京大学物理系, 北京 100871)
羌 笛 金朝霞 武永庆 孙亦梁
(北京大学化学系, 北京 100871)

提 要

报道了有关足球烯分子甲苯溶液中简并四波混频实验. 测量出足球烯 C_{70} 分子和 C_{60} 分子的三阶超极化率张量 χ_{1111} 分量分别为 1.2×10^{-30} esu 和 4.0×10^{-31} esu. 对应于固体样品的三阶非线性光学系数 χ_{1111} 分量分别是 2.5×10^{-8} esu 和 8.5×10^{-9} esu. 此结果表明了足球烯分子是现有的非线性光学材料中具有较大三阶非共振电子极化率材料之一. 文中还利用自由电子模型解释了非线性光学极化率的起源.

关键词 三阶非线性极化率, 四波混频.

1 引 言

具有离域 π 电子体系的有机分子及其聚合物已显示出其极大非线性光学系数和超快的非线性光学响应^[1,2], 被认为是应用于制作光电子器件的最佳候选材料. 近一年来, 随着新型 π 电子结构足球烯 C_{60} 和 C_{70} 等分子的出现和它们在超导物理方面研究的迅速开展, 足球烯分子的各种化学, 物理特性已引起人们的极大重视, 并进行了多方面的研究工作. 前期对足球烯分子 C_{60} 和 C_{70} 分子混合物的甲苯溶液进行的四波混频实验^[3~5]已表明了它们具有极强的非线性光学效应. 本文将进一步报道有关于纯 C_{60} 和纯 C_{70} 分子的非线性光学性质的结果, 并给出对应的理论分析.

2 样品、实验装置及方法

实验中使用的足球烯分子样品采用交流电弧法制备. 两放电电极为上海电碳厂生产的光谱纯石墨棒, 放电电流为 130~150 A. 放电室内充有 26.67 kPa 的氦气. 放电后得到的碳烟放在索氏提取器内用甲苯提取. 提取的产物中含约 85% 的 C_{60} , 15% 的 C_{70} 和少量其它足球烯. 此产物进一步采用高压液相色谱法提取, 分别得到 99.9% 纯的 C_{60} 和 99% 纯的 C_{70} , 作为本实验的样品. 其甲苯溶液的吸收光谱由 UV-3100 (Shimadzu Corp.) 光谱仪测试, 如图 1 所示.

收稿日期: 1992 年 4 月 27 日; 收到修改稿日期: 1992 年 6 月 8 日

* 本工作得到 863 青年科研基金、周培源科学基金、北京现代物理中心和北京大学重点科研项目的资助.

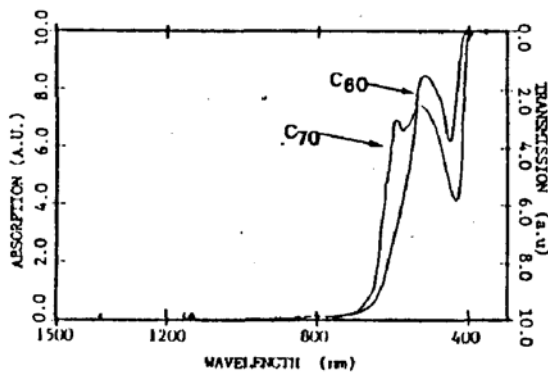


Fig. 1 Absorption spectra of C_{60} and C_{70} in toluene

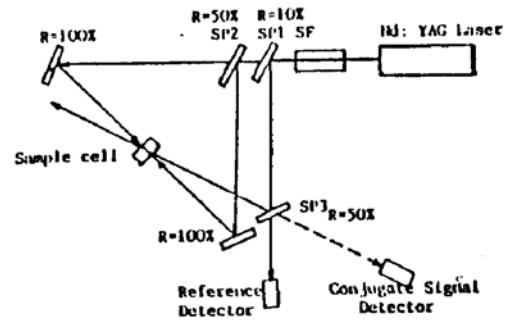


Fig. 2 Experimental setup

实验测试装置是简并四波混频的实验安排,如图 2 所示.选择 Q 开关 YAG 激光作为激发光源,其输出脉冲宽度为 10 ns,波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz.激光束首先通过一个直径 5.0 mm 的空间光阑以获得光强分布均匀的光束.然后由分束片 SP_1 , SP_2 分成三束光;前向泵浦光 E_1 ,后向泵浦光 E_2 和探测光 E_3 .两泵浦光强保持相等,约为探测光的 10 倍.三束光在盛有样品溶液的比色皿中时间和空间上重合.样品池厚度为 10.0 mm.探测光与泵浦光的夹角约为 2° .三束光通过样品的非线性极化过程产生的共轭光由 Rj-7200 功率计 (Laser Precision Corp.) 探测.每一数据点由 1000 次采样平均得到.探测光的强度由另一功率计在半反射率镜 SP_3 后测得.同时给出了泵浦光的强度.

由简并四波混频理论^[6]可知:共轭光是每一泵浦光通过由介质记录另一泵浦光与探测光干涉形成的实时光栅上衍射而成.在小信号的前提下,共轭光强 I_4 与泵浦光强 I_1 及 I_2 和探测光强 I_3 以及介质的三阶非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 的关系为^[6,7]:

$$I_4 = [4\pi\omega L\chi^{(3)}/n^2]^2 I_1 I_2 I_3, \quad (1)$$

式中 L 为作用区长度, n 为样品介质的折射率, ω 为激光角频率.由样品的吸收谱(图 1)可知,它们在激发频率处的吸收为 $\leq 0.002 \text{ cm}^{-1}$,因此可认为是透明介质,不考虑样品的吸收.

从方程式(1)可以看出,只要在已知入射光强度,作用区长度和样品的折射率的情况下,测得共轭光的强度就可以推得样品的三阶极化率系数 $\chi_s^{(3)}$.但为避免实验中对上述几个物理量的绝对测量的困难,采用在同一实验条件下的相对测量进行比较的传统方法,即样品的共轭光强与标准样品(CS_2)的共轭光强作比较,从而确定样品的三阶极化系数.由(1)式有:

$$|\chi_s^{(3)}| = |\chi_R^{(3)}| (n_s/n_R)^2 (I_s/I_R)^{1/2}, \quad (2)$$

式中下标 s, R 分别表示待测样品介质和 CS_2 所对应的物理量. CS_2 介质的三阶非线性极化系数已知^[8]为: $\chi_{111R}^{(3)} = 4.0 \times 10^{-13} \text{ esu}$.

实验中通过变化激光器泵浦电源电压的方法改变激光光强,测定了 C_{60} 甲苯溶液及 C_{70} 甲苯溶液对应产生的位相共轭光反射率与泵浦光强的平方关系,此结果与(1)式的理论相符.作为例子,图 3 给出了 C_{70} 的甲苯溶液的实验曲线.这证明了实验所测定的信号的确来源于三阶非线性光学过程.同时,实验还测量了样品中溶质浓度的改变与产生的共轭光强的关系,如图 4 所示.共轭光强与浓度呈平方关系.由(1)式有共轭光强 I_4 是三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 平方的

函数. 因此, $\chi^{(3)}$ 正比于溶液的浓度 c . 这恰好符合 $\chi^{(3)}$ 与分子三阶超极化率 γ , 溶液中介质的分子密度 N_0 的关系^[9]:

$$\chi^{(3)} = N_0 L_c \gamma, \quad (3)$$

式中 $L_c = [(n^2 + 2)/3]^4$ 为局域场修正因子, $N_0 = N_A c$, N_A 为阿伏伽德罗常数.

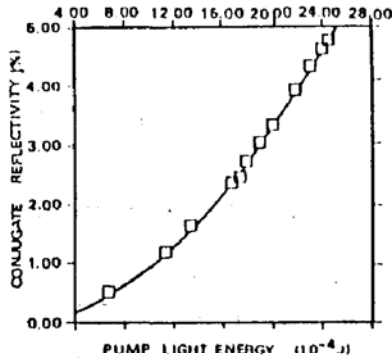


Fig. 3 Dependence of conjugate reflectivity on the pump intensity

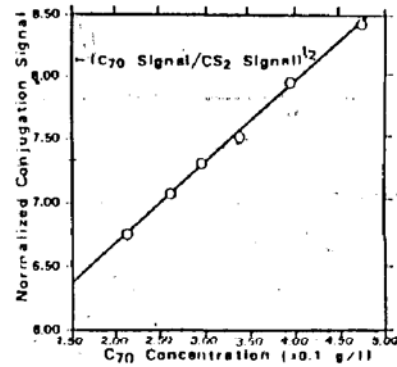


Fig. 4 Dependence of conjugate reflectivity on the concentration of C₇₀ in toluene

3 结果与讨论

通过上述实验过程, 由 CS₂ 作为参考样品, 分别测得 C₇₀ 在浓度为 $c = 2.4 \times 10^{-4}$ M 时(甲苯溶液中)的三阶非线性光学系数为 $\chi_{1111}^{(3)}$ 为 6.6×10^{-13} esu 而 C₆₀ 在甲苯中浓度为 $c = 2.8 \times 10^{-4}$ M 时, 对应的三阶非线性光学系数为 $\chi_{1111}^{(3)} = 2.7 \times 10^{-13}$ esu. 取甲苯溶液的折射率为 $n = 1.49$, 根据(3)式可以推出足球烯分子 C₇₀ 和 C₆₀ 的三阶超极化率分量 γ_{1111} 分别是 1.2×10^{-30} esu 和 4.0×10^{-31} esu. C₇₀ 分子的三阶超极化率大约为 C₆₀ 的三倍.

从分子结构^[10]可以看出, 足球烯分子的离域 π 电子位于球面或椭球面内外. 因此, 作者认为其离域长度为球(或椭球)截面的周长. 对于 C₆₀ 分子有离域长度 $L_1 = 2.4$ nm; C₇₀ 分子有离域长度 $L_2 = 2.96$ nm. 根据电子模型的理论结果^[11]有: π 共轭分子的三阶超极化率 γ 与离域长度 L 的 5 次方成正比, 即 $\gamma \propto L^5$. 因而 C₇₀ 分子与 C₆₀ 分子的 γ 值之比为 $2.96^5 : 2.4^5 = 2.9 : 1$. 此值与实验结果完全相符, 所以, 作者认为足球烯分子的非线性响应是来源于离域 π 电子的贡献.

采用实验中所测得的 γ 值, 取足球烯分子固体样品^[12]的折射率 $n = 2$, 密度为 1.6 g/cm³, 由(3)式可以估算足球烯 C₇₀ 和 C₆₀ 固体样品的三阶非线性光学系数张量分量 $\chi_{1111}^{(3)}$ 分别为 2.5×10^{-8} esu 和 8.5×10^{-9} esu, 此数值与目前最好的有机非线性光学材料之一聚双炔(PDA)的值^[13]相当.

本工作得到甘子钊教授的大力支持. 孙陶享教授, 夏宗矩教授在实验上进行了帮助. 作者在此谨致感谢.

参 考 文 献

- [1] P. N. Prasad, D. R. Ulrich (Eds.), *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*. New York: Plenum, 1988;
- [2] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad (Eds.), *Organic molecules for nonlinear optics and photonics*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990;
- [3] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin *et al.*, Large infrared nonlinear optical response of C_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(11):1423~1425
- [4] Qihuang Gong, Yuxing Sun, Zongju Xia *et al.*, Nonresonant third-order optical nonlinearity of all-carbon molecules C_{60} . *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(6):3015~3026
- [5] Qihuang Gong, Zongju Xia, Y. H. Zou *et al.*, Investigation on optical nonlinearity of C_{60} toluene solution by four wave mixing. *Proceedings of 1991 CAS Physical Workshop for Chinese Young Scientists*, Beijing, China, 1991:122
- [6] Y. R. Shen, Chapt. 14 in *The Principle of Nonlinear Optics*, New York: Wiley, 1984;
- [7] Qihuang Gong, Zongju Xia, Y. H. Zou *et al.*, Large nonresonant third-order hyperpolarizabilities of organic charge-transfer complexes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(4):381~383
- [8] R. W. Hellwarth, Third-order optical susceptibilities of liquids and solids. *Prog. Quantum Electronics*, 1977, **5**(1):1~56
- [9] M. D. Levenson, N. Bloembergen, Dispersion of the nonlinear optical susceptibilities of organic liquid and solutions. *J. Chem Phys.*, 1974, **60**(4):1323~1327
- [10] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, C_{60} : Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.*, 1991, **91**(6):1213~1235
- [11] C. Flytzanis, Dimensionality effects and scaling laws in nonlinear optical susceptibility. in: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla, J. Zyss, (Eds.), 2, 1987:121~135 New York: Academic
- [12] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 1990, **347**(27):354~358
- [13] H. J. Byrne, W. Blau, Multiphoton nonlinear interaction in conjugated organic polymers. *Synth Met.*, 1990, **37**:231~247

Third-order nonlinear optical properties of fullerene molecules

GONG Qihuang YANG Shaochen SUN Yuxing ZOU Yinghua

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

QIANG Di JING Zhaoxia WU Yongqing SUN Yiliang

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(Received 27 April 1992; revised 8 June 1992)

Abstract

The third-order nonlinear optical properties of two kinds of fullerenes (molecules of C_{60} and C_{70}), which are solved in toluene, were studied through a degenerate four wave mixing process respectively. The third-order hyperpolarizabilities γ_{1111} of C_{70} molecule and C_{60} molecule are measured to be 1.2×10^{-30} esu and 4.0×10^{-31} esu, corresponding to an estimated third-order optical susceptibility $\chi_{1111}^{(3)}$ of 2.5×10^{-8} esu and 8.5×10^{-9} esu for solid-state materials, respectively. The origin of the large nonlinear optical response of fullerene family is explained successfully with the free electron model.

Key words third-order optical susceptibility, four wave mixing.