

C₆₀ 高聚物复合固体材料的反饱和吸收过程研究

龚旗煌 孙宇星 杨少辰 夏宗炬 邹英华

(北京大学物理系 100871)

羌笛 费林 顾振南 周锡煌 陈慧英

(北京大学化学系 100871)

提 要

本文报导了新型材料 C₆₀ α-甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板的制作,并利用 530 nm, 10 ns 激光研究此固体材料的激光透过特性,观测到反饱和吸收过程,即实现了光限制效应.

关键词 足球烯分子, 反饱和吸收, 光限制效应, 高聚物材料

1 引 言

近二年,随着笼型结构新分子足球烯 C₆₀ 及其系列可测试量合成和分离的成功^[1,2],此分子簇有关的非线性光学性质已引起人们的广泛重视.前期的研究工作已表明:C₆₀ 和 C₇₀ 分子具有很大和极快的非线性光学响应^{3~5]},而且还是一种在较低光能量下实现反饱和吸收的材料^{6,7]}.美国 Tutt 等人^[6]和作者^[7]已报道的有关足球烯分子簇反饱和吸收过程,即对应光限制效应的实验都是在溶液状态下进行的,而液体在实际的应用中有很大的不便和局限性.本文将首次报道利用均匀分散聚合法制作含 C₆₀ α-甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板及利用此固体材料实现反饱和吸收过程,实现了 C₆₀ 器件的固体化.

实验使用电弧法制作和湿法提纯 C₆₀ 的粉末(>99%)作为原材料,溶于 α-甲基苯乙烯溶液(α-MST)中制成 C₆₀ 溶液此溶液随后与苯乙烯混合并加入过氧化苯甲酰(BPO),通入 N₂ 气去除 O₂ 气,在 100°C 下预聚到形成粘稠溶液.随后将粘稠溶液注入玻璃模具内,放入烘箱烘烤直到形成固态含 C₆₀ α-甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板.所制成的薄板为茶色透明,且具有良好的光洁度和光学均匀性.其吸收光谱与纯 C₆₀ 的吸收光谱基本相同.通过改变溶于 α-甲基苯乙烯中 C₆₀ 的含量,可以获得含有不同 C₆₀ 浓度即对应不同透过率的聚合物薄板.本实验测量所用的两薄板厚度为 2 mm,在 530 nm 波长处,低能量下透过率分别为 60%和 44%.

含 C₆₀ α-甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板激光透过特性的研究采用与作者已报道的 C₆₀ 甲苯溶液限制效应的研究相同的实验装置,如图 1 所示.调 Q-YAG 的倍频输出(530 nm)经一空

收稿日期:1993年4月2日;收到修改稿日期:1993年5月19日

* 本工作得到国家“86.3”新材料领域青年基金,国家教委优秀年青教师基金,国家自然科学基金和北京市自然科学基金的资助.

间光阑滤波后,通过望远镜系统缩束获得空间光强均匀分布,光斑面积为 2.0 mm^2 的准直光

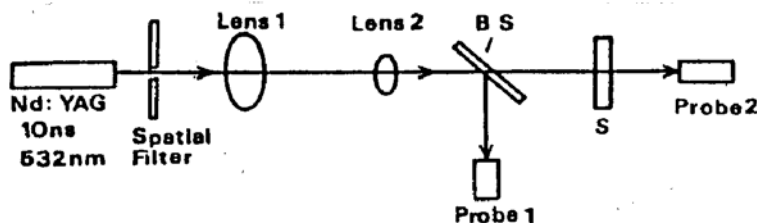


Fig. 1 Experimental setup. (S-sample, BS-beam splitter)

束. 光束的能量由分束板 BS 反射部分光束到能量功率计 P_1 而测得,透过含 C_{60} α -甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板的光束能量由另一能量功率计 P_2 测量. 实验通过改变 YAG 激光器的输出能量,从而测量不同激光能量下薄板样品透射光能量与入射光能量的关系. 为了避免激光连续作用,吸收引起热效应积累损坏样品薄板,采用单脉冲测量,每一个实验数据点间隔约一分钟,这均保证了在最大测量光能流密度 2 J/cm^2 下,样品仍不被损坏. 图 2 为实验所测得的两不同浓度薄板所对应的透射光能量密度随入射光能量密度的变化. 可以看出在光强很弱的情况下透射光能量随入射光能量的增大而线性增加,即符合 Beer 定律. 随着入射光能量的不断增大,透射光能量的增加将逐渐减缓,最后趋于饱和值,即出现反饱和吸收过程.

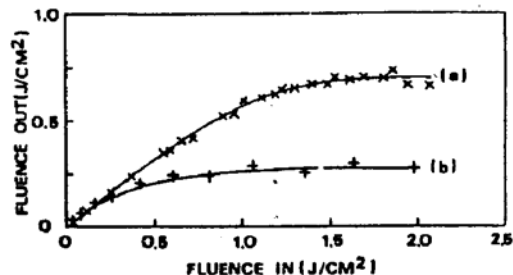


Fig. 2 The dependence of the output beam energy fluence on the input energy fluence. The low intensity transmission:

(a) — 60% and (b) — 44%

足球烯分子 C_{60} 反饱和吸收过程的产生是由于分子三重态吸收参与作用的结果. 有关 C_{60} 分子能级结构及光物理性质的研究工作已表明^[8]: 在波长 530 nm 光激发下,由基态 S_0 跃迁到单重态第一激发态 S_1 的 C_{60} 分子将以 96% 的量子产率通过无辐射跃迁而处于三重态第一激发态 T_1 上. 此 T_1 态是亚稳态,其寿命为 $40 \mu\text{s}$,它到三重态另一激发态 T_2 的吸收带与单重态 S_0 - S_1 的吸收带类似,且对应于 530 nm 光激发,三重态的吸收截面是单重态的 7 倍. 因此,当由 S_1 无辐射跃迁转移而处于 T_1 态的粒子具有一定的布居数时,三重态 T_1 - T_2 的跃迁将参与对激发光的吸收过程,而且 T_1 的布居数越大则 T_1 - T_2 的吸收越强烈. 因此样品介质的吸收系数将随着激发光的光能量的增加而增大,产生反饱和吸收,最终造成介质的透射光能量被限制于一定值上,即实现了光限制效应. 很明显, C_{60} α -甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物固体薄板中 C_{60} 分子的浓度越大,单位体积中参与单重态 S_0 - S_1 吸收的粒子数就越多,对应由 S_1 转移而处于三重态 T_1 的粒子布居数就越大,反饱和吸收就越容易在较低的激发光能量下实现. 这与图 2 的结果完全相符.

本文简单介绍了 C_{60} 分子均匀分散在 α -甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板的制作过程和首次实现足球烯固体材料反饱和吸收过程的实验. 结果表明: C_{60} α -甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物薄板是一个可实用型的光限制材料. 此材料光限制器的进一步性能分析及非线性光学响应正在研究,有关工作将另文发表.

参 考 文 献

- [1] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, Q. R. Huffman, Evidence for the presence of the C_{60} molecule. *Nature*, 1990, **347**:354
- [2] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, C_{60} :Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.*, 1991, **91**:1213
- [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**:1423
Z. H. Kafafi, F. J. Bartoli, J. R. Lindle *et al.*, Comment on 'Large infrared nonlinear optical response of C_{60} '. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**:2704
- [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**:3025
- [5] Shaochen Yang, Qihuang Gong, Zongju Xia *et al.*, Large third-order nonlinear optical properties of C_{70} fullerene in the infrared region. *Appl. Phys.*, 1992, **B55**:51
- [6] L. W. Tutt, A. Kost, Optical limiting performance of C_{60} and C_{70} solutions. *Nature*, 1992, **356**:225
- [7] 杨少辰, 龚旗煌, 孙宇星等, 足球烯分子 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):289~293
Yuxing Sun, Qihuang Gong, Shaochen Yang *et al.*, Optical limiting properties of Buckminsterfullerene C_{60}/C_{70} to be published in *Opt. Commun*
- [8] J. W. Arbogast, A. P. Parmanyan, C. S. Foote *et al.*, Photophysical properties of C_{60} . *J. Phys. Chem*, 1991, **95**: 11

Investigation on the reverse saturable absorption of C_{60} α -methylstyrene/styrene copolymer

GONG Qihuang SUN Yuxing YANG Shaochen
XIA Zongju ZOU Yinghua

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

QIANG Di FEI Lin GU Zhennan ZHOU Xihuang CHEN Huiying

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(Received 2 April 1993; revised 19 May 1993)

Abstract

Solid plates of C_{60} α -methylstyrene/styrene copolymer have been obtained. The light transmissive properties of the plates were studied with a 10 ns, 530 nm laser beam. The reverse saturable absorption process, corresponding to optical limiting performance was observed.

Key words buckminsterfullerene, reverse saturable absorption, optical limiting performance, polymeric material