

# C<sub>60</sub>/PSt 复合材料的反饱和吸收与光限幅特性

宋瑛林 王瑞波 殷凤田 张 雷 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150006)

**摘 要** 报道了 C<sub>60</sub>/PSt(Polystyrene)复合材料的制备, 测量了材料的线性吸收光谱, 研究了不同线性透射率的 C<sub>60</sub>/PSt 材料的反饱和吸收与光限幅特性.

**关键词** C<sub>60</sub>/PSt, 反饱和吸收, 光限幅.

## 1 引 言

在各种光学非线性材料中, 具有共轭结构的有机高分子化合物具有大的非共振三阶非线性极化率和快速非线性光学响应时间, 引起了人们的极大兴趣. 与一般的具有二维平面  $\pi$  电子共轭结构的有机高分子化合物不同, C<sub>60</sub> 分子由 60 个碳原子构成一个球形, 具有三维的球面  $\pi$  电子共轭结构, 因而具有更强的光学非线性<sup>[1~3]</sup>, 尤其引人注目. 在 C<sub>60</sub> 的线性吸收谱上可以发现, C<sub>60</sub> 分子在紫外到红外波段之间有一宽阔的弱吸收区, 容易实现反饱和吸收, 对于研制宽带轻便型激光防护镜具有重要意义, 各国的科学家对此进行了初步的研究. 由于 C<sub>60</sub> 分子之间亲合力较弱, 很难制作出纯 C<sub>60</sub> 单晶薄膜, 所以早期的工作较多地集中研究 C<sub>60</sub> 甲苯溶液的反饱和吸收<sup>[4~6]</sup>, 关于 C<sub>60</sub> 固体材料的反饱和吸收的研究工作刚刚起步. 作者把 C<sub>60</sub> 分子掺杂到玻璃或高分子聚合物材料中去, 制备出固体的 C<sub>60</sub> 掺杂材料(C<sub>60</sub>/PSt). 它又可能表现出与纯 C<sub>60</sub> 不同的性质<sup>[7]</sup>, 作者首先研究了其反饱和吸收及光限幅特性.

## 2 原 理

实现反饱和吸收的主要条件是: 在某一频率激光的激发下, 分子(或原子)的基态与激发态能级都能吸收同一频率的光子, 并且激发态的吸收截面必须大于基态的吸收截面. C<sub>60</sub> 球状分子的内外表面具有 60 个  $\pi$  电子, 组成一个三维  $\pi$  电子共轭体系, 其电子能级与有关振动能级如图 1 所示. 从线性吸收谱可见, 在紫外区和中红外区之间, 有一宽阔的弱吸收区, 在 400~1000 nm 波长范围内三重态激发态的吸收大于单重态基态的吸收. 在  $\lambda =$

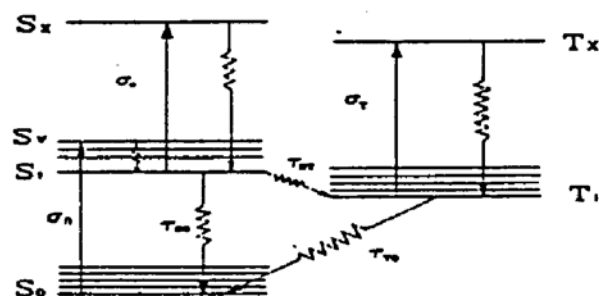


Fig. 1 The energy-level of C<sub>60</sub> molecule

532 nm 处, 单重态激发态吸收截面  $\sigma_{S1} = 1.57 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , 三重态吸收截面  $\sigma_{T1} = 9.22 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , 大于基态吸收截面 ( $\sigma_{S0} = 2.87 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ )<sup>[8]</sup>. 此外  $C_{60}$  分子具有较多的振动能级, 易于满足基态与激发态能吸收同频率光子的条件. 在激光照射下, 基态粒子吸收光子跃迁到第一激发态的振动能级上并迅速弛豫至第一激发态的最低能级  $S_1$ , 然后快速跃迁至三重态  $T_1$ . 处于  $T_1$ 、 $S_1$  上的粒子吸收光子分别跃迁至高级激发态  $T_x$ 、 $S_x$  上, 然后以极快的速度分别返回  $T_1$ 、 $S_1$  能级. 此外, 处于  $S_1$  和  $T_1$  能级的粒子还可能以无辐射跃迁方式回到基态.

### 3 实 验

$C_{60}$  是采用碳电弧加热法制备的. 选择合适的比例将  $C_{60}$  和 PSt 共溶于甲苯溶液中, 缓慢加热, 挥发溶剂预固化. 然后再把预固化的样品重新加热至  $100^\circ\text{C}$  溶解后导入模具中, 在真空室中脱气冷却成型. 这样就制成了所需要的  $C_{60}/\text{PSt}$  复合材料. 样品呈棕红色, 可见光 400 nm~800 nm 区域的吸收光谱见图 2.

作者测量了不同线性透射率三种样品的反饱和吸收. 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. 光路图如图 3 所示. 从激光器出射的脉冲光通过衰减器 A 经分束器 BS 分为两束, 一束作为参考光, 由能量计  $D_1$  接收, 监测输入光能量; 另一束作为探测光, 经透镜聚焦后正入射到样品上, 透射光由能量计  $D_2$  接收. 样品线性透射率分别为  $T_1 = 28\%$ 、 $T_2 = 38\%$ 、 $T_3 = 63\%$ , 厚度分别为:  $L_1 = 5 \text{ mm}$ ,  $L_2 = 4.0 \text{ mm}$ ,  $L_3 = 2 \text{ mm}$ . 调整衰减器, 改变输入光强, 分别测出不同光强下的输入与透射脉冲的能量. 获得透射激光能量密度-入射光功率的关系曲线(图 4)和非线性透射率与入射激光能量密度关系曲线(图 5).

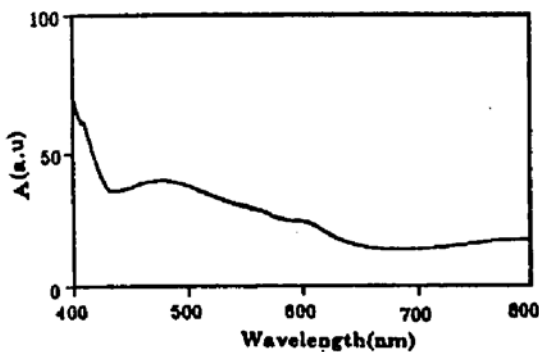


Fig. 2 Absorption spectrum of  $C_{60}$  in PSt

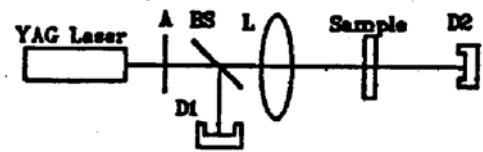


Fig. 3 Experiment setup for reverse saturable absorption

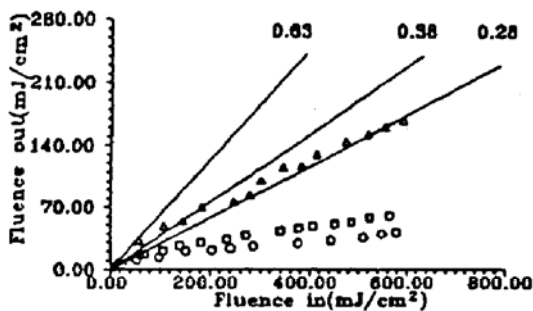


Fig. 4 Curve of output energy density versus input energy density  $\circ$ 、 $\square$ 、 $\triangle$  at  $L_1 = 4 \text{ mm}$ ,  $L_2 = 3 \text{ mm}$ ,  $L_3 = 2 \text{ mm}$  the experimental curves

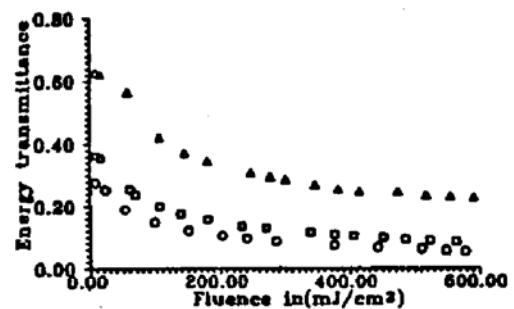


Fig. 5 Curve of nonlinear transmissivity versus input energy density.  $\circ$ 、 $\square$ 、 $\triangle$  at  $L_1 = 4 \text{ mm}$ ,  $L_2 = 3 \text{ mm}$ ,  $L_3 = 2 \text{ mm}$  the experimental curves

图 4 中三条曲线○、□、△分别为  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  的透射激光能量密度与输入激光能量密度的关系曲线. 不同线性透射率的样品光限幅效果不同.  $L_1$  样品的光限幅能量密度低,  $L_2$  样品的光限幅能量较低,  $L_3$  样品在实验测量的激光能量密度范围内光限幅效果不理想. 图 5 中三条曲线○、□、△分别为  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  的非线性透射率与输入激光能量密度的关系曲线. 实验结果表示出: 在激光照射下,  $C_{60}/PSt$  的非线性透射率随入射光能量密度的增加而减小. 相应地  $C_{60}/PSt$  的非线性吸收系数随入射光能量密度的增加而增加, 实现了反饱和吸收. 可以认为反饱和吸收是  $C_{60}/PSt$  产生光限制效应的主要来源.

实用的激光防护镜要求既要有较好的防护效果, 又要有较高的线性透射率以利于观察. 而对于  $C_{60}/PSt$  反饱和吸收光限幅来讲, 可以通过优化设计来获得比较理想的结果. 与已应用的反射型、吸收型激光防护镜比较而言,  $C_{60}/PSt$  反饱和吸收光限幅的优点在于结构简单、加工方便、机械性能好、防护波段宽、响应时间快、防护激光能量密度高等, 但是限幅阈值较高.

**结 论**  $C_{60}$  仍不失为一种比较有希望的光限幅材料, 今后研究重点应着重于降低其限幅阈值, 以  $C_{60}$  材料为基础, 探索新型光限幅基理, 研制较为实用化的复合型激光防护器, 有关工作将另文报道.

在  $C_{60}/PSt$  复合材料制备的过程中, 得到了北京中国科学院感光材料化学研究所沈玉全研究员的大力支持, 作者在此表示衷心的感谢!

### 参 考 文 献

- [1] M. J. Rosker, H. O. Marcy, T. Y. Chang *et al.*, Time-resolved degenerate four-wave mixing in thin films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  using femtosecond optical pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196**(5): 427~432
- [2] Q. Gong, Y. Sun, Zongju Xia *et al.*, Nonresonant third-order optical nonlinearity of all-carbon molecules  $C_{60}$ . *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(6): 3025~3026
- [3] Zhanxiang Zhang, Dadi Wang, Peixian Ye *et al.*, Studies of third-order optical nonlinearities in  $C_{60}$ -toluene and  $C_{70}$ -toluene solutions. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(14): 973~975
- [4] L. W. Tutt, Alan Kost, Optical limiting performance of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  solution. *Nature.*, 1992, **256**: 255~256
- [5] 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
- [6] 李淳飞, 王玉晓, 国风云等,  $C_{60}$  介质反饱和吸收动力学与光限幅特性. *物理学报*, 1993, **42**(8): 1236~1244
- [7] P. A. Lane, L. S. Swanson, Q. X. Ni *et al.*, Dynamics of photoexcited state in  $C_{60}$ : An optically detected magnetic resonance, ESR, and light-induced ESR study. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(6): 887~890
- [8] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, S. Kuroshima, Excited-state properties of  $C_{60}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**(6): 501~504

## Reverse Saturable Absorption and Optical Limiting of the $C_{60}/PSt$ Composite

Song Yinglin    Wang Ruibo    Yin Fengtian    Zhang Lei    Li Chunfei

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 9 September 1993; revised 19 October 1993)

**Abstract** The preparation method of  $C_{60}$  in PSt (Polystyrene) composite is reported. The linear absorption spectrum of  $C_{60}$  in PSt have been measured. The reverse saturable absorption and optical limiting of  $C_{60}$  in PSt have been studied.

**Key words**  $C_{60}/PSt$ , reverse saturable absorption, optical limiting.