

超高真空中 C₆₀光聚合效应 光学二次谐波的研究*

戴 明 蒋红兵 郑家骝

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室复旦大学分部, 上海 200433)

摘 要 利用 1.064 μm 基频超短脉冲激光, 使用光学二次谐波方法研究了超高真空中蒸镀在多晶银表面上的 C₆₀薄膜紫外光照射下的光聚合现象, 发现聚合以后的 C₆₀二阶非线性响应增强, 同时观察到光聚合的饱和效应。C₆₀光聚合后二阶非线性的提高可以用电四极子和磁偶极子对二次谐波贡献的增强来解释。

关键词 C₆₀薄膜, 二次谐波, 光聚合。

1 引 言

在偶极近似下, 中心对称介质的二阶极化产生是禁戒的, 二次谐波来源于电四极子和磁偶极子的贡献, 从理论上讲它远比电偶极子允许的二阶极化小得多。室温下, 笼状 C₆₀分子组成中心对称的面心立方晶体^[1], 但在实验上却观察到了很强的二次谐波信号^[2, 3]。在基频光为 1.064 μm 时, 二阶极化系数张量元 $\chi_{zz}^{(2)}$ 、 $\chi_{xx}^{(2)}$ 可达 10^{-9} esu 数量级^[2], 这大大出乎人们的意料, 因而引起了广泛的注意。

1993 年, Rao 等发现超高真空中的 C₆₀薄膜在紫外光或可见光的照射下, C₆₀分子发生光致聚合, 生成一系列的 C₆₀聚合物(C₆₀)_n, $n=1\sim 20$ ^[4]。此后人们对 C₆₀聚合现象及聚合物特性进行了一系列研究, 但很少看到有关 C₆₀聚合物光学非线性特性方面的研究报道。

C₆₀有很强的二次谐波响应, 而二次谐波对电子态非常敏感, 可以表征物质结构的变化, 因此 C₆₀的光聚合必然会在二次谐波强度上有所反映。本文使用二次谐波方法对超高真空中聚合前后蒸镀在多晶银表面的 C₆₀薄膜进行了研究, 发现紫外光照射后的 C₆₀薄膜二次谐波信号有很大增强, 表明 C₆₀聚合物与 C₆₀相比, 具有更强的二阶非线性响应。作者把二次谐波信号增强归因于 C₆₀分子聚合后单个 C₆₀分子中非定域性很强的大 π 电子云相互连接, 组成了更大范围的 π 电子云, 从而提高了电四极子和磁偶极子对二次谐波的贡献。

2 实 验

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 6 月 30 日

纯度约为 99.9% 的 C_{60} 粉末购于北京大学。实验样品在超高真空中 (6.7×10^{-8} Pa) 用热蒸发法蒸镀在抛光多晶银表面上, 并在超高真空中进行二次谐波的测量。基底多晶银表面在装入超高真空之前使用金刚石研磨膏在绸布上仔细研磨, 待表面光洁且没有明显划痕时再利用分析纯丙酮、乙醇进行超声清洗。

超高真空真空度达到 6.7×10^{-8} Pa 后, 对银基底表面进行进一步清洁处理, 过程如下: 室温下在超高真空中充入 1.3×10^{-4} Pa 的氩气, 用氩离子枪对银表面作 Ar^+ 轰击处理, 半小时后停止。在系统恢复到 6.7×10^{-8} Pa 后, 通电加热使基底温度升高到 $350^\circ C$ 左右退火。在此温度下保持 3 小时, 然后降至室温, 再进行 Ar^+ 轰击, 再在 $350^\circ C$ 退火, 如此循环三到五次, 可保证银的表面清洁^[5]。

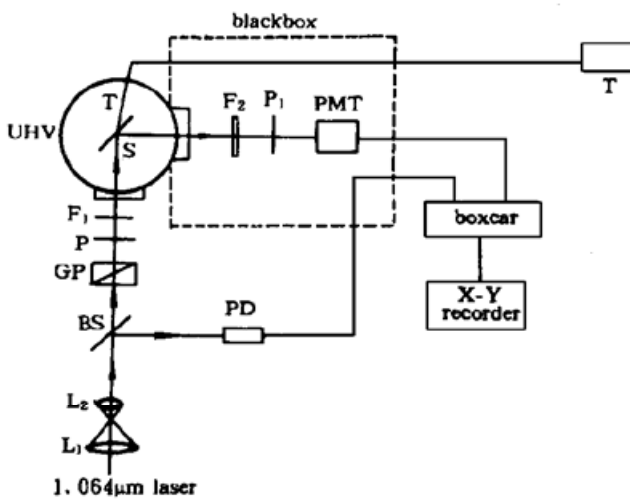


Fig. 1 Experimental setup

L1, L2: lens; BS: beam splitter; P1: interference filter; P: $\frac{1}{2}$ λ plate; GP-Glan prism; F2-IR absorbing filter; F1: IR transmitting black glass filter; T: thermal coupler; PMT: Photomultiplier tube; S: sample; PD: photodiode

C_{60} 粉末放置在超高真空的钼舟中, 镀膜时, 系统真空度保持在 6.7×10^{-6} Pa 以上。为提高镀膜质量, 基底温度维持在 $100^\circ C$ 左右, 镀成的膜在银基底上呈灰黑色, 有较好的光洁度, 膜厚约在 100 nm 左右。二次谐波测量装置见图 1, 泵浦光采用锁模 YAG 激光器输出的波长为 $1.064 \mu m$ 的 P 偏振光, 脉冲频率为 10 Hz, 脉宽约 60 ps。测量时基频光打在样品上的光束直径约 1 mm, 单个脉冲能量约 0.06 mJ, 此能量足够低, 不致于损坏样品或导致样品温度上升。且用此泵浦光, 对银基底进行二次谐波测量, 探测不到任何二次谐波信号, 可避免基底对样品信号的影响。采用了 150 W 高压汞灯, 经一凸透镜会聚后通过超高真空系统玻璃窗口照射到样品上, 对镀成的样品进行紫外光照射。

3 结果与讨论

C_{60} 薄膜的拉曼测试结果如图 2 所示, C_{60} 拉曼特征峰 1469 cm^{-1} 很强, 表明镀膜过程未使 C_{60} 分子受到破坏。图 3 为所测得的超高真空 C_{60} 薄膜样品的二次谐波强度随紫外光照射

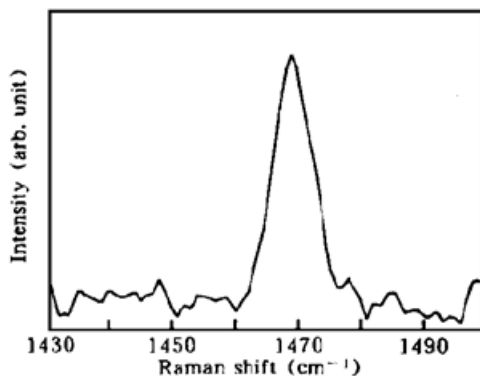


Fig. 2 Raman spectra in the vicinity of characteristic line 1469 cm^{-1} of the C_{60} film deposited in vacuum

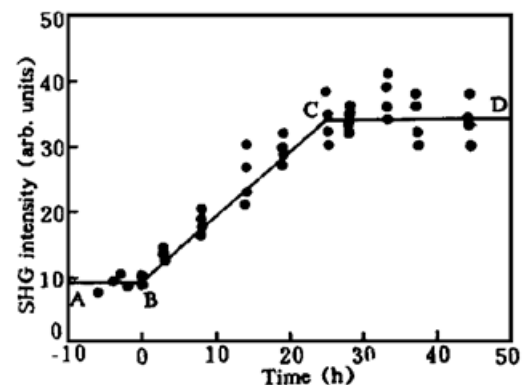


Fig. 3 SHG intensity of C_{60} thin films vs. exposure time of ultraviolet light

时间变化关系图, 图上标出了对应不同的照射时间对同一样品四个不同点的测量结果。图中直线 AB 为 C₆₀膜刚镀成时的二次谐波平均强度, 直线 CD 为样品经紫外汞灯照射大约 25 小时以后二次谐波的平均强度, 从图中可看出经紫外光照射后, 样品的二次谐波强度增强四倍左右。把照射后的样品从超高真空系统中取出后, 立即测量样品的拉曼光谱, 得到图 4。图上没有能看到图 2 所示的 C₆₀拉曼特征峰 1469 cm⁻¹, 而在 1460 cm⁻¹处出现了新峰。

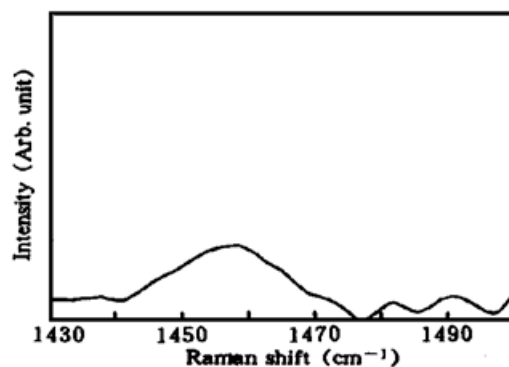


Fig. 4 Raman spectra of the C₆₀ film after exposed under ultraviolet light in ultrahigh vacuum environment

C₆₀膜的二阶非线性响应由于 C₆₀分子的反演对称性受到人们的关注, 从图 3 中 AB 段可看出, 与已有的实验结果相同^[2, 3], 也观察到了 C₆₀薄膜有较强的二次谐波响应。由于 C₆₀为中心对称的各向同性晶体, 从理论上讲偶极近似下, 体对二次谐波的贡献为零, 因此, 开始发现 C₆₀膜具有较强的二阶非线性响应时, 一般认为它来源于表面效应。但 Wang 等人发现^[2], 在厚度小于 200 nm 时, 二次谐波强度正比于厚度的平方。由此推断, C₆₀膜表面对二次谐波的贡献是比较小的, 二次谐波主要来源于体效应。所以人们很自然地想到 C₆₀二阶非线性来源于电四极子和磁偶极子的贡献。最近 Koopmas^[6]和 Qin^[7]的工作进一步证实了人们的这一想法, 理论计算的结果表明^[7, 8], 电四极子和磁偶极子对二阶非线性的贡献足够大, 能很好地解释 Wang 等人的实验结果。一般认为, C₆₀二阶非线性响应的这种反常, 与 C₆₀巨大的球形分子结构有关, 球形结构 C₆₀分子中存在非定域性很强的共轭 π 电子云, 提高了电四极子和磁偶极子对二阶非线性的贡献。因此, 与其它中心反演对称的介质不同, C₆₀膜二次谐波信号反映了体的特性。实验过程中, 作者也发现厚度不同的 C₆₀膜, 在同样的测量条件下, 二次谐波强度有较大差别。

C₆₀膜经紫外光照射后, 与照射前相比二次谐波信号强度发生引人注目的增强(图 3CD 段)。对照此时的拉曼谱图 4 看出, C₆₀拉曼特征峰 1469 cm⁻¹已不复存在, 代之以 1460 cm⁻¹新峰。由此可推断, 紫外光照射后样品中分子不再以笼状 C₆₀分子结构存在, C₆₀分子结构发生了质的变化。根据 Rao 等人的报道, 超高真空中 C₆₀膜经紫外光照射后, 会聚合成更大尺寸的富勒碳分子 (C₆₀)_n, n = 1~20, 聚合后的 C₆₀分子会在 1460 cm⁻¹处出现新峰^[4], 由此判断, 经紫外光照射后, 样品发生了聚合反应。

C₆₀发生聚合反应以后, 分子之间是通过共价键相连接的。以聚合物中含量最多、结构最简单的二聚物为代表, 两个球状 C₆₀构成的大分子与单体 C₆₀分子相比虽然对称性下降, 但仍是中心对称的介质, 因此偶极近似下, 聚合物体的二阶非线性同样是禁戒的。但对电四极子、磁偶极子而言, 聚合物中不同 C₆₀分子原先的 π 电子云会耦合在一起, 形成非定域性范围更大的 π 电子云, 无疑会极大地提高电四极子和磁偶极子对二次谐波的贡献。这能较好地解释实验中发现的 C₆₀发生聚合反应后二次谐波增强效应。此外聚合二次谐波增强效应的观察也证实了前人结果, 即能够说明 C₆₀的二次谐波起源于体效应, 为 C₆₀的二次谐波产生的机理提供了一个证据。

从图 3 还可发现, 在图中 B 点向 C 点变化时, 随着紫外光照射时间的延长, 样品二次谐

波信号强度逐渐增强。照射总时间约 25 小时后,二次谐波强度达到饱和,继续延长照射时间,不再有明显变化(即图 3 直线 CD 所示)。根据二次谐波的变化情况可以看出, C₆₀光聚合是一个比较缓慢的过程:在紫外光的不断照射下,越来越多的 C₆₀分子参与了聚合光化学反应,随着样品中聚合物分子的不断增多,聚合物对二次谐波的贡献也在不断增强,达到 25 小时左右,聚合反应已比较彻底,此时二次谐波信号达到最大值即饱和值。对照图 4 也可以看出,经紫外光照射 25 小时以后,单体 C₆₀的 1469 cm⁻¹拉曼特征峰已基本消失,说明此时样品中单体 C₆₀分子的含量已经极少。Cornett 曾用激光脱附质谱术观察到 C₆₀分子的聚合饱和效应^[9],本文使用二次谐波方法与他们所观察的结果是一致的。

注意到图 4 中拉曼峰以 1460 cm⁻¹为中心有很大展宽,这可能是由于 C₆₀分子聚合后,分子的对称性降低,造成了分子振动简并能级的分裂。C₆₀聚合产物可以是 1 到 20 个 C₆₀分子形成的巨富勒烯,因此照射后的样品是由多种富勒碳组成的“混合物”,从理论上讲,这种情况下,单一能级可以展宽成带,在拉曼谱上出现展宽是有可能的。最近,作者看到了有关 C₆₀聚合物吸收光谱和荧光光谱谱峰展宽的报道^[10]。

除了对 C₆₀聚合前后的二次谐波研究以外,还测量了聚合前后的 C₆₀薄膜三次谐波信号变化情况,与二次谐波不同的是光照聚合前后的 C₆₀薄膜三次谐波信号强度变化并不明显。对此,作这样的初步解释:因为即使是中心对称的介质偶极子也是三次谐波的主要来源,电四极子和磁偶极子对三次谐波的贡献相对偶极子来说要小得多。因此, C₆₀聚合以后电四极子和磁偶极子的增强对三次谐波的贡献仍然很小,三次谐波的总体变化不能在本实验仪器的测量精度下体现出来。三次谐波的测量表明, C₆₀聚合前后三阶非线性的变化不大,有人曾用四波混频方法同样观察到此效应^[11]。

自 C₆₀聚合现象发现以来,对 C₆₀光聚合机理的研究一直是人们感兴趣的问题。理论计算的结果表明,对双聚物而言,一个 C₆₀分子五边形一条边上的两个碳原子与另一 C₆₀分子相应的两个碳原子组成共价双键是一种稳定的低能结构^[12]。相关的实验结果也证实,聚合后 C₆₀分子间形成了弱共价键^[13]。但聚合的机理和聚合物的结构是相当复杂的,许多工作尚待进一步深入。

结 论 本文研究了超高真空中 C₆₀薄膜样品在紫外光照射光聚合前后二次谐波的变化情况。从拉曼光谱看出, C₆₀经紫外光照射以后,发生了聚合反应。二次谐波的测量结果表明,聚合后的 C₆₀二阶非线性有很大增强。二次谐波信号增强的原因在于聚合物分子内形成了非定域性更大的 π 电子云,提高了电四极子和磁偶极子对二次谐波的贡献。

感谢复旦大学测试中心姚文华老师在拉曼测试过程中给予的帮助!

参 考 文 献

- [1] K. H. Michel, J. R. D. Copley, Microscopic theory of orientational disorder and the orientational phase transition of C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(19): 2929~ 2932
- [2] X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Lin *et al.*, Large second-harmonic response of C₆₀ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(7): 810~ 812
- [3] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin *et al.*, Large infrared nonlinear optical response of C₆₀. *Phys.*

- Rev. Lett.*, 1991, **67**(11) : 1423~ 1425
- [4] A. M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang *et al.*, Photoinduced polymerization of solid C₆₀ films. *Science*, 1993, **259**(12) : 955~ 957
- [5] Y. H. Liu, W. C. Wang, J. B. Zheng, Reaction of carbon monoxide with oxygen on a polycrystalline silver surface: A second-harmonic generation study. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(7) : 3929~ 3932
- [6] B. Koopmans, A-M Janner, H. T. Jonkman *et al.*, Strong bulk magnetic dipole induced second-harmonic generation from C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(12) : 3569~ 3572
- [7] S. J. Qin, W. M. You, Z. B. Su, Second-harmonic generation from the quadrupole response in C₆₀ films. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **48**(23) : 17562~ 17568
- [8] D. Wilk, D. Johannsmann, C. Stanners *et al.*, Second-harmonic generation from C₆₀ thin films at 1.064 μm . *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(15) : 10057~ 10067
- [9] D. S. Cornett, I. J. Amster, M. A. Duncan *et al.*, Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized C₆₀ films. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(19) : 5036~ 5039
- [10] Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao *et al.*, Optical absorption and photoluminescence in pristine and photopolymerized C₆₀ solid films. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(7) : 4547~ 4556
- [11] S. R. Flom, F. J. Bartoli, H. W. Sarkas *et al.*, Resonant nonlinear optical properties and excited-state dynamics of pristine, oxygen-doped, and photopolymerized C₆₀ in the solid state. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(17) : 11376~ 11381
- [12] M. Menon, K. R. Subbaswamy, M. Sawtarie, Structure and properties of C₆₀ dimers by generalized tight-binding molecular dynamics. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(19) : 13966~ 13969
- [13] W. S. Baesa, J. S. Lannin, Photo-induced intermolecular coupling in ultrathin C₆₀ films. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(20) : 14750~ 14753

Photopolymerization of C₆₀ Films in Ultrahigh Vacuum Observed by Second-Harmonic Generation

Dai Ming Jiang Hongbing Zheng Jiabiao

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan Branch,
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 30 June 1996)

Abstract Using 1.064 μm wavelength laser pulses, the photopolymerization of C₆₀ films on a polycrystalline Ag surface under ultrahigh vacuum (UHV) environment is investigated by optical second-harmonic generation (SHG) method. It is found that the intensity of the SHG signals from C₆₀ films increases with the extension of exposure time under ultraviolet light, and finally reaches to a saturation value. We suggested that the enhanced second-harmonic generation from photochemically modified C₆₀ films is induced by the reinforce of bulk electric-quadrupole polarization and magnetic dipole.

Key words C₆₀ films, second-harmonic generation (SHG), photopolymerization.