

# 富勒烯分子 $C_{60}/C_{70}$ 甲苯溶液 光限制效应的研究\*

龚旗煌 杨少辰 孙宇星 夏宗矩 邹英华

(北京大学物理系, 北京, 100871)

金朝霞 周锡煌 顾振南 羌笛

(北京大学化学系, 北京, 100871)

**摘要:** 报道采用调 Q YAG 倍频光 (532 nm) 研究  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液光限制的实验. 结果表明: 当入射光能量较低时, 样品的透射光能量随入射光能量线性变化, 遵从 Beer 定律; 对较高的入射光能量, 透射光有一缓慢变化区; 当入射光能量增加到超过某一阈值后, 透射光能量保持为一定值. 这表明  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液有很好的光能量限制效应. 实验还研究了有关三重态淬灭及溶液浓度对光限制效应的影响.

**关键词:** 富勒烯, 光限制, 反饱和吸收, 三重态淬灭.

## 引言

具有三维笼形结构的全碳分子 (富勒烯) 在自然界中的含量极少, 其结构以及其它物理和化学性质亦难以测量. 自从 1990 年富勒烯分子系列被成功合成和分离达到可测试量后<sup>[1]</sup>, 有关富勒烯分子的各种物理和化学性质, 诸如超导、光谱、能级、结构以及非线性光学等效应的研究立即吸引了物理界和化学界的极大兴趣, 已有大量的报道<sup>[2,3]</sup>. 最近, Tutt 和 Kost 首先报道了富勒烯分子的光限制效应实验<sup>[4]</sup>. 本文将介绍使用我们合成的混合物  $C_{60}/C_{70}$  (85%  $C_{60}$  和 15%  $C_{70}$ ) 的甲苯溶液进行光限制研究的结果, 并讨论有关三重态淬灭及溶液浓度对光限制效应的影响.

本文 1992 年 10 月 14 日收到, 修改稿 1993 年 2 月 1 日收到.

\* 北京市自然科学基金、国家 863 新材料领域青年科学基金和国家自然科学基金资助课题.

## 1 光限制效应

有关有机分子或染料溶液的光限制效应已有报道<sup>[5]</sup>. 大多数有机分子或染料中实现光限制效应是利用反饱和吸收过程<sup>[8]</sup>, 其有关的能级结构可用图 1 来表示.  $S_0$  和  $S_1$  分别表示分子单重态的基态和第一激发态;  $T_1$  和  $T_2$  则分别表示分子三重态的最低激发态和高激发态. 假设  $S_1$  与  $T_1$  能隙很小, 粒子从  $S_1$  态无辐射跃迁到  $T_1$  态的几率很大, 且  $T_1$ - $T_2$  跃迁具有较大的吸收截面. 这样, 当入射光的波长处于  $S_0$ - $S_1$  和  $T_1$ - $T_2$  的吸收带内时, 它首先被单重态  $S_0$ - $S_1$  的跃迁所部分吸收, 造成  $S_1$  态上有粒子布居并很快通过无辐射跃迁至三重态  $T_1$  能态. 由于  $T_1$  一般是亚稳态, 即有很长的寿命, 处在  $T_1$  态上的粒子将逐渐积累形成较大的布居数. 当入射光的光子流密度较大时, 具有了一定粒子布居的  $T_1$  态将参与对入射光的吸收而跃迁至  $T_2$  态. 由于  $T_1$ - $T_2$  的吸收截面较大, 随着入射光光强的增大, 造成  $T_1$  态粒子布居的增加, 三重态的吸收将逐渐起主要作用, 从而吸收更多的入射光, 达到限制出射光光强的效果. 这就是有机分子或染料光限制效应的基本过程和原理.

对于富勒烯 C<sub>60</sub> 分子<sup>[7]</sup>而言, 其三重态  $T_1$  与单重态第一激发态  $S_0$  的能隙仅为  $3.77 \times 10^4$  J/mol.  $T_1$  的寿命约为  $40 \mu\text{s}$ . 在 530 nm 光的激发下,  $S_1$ - $T_1$  无辐射跃迁几率为 96%. 有关 C<sub>60</sub> 分子三重态的吸收光谱的研究表明<sup>[8]</sup>: 三重态和单重态的吸收光谱基本一致, 吸收带较宽, 从近紫外延伸到可见 620 nm, 且  $T_1$ - $T_2$  的吸收截面  $\sigma_2$  约是  $S_0$ - $S_1$  的吸收截面  $\sigma_1$  的 7 倍<sup>[8]</sup>. 可以看出, 富勒烯分子完全满足光限制有机分子的设计要求, 可用来实现光限制效应.

## 2 样品的制备

富勒烯分子首先是用激光蒸发石墨的技术合成的, 而要获得可测试量的富勒烯分子则一般是通过电弧法合成<sup>[1]</sup>. 在  $10^4$  Pa 的 He 气环境中, 两根高纯石墨棒之间放电弧产生大量烟灰, 放电电流约为 150 A, 有效电压约为 27 V. 烟灰中混合物 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 的含量为

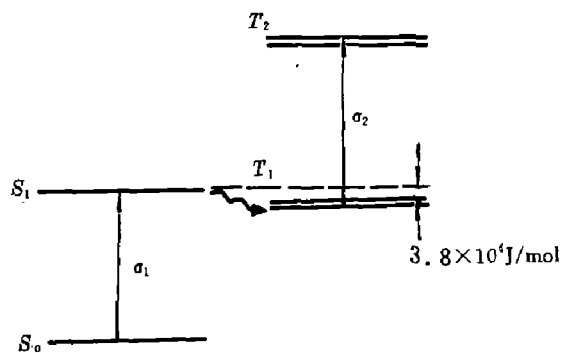


图 1 反饱和吸收过程有关的能级结构  
Fig. 1 The typical diagram of the energy levels for reversely saturable absorption molecules

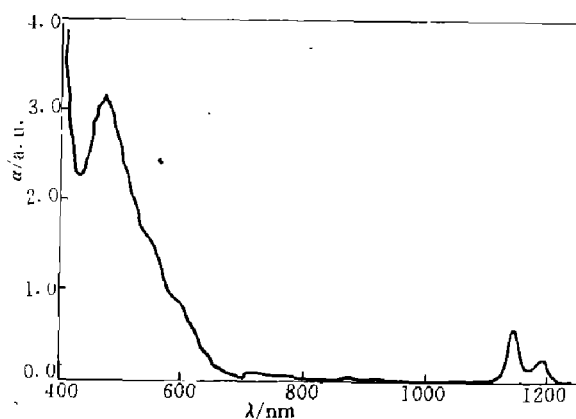


图 2 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 甲苯溶液的吸收光谱  
Fig. 2 Absorption spectrum of C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> in toluene

7~15%. 将烟灰溶入甲苯溶液再通过索氏提取器将混合物  $C_{60}/C_{70}$  (85%  $C_{60}$  和 15%  $C_{70}$ ) 分离出来. 提取所得到的  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液作为本实验的样品. 其吸收光谱如图 2 所示.

### 3 实验结果和讨论

上面已提到 530 nm 激发光正好处于  $C_{60}$  分子的单重态和三重态的吸收带内, 且在 530 nm 激发下, 单重态  $S_1$  通过无辐射跃迁转移到三重态  $T_1$  的几率很大, 为 96%. 因此, 本实验选择调 Q YAG 激光的倍频光作为光源. 有关实验装置如图 3 所示. 激光器输出光通过一直径 5 mm 的光阑, 选取光强空间均匀分布的部分, 再通过望远镜系统缩束成 2 mm 的平行光束入射至样品池内. 样品池厚为 2.2 mm, 内充有  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液. 入射光的能量及出射光的能量分别由功率能量计 P1 (Scientech 360) 和 P2 (Rj-7200, Laser

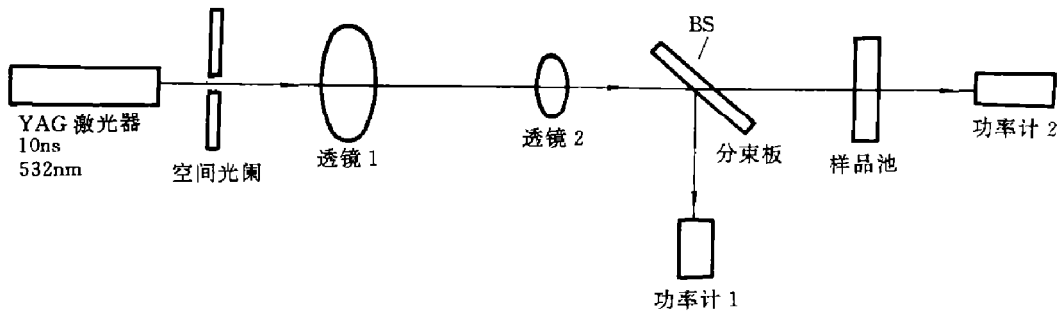


图 3 光限制实验装置

Fig. 3 Experimental set-up for optical limiting behavior

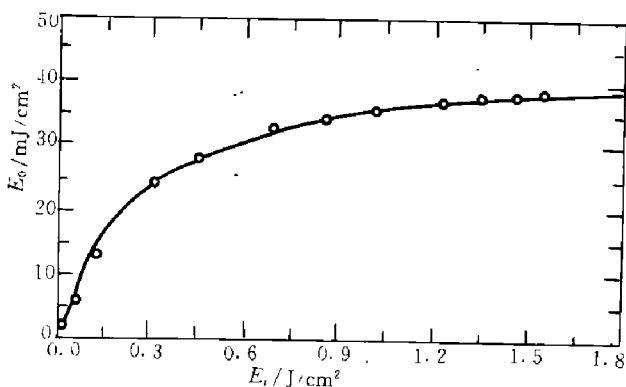


图 4  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液光限制效应的实验结果

Fig. 4 A typical result of optical limiting behavior in  $C_{60}/C_{70}$  toluene solution

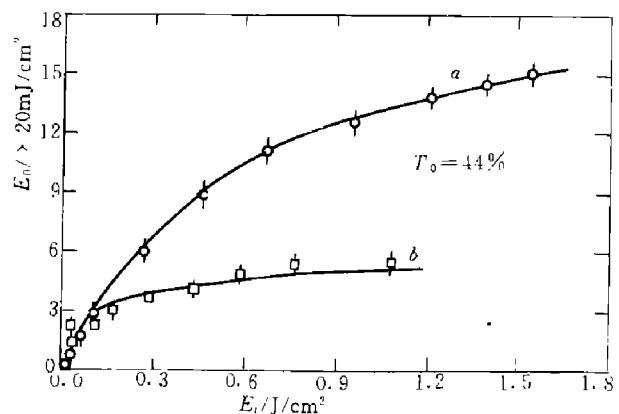


图 5 Ar 去气 ( $\square$ ) 和未去气 ( $\circ$ ) 的  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液的光限制结果

Fig. 5 Optical limiting behavior for argon-degassed  $C_{60}/C_{70}$  toluene solution ( $\square$ ) and non-argon-degassed solution ( $\circ$ )

Precision Corp.) 检测. 实验中通过变化激光器泵浦电压来改变激光器输出光强, 从而测量出射光能量  $E_0$  随入射光能量  $E_i$  的变化曲线. 为了避免热效应以及样品的损伤, 实验中采用单一脉冲测量, 取数据间隔为 1 min.

图 4 给出了  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液光限制效应的实验结果. 可以看出: 在较低的激发光能量下, 样品介质透射光能与入射光能成正比, 即满足 Beer 定律, 此时透射率约为 14%. 当入射光能量逐渐增大时, 出射光能量的增加变缓. 最终, 当入射光能量  $\geq 400 \text{ mJ/cm}^2$  时, 出射光能量几乎不变, 被限制在  $40 \text{ mJ/cm}^2$ , 即实现光限制效应. 将出射光能量不变时的入射光的起始能量称为光限制阈值.

未去气的  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液中含有  $O_2$ , 它的  $^3\Sigma$  能级与  $C_{60}$  三重态  $T_1$  很接近, 处在  $T_1$  态上的  $C_{60}$  分子将会通过与  $O_2$  分子的碰撞而损失自身能量, 从而使富勒烯分子  $C_{60}$  三重态  $T_1$  的寿命从  $40 \mu\text{s}$  减少到  $300 \text{ ns}$ . 这将直接影响到  $T_1$  能级的粒子布居, 减弱三重态的吸收, 从而降低样品的光限制能力, 造成样品光限制阈值的增大. 图 5 是实验中所测得的 Ar 去气和未去气的  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液的光限制结果的比较. 两溶液的浓度相同, 在低入射光能量下, 透射率都是 44%, 实验结果证明了三重态淬灭将极大地影响光限制的效果.

实验还研究了  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液不同浓度 (即不同透射率) 对光限制效果的影响, 结果如图 6 所示. 它表明随着浓度的减小, 光限制阈值增大, 这是由于溶液浓度减小, 单位体积内参与吸收过程的粒子数减少. 为了保证三重态  $T_1$  有一定的粒子数布居达到光限制效应, 就要求较大的入射光能量.

## 4 结论

寻找并实现光限制功能材料在高功率激光使用的防护中有着极其重要的意义. 本文简要报道了富勒烯分子  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液的光限制效应, 研究了溶液中存在  $O_2$  时, 三重态的淬灭及溶液浓度的影响. 结果表明: 三重态的淬灭及浓度的变化都可以改变  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液光限制的阈值, 这对于样品在实际应用中有着一定的意义. 与目前已有研究的光限制有机分子<sup>[5]</sup>比较, 富勒烯分子显示出阈值低等特点. 这表明了它是一种有发展前景的光限制功能材料. 最近, 作者又分别在纯  $C_{60}$  甲苯溶液,  $C_{70}$  甲苯溶液<sup>[9]</sup>以及  $C_{60}/C_{70}$  高分子聚合薄板<sup>[10]</sup>中实现光限制效应. 这将进一步推进富勒烯分子的实际应用.

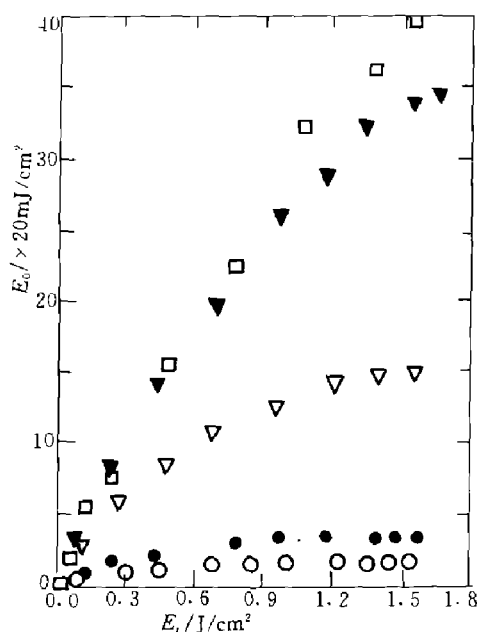


图 6  $C_{60}/C_{70}$  甲苯溶液不同透射率时对光限制效果的影响  
( $\circ$ —14%,  $\nabla$ —44%,  $\bullet$ —24%,  $\blacktriangledown$ —69%)  
Fig. 6 Optical limiting behavior for  $C_{60}/C_{70}$  toluene solution with different transmissivities

致谢: 甘子钊教授和韩汝珊教授曾给予有益的指导和讨论, 作者在此谨致谢意.

### 参考文献

- 1 Kraetschmer W et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**:167
- 2 Herbard A F et al. *Nature*, 1991, **350**:600
- 3 Gong Q et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**:3025  
Blau W J et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**:1423  
Knize R J, Partanen J P. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**:2704
- 4 Tutt L, Kost A. *Nature*, 1992, **356**:225
- 5 Tutt L, McCahon S W. *Opt. Lett.*, 1990, **15**:700
- 6 Giuliano C R, Hess L D. *IEEE Quantum J. Electron.*, 1967, **QE-3**:338
- 7 Hung R R, Grabowski J J. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**:6073
- 8 Arbogast J W et al. *Phys. J. Chem.*, 1991, **95**:11
- 9 杨少辰等. *光学学报*, 1993, **13**:4
- 10 Qihuang Gong et al. submitted to *Opt. Commun.*

## OPTICAL LIMITING EFFECT OF FULLERENE $C_{60}/C_{70}$ SOLUTION\*

GONG QIHUANG, YANG SHAOCHEN, SUN YUXING, XIA ZONGJU, ZOU YINGHUA  
(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

JIN ZHAOXIA, ZHOU XIHUANG, GU ZHENNAN, QIANG DI  
(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China*)

**Abstract:** The optical limiting effect of fullerene  $C_{60}/C_{70}$  was investigated by passing the second harmonic generation (530 nm) of a YAG laser through the solution of  $C_{60}/C_{70}$  in toluene. The output energy of the solution increased linearly with the increment of the input energy at very low energy, while, as the input energy increased continuously, the output energy increased slowly and finally was limited to a certain value. The influence of the triplet state quenched and concentration of the solution on the optical limiting effect was also investigated.

**Key words:** fullerene, optical limiting effect, reversely saturable absorption, triplet state quenched.

---

\*The project supported jointly by the Beijing Natural Science Foundation, National 863 New Material Youth's Science Foundation and National Natural Science Foundation of China.