

布基球 C₆₀光限制效应研究进展

松涛

陈宗礼

(防化研究院, 北京, 100083) (军事医学科学院放射医学研究所, 北京, 100850)

摘要: C₆₀的成功合成与分离为深入研究激光防护新材料打开了大门, 基于反饱和和吸收机理的光限效应是 C₆₀的重要特性之一。本文就 C₆₀的光限机制、特性、最新研究进展及应用前景作一概述。

关键词: 球布基 C₆₀ 光限制效应 反饱和吸收

Review on the development of optical limiting effect of C₆₀

Ding Songtao

(Institute of Chemical Defence, Beijing, 100083)

Chen Zongli

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing, 100850)

Abstract: Fullerene-C₆₀, as a kind of new materials used for laser protection, has been studied due to the fact that it is synthesised and separated successfully in recent years. Optical limiting effect is based on the principles of reverse saturable absorption in C₆₀ and it is one of the significant properties of this material. In this paper, some mechanisms, performances for optical limiting, new studying progresses of C₆₀ are introduced and the application of C₆₀ as an optical limiter material in future is discussed.

Key words: fullerene C₆₀ optical limiting effect reverse saturable absorption(RSA)

光限制效应是指材料的透光率随入射光强的增加而降低, 从而使输出光限制在一定的能量阈值以下的一种光学效应。由此材料制成的光限制器件, 预期在眼睛及光学传感器的激光防护方面有重要的实用价值。近年来, 人们一直试图利用反饱和吸收、热透镜效应、非线性散射等非线性光学效应来实现光限制, 并取得一定进展。已经表明, 具有大 π 共轭电子体系的有

一系列不同频率的波叠加的结果, 其中高频波所占的比例较大。激光冲击波的上升沿比较陡, 与激光束的脉冲时间处于同一量级, 而衰减过程较为缓慢。通过数值模拟, 得到冲击波的衰减方程为 $P = 13.4t^{-0.099}$ 。

参 考 文 献

- 1 Clauer A H, Walters C T, Ford S C. Lasers in Mater. Proc. Conf. Proceedings AMS, atzbow er EA ed Ohio, 1983
- 2 Fairand B P, Wilox B A. J A P, 1973; 43(9):
- 3 秦自楷编. 压电石英晶体. 北京: 国防工业出版社, 1980
- 4 Tranor J. Phys Fluids, 1982; 25: 1898
- 5 庄仕明, 王春彦, 罗 福 *et al.* 高压物理学报, 1993; 7(1): 61~ 65
- 6 张万甲, 王 悟, 曾之全 *et al.* 高压物理学报, 1994; 8(3): 205~ 212

* * *

作者简介: 戴蜀娟, 女, 1947 年出生。副教授。现从事材料改性及微观研究。



机分子材料是光限制材料的一个重要研究领域和发展方向。

1990年富勒烯系 C_{60} 分子的成功合成和分离, 导致了第三类碳系材料的发现, 引起了科学界的广泛重视; 有关富勒烯材料分子能级、结构、物理、化学、非线性以及超导性质的研究与日俱增, 日渐深入。认为 C_{60} 分子的三维离域大 π 电子结构, 应具有特异的光学和非线性光学性质; 1992年 Tutt 等^[1] 首次证实了 C_{60} / 甲苯溶液的光限制效应, 开创了 C_{60} 分子作为特殊光功能材料研究和应用的方向。本文将就 C_{60} 分子光限制机制、研究概况和进展, 以及应用前景作一简要介绍和分析。

一、 C_{60} 分子的光物理性质与光限制机制

1. C_{60} 分子的光物理过程

有机分子的电子能级结构通常可用图 1 所示的五能级模型来描述。当分子受到激发光作用时, 处于基态 S_0 的分子受激跃迁至第一单重激发态 S_1 的某一振动旋转能级上, 并迅速弛豫至最低的 S_1 能态; S_1 分子可能通过弛豫方式回到基态 S_0 , 也可能受激跃迁至单重激发态 S_2 上, 或者通过无辐射跃迁方式至最低三重激发态 T_1 , 从 T_1 态出发可吸收跃迁至三重态 T_2 。在上述光物理过程中, $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收跃迁常称为线性吸收或饱和吸收, 并符合 Beer's Law 的描述; $S_1 \rightarrow S_2$ 或 $S_1 \rightarrow T_1$ 跃迁的吸收跃迁称为激发态吸收, 由于它是在特定条件下出现的一种非线性过程, 一般不符合 Beer's Law, 故又称为反饱和吸收(RSA)。

C_{60} 分子的光物理过程具有独特的性质。Arbogast 等^[2]

对 C_{60} / 苯溶液的研究表明: 在光激发下, C_{60} 分子跃迁至 S_1 态, 然后以很快的速率和大于 96% 的量子产率通过无辐射跃迁至 T_1 态; S_1 和 T_1 之间的低能隙差、常温时的低荧光速率常数、以及预期球形 C_{60} 分子内的自旋轨道相互作用都有助于解释为何 $S_1 \rightarrow T_1$ 是一个优势过程; 测量还表明 $C_{60}(T_1)$ 态的寿命可达 40 μ s。Ebbesen 等^[3] 采用激光闪光光解方法测定了甲苯溶液中 C_{60} 激发态的性质; 图 2a, b, c 各为 C_{60} 的 $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_2$ 和 $T_1 \rightarrow T_2$ 跃迁吸收光谱。对比图 2a 和 c 知, 在可见光谱区, $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $T_1 \rightarrow T_2$ 跃迁吸收呈现宽带吸收, 因而有别于其它离域 π 共轭有机分子。Palit 等^[4] 的详细研究表明: C_{60} 的 $S_1 \rightarrow S_2$ 和 $T_1 \rightarrow T_2$ 差示吸收光谱在有关文献中是基本一致的, 并不受激发波长及碳氢溶剂种类的影响, 而且 C_{60} 具有极强的耐激光辐射性能。对 C_{60}/γ -CD 水溶液激发态行为^[5] 和 $C_{60}/PMMA$ 薄膜激发态性质^[6] 的研究也获得相似结论。

C_{60} 光物理过程(见图 1)的典型特性参数包括 $C_{60}(S_1)$, $C_{60}(T_1)$ 态寿命, $S_1 \rightarrow T_1$ 的量子产率, 无辐射跃迁速率 k_{isc} , 以及 C_{60} 各态的跃迁吸收截面等。另外, 涉及 C_{60} 光物理过程特性参数的研究工作仍有许多; 其主要结论有: (1) 在常温下, 荧光和磷光的量子产率极小^[3]; 表明电子态转换以无辐射跃迁为基本特征, 且预期 $S_2 \rightarrow S_1$ 和 $T_2 \rightarrow T_1$ 的内转换速率为 $10^{15} s^{-1}$ ^[7]; (2)

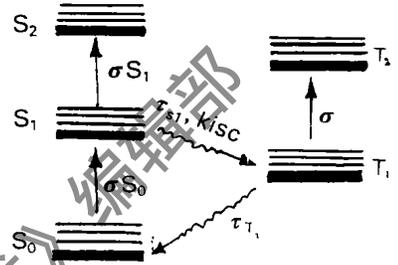


Fig. 1 The five-level model showing the relationship between singlet and triplet states

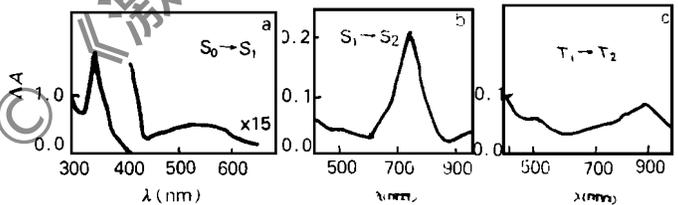


Fig. 2 Ground-state absorption spectrum (a) and excited-state differential absorption spectrum (b, c) of C_{60} in toluene

C₆₀(T₁) 态寿命受溶剂及饱和气氛等多因素影响, 各测量结果间呈现较大的差异, 其寿命范围约在 40~280μs 之间^[10]; 对 C₆₀ 的实际应用而言, O₂ 是 C₆₀(T₁) 态的重要猝灭剂, 其机制是通过能量转移导致了单态氧的形成^[2, 3]; (3) C₆₀(S₁) 态寿命(τ_{S₁}) 约为 0.65ns~1, 6ns, 并可能与溶剂有关^[5]; S₁ → T₁ 转换速率极快, 其量子产率约为 1; (4) 在很宽的可见光谱范围内, C₆₀ 激发态吸收截面大于基态吸收截面; (5) 由于 C₆₀ 分子有较强的电荷转移性质, 其重原子效应突出, 该效应虽能显著增强 S₁ → T₁ 转换, 但亦减小了 T₁ 态寿命^[5]。附表综合了 C₆₀ 光物理特性参数的一些测量结果。

附表 有机溶剂中 C₆₀ 的光物理特性

$E_{S_1}, \text{kcal mol}^{-1}$	46.1 ^[2]
$E_{T_1}, \text{kcal mol}^{-1}$	37.5 ± 4.5 ^[2] , 36.3 ± 0.1 ^[9]
τ_{S_1}, ns	1.2 ^[3] , 1.45 ± 0.15 ^[4] , 1.1(γ-CD: H ₂ O) ^[5] , 0.65 ± 0.10 ^[10] , 1.2(PMMA) ^[6]
$\tau_{T_1}, \mu\text{s}$	40 ± 4 ^[2] , 48 ± 2 ^[4] , 133 ^[8] , ≥280 ^[3] , 100(γ-CD: H ₂ O) ^[5] , 100(PMMA) ^[6]
k_{isc}, s^{-1}	8.5 × 10 ⁸ ^[3] , 1.5 × 10 ⁹ ^[10] , 3.0 × 10 ¹⁰ ^[11]
$\Phi_{T_1}(532\text{nm})$	≥0.96 ^[2] , 1 ^[4]
$\sigma_{S_0}, \text{cm}^2(532\text{nm})$	1.21 × 10 ⁻¹⁸ ^[3] , 3.1 × 10 ⁻¹⁸ ^[13] , 7.98 × 10 ⁻¹⁹ (PMMA) ^[5]
$\sigma_{S_1}, \text{cm}^2(532\text{nm})$	8.07 × 10 ⁻¹⁸ ^[3]
$\sigma_{T_1}, \text{cm}^2(532\text{nm})$	5.35 × 10 ⁻¹⁸ ^[3]

2. C₆₀ 分子基于 RSA 效应的光限制机制

RSA 属于电子过程, 具有响应时间快的特点(ns 量级)。实现 RSA 的条件是激发态 S₁ 态或 T₁ 态的吸收截面 σ_{S₁}, σ_{T₁} 应大于基态吸收截面, 此外为使 T₁ 态达到较大的布居密度, 系统的交叉弛豫时间(T₁ → S₀) 应大于内转换弛豫时间(S₁ → S₀ 和 T₂ → T₁)^[12]; 在 ns 激光辐照时, S₁ 态分子应能快速无辐射跃迁至 T₁ 态上, 这时三重态的跃迁吸收将起主要作用。激发态吸收导致了样品的透过率随入射光强的增加而减少, 并使透过光强基本不变, 此现象被称为光限制效应。从上表结果可以预期, C₆₀ 分子是具有典型和突出特征的 RSA 效应材料; 1992 年由实验证实了这一预言。

C₆₀ 的 RSA 效应存在两种过程: S₁ → S₂ 和 S₁ → T₁ → T₂; 这两种过程分别对应于 ps 和 ns 脉冲的光限制行为, 并已在实验中得到证实^[13]。根据五能级模式、以及测量的光物理参数, Henari^[7], McLean^[13] 等研究者分别从理论上计算了 C₆₀ 的 RSA 性能。一般来说, 假定 S₂ 和 T₁ 态的弛豫速率足够大, 并可满足稳态条件, 那么下述简化公式可给出较好的预期结果:

$$n_0/t = -\sigma_0 n_0 \Phi$$

$$n_1/t = \sigma_{S_0} n_0 \Phi - k_{isc} n_1$$

$$\Phi/Z = [\sigma_{S_0} n_0 + \sigma_{S_1} n_1 + \sigma_{T_1}(1 - n_0 - n_1)]N\Phi$$

式中, n₀, n₁, n₂ 分别是 S₀, S₁, T₁ 态的布居分数, 且 n₀ + n₁ + n₂ ≈ 1; Φ 为光子通量; N 是 C₆₀ 在溶液中的分子密度。对上述方程进行数值求解, 可得到各态布居的时间相关性及其 RSA 效应的理论曲线。

业已表明, C₆₀ 光限制效应的机制是复杂的, 如热透镜效应、双光子吸收及自散焦等均可产生一定的光限制行为, 并可能伴随 RSA 而呈现多机制的光限制效应。

二、C₆₀ 光限制效应的研究和进展

1. 有机溶剂中 C₆₀ 的 RSA 特性

1992 年 Tutt 等^[1] 用 Nd YAG 激光器(脉宽 8ns) 的锁模、倍频 532nm 激光做光源, 对透过

率分别为 63% 和 80% 的两种 C_{60} 甲苯溶液的入射透射辐照量变化情况进行了初步测量,并在透光率为 70% 条件下与部分已知材料的光限制性能进行了比较;图 3 为实验结果。在低入射辐照量时, C_{60} / 甲苯溶液呈线性饱和和吸收,在激光辐照量约 $100\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,透光率开始显著降低;相应于 63% 和 80% 透光率的 C_{60} / 甲苯溶液的光限制阈值分别为 65 和 $240\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$;对于 532nm 脉冲激光, C_{60} 的光限制效应要优于其它已知光限制材料。作者指出, C_{60} 光限制行为应是基于三重态的 RSA 机制,并对脉宽小于 $C_{60}(T_1)$ 态寿命的激光最为有效。作者预期,由于 $T_1 \rightarrow T_2$ 吸收谱与基态吸收谱相似,因而 C_{60} 的光限制效应将是宽带的。

杨少辰等^[14]也报道了对 C_{60} / 甲苯溶液光限制效应的研究结果,并分析了产生 RSA 效应的理论过程。实验采用 Nd: YAG 调 Q 倍频 (532nm) 激光器做光源,脉宽 10ns;结果表明,光限制阈值辐照量与溶液中 C_{60} 的溶度及其 T_1 态寿命有关,图 4 显示了氧猝灭效应对光限制性能的影响;当入射辐照量增大到一定值时,呈现出三重态吸收饱和现象,即透过率又随入射辐照量增加而增大,破坏了样品的光限制作用。作者认为,上述限制因素需在应用中给予充分注意。

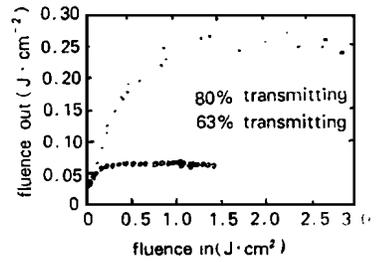


Fig. 3 Optical limiting of 63% and 80% transmitting solutions of C_{60} toluene to 532nm optical pulse

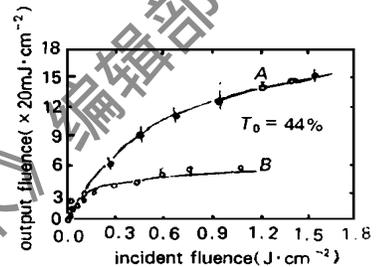


Fig. 4 Optical limiting effects in degassed and no-degassed C_{60} toluene samples

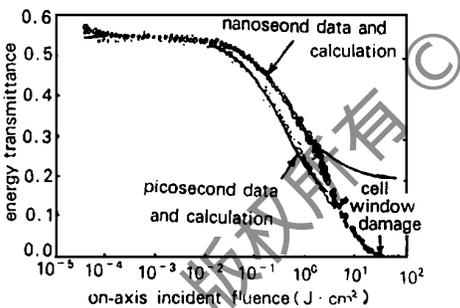


Fig. 5 Optical limiting of C_{60} toluene for 8ns (circles) and 30ps (crosses) 532nm laser pulses. The solid curves are the optical calculation results

入射辐照量约 $1\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内,实验结果与 RSA 理论预期结果有极好符合;对 ns 脉冲激光入射辐照量的一致性范围可至 $1.4\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,此后实验值与理论曲线尖锐地分开,表明仍存在不能用 RSA 模式合理描述的其它限制机制。作者认为,在一定的入射辐照量范围内, C_{60} 对 ps 和 ns 激光辐射的光限制行为反映了单重激发态和三重激发态两种吸收过程的时域优势特征、以及 RSA 假定的合理性;在很高入射辐照量时, C_{60} 的光限制特性尚难以解释,这可能是由于出现更高激发态 T_2 态的布居吸收有关,值得注意的是,该结果与杨文^[14]结果不同,从图 5 结果可知直至入射辐照量大于 $10\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, C_{60} 样品没有出现由于三重态吸收饱和所导致的漂白

Henari 等^[7]证实

在不同波长 (440~ 610nm) 脉宽 5ns 的激光辐照条件下, C_{60} / 苯溶液均表现出透光率随入射激光辐照量增加而降低的实验结果;并依据六能级模式 (等效于五能级模式) 的速率方程,从理论上求解了 C_{60} 的 RSA 响应,与实验结果极为符合。McLean 等人^[13]报道了采用 8ns 和 30ps 脉冲激光在 532nm 对 C_{60} / 甲苯溶液 (62% 透光率) 的非线性吸收研究结果 (见图 5)。可以看出非线性过程与激光辐照量直接相关,这是因为两种激光脉宽相差达三个数量级,而相应的非线性透过率却十分接近。作者指出,在直至

(bleaching) 过程。

2. 含 C₆₀ 固态有机光学材料的 RSA 效应

一般而言, 固态光限制材料或器件更适合实际的需要。Kost 等^[15] 继报道 C₆₀/ 甲苯溶液的光限制效应后, 又研究了 C₆₀/ PMMA (C₆₀: 0.06% wt) 材料对 532nm 激光的光限制作用。通过对三种不同厚度样品(透光率分别为 26%, 43% 和 69%) 光限制特性的测试, 实验值与理论预期结果基本吻合证实 PMMA 中 C₆₀ 的光限制行为仍是基于 RSA。在仔细地比较了相似透光率的 C₆₀/ 甲苯和 C₆₀/ PMMA 样品的光限制性能后, 作者发现 C₆₀/ PMMA 的光限制性能要低于 C₆₀/ 甲苯, 认为 C₆₀/ 甲苯的光限制行为中可能存在大角度非线性散射机制的贡献, 需要进一步证实。实验还发现, C₆₀/ PMMA 中 C₆₀ 的 σ_{S0} 为 $7.98 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (532nm), 低于溶液样品的测试值^[3], 其原因尚待研究。此外, C₆₀/ PMMA 样品在空气中久置时, 可发生表面扩散氧化现象, 呈现出具有 C₆₀ 特征的吸收峰蓝移效应, 其对光限制性能的影响值得研究。龚旗煌等人^[16] 用 532nm, 10ns 激光光源研究了 C₆₀/α-甲基苯乙烯+ 苯乙烯薄板(茶色透明) 的激光透过特性, 也观测到该固体材料的 RSA 效应。上述研究还表明, 含 C₆₀ 有机聚合物材料的激光损伤阈值较高, 大于 $1.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可能取决于有机聚合物材料的内在性能, 这一特点对于制作实用光限制材料具有重要意义。

3. C₆₀ 光限制行为的其它机制

当激发态分子以无辐射弛豫方式将所吸收的辐射能全部或部分地转移为热能时, 可对受辐射区域内的分子产生加热作用, 并导致样品折射率的变化; 若激发光源具有空间不均匀分布特性, 这种变化可等效于一个透镜。对大多数溶剂, 折射率的温度系数小于 0, 相当于一个发散的透镜, 故而称为热透镜(thermal lens) 效应或热弥散(thermal blooming) 效应。Brandelik 等

人^[15] 曾证实 C₆₀ 具有热弥散机制的光限制效应。新近 Justus 等人^[17] 采用一个 $f/5$ 散焦光路装置, 进一步研究测定了 C₆₀/ 氯萘(1-CN) 溶液对波长 532nm, 脉宽 6ns 激光的光限制效应, 并与仅具热效应机制的 Nigrosin 染料进行了比较。实验结果表明(图 6), C₆₀/ 氯萘溶液显示出显著的热散焦光限制行为; 与染料不同, C₆₀ 仍具有基于 RSA 的光限制作用, 同时 C₆₀ 的激发态吸收增强了热透镜效应; 因此, 这种热透镜/ RSA 的复合效应显著提高了 C₆₀ 的光限制效能。

通常, 纯热机制的响应时间太慢, 不能形

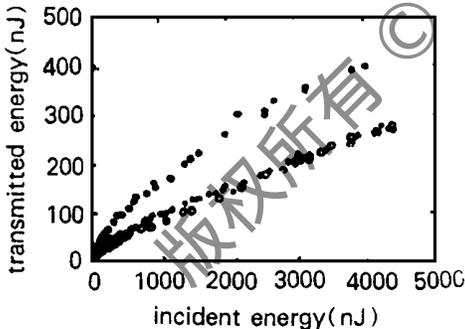


Fig. 6 Transmitted energy versus incident energy for C₆₀/ 1-CN (diamonds, $T = 75\%$) and Nigrosin/ 1-CN (filled circles, $T = 75\%$; open circles, $T = 53\%$)

成对高能、ns 激光的光限制效应。事实上, 对于聚焦光束, 光热作用诱导的折射率变化, 其时间常数等效于声波在光束范围内传播所需的时间, 约为几个 ns; 因此, 可产生对 ns 脉冲激光的热光限制效应。

Terazima 等人^[18] 的研究表明: 由于 C₆₀ (苯溶液) 在激发态布居可产生折射率的变化(称为布居透镜效应, PL), 因此在检测到的热透镜效应(TL) 中包含了相当量的 PL 成分(PL/TL = 0.45), 并给出了理论分析。因此, C₆₀ 的热光限制机制可能是综合作用的结果; 此外, 溶剂的热

系数指数 (the thermal figure of merit) 也是影响光限制性能的一个重要因素。

一些研究认为双光子吸收(1064nm)^[12]以及非线性散射效应^[15]也可能是 C₆₀光限制效应的机制。但在此方面尚缺乏直接有效的工作,可以预期这类效应对 C₆₀光限制性能的贡献程度是有限的。

三、小 结

1. 理论和实验研究均已证实, RSA 是 C₆₀光限制行为的主要机制; 对于 ns 过程, RSA 是源于 C₆₀的三重激发态吸收, 当入射辐照量大于 $1.4\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 更高三重激发态的吸收也可能存在; C₆₀(T₁) 态的吸收具有宽带作用和响应快速的突出特点。RSA 机制决定了 C₆₀光限制特性与激光入射辐照量相关, 而不是与辐照度 ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 相关; RSA 效应的光限制阈值主要取决于 C₆₀的分子密度, 通常在 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 量级。

2. 在一定条件下, C₆₀的光限制行为也可能呈现多种或复合机制, 如单重激发态吸收、热透镜效应等。

3. C₆₀的化学修饰是一个十分活跃的研究领域, 已有研究证实, 一些修饰性基团可改变 C₆₀的光谱特性和非线性光学性质; 因此, 化学修饰对 C₆₀光限制效应的影响是一个值得重视和有待研究的问题。

4. C₆₀的光限制行为具有典型特征, 作为光限制材料较适合于强脉冲激光的防护, 但仍需在制备适用的光学材料方面作出努力; 由于其光限制阈值较高及有限的动态范围, 因此还不能直接用于人眼的激光防护。

本文承蒙工程院杨裕生院士指导并阅正, 谨致衷心感谢!

参 考 文 献

- 1 Tutt L W, Kost A. Nature, 1992; 356: 256~ 256
- 2 Arbogast J W, Darmanyan A P, Foote S *et al.* J Phys Chem, 1991; 95: 11~ 12
- 3 Ebbesen T W, Tanigaki K, Kuroshima S. Chem Phys Lett, 1991; 181: 501
- 4 Palit D K, Sapre A V, Mittal J *et al.* Chem Phys Lett, 1992; 195(4): 339~ 345
- 5 Dimitrijevic N M, Kamat P V. J Phys Chem, 1993; 97: 7623~ 7626
- 6 Gevaert M, Kamat P V. J Phys Chem, 1992; 96: 9883~ 9888
- 7 Henari F, Callaghan J, Stiel H *et al.* Chem Phys Lett, 1992; 199(1, 2): 144~ 148
- 8 Fracelich M R, Weisman R B. J Phys Chem, 1993; 97: 11145~ 11147
- 9 Zang Y, Biczok L, Linschitz H. J Phys Chem, 1992; 96: 5237~ 5239
- 10 Sension R J, Phillips C M, Szarka A Z *et al.* J Phys Chem, 1991; 95: 6075~ 6078
- 11 Wasielewski M R, O'Neil M P, Lykhe K R *et al.* J Am Chem Soc, 1991; 113: 2774~ 2776
- 12 罗 挺, 赵继然, 吴正亮 *et al.* 光学学报, 1994; 14(1): 23~ 25
- 13 McLean D G, Sutherland R L, Brant M C *et al.* Opt Lett, 1993; 18(11): 858~ 860
- 14 杨少辰, 龚旗煌, 孙宇星 *et al.* 光学学报, 1993; 13(4): 289~ 293
- 15 Kost A, Tutt L, Klein M B *et al.* Opt Lett, 1993; 18(5): 334~ 336
- 16 龚旗煌, 孙宇星, 杨少辰 *et al.* 光学学报, 1993; 13(8): 766~ 768
- 17 Justus B L, Kafafi Z H, Huston A L. Opt Lett, 1993; 18(19): 1603~ 1605
- 18 Terazima M, Hirota N. J A P, 1992; 96: 7147~ 7150

* * *

作者简介: 丁松涛, 男, 1963年12月13日出生。副研究员。现从事个人防护技术的研究和评价工作。

