

富勒烯分子簇三阶非线性光学特性¹⁾

龚旗煌

(北京大学物理系, 100871 北京)

羌笛

(北京大学化学系, 100871 北京)

最近,富勒烯分子簇合成和分离的成功,已引起了人们对其非线性光学性质的重视.对富勒烯 C_{60} 分子, C_{70} 分子非线性光学响应的起源,测试方法及结果进行了综述和分析,最后对此方面研究的发展进行了探讨.

Abstract

The optical nonlinearity of fullerenes has recently attracted scientists' attention because they can be synthesized and separated successfully. In this paper, the origin, measurement techniques and experimental results about the nonlinearity of C_{60} and C_{70} are reviewed. Besides, the progress in this new field is discussed.

近年来,随着三阶非线性光学效应,如光学相位共轭,光学双稳态和光学烧孔等过程的发现和它们的应用研究(波前畸变补偿,光信号处理与控制,光计算及光记忆等)的深入,人们已对三阶非线性光学材料提出了全面的要求:非线性光学系数大($\geq 10^{-6}$ esu),响应时间快以及无吸收等优良光学性质.有关的研究已表明^[1],具有离域 π 电子大共轭体系的有机分子具有非线性光学系数大($\sim 10^{-9}$ esu)和非线性光学响应速度快($\leq 10^{-13}$ s)等特点,优于目前大量研究的三阶非线性光学材料,如半导体材料(非线性光学系数 $\sim 10^{-11}$ — 10^{-9} esu,响应时间 $\sim 10^{-12}$ — 10^{-9} s)以及光折变晶体(响应时间 $\sim 10^{-3}$ s).因此, π 电子共轭有机分子是非线性光学材料最佳候选物之一,从而得到人们的极大重视.

1990年,碳原子构成的新奇分子结构——富勒烯分子系列可测试量合成和分离的成功^[2],马上引起了物理界和化学界的极大重视.有关富勒烯分子的超导、光谱、结构、能级以及非线性光学响应等物理化学性质的研究与日俱增.由于富勒烯分子具有丰富的 π 电子云分布,

因而它的封闭笼形结构一经确定下来,马上就有有关其非线性光学性质的报道^[3-5].本文将简要介绍近一年来有关富勒烯 C_{60} 分子和 C_{70} 分子非线性光学性质研究的情况和进展.

一、非线性光学效应的来源

通常,在外来光电场的作用下,原子或分子的价电子在光场力的作用下发生移动,造成正负电荷中心的分离,从而产生电偶极子的极化.当光频电场较弱时电偶极极化强度与外场的大小成正比,即以外场频率振荡并发射电磁波,这对应于线性光学过程,如光的折射和反射等.而当光频电场很强时,极化强度 P 则应展开为外加光电场 E 的幂级数形式,即

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}:EE + \chi^{(3)}:EEE + \dots, \quad (1)$$

或在微观上每个原子或分子的极化强度 P' 可以描述成

1) 本工作得到国家八六三新材料领域青年科学基金,国家自然科学基金,国家教委优秀青年教师基金以及北京市自然科学基金的资助.

$$P' = \alpha \cdot E' + \beta_2 E' E' + \gamma_3 E' E' E' + \dots, \quad (2)$$

式中 E 和 E' 分别是外加光电场和对应的介质内部的总场强. α, β 和 γ 分别为分子或原子的一阶, 二阶和三阶超极化率, $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别是分子或原子介质的一阶, 二阶和三阶非线性光学极化系数. 宏观非线性光学极化系数与微观超极化率之间有关系式^[6]

$$\chi^{(3)} = NL_c^2 \gamma, \quad (3)$$

其中 N 为介质中分子或原子的数密度, $L_c^2 = [(n^2 + 2)/3]^4$ 为局部场修正项, n 为介质的线性折射率. 很显然, 极化的偶极矩将与入射光电场频率有关但并不一定等于其频率(如外场频率的和或差等)的某些特定频率振荡, 从而辐射出对应频率的新的光电场, 这就是非线性光学效应的起源.

对于具有丰富 π 电子共轭的分子体系来说, 由于 π 电子的离域化而易于极化, 因此建立电荷移动而形成电偶极子极化所需的时间很短 ($< 10^{-13}$ s), 而且由于大 π 电子云的畸变, 非线性光学系数大. 因而, 这一体系已成为非线性光学材料研究的热点之一. 富勒烯分子簇的结构分析^[7,8] 已表明, 它们是除石墨和金刚石之外的碳的第三种同素异形体——具有封闭的笼形结构. 在这些笼形结构的内外表面分布着丰富的共轭 π 电子云. 这就使得它们与其他的 π 电子共轭有机分子体系一样, 将具有优良的非线性光学性质. 因此, 在它们可测试量合成和分离(如 C_{60} 以 mg 计)成功之后, 作者^[3,5] 和 Blau 等^[4] 就分别对其非线性光学性质进行了研究. 由于富勒烯合成的产物大多数是 C_{60} 分子, 而它又是一种球壳分子结构, 具有中心反演对称性, 所以介质的宏观二阶非线性光学极化系数为零. 因此, 有关的研究都是针对其三阶非线性光学性质的.

二、样品的制作和分离

富勒烯分子首先是用激光蒸发石墨的技术来合成的. 可测试量的获得则是通过电弧法合

成^[2]的. 在 100mbar He 气环境中, 两高纯度石墨棒之间放电弧, 产生大量烟灰. 从烟灰中通过索氏提取器可以获得 C_{70} 和 C_{60} 的混合物. 此混合物再通过液相色谱法或高压液相色谱法分离, 可得高纯 ($> 99.9\%$) C_{60} 和纯 ($> 99\%$) C_{70} 样品. 图 1 是作者实验中使用的经液相色谱法分离后 C_{60} 甲苯溶液和 C_{70} 甲苯溶液的吸收谱. 可以看出它们在近红外波段是透明的.

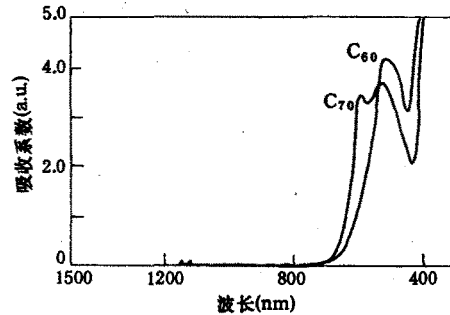


图 1 C_{60} 甲苯溶液和 C_{70} 甲苯溶液的吸收谱

三、非线性光学性质的研究

目前, 有关富勒烯分子簇的三阶非线性光学性质的研究, 大都通过简并四波混频或三次谐波过程来进行的. 通常采用纳秒 (ns) 或皮秒 (ps) 的脉冲 YAG 高功率激光器作为光源. 图 2 是一种作者使用的称之为“相位共轭简并四波混频”实验装置. YAG 激光器的输入光 ($1.06\mu\text{m}$) 通过分束镜 BS_1 和 BS_2 分成三束光入射到样品池内. 其中对向传输的 E_1 和 E_2 分别是前向泵浦光和后向泵浦光, 它们的光强大约相等 ($\sim 10\text{MW}/\text{cm}^2$), 第三束光 E_3 作为探测光 (其光强约为泵浦光的 20%), 它与两泵浦光成一小角度同时相交于样品池内. 样品池内分别充有 C_{60} 甲苯溶液或 C_{70} 甲苯溶液. 入射的任一泵浦光与探测光是空间相干的, 它们干涉形成光强光栅而引起样品介质中 π 电子产生畸变, 形成 π 电子云光栅. 而这光栅又将实时地被另一束泵浦光读出, 从介质中出射第四束光, 称之为相位共轭光 E_4 . 它沿 E_3 反方向传输, 部分透过半反镜 BS_3 , 而被微瓦功率计或光电倍增管 P_1 所检测. 在 E_4 的光强较小的情况下, 相位

共轭光的光强表示成

$$I_4 = \left(\frac{4\pi\omega L\chi^{(3)}}{n^2} \right)^2 I_1 I_2 I_3. \quad (4)$$

由(4)式可以看出,只要在已知参数(如入射光光强 I_1, I_2, I_3 , 作用区长度 L , 样品介质线性折射率 n)的情况下,测得所产生的相位共轭光光强,即可算得样品介质的三阶非线性光学极化系数 $\chi^{(3)}$. 再根据 $\chi^{(3)}$ 与分子三阶超极化率 γ 的关系式[(3)式],即可求得对应分子的 γ 值. (4)式还给出了 I_4 与激光光强 $I_i (I_1, I_2, I_3 \propto I_i)$ 的三次方成正比. 作者等^[3,5]在纳秒时域,对部分纯富勒烯分子甲苯溶液的研究结果证明了这一结果并给出了 C_{70} 分子的三阶超极化率 γ 的 $xxxx$ 分量为 $\gamma_{xxxx1} = 1.2 \times 10^{-30}$ esu, 而对于 C_{60} 分子 $\gamma_{xxxx2} = 4.0 \times 10^{-31}$ esu.

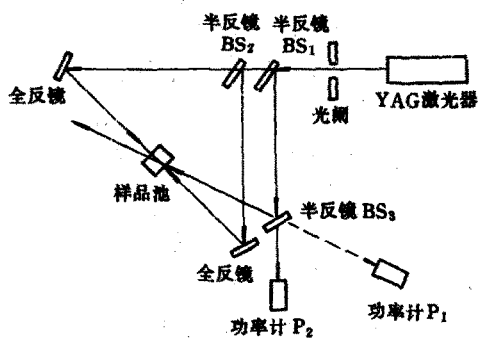


图2 “相位共轭简并四波混频”实验装置

Blau 等^[4]在皮秒时域的研究结果也表明 C_{60} 分子的 $\gamma = 2 \times 10^{-31}$ esu, 非线性光学响应小于测量脉宽(50ps). 这从实验上证明了其非线性光学响应来源于具有快速响应的 π 电子的贡献.

四、讨论及结论

根据 K. C. Rustagi 等^[9]一维电位模型推导的结果,分子三阶超极化率 γ 与分子 π 电子离域长度 L 成五次方关系,即 $\gamma \propto L^5$. 取富勒烯分子球笼的最大横截面周长为它们 π 电子的离域长度,那么有^[3] C_{70} 分子的 π 电子离域长度 $L_1 = 29.6 \text{ \AA}$, C_{60} 分子的 π 电子离域长度 $L_2 = 24.0 \text{ \AA}$. 因此, $L_1^5 : L_2^5 = 2.9 : 1$, 即两种分子超极化率之比为 $\gamma_1 : \gamma_2 = 2.9 : 1$. 这与实验值 $\gamma_1 : \gamma_2$

$= 3 : 1$ 完全相符,从而也证明了富勒烯分子的非线性光学响应来源于其球壳内外表面 π 电子的贡献.

根据上述测量的 γ_{xxxx} 值,取富勒烯介质^[10]的固体密度 $\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$, 折射率 $n = 2$, 由式(3)可以推导出富勒烯 C_{70} 固体材料和 C_{60} 固体材料的三阶非线性光学极化系数 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 分量分别为 2.5×10^{-8} esu 和 8.5×10^{-9} esu. 这与目前最优良的有机非线性光学材料聚二乙炔^[11]相当或优于,说明富勒烯是十分有前景的非线性光学材料. 因此,获得具有优良光学性能的固体富勒烯分子介质,如晶体,单晶薄膜以及薄膜的工作就成为富勒烯分子簇在非线性光学实际应用中的关键问题,目前作者以及国内外其他单位已进行了此方面的尝试,并获得了一些进展.

近来,有关富勒烯化合物的非线性光学性质的研究也有见报道. 作者等^[12]采用皮秒 YAG 激光“Box-cars”前向简并四波混频的实验研究了 C_{60}/C_{70} 与电荷给体西佛碱组成的电荷转移复合物 C_{60}/C_{70} -西佛碱的非线性光学特性. 结果表明其分子超极化率 $\gamma_{xxxx} = 4.8 \times 10^{-31}$ esu, 非线性光学响应时间小于测量脉冲宽度(50ps). 中国科学院物理研究所也报道了 C_{60} -Br₂ 化合物非线性光学性质的实验结果.

由于富勒烯分子簇研究开展仅数年,其发展又是如此之快,有关非线性特性的研究仍在进行中,最近 Z. H. Kafafi 等人^[13]在 C_{60} 膜皮秒时域的简并四波混频实验得出,对于 C_{60} 膜 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 仅为 7×10^{-12} esu. 这将可能引起人们对富勒烯 C_{60} 及 C_{70} 等的非线性光学响应的起源及测量进行更深入的研究. 本文的报道也仅仅是一个初步的介绍. 可以相信,今后仍将有大量有关此分子簇非线性光学性质研究的报道.

孙宇星同学给予有益的帮助,在此表示感谢.

- [1] A. J. Heeger et al., *Synth. Met.*, **15**(1986), 95; P. Prasad and D Ulrich eds., *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum, New York, (1988).
- [2] W. Kraetschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170** (1990), 167.

- [3] Q. Gong et al., *J. Appl. Phys.*, **71**(1992),3025.
 [4] W. J. Blau et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991),1423;
 R. J. Knize and J. P. Partaneu, *Phys. Rev. Lett.*, **68**
 (1992)2704.
 [5] S. Yang et al., *Appl. Phys.*, **B55**(1992),51.
 [6] M. D. Levenson and N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974),1323.
 [7] H. W. Kroto et al., *Nature*, 318(1985),162.
 [8] H. W. Kroto et al., *Chem. Rev.*, **91**(1991),1213.
 [9] K. C. Rustagi and C. Ducuing, *Opt. Commun.*, **10**
 (1974),258.
 [10] W. Kraetschmer et al., *Nature*, **347**(1990),354.
 [11] M. Sinclair et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988),10724.
 H. T. Byrne and W. Blau, *Synth. Met.*, **37**(1990),
 231.
 [12] Yuxing Sun et al., *SPIE Proc.*, **Series 1979**(1992),
 656.
 [13] Z. H. Kafafi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992),
 492.

正常态金属介观环的持续电流

周义昌

(中山大学物理系, 广州 510275)

最近的实验证实正常态金属介观环可以存在持续电流. 介绍了这一问题的理论和实验研究的进展, 也涉及一些待解决的问题.

在一个处于正常态的闭合金属环上, 能否存在持续不衰的电流, 近十年来理论家和实验家作了很多研究. 最近的实验^[1,2]已作出肯定的结论. 但在定量上, 实验与理论仍存在相当大的差异, 各理论结果也不尽一致. 正常态金属环的持续电流问题, 仍是介观物理学的热门研究课题.

一、复连通区域中的电子

N. Byers 和 C. N. Yang 在 1961 年首先给出电子在复连通区域中的运动特征^[3], 这对正常态闭合金属环持续电流问题的讨论起着重

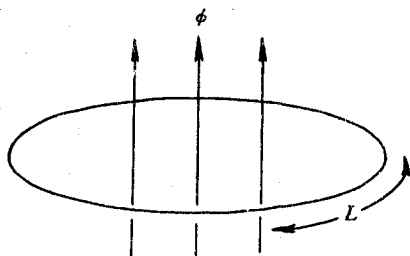


图1 周长 L 的一维环

要作用. 设电子局限于如图 1 所示的金属圆环

上作一维运动, 穿过环的磁通量为 ϕ , 环上的电子所在区域的磁场强度为零, 电子不直接受到洛伦兹力的作用. 由于磁场 ϕ 的存在, 环上的矢势 $A = \frac{\phi}{L} e_\theta$ (L 为环周长, e_θ 为极坐标角单位矢量). 在自由电子模型中, 电子运动方程为

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} + \frac{e\phi}{Lc} \right)^2 \psi(x) = E\psi(x), \quad (1)$$

波函数还满足单值条件

$$\psi(x+L) = \psi(x). \quad (2)$$

若设波函数

$$\psi(x) = \varphi(x) \exp\left[-i \frac{2\pi\phi x}{\phi_0 L}\right], \quad (3)$$

其中的 $\phi_0 = hc/e$ 为 Aharonov-Bohm 磁通量子, 于是(1)和(2)式变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x) \quad (4)$$

及

$$\varphi(x+L) = \varphi(x) e^{i\frac{2\pi\phi}{\phi_0}}. \quad (5)$$

新波函数 $\varphi(x)$ 不是单值的. 绕环一周, 波函数获得由磁通 ϕ 决定的相移. Byers 和 Yang 指出, 这在原理上与 Aharonov-Bohm 效应一致.

满足条件(4)和(5)式的本征函数和本征值