

最小的、没有两个五边形连在一起的笼子,而且高对称性(C_{60} 中60个碳原子都是等价的,属 I_h 群)使得弯曲的应力实际上是均匀分布在60个碳原子上。布基洋葱正是以这样一个坚实的 C_{60} 为核心生成的多层同心类石墨笼子,相邻笼子间的间距约为 3.34 \AA ,与石墨层间距十分接近。这种多层球形碳笼子,结构如同一个洋葱,所以称它为布基洋葱。实验上观察到了相当大的布基洋葱,其直径可达 47 nm (约为70层碳球)。这种结构 Smalley 两年前就设想过,称它为“俄罗斯娃娃”(一种俄罗斯传统玩具,由一系列娃娃形的小木盒套在一起,大套小,最后都装进一个大娃娃的肚里)。

对布基洋葱测量其光谱,发现它和星际尘埃的光谱相符甚好。这个久未解决的问题终于得到了突破。过去人们猜想星际尘埃的成分为碳原子束,但是它的光谱与已知碳素材料(甚至包括布基球)的光谱都不相符。看来布基洋葱

才是星际尘埃的主要成分。

目前这一领域中还有许多令人兴奋的课题,一定还会有进一步的发展。

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Krätschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [4] M. Endo, H. Fujiwara and E. Fukunaga, Abstract of 2nd C_{60} Symposium, Japan Chem. Soc., Tokyo (1992), 101.
- [5] R. Saito et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2204; M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 6234.
- [6] D. J. Cram, *Nature*, **356**(1992), 29.
- [7] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2689.
- [8] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1579.
- [9] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 631.
- [10] D. Ugarte, *APS Bull.*, **38-1**(1993), 52; D. Ugarte, *Nature*, **359**(1992), 707.

C_{60} 的光物理及其非线性光学特性

费浩生

(吉林大学物理系, 长春 130023)

介绍了 C_{60} 和 C_{70} 等富氏烯类化合物的光学及光物理特性,描述它们的吸收光谱、荧光光谱和单态及三重态的光物理特性。富氏分子具有大的非定域 π 电子,预期具有大的快速响应的三阶非线性光学效应。

1985年 H. W. Kroto 在研究星际分子时发现由60个碳原子组成的稳定碳簇化合物,推测这是由60个碳原子构成的足球状的截角20面体^[1]。随后,推测应存在一个具有70个碳原子组成的碳簇化合物 C_{70} ,其结构类似于 C_{60} ,呈椭球状。理论研究表明,原则上可以构成 C_{2n} ($20 \leq n \leq 90$)碳簇分子,由C原子组成的笼式化合物称为富氏烯,以首次设计20面体薄壳结构的建筑学家 Buckminsterfullerence 的名字命名。由于其形状酷似足球,也称足球烯

(footballene)。

1990年 W. Krätschmer 等人^[2]利用石墨棒在氦气中放电合成以克计的 C_{60} 。自此,各种 C_{60} 及其衍生物的性质和结构得以全面研究。 C_{60} 是由12个 C_5 的五边环形和20个 C_6 的六边环形组成的截角20面体,呈足球状,具有闭壳的电子结构。它的价电子是非定域的,形成具有60个 π 电子组成的三维非定域共轭体系。

1) 国家自然科学基金和中国科学院激发态物理开放实验室资助项目。

对于这类三维的高度非定域的 π 电子结构的化合物, 应具有特异的光学和非线性光学特性, 已引起众多物理学家和化学家的注意。J. W. Arbogast^[3] 等人首先对其光物理特性进行了研究, 指出它具有长寿命的三重态, 单态至三态的量子效率接近 1。W. J. Blau 用球型自由电子模型计算得到其三阶非线性系数 $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ esu^[4]。L. W. Tutt 和 A. Kost^[5] 指出 C_{60} 甲苯溶液具有明显的充限幅作用。近年来, 有较多的学者对其光物理及非线性光学特性进行了大量研究, 预期它是一类新型的具有特殊性能的光功能材料。

一、 C_{60} 原子团簇的一般光学特性

C_{60} 具有介于稠环芳香化合物与石墨之间的结构, 每个碳原子以近于 sp^2 杂化轨道形成分子骨架, 而垂直于表面方向, 内外都分布着 π 电子, 形成一个球状的大共轭体系。对它的可见至紫外吸收光谱测量表明, 从 635nm 开始有一系列较弱的吸收峰, 其中心分别在 621, 598, 591, 540 和 492nm 处; 在 420—440nm 之间为透明区, 在 328, 256 和 211 处有一强的吸收峰。这一系列的吸收峰与量子化学计算结果相符。

由于 C_{60} 的高度对称性, 红外光谱只有四种简正振动模, 它们分别为 1600 ± 200 , 1300 ± 200 , 630 ± 100 和 $500 \pm 50 \text{cm}^{-1}$ 。拉曼光谱有十种允许的跃迁方式, 表 1 列出了常规吸收谱、红外光谱和拉曼光谱^[6]。

表 1 C_{60} 的光谱结果

红外光谱 (cm^{-1})	紫外可见光谱 (nm)	拉曼光谱 (cm^{-1})
1430, 1182, 577	211, 256, 328	273(a_g), 497(a_g)
527	404, ~550, 620	1469(a_g)

在常温下没有观察到 C_{60} 和 C_{70} 的荧光, 也没有观察到磷光。S. P. Sibley 在 77K 的 C_{60} 和 C_{70} 甲苯溶液的玻璃态中和在 5K 固体多晶材料中观察到发光光谱^[7]。在 77K 的 C_{60}

物理

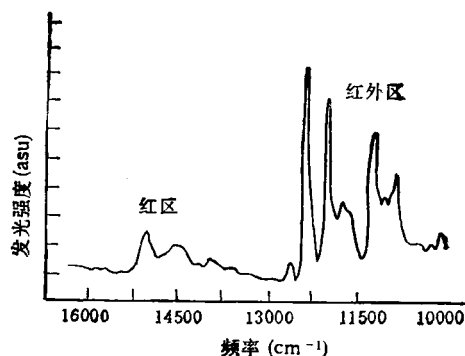


图 1 在 77K 的 C_{60} 玻璃态甲苯溶液的光致发光

玻璃态甲苯溶液中观察到两个发光带。一个在红区 $15000-14000 \text{cm}^{-1}$ 之间有四个较弱的宽带峰; 另一在 $12500-10000 \text{cm}^{-1}$ 之间的红外发光带, 它由如图 1 所示的数个较强的锐峰组成。红区发光的起始峰在 15012cm^{-1} 处, 红外区第一峰在 12614cm^{-1} 处, 两个发光带起始峰间的间隔约 2600cm^{-1} 。红发光带的寿命 $< 20 \mu\text{s}$, 红外发光带的寿命约为 $30 \pm 3 \text{ms}$ 。他们认为, 对于红区发光带为单态 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁, 对红外发光带为三重态至基态 $T_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁。而这两发光带的间隔为 2600cm^{-1} , 与单态 S_1 和三重态 T_1 间的能量差相对应。在 C_{60} 甲苯玻璃态 (77K) 溶液中, 仅观察到由 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁的单一发光峰, 峰值最大值为 13579cm^{-1} , 发光强度较 C_{70} 弱得多。而对微晶结构的固态 C_{70} 和 C_{60} 在 5K 仅观察到 $S_1 \rightarrow S_0$ 的荧光带。

二、 C_{60} 的激发态和光物理过程

J. W. Arbogast 等人对 C_{60} 的光物理特性进行了研究^[3], 在光激发下溶液中 C_{60} 与 O_2 相互作用的光物理过程可以用图 2 表示。在光激发下, C_{60} 跃迁至单态 S_1 , 然后几乎以接近 1 的量子产额交叉弛豫至三重态 T_1 , 处于三重态的 C_{60} 被 $O_2(^3\Sigma)$ 猝灭, 恢复为基态 C_{60} , 而 O_2 被激发至 $^1\Delta$ 态。对上述过程测量得到的有关光物理参量如表 2 所示。表 2 中 E_s 是单态最低激发能量, E_T 为三重态能量, ϵ_T 为三重态激发系数, τ_T 为三重态寿命, K_q 为猝灭

表 2 C₆₀ 的光物理特征

E_s	46.1kcal/mol	$\Phi_{^1O_2}(355nm)$	0.76±0.05
E_T	37.5±4.5kcal/mol	$\Phi_{^1O_2}(532nm)$	0.96±0.04
$\sigma_T(480nm)$	$(2.8\pm 0.2)\times 10^3 mol^{-1}cm^{-1}$		
τ_T	40±4μs	$K_q(^1O_2)$	$(5\pm 2)\times 10^9 m^{-1}s^{-1}$
$K_q(O_2)$	$(4.9\pm 0.2)\times 10^9 m^{-1}s^{-1}$		

速率, Φ_1 为单态氧的产额。上述参数可随不同溶剂和饱和气氛不同而有差别。表 1 中所列参数是在室温下 C₆₀ 的 C₆H₆ 溶液在氩饱和气氛下测定的。

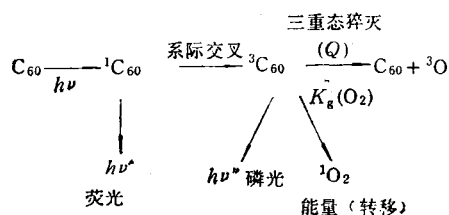


图 2 C₆₀ 的光物理过程

T. W. Ebbesen 用激光闪光光解方法^[9]测定了在甲苯溶液中 C₆₀ 的激发态性质。图 3(a), (b), (c) 分别为 C₆₀ 的基态 S₀ → S₁、单态 S₁ → S_n 和三重态 T₁ → T_n 的吸收光谱^[9]。用 30ps, 354nm 的激光脉冲激发样品后, 立刻进行测量, 得到的吸收光谱如图 3(b) 所示, 显然它是由于 S₁ 的布居引起的吸收, 最大吸收峰在 513, 759 和 885nm 处。激光脉冲激发 10ns 后测量的吸收谱如图 3(c) 所示。这是由于交叉弛豫使粒子数布居于三重态, 相应的吸收谱为

T₁ → T_n 的跃迁, 对应的吸收峰为 457, 509 和 747nm。由激发态吸收谱可以估算出三重态在 747nm 处的振子强度为 0.12, 单态 S₁ 在 885nm 的振子强度约为 0.07。测量用 ps 激光脉冲激发后三重态在 740nm 处的瞬态吸收的增长, 可以测量出激发单态 S₁ 的寿命, 这是因为三重态吸收的增长是由于单态布居的衰减和三重态布居的增加的结果。三重态瞬态吸收光谱如图 4 所示, 对该图进行数值拟合可以得到单态 S₁ 的寿命为 1.45ns^[10]。

最近对有机和金属有机化合物的研究表明, 当基态吸收截面小于激发态的吸收截面时, 可以出现与通常二能级系统的饱和吸收相反的现象, 即介质的透过率将随入射光强的增加而减小。这种现象称为反饱和吸收, 在实际应用中可作为光学限幅器^[11,12]。由 C₆₀ 的物理特性可以知道, C₆₀ 三重态寿命可长达几十 μs, 单态至三重态交叉弛豫的量子效率接近 1。所以, 被激发的粒子将积聚于三重态, 而且三重态的跃迁截面较基态大很多, 因而可以预言 C₆₀ 应具有明显的反饱和吸收现象。L. W. Tutt 首先报道了 C₆₀ 甲苯溶液的反饱和吸收的实验结

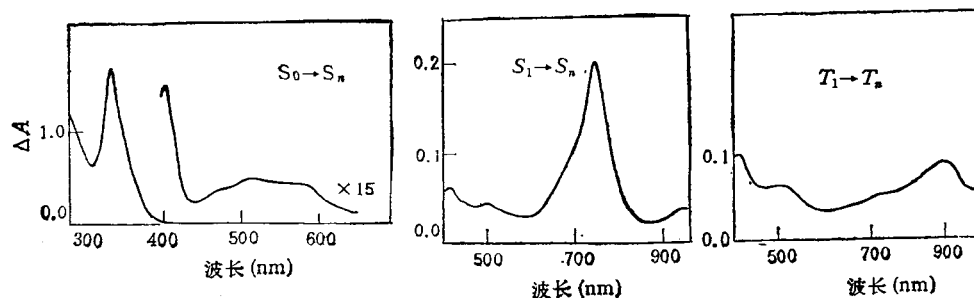


图 3 C₆₀ 甲苯溶液在室温下的基态和激发态吸收光谱

(a) 基态吸收光谱; (b) C₆₀ 在光激发后测定的单态瞬态吸收光谱 S₁ → S_n; (c) C₆₀ 在光激发后 10ns 测定的三重态吸收光谱

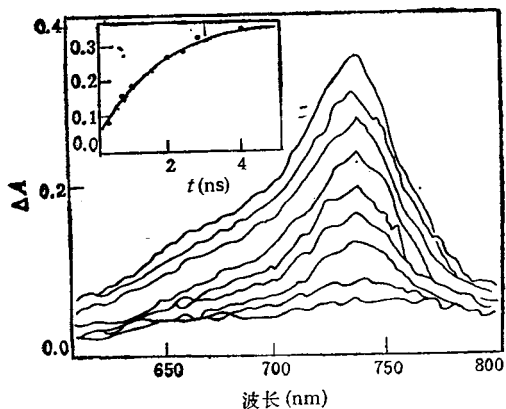


图4 C_{60} 苯溶液用 532nm 激发后的瞬态吸收光谱 [激发后测量的延迟时间分别为 0, 150ps, 500ps, 700ps, 1100ps, 1600ps, 1900ps, 2900ps 和 4000 ps, 图中左上角插图表示在 740nm 处吸收光谱增长与时间的关系,图中曲线是用 $A\exp(-t/1.6)$ 进行数值拟合的结果]

果^{5]}。用脉冲宽度为 8ns 的 YAG 激光的二次谐波进行激发和探测,得到在不同溶液浓度的反饱和曲线如图 5 所示。由图 5 可以看到在低光强下,透过率为一常数。当入射光强增至 100 mJ/cm^2 时,透过率明显下降,而输出光强接近于一常数。对透过率为 80% 的样品,限幅值为 240 mJ/cm^2 ,而对透过率为 60% 的样品,其限幅值降到 6.5 mJ/cm^2 。图 6 为我们测得的 C_{60} 甲苯溶液与其他反饱和吸收材料的反饱和吸收特性的曲线。由图 6 可以看到, C_{60} 的反饱和

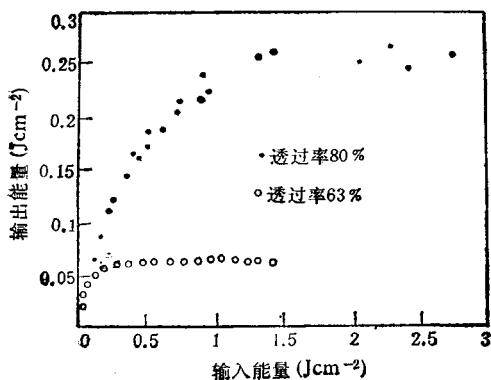


图5 不同透过率(63%和80%)的 C_{60} 甲苯溶液的光学限幅曲线(所用泵浦是波长为 532nm 的激光,其脉冲宽度为 7ns)

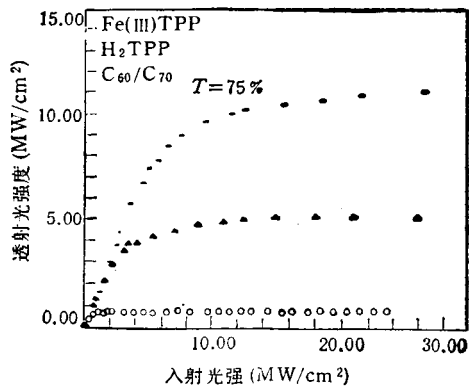


图6 C_{60} 苯溶液和 Fe(III)TPP 及 H_2 TPP 溶液的光学限幅作用

吸收特性要比其他材料明显得多^[13]。 C_{70} 溶液也有明显的光学限幅作用,但其限幅值要较 C_{60} 的高得多。这是因为 C_{70} 的基态吸收截面较 C_{60} 大,因而激发态与基态吸收截面之比值较小的缘故。

Y. Wang 将 C_{60} 和 C_{70} 混合掺入一种高分子材料聚乙烯吡啶(PVK)中,用光进行激发时观察到明显的光电导现象^[14]。他将 C_{60} 和 C_{70} 的混合物($\sim 85:15$)掺入到 PVK 高分子中制成有机薄膜,粘附于铝电极上,然后用电晕充电方法在暗室中将其充上正电或负电,所充电量可用静电计测量。当薄膜曝光时,则由于光致电子或空穴移向表面与表面电荷复合,而使表面电位降低,如图 7 所示。图 7 比较了纯 PVK 薄膜和掺 C_{60} 的 PVK 薄膜光致电荷表面复合情形,明显地看到掺 C_{60} 的 PVK 薄膜具有光电导特性和快速光感应放电特征。这种光导薄膜的光谱响应与其吸收曲线相对应。Y. Wang 认为这是富氏分子吸收光子产生一电子-空穴对,这种相互束缚的电子-空穴对具有一热分离距离 Y_0 ,继而可以复合或分离成自由的电子和空穴。实验测定吸收光子产生电子-空穴对的量子效率约为 0.9,电子-空穴对的热分离距离约为 19 \AA 。富氏分子是一种具有电荷转移特性的有机分子,所以有可能成为具有光电导特性的材料。这种光电导材料在静电复印、静电成像以及光探测等技术中有广泛的应用。

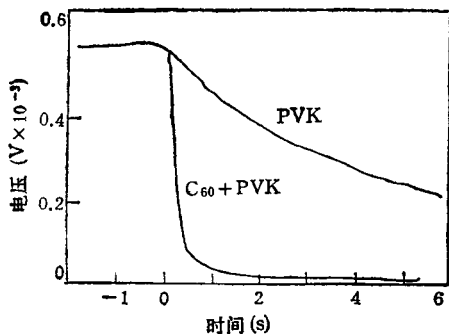


图7 PVK 和掺 C₆₀ PVK 的光感应放电曲线

三、C₆₀ 的非线性光学特性

具有 π 电子共轭体系的有机材料在未来的光子学器件中非常重要，因为与无机材料相比较，它具有大的非共振的三阶非线性系数和快速的非线性响应时间。聚二乙炔等典型的 π 电子的共轭分子作为三阶非线性光学材料已进行了广泛的研究。C₆₀ 等富氏烯是新型的全碳 π 电子共轭分子，由于它特有的分子结构和物理、化学特性，显示了具有特殊的非线性光学特性。期望可以成为新一类的非线性光学材料。

W. J. Blau 等采用球型自由电子模型的超极化率表达式^[4]

$$\gamma = \frac{128L^{10}}{a^3e^2} \sum_{n=1}^N \left[-\frac{2}{9\pi^6 n^6} + \frac{140}{3\pi^8 n^8} - \frac{440}{\pi^{10} n^{10}} \right], \quad (1)$$

对 C₆₀ 的三阶超极化率系数进行了计算，得到 $\gamma = 2 \times 10^{-42} \text{m}^3 \text{V}^{-2}$ 。 (1) 式中 L 是球的周长， a 为玻尔半径， e 为电子电荷量， N 为非定域电子数(对 C₆₀， $N = 60$)，用前向四波混频方法，在 YAG 激光的 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 处，测得 $\gamma = 1.5 \times 10^{-42} \text{m}^3 \text{V}^{-2}$ ，与理论计算结果相符。

C₆₀ 和 C₇₀ 溶液及固体薄膜的非线性光学特性已有许多研究者进行了测量，但测量结果很不一致，其三阶非线性系数可相差数个量级，仔细地实验研究还待进行。Z. H. Kafafi^[15] 对纯 C₆₀ 固体薄膜测得的 $\chi^{(3)}$ 结果可以作为典型的实验结果。在高真空下，用热蒸发方法将 C₆₀

蒸镀于 CaF 基底上，形成薄膜，膜厚为 $21 \mu\text{m}$ ，用锁模 YAG 激光作光源，在 $1.06 \mu\text{m}$ 处进行简并四波混频，测得的三阶非线性系数以及有关的参数如表 3 所示。

表 3 C₆₀ 在 $1.06 \mu\text{m}$ 处的线性与非线性光学特性

n	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$\gamma(\text{esu})$	$\chi_{xxxx}^{(3)}(\text{esu})$
2.0	6	3×10^{-36}	7×10^{-12}

很多作者用超短脉冲激光的时间延时四波混频方法对 C₆₀ 的非线性响应时间进行了测量，其非线性响应时间与激光脉宽同量级，约几十个 ps。我们用光子回波方法对 C₆₀ 甲苯溶液进行测量，结果为 17ps，光子回波信号与时间延时的关系如图 8 所示^[14]。

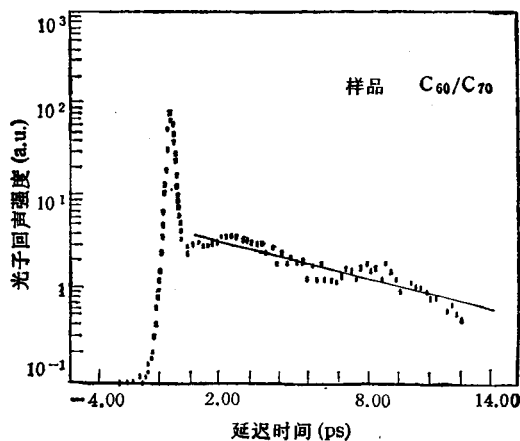


图 8 C₆₀/C₇₀ 甲苯溶液的时间延时非相干光子回声 (测量波长为 565nm, 光源的相干时间为 0.5ps)

用四波混频方法测量的三阶非线性系数包括实部和虚部贡献的总和，无法加以区分。我们用测量非线性折射率的“Z 扫描”方法可以将 C₆₀ 在 532nm 处的反饱和吸收和非线性折射率区分开，由此测得非线性折射率 $n_2 = 2 \times 10^{-9} \text{esu}$ ^[16]，非线性折射率的符号是负的，即存在自散焦现象。

由于 C₆₀ 分子的全对称特点，二阶非线性极化率 β 为零。但是，Y. Wang^[17] 等注意到这类分子可以与其他有机分子构成电荷转移化合物。例如，将 C₆₀ 或 C₇₀ 与 N, N-二乙基苯胺 (DEA) 组成电荷转移化合物 (前者为电

子的受体,后者为电子的施主),从而改变了分子的对称特性。用直流电场感应的二次谐波方法对上述电荷转移化合物进行测量,测得 β 为 6.7×10^{-29} esu,对三阶非线性极化率 $\chi_{1111}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ 测得为 7.5×10^{-31} esu(对 C_{60})和 1.3×10^{-30} esu(对 C_{70})。这可能是发展 C_{60} 一类分子非线性光学特性的另一途径。

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
 [2] W. Krätschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167.
 [3] J. W. Arbogast et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 11.
 [4] W. J. Blau and H. J. Byrne, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1423.
 [5] L. W. Tutt and A. Kost, *Nature*, **356**(1992), 255.
 [6] 张南、孔繁放、朱道本, *物理*, **21**(1992), 193.
 [7] S. P. Sibley, S. M. Argent and A. H. Francis,

- Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 187.
 [8] T. W. Ebbesen, *Rev. Sci. Instr.*, **59**(1988), 1307.
 [9] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 501.
 [10] D. K. Palit, A. V. Sapre and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **195**(1992), 1.
 [11] R. C. Hoffman et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(1989), 772.
 [12] 费浩生、韩力、艾希成, *科学通报*, **36**(1991), 994.
 [13] Haosheng Fei et al., International Conference of Solid State Devices and Materials (SSDM'92), Japan Society of Applied Physics, (1992), 232.
 [14] Y. Wang, *Nature*, **356**(1992), 585.
 [15] Z. H. Kafafi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 492.
 [16] Han Li et al., Conference on Laser and Electron-Optics (CLEO'93), Optical Society of America, Washington, DC, (1993), 75.
 [17] Y. Wang L. T. Cheng, *J. phys. Chem.*, **96**(1992), 1530.

固体中单个粒子的荧光探测

黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

固体中单个粒子的荧光探测是近年来激光光谱学的一项重要进展。简要介绍它的意义、实验方法和目前研究状况。

关键词 单分子, 单离子, 荧光探测

Abstract

Fluorescence detection of single particles in solids is one of the important developments of laser spectroscopy in recent years. A brief review of the significance, experimental techniques and current research are given.

Key words single molecule, single ion, fluorescence detection

1989年, IBM公司的研究人员用扫描隧道显微镜技术在镍晶体表面把35个氩原子排列为“IBM”字样。同年, 该公司另一个研究组首次测得对三联苯单晶中单个并五苯分子的吸收。最近, Bell实验室实现了控制一个电子进入一个量子点, 并测量了单个电子引起的电容变化。这些工作表明, 凝聚态物理正在从研究、

物理

控制和利用大量粒子集体行为的时代进入能够研究、利用和控制单个粒子行为的新时代。

从70年代起, 人们用激光致冷高真空下电磁陷阱中的离子^[1], 通过单个离子的荧光, 观察到许多新现象^[2,3]。在技术上, 陷住中性粒子比较困难, 此外多原子分子因内部自由度增多, 也难以用激光致冷。因此, 同样的方法并不适用