

**РЕЛАКСАЦИЯ  $C_{60}$  В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ: РЕЗУЛЬТАТЫ  
ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ***С.В.Чекалин, Е.Окессон\*<sup>1)</sup>, В.Сандстрем\*<sup>1)</sup>, В.М.Фарзтдинов**Институт спектроскопии РАН  
142092 Троицк, Московская обл., Россия**\* University of Umeå, Department of Physical Chemistry  
Umeå, S-90187, Sweden*

Поступила в редакцию 9 июля 1993 г.

Методом фемтосекундной лазерной спектроскопии обнаружено существенное различие релаксационных свойств  $C_{60}$  в растворах и пленках при интенсивностях возбуждения  $10^{10} - 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. В растворе наблюдалось увеличение поглощения с характерным временем 1,2 пс, связываемое с перестройкой молекулы после поглощения кванта света. В пленке наведенное поглощение испытывало неэкспоненциальный распад, скорость которого увеличивалась с ростом интенсивности возбуждения, что связывается с синглет-синглетной аннигиляцией.

В настоящее время огромное внимание привлекает исследование свойств фуллеренов – замкнутых молекул, в которых атомы углерода расположены на сферической или сфероидальной поверхности. Центральное место среди класса фуллеренов занимает молекула  $C_{60}$ , обладающая наиболее высокой симметрией. Интерес к таким исследованиям сильно вырос после открытия сверхпроводимости  $C_{60}$ , легированного атомами щелочных металлов [1]. Большое количество делокализованных электронов в молекуле  $C_{60}$  приводит к сильно нелинейному поведению ее в световом поле, что открывает возможность использования таких молекул в качестве ограничителей интенсивности лазерного излучения для защиты оптических сенсорных датчиков, а также для создания нелинейных элементов оптических цифровых процессоров [2]. Еще одно уникальное свойство  $C_{60}$  – устойчивость изолированных молекул к фрагментации при поглощении большого числа оптических квантов и связанное с этим явление замедленной ионизации [3].

В связи с вышесказанным представляется интересным исследовать поведение молекул  $C_{60}$ , как изолированных, так и в конденсированной фазе, поглотивших один или несколько световых квантов. Несмотря на обилие публикаций по  $C_{60}$ , лишь относительно небольшое число посвящено экспериментальным исследованиям релаксационных свойств молекулы. При исследовании релаксации молекулы в растворах с временным разрешением вплоть до 1 пс до сих пор не было обнаружено процессов более быстрых, чем интеркомбинационная конверсия из возбужденного состояния  $S_1$ , характерное время которой составляет по данным разных работ от 33 пс [4] до 1,2 нс [5,6]. Исключение составляет лишь работа [7], в которой методом оптического затвора Керра после возбуждения молекулы 60 фс лазерным импульсом наблюдалась релаксация нелинейности за время короче длительности импульса. Нам представляется весьма вероятным, что наблюдавшийся отклик связан не с молекулами  $C_{60}$ , а с нелинейными эффектами в растворителе и материале кюветы (см. ниже). Противоречивые данные приводятся различными авторами относительно устойчивости молекул  $C_{60}$  в растворах к световому излучению.

<sup>1)</sup> Е.Åkesson, V.Sundström.

В экспериментах с пленками  $C_{60}$  после возбуждения образца ультракоротким лазерным импульсом в нескольких работах [8–10] наблюдался быстрый неэкспоненциальный отклик. В [8] для возбуждения использовался 300 фс импульс на длине волны 605 нм с интенсивностью до  $2 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Зондирование проводилось на той же длине волны. Наблюдавшаяся релаксация наведенного поглощения хорошо описывалась функцией  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$  с  $\beta = 0,43$  и  $\tau = 43$  пс и связывается с прыжковым механизмом релаксации носителей, включающим в себя туннельный переход электронов между локализованными состояниями. Авторы [9] провели эксперименты по вырожденному четырехволновому смешению, используя для возбуждения 150 фс импульс на 633 нм с интенсивностью до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Наблюдавшаяся в эксперименте релаксация описывалась тремя экспонентами с характерными временами  $10^{-13}$  с,  $10^{-12}$  с и  $10^{-10}$  с, при этом природа быстрых компонент осталась неясной. Исследование релаксации возбужденных носителей в пленке  $C_{60}$  проведено также в [10] методом абсорбционной спектроскопии. Интенсивность возбуждения 100 фс импульсом на 600 нм достигала  $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>, зондирование наведенного поглощения в спектральном диапазоне 1,5 – 2,6 эВ осуществлялось импульсом фемтосекундного континуума. Авторы наблюдали 2 времени релаксации – 2 пс, связываемое с внутримолекулярной электрон-фононной релаксацией, и 1,7 нс, отражающее время жизни возбужденного синглета. Возможно, что противоречивые выводы различных авторов относительно механизмов релаксации связаны с различной интенсивностью возбуждения, использованной в экспериментах.

В настоящей работе методом двухлучевой абсорбционной спектроскопии с временным разрешением  $10^{-13}$  с исследованы кинетики изменения поглощения в растворах и пленках  $C_{60}$  после возбуждения 230 фс импульсом на 592 нм. Интенсивность возбуждения менялась в пределах  $10^{10} - 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> с помощью нейтральных фильтров, спектральная область зондирования импульсом континуума 400–900 нм. Задержка зондирующего импульса изменялась до 200 пс с шагом от 10 фс до 2 пс. Каждая точка кинетик получалась в результате усреднения 2000 лазерных импульсов. Точность определения оптической плотности в разностном спектре  $(2 - 3) \cdot 10^{-4}$ . В качестве образцов использовались раствор  $C_{60}$  в толуоле с оптической плотностью 0,2, помещенный в стеклянную вращающуюся кювету толщиной 1,4 мм, и пленка  $C_{60}$ , нанесенная на кварцевую подложку, с оптической плотностью 0,45 (оптические плотности приведены на длине волны возбуждения). Линейные спектры образцов были подобны опубликованным в работах [5,11] и измерялись дважды в день – перед началом и после окончания эксперимента.

1. Было обнаружено, что линейный спектр раствора не меняется в ходе эксперимента во всем диапазоне интенсивностей возбуждения; линейный спектр пленки, также оставался неизменным вплоть до  $2 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Более того, кинетики разностных спектров хорошо воспроизводились при этих условиях после длительного облучения образца. Это свидетельствует об отсутствии необратимых изменений в образцах. Необратимые изменения в пленке (видимое глазом потемнение) появлялись при интенсивности возбуждения  $5 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, при этом релаксационные свойства пленки заметно менялись.

2. При измерении кинетик растворов в спектральном диапазоне 500–700 нм на фронте кинетики, то есть во время совпадения возбуждающего и зондирующего импульсов, в образце наблюдались осцилляции (рис.1а) с характерным периодом 100–140 фс. Дополнительные эксперименты с чистым растворителем

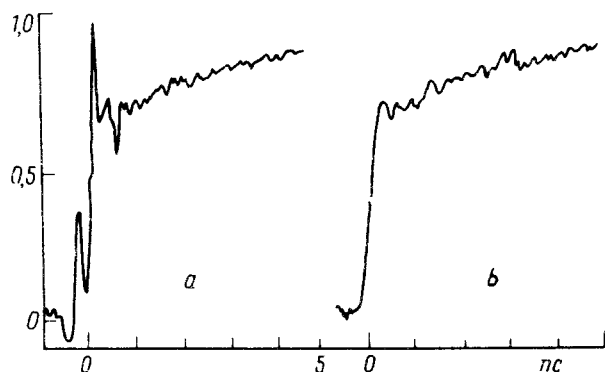


Рис.1. Нормированные кинетики изменения поглощения  $C_{60}$  в толуоле, полученные при зондировании на 650 нм (а) и 410 нм (б)

и пустой кюветой показали, что источником осцилляций являются не молекулы  $C_{60}$ , а растворитель и материал кюветы. Причиной наблюдаемых осцилляций является, по нашему мнению, совокупное действие двухфотонного поглощения в толуоле, возникновения нелинейной добавки к показателю преломления и импульсного стимулированного рамановского рассеяния [12].

3. После обработки кинетик с вычетом указанных эффектов они приобрели такой же вид, как кинетики в районе 410 и 800 нм, где эффекты растворителя не проявлялись (рис.1 б). Таким образом, во всем спектральном диапазоне в кинетиках наблюдался быстрый, определяемый длительностью импульса, скачок поглощения, связанный с возбуждением  $C_{60}$ , а затем дальнейший рост поглощения из-за нарушения симметрии молекулы при ее перестройке (эффект Яна-Теллера) с характерным временем 1,2 пс. В пределах точности наших измерений это время не зависело от интенсивности возбуждения. Более длинных времен релаксации в пределах использованных задержек (до 50 пс) не наблюдалось. Это согласуется с данными [5,6] о времени интерконверсии 1,2 нс.

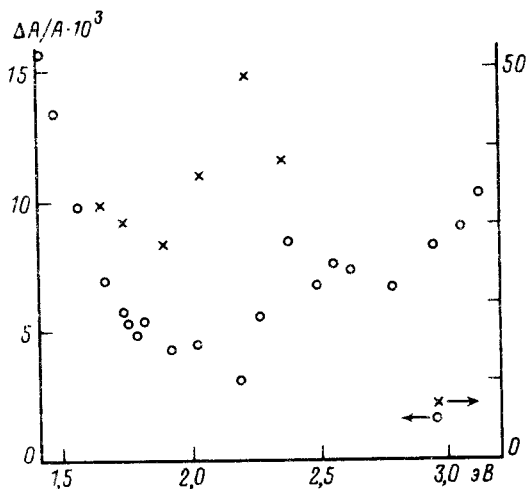


Рис.2. Разностные спектры раствора (о) и пленки (х)  $C_{60}$

4. На рис.2 представлен разностный спектр поглощения  $C_{60}$  в толуоле при задержке зондирования 4 пс, полученный по данным кинетик на разных длинах волн. Вид спектра находится в хорошем согласии с данными, полученными для

возбужденного состояния  $C_{60} S_1$  в [5,6]. Сравнение спектра рис.2 со спектрами триплет-триплетного поглощения [13] показывает, что  $C_{60}$  в состоянии  $S_1$  так же, как и в триплетном состоянии  $T_1$ , имеет широкую область поглощения. В областях 400–650 и 795–900 нм поглощение из  $S_1$  больше, чем из  $T_1$ , что говорит о возможности эффективного оптического ограничения импульсов пико- и фемтосекундного диапазона.

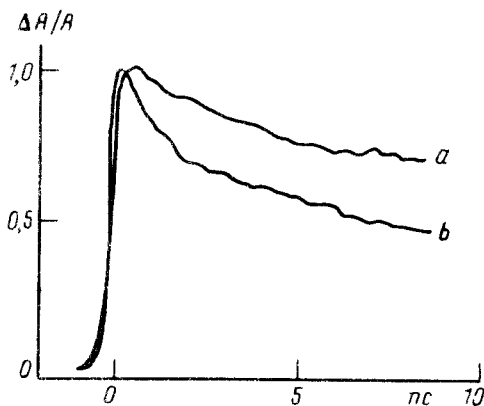


Рис.3. Нормированные кинетики изменения поглощения пленки  $C_{60}$  на 650 нм при интенсивности возбуждения  $10^{10}$  (а) и  $2 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> (б)

5. Обнаружено резкое различие в характере релаксации в растворах и пленке при одинаковых условиях возбуждения (сравни рис.1 и 3). В пленке эффект Яна-Теллера не проявлялся. Причиной этого является, по нашему мнению, нарушение симметрии молекулы в исходном состоянии из-за эффектов твердого тела, что отражается в линейных спектрах пленок [11]. Фотоиндуцированное поглощение в пленке релаксирует неэкспоненциально, причем скорость релаксации растет с ростом интенсивности возбуждения (рис.3). Кроме того, наблюдается спектральная зависимость скорости релаксации с максимумом в районе 650 нм. Рост скорости релаксации при увеличении плотности возбужденных молекул указывает на ее межмолекулярный характер. Механизмом релаксации служит, по-видимому, синглет-синглетная экситонная аннигиляция [14]. Образование высоковозбужденных синглетных состояний в результате такого процесса может приводить к необратимым фотохимическим изменениям в образце, таким, как полимеризация [15].

6. На рис.2 приведен разностный спектр пленки  $C_{60}$  вблизи нулевой задержки (в районе максимального сигнала). Он имеет максимум вблизи 2,25 эВ, что согласуется с результатами [10], однако в спектре рис.2 нет резкого спада, наблюдавшегося в [10] при меньших энергиях. Это может быть связано либо с более высокой интенсивностью возбуждения, использовавшейся в [10] (в наших экспериментах при таких интенсивностях наблюдалось необратимое изменение образца, связанное, по-видимому, с полимеризацией молекул  $C_{60}$  [15] и приводящее к изменению релаксационных характеристик материала), либо с недостаточной интенсивностью зондирующего континуума в этом спектральном диапазоне в [10].

Авторы благодарны М.Сундалу (Университет Гегеборга) и И.Е.Кардашу (НИФХИ им. Карпова, Москва) за предоставление образцов, а также С.Бачило, Ю.А.Матвейцу, Ю.Е.Лозовику и А.П.Ярцеву за ценные обсуждения.

- 
1. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1992).
  2. L.W.Tutt and A.Kost, *Nature (London)* **356**, 225 (1992).
  3. E.E.B.Campbell, G.Ulmer, and I.V.Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1986 (1991).
  4. M.R.Wasielewski, M.P.O'Neill, K.R.Lykke et al., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1774 (1991).
  5. T.W.Ebbesen, K.Tanigaki, and S.Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 501 (1991).
  6. M.Lee, O-K.Song, D.Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **196**, 325 (1992).
  7. G.B.Talapatra, N.Manickam, M.Samac et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 5206 (1992).
  8. R.A.Cheville and N.J.Halas, *Phys. Rev.* **B45**, 4548 (1991).
  9. M.J.Rosker, H.O.Marcy, T.Y.Chang et al., *Chem. Phys. Lett.* **196**, 427 (1992).
  10. T.N.Thomas, J.F.Ryan, R.A.Taylor et al., *Intern. Journ. Mod. Phys.* **B6**, 3931 (1992).
  11. A.Skumanich, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 486 (1991).
  12. Q.Hong, J.Durrant, G.Hastings et al., *Chem. Phys. Lett.* **202**, 183 (1993).
  13. J.W.Arbogast and C.S.Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8886 (1991).
  14. M.Pope and C.E.Swenberg, *Electronic processes in organic crystals*, 1982, New-York.
  15. D.S.Cornett, I.J.Amster, M.A.Duncan et al., *J. Phys. Chem.* **97**, 5036 (1993).