

Thin films of C₆₀, Li@C₆₀
and carbon nanotubes:
photopolymerisation, exciton dynamics
and nonlinear optical properties

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von

Catrinel Ruxandra Stanciu
aus Rumänien

Berlin 2002

Gutachter dieser Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. I. V. Hertel
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. hc. G. Kaindl

Tag der Disputation: 29.04.2002

Die Arbeit wurde durchgeführt am

Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie Berlin

E făcut să mă domine neîntregul,
zeița fără brațe, zeul fără glezne.
Copacii fără trunchiuri, iarba fără verde,
slalom de alb prin verticale bezne.

.....

Nichita Stănescu - Autoportret pe o frunză de toamnă

Überblick

Dünne Schichten von C₆₀ polymerisieren, wenn sie mit Photonen von mehr als 1.7 eV Energie bestrahlt werden. Wir haben die Photopolymerisation durch Ar⁺-Laser Strahlung (2.41 eV, 514 nm Wellenlänge) mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation, SHG) von einem Nd:YAG Laser (1.16 eV, 1064 nm), unter Ultrahochvakuum studiert. Der Prozeß der Photopolymerisationsreaktion wurde *in situ* mit SHG verfolgt, die in Reflektionsgeometrie mit verschiedenen Polarisationskombinationen für einfallenden und reflektierten Strahl und für Schichten mit verschiedener Dicke gemessen wurde. Wir haben festgestellt, dass diese Methode extrem empfindlich für das frühe Stadium des Photopolymerisationsprozesses ist. Eine große Veränderung des SHG-Signals wurde nach einer Bestrahlungsdosis von 10²⁰ Photonen/cm² beobachtet, die wenigstens zwei Größenordnungen niedriger ist, als Dosen, die von Raman-Spektroskopie-Messungen zuvor in der Literatur veröffentlicht wurden. Die Reaktion ist für Schichten dünner als 10 nm unterdrückt. Dieses Verhalten in der Nähe zur Substratoberfläche kann mit einem Reaktionsmechanismus erklärt werden, bei dem der „self-trapped“ Zustand des Ladungstransfer-Exzitons als Ausgangspunkt der Polymerisation wirkt.

Li@C₆₀ ist das erste endohedrale C₆₀-Molekül, das in makroskopischen Mengen hergestellt und bis zu einem Gehalt von mindestens 95% gereinigt wurde. Man geht davon aus, dass das Molekül interessante optische und elektronische Eigenschaften besitzt, auf Grund eines fast vollständigen Ladungstransfers von dem eingekapselten Li-Atom zu dem C₆₀-Käfig. Die thermische Stabilität des Moleküls wurde mit hochauflösender Flüssigphasenchromatographie und thermischer Verdampfungsspektroskopie mit doppelter Sublimation untersucht. Der erste Nachweis für den intramolekularen Ladungstransfer in reinem Li@C₆₀ wurde aus optischen (UV-VIS) Absorptionsspektren dünner Li@C₆₀-Schichten erhalten, die durch Sublimation mit schnellen Aufheizraten hergestellt wurden. Transiente Absorptionsmessungen mit 200 fs Pulsen bei 1.25 µm Probe-Wellenlänge zeigen eine Relaxation der Anregung durch einen 625 nm Pump-Puls (auf einer Pikosekunden-Zeitskala), die im Vergleich zu C₆₀ erheblich schneller erfolgt. Aus diesen Messungen kann auf eine höhere Mobilität der Exzitonen in den Li@C₆₀ Schichten geschlossen werden. Dieser Effekt entspricht einer stärkeren intermolekularen

Wechselwirkung für Li@C₆₀, die in Vergleich zu C₆₀ eine größere Delokalisierung der elektronischen Niveaus im Festkörper induziert. Ein erster Hinweis auf die Umwandlung der endohedralem Fullerene unter Ar⁺-Laser-Strahlung wurde für Li@C₆₀ Schichten auf der Grundlage von SHG Messungen gefunden, und schließlich mit Infrarotabsorption und Löslichkeitstests als Photopolymerisation bestätigt.

Die Erzeugung von optischen Harmonischen an verschiedenen Proben von ausgerichteten und nicht ausgerichteten Kohlenstoff Nanoröhren wurde untersucht. Ein Wellenlängenbereich, der die fünfte Harmonische abdeckt, wurde unter Luft mit 200 fs Pulsen von 1.25 µm Wellenlänge gemessen. Es zeigte sich ein breites Kontinuum, aus dem sich nur die dritte Harmonische hervor hebt. Ein Erklärungsansatz für dieses Spektrum wurde unter Annahme der Erzeugung von freien Elektronen gegeben. Die Elektronen regen an Luft ein nicht-destructives Plasma an, wodurch das optische Spektrum generiert wird. Die hohe Effizienz von Kohlenstoff Nanoröhren für Elektronenemission unter der Einwirkung von Licht empfiehlt die Nanoröhren als intensive gepulste Elektronenemitter.

Abstract

The C₆₀ films are known to polymerise when they are irradiated with photons of more than 1.7 eV energy. We investigated the photopolymerisation induced with an Ar⁺-laser (2.41 eV, 514 nm wavelength) by optical second-harmonic generation (SHG) using a Nd:YAG laser (1.16 eV, 1064 nm), under ultra-high vacuum conditions. The process of photopolymerisation was monitored *in situ* by SHG, which was measured in reflection geometry, with different input/output polarisation combinations and for different film thicknesses. We have found that this method is extremely sensitive to the early stages of the photopolymerisation process. A significant change in the SHG signal is observed after doses of the order of 10²⁰ photons/cm², which is at least two orders of magnitude lower than the values previously reported in the literature from Raman spectroscopy. The reaction is suppressed for films thinner than 10 nm. This behaviour in the proximity of the substrate can be explained based on a reaction mechanism having the self-trapped state of the charge transfer excitons as promoter of the polymerisation.

Li@C₆₀, the first endohedral C₆₀ molecule produced in macroscopic quantities and purified to a 95% nominal content, is expected to have interesting optical and electronic properties due to the almost complete charge transfer from the encapsulated Li atom to the C₆₀ cage. The thermal stability of the molecule was studied with high performance liquid chromatography and double sublimation thermal desorption spectroscopy. First evidence for the intramolecular charge transfer in pristine Li@C₆₀ was obtained from optical (UV-VIS) absorption spectra of thin films of Li@C₆₀ prepared by sublimation using fast heating rates. Transient absorption measurements with 200 fs pulses at 1.25 μm probe wavelength show faster relaxation of the excitations induced by the 625 nm pump pulse (on a picosecond time scale) compared to C₆₀. A higher mobility of the excitons in Li@C₆₀ films can be deduced from these measurements. This effect indicates a strong intermolecular interaction in solid Li@C₆₀, leading to a larger delocalisation of the electronic states than in solid C₆₀. A first indication for phototransformation of endohedral fullerenes under Ar⁺-laser irradiation was found for Li@C₆₀ films from SHG measurements, and confirmed as photopolymerisation with infrared absorption spectroscopy and solubility tests.

Optical harmonic generation from different not aligned and aligned carbon nanotubes (CNTs) samples was investigated. A wavelength range covering the fifth harmonic was measured in air using 200 fs pulses at 1.25 μm fundamental wavelength. Only third harmonic generation was observed emerging from a broad continuum. This broad spectrum is tentatively explained based on the production of free electrons. The electrons are exciting a non-destructive plasma in air, which produces the optical spectrum. The evident high efficiency of electron emission under the action of light is recommending CNTs as intense pulsed electron emitters.

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Photopolymerisation of C ₆₀ probed by Second Harmonic Generation	3
2.1. Introduction	3
2.2. The C ₆₀ photopolymerisation process	4
2.2.1. The 2+2 cycloaddition.....	4
2.2.2. The triplet state and the reaction path	5
2.2.3. The charge transfer exciton reaction scheme	7
2.2.4. Kinetics of phototransformation.....	9
2.3. Second Harmonic Generation in C ₆₀ films.....	11
2.3.1. SHG from an isotropic film.....	12
2.3.2. Rotational anisotropy	16
2.3.3. Resonant enhancement.....	17
2.4. Experimental setup.....	19
2.4.1. Measurements under UHV	19
2.4.2. Measurements in air	23
2.5. Photopolymerisation of oxygen-free C ₆₀ films	23
2.5.1. Azimuthal anisotropy of crystalline films of C ₆₀	23
2.5.2. Kinetics of photopolymerisation	26
2.5.3. IR spectroscopy	28
2.5.4. Thickness dependence	31
2.6. The phototransformation of air-exposed C ₆₀ films	37
2.6.1. Kinetics of phototransformation.....	37
2.6.2. IR spectroscopy	38
2.7. Conclusions	39

3. Thin Films of Li@C₆₀	41
3.1. Introduction	41
3.2. Endohedral fullerenes.....	42
3.3. Endohedral Li@C ₆₀	45
3.3.1. Production and purification.....	45
3.3.2. Intramolecular charge transfer - theoretical predictions	47
3.4. Thermal stability and sublimation of Li@C ₆₀ molecules.....	49
3.4.1. Thermal stability	49
3.4.2. Sublimation of Li@C ₆₀	51
3.5. Optical properties of vapour-deposited Li@C ₆₀ films	58
3.5.1. IR spectroscopy.....	58
3.5.2. UV-VIS spectroscopy	63
3.6. Excitation dynamics	68
3.6.1. Experimental setup.....	68
3.6.2. Energetics	70
3.6.3. Relaxation dynamics	72
3.7. Li@C ₆₀ photopolymerisation	79
3.7.1. Phototransformation kinetics studied by SHG	79
3.7.2. IR absorption of photoirradiated Li@C ₆₀	82
3.7.3. TDS of photoirradiated films	83
3.8. Conclusions	85
4. Carbon Nanotubes	87
4.1. Introduction	87
4.2. Structure and properties of carbon nanotubes (CNTs).....	88
4.2.1. The structure of carbon nanotubes	88
4.2.2. Electronic structure	89
4.2.3. Optical properties	90
4.2.4. Nonlinear optical properties	92

4.2.5. High harmonics generation mechanism in carbon nanotubes	93
4.3. Experimental studies	96
4.3.1. The samples	96
4.3.2. Optical characterisation of CNTs	98
4.3.3. Experimental setup for harmonics investigation	100
4.3.4. Harmonics generation	102
4.3.5. Continuum generation	107
4.4. Conclusions	112
5. Summary	113
References	115