

I. FUKS

Instytut Fizyki, Katedra Fizyki Ciała Stałego

Wyższa Szkoła Pedagogiczna Al. Armii Krajowej 13/15, Częstochowa

Niektóre własności nieliniowo-optyczne czystych i modyfikowanych fulerenów

Streszczenie. *Przedmiotem prezentowanej pracy jest przegląd niektórych własności nieliniowo-optycznych czystych i modyfikowanych fulerenów. W pracy przedstawiono głównie wyniki ostatnich badań dotyczące fulerenów zmodyfikowanych przez cyklopodstawienie (CA) łańcucha 2-thioxo-1,3-dithiole i pochodnej tetratiafulwalenu. W badanych materiałach mierzono transmisję światła w zależności od ciśnienia i czasu opóźnienia między wiązką pompującą oraz sondującą dla długości fali 530 nm; badania dotyczyły również zwiększenia podatności optycznej nieliniowej przez dodanie do fulerenu wydłużonej donoro-podobnej cząsteczki organicznej.*

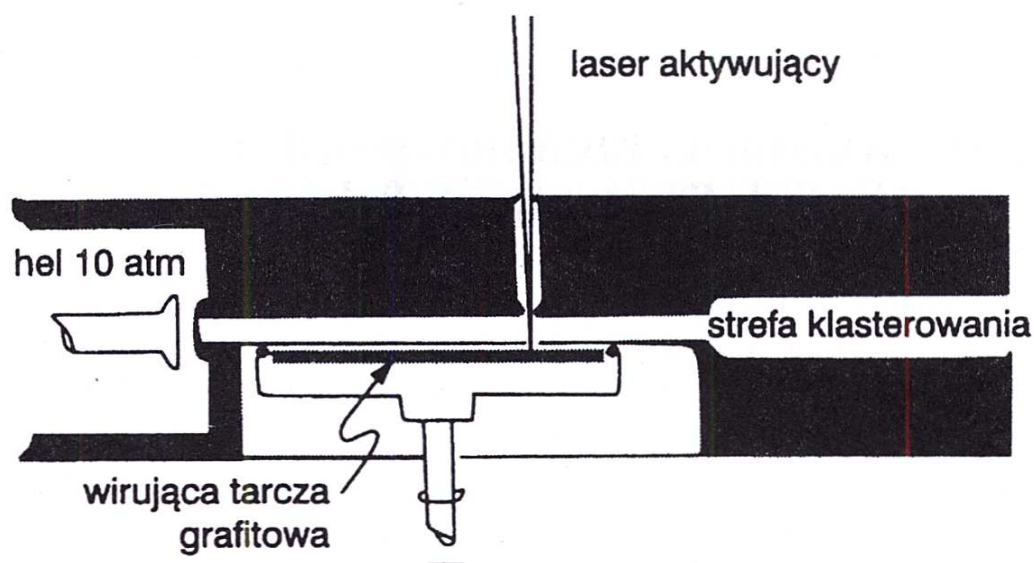
Praca niniejsza zawiera także omówienie wyników dotyczących absorpcji dwufotonowej dla systemów cyklopodstawionych fuleren — 1,3-dithiole w zakresie temperatur 77 – 300 K, przy ciśnieniu hydrostatycznym do wartości 20 GPa i dla długości fali $\lambda = 532$ nm oraz wyniki badań dotyczące przestrzennego transportu ładunku w zsyntetyzowanych parach fuleren – anilina (charge transfer – CT), dzięki którym otrzymano obrazy widm emisyjnych.

1. Wstęp

Celem pracy jest dokonanie przeglądu obecnego stanu wiedzy na temat syntezy nowych odmian fulerenów z domieszkami, oraz możliwości ich zastosowania jako materiałów optyki nieliniowej. Chodzi tu przede wszystkim o własności nieliniowo-optyczne drugiego i trzeciego rzędu (a więc drugiej harmonicznej oraz absorpcji dwufotonowej).

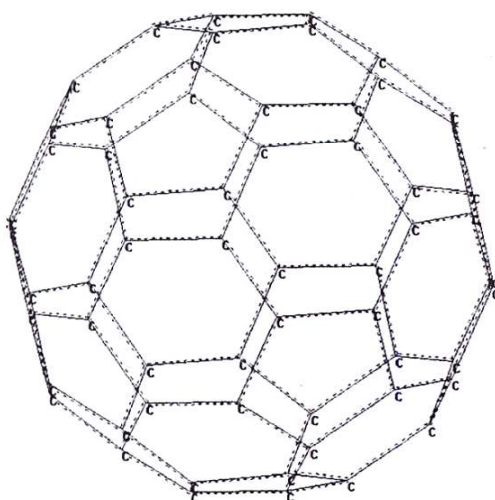
2. Struktura fulerenu

W rozdziale tym, pragnę krótko przedstawić historię powstania fulerenów. Grupa naukowców, w której skład wchodził R.F. Curl, R.E. Smalley oraz H.W. Kroto, zajmowała się badaniem klasterów węglowych [1]. Eksperyment przebiegał według znanego już wcześniej schematu, który jest przedstawiony na Rys. 1. Wysokoenergetyczna wiązka impulsowego lasera trafiała w wolno obracającą się tarczę wykonaną np. z krzemu, germanu czy grafitu.



Rys. 1. Schemat zestawu eksperymentalnego, który posłużył do odkrycia fulerenów

Wytworzona temperatura rzędu kilku tysięcy stopni umożliwiała punktowe odparowanie materiału tarczy. Odbywało się to w strumieniu sprężonego helu, który stanowił środowisko sprzyjające łączeniu odparowywanych atomów w klaster, i unosił je w kierunku dyszy. Składniki uformowanej wiązki molekularnej analizowano za pomocą spektrometru masowego. Zarówno warunki generacji, jak i specyficzna reaktywność otrzymanych klasterów węgla, a także badania ich widm optycznych, potwierdziły wcześniejszą tezę o powstaniu dużych łańcuchowych cząsteczek w atmosferach zimnych gwiazd. Na widmie masowym pojawiły się linie odpowiadające zbiorowi 60 i 70 atomom węgla. Po szczegółowych badaniach okazało się, że mamy do czynienia z nową cząsteczką węgla C_{60} o budowie ściętego ikosaedru (dwudziestościanu, w której 12 pięciokątów pozwala 20 sześciokątom utworzyć zamkniętą klatkę) — Rys. 2.



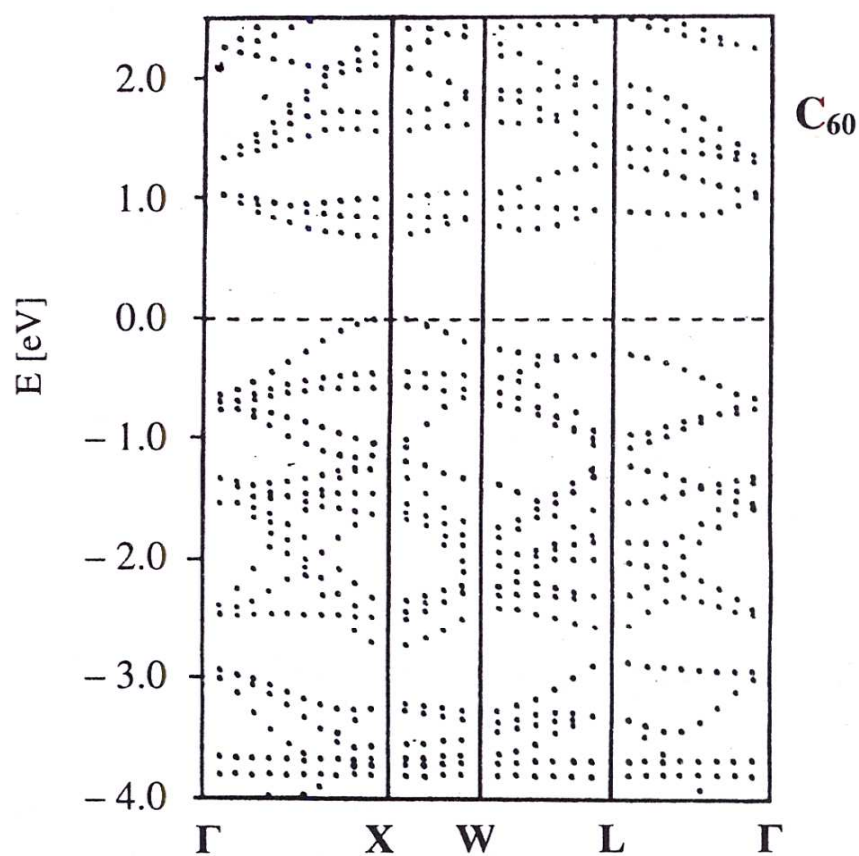
Rys. 2. Częsteczka buckminsterfullerenu C_{60}

Węglową „piłkę” nazwano buckminsterfullerenem, całą zaś rodzinę związków podobnych (jak C_{70}) — fulerenami. Znane jest również pojęcie fulerytów — czyli molekularnych kryształów zbudowanych z cząsteczek C_{60} . Cząsteczki C_{60} można łączyć z wodorem lub różnymi grupami funkcyjnymi. Niektóre wiązania zostają wówczas zerwane, nie narusza to jednak spójności węglowej sfery. Dziś, znamy wiele odmian fulerenów, jednak pierwszą trwałą cząsteczką w tej rodzinie jest C_{32} . Jeśli chodzi o górną granicę pod względem liczby atomów, to trudno ją określić (zaobserwowano fulereny liczące 960 atomów). Jednakże ze względu na największą symetrię i wynikającą z tego stabilność najciekawszą jest cząsteczka C_{60} .

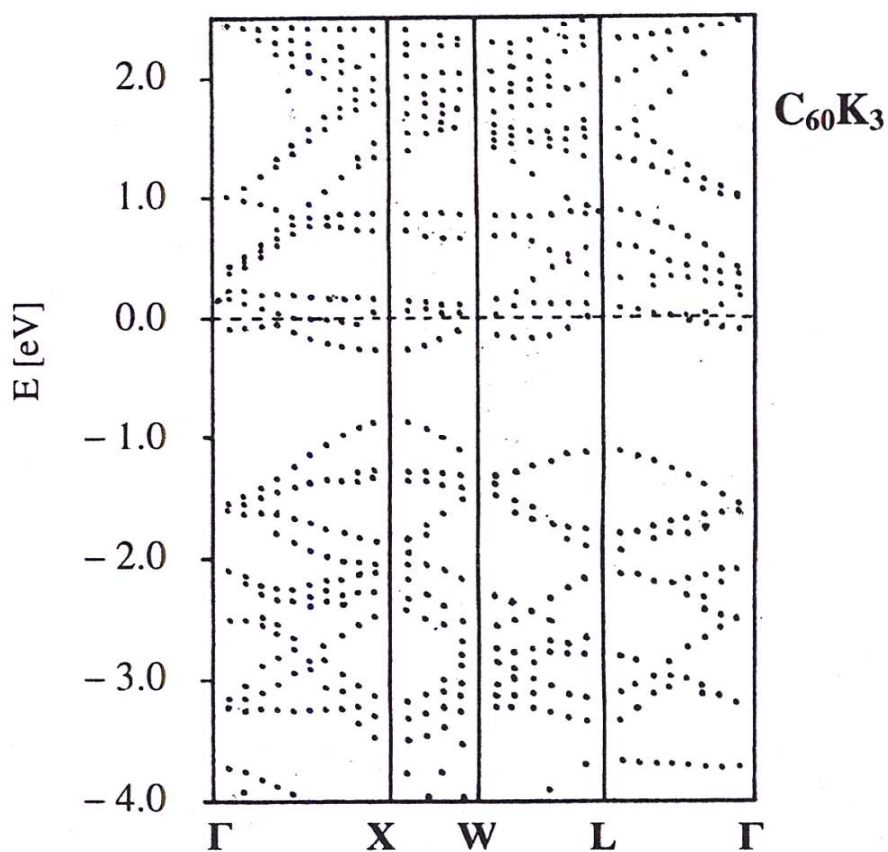
Tabela 1. Podsumowanie podstawowych własności fulerenu i fulerytu C_{60} [2]

średnica cząsteczki	7.1 Å
długość wiązań	1.404 Å (C = C), 1.448 Å (C – C)
struktura krystaliczna	fcc($Fm\bar{3}m$) $T > 260$ K, sc($Pa\bar{3}$) $T < 260$ K
min. odległość $C_{60} - C_{60}$	3.1 Å
gęstość	1.65 g/cm ³
energia jonizacji	7.6 eV
przerwa energetyczna	1.9 eV

Kolejne dwa rysunki przedstawiają strukturę widma energetycznego dla czystego i zmodyfikowanego przez potas fulerenu [3]. Linia przerywana na wykresach oznacza poziom Fermiego, zaś punkty $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $W(1,0.5,0)$ i $L(0.5,0.5,0.5)$ są punktami symetrii w strefach Brillouina. Stała sieciowa dla C_{60} i $C_{60}K_3$ wynosi odpowiednio 14,10 i 14,28 Å.



Rys. 3. Struktura widma energetycznego w fulerenie



Rys. 4. Struktura widma energetycznego w $C_{60}K_3$

Dla C_{60} — maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa zbliżone są do punktu symetrii X, tu przerwa energetyczna wynosi 0,7 eV wobec podanej w artykule wartości eksperymentalnej 1,0 eV.

W przypadku $C_{60}K_3$, każdy z trzech atomów potasu dodaje jeden atom walencyjny, co powoduje zmianę w strukturze widma energetycznego w taki sposób, że potas zapełnia najniższe nieobsadzone pasma pochodzące z odpowiednich (najniższych nieobsadzonych) orbitali molekularnych (HOMO).

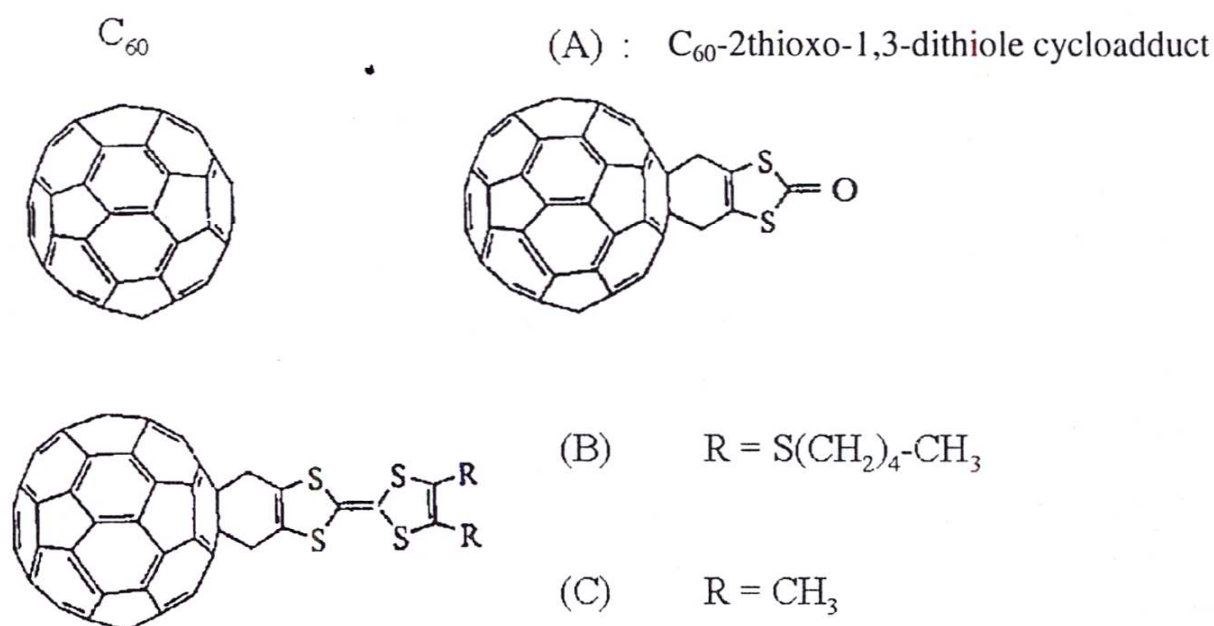
3. Fizyczne zasady przeniesienia ładunku

W fulerenach — w obecnej postaci — wykorzystuje się zjawisko zwane „charge – transfer”, które polega na tym, że jeżeli dołączamy do cząsteczki C_{60} donor lub akceptor, w postaci łańcucha, to zachodzi przeniesienie ładunku pomiędzy tą „piłką” i odpowiadającym mu donorem czy akceptorem. Znane jest już wiele materiałów tworzących takie układy. Na dzień dzisiejszy wymienić można bor, azot, krzem, siarkę, tlen.

Bardzo interesujące są domieszki pochodzenia organicznego, takie jak tetratiafulvaleny (TTF), które posiadają dość długie ogony i pozwalają nam stosować te materiały jako nową generację materiałów nieliniowo-optycznych. Właśnie pod takim kątem były przeprowadzone pierwsze badania optyczne nowych fulereno-podobnych materiałów [4, 5, 6, 7].

4. Niektóre własności nieliniowo-optyczne zmodyfikowanych fulerenów

Ostatnio można zaobserwować rosnące zainteresowanie własnościami nieliniowo-optycznymi materiałów fulereno-podobnych [4, 5, 6]. Jak wiadomo jednym z obiecujących kierunków rozszerzenia nieliniowej podatności optycznej jest dodanie do fulerenu wydłużonej donoro-podobnej cząsteczki organicznej. W celu zbadania wpływu cząsteczki na optyczną podatność fulerenów dodawano np. związek cykloaddytywny 2-thioxo-1,3-dithiole i tetratiafulvalen do właściwych fulerenów. W materiałach tych zmierzono następnie transmisję światła w zależności od ciśnienia i czasu opóźnienia między wiązką pompującą oraz sondującą dla długości fali 530 nm. Wykonane pomiary wykazały, że maksymalne zmiany fotoindukowane obserwuje się w temperaturze 88 K i przy czasie opóźnienia między światłem pompującym i sondującym rzędu 0,2 – 0,5 ps.



Rys. 5. Struktura chemiczna: (A) C_{60} -2thio-1,3-dithiole cycloadduct; (B) C_{60} z dodanym tetraiafulvalenem, gdzie $R = S(CH_2)_4$; (C) C_{60} z dodanym tetraiafulvalenem, gdzie $R = CH_3$

Dodatek przedłużonego TTF albo grup CA doprowadził do zasadniczej delokalizacji wewnątrz cząsteczki i międzycząsteczkowych rozkładów gęstości ładunku elektrycznego. Ten ostatni prowadzi do wzrostu dipolowego momentu macierzy, wyznaczającego przenikalność optyczną. Czasy relaksacji przyczyniające się do PT (odpowiedź optyczna liniowa) i absorpcja dwufotonowa (część urojona odpowiedzi liniowej trzeciego rzędu) są różne w wyniku różnych rzędów wzajemnych oddziaływań foton-elektron.

Powszechnie stosowane obliczenia dynamiki molekularnej wskazują na możliwość wyginania się płaszczyzn TTF lub CA pod wpływem przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego oraz na jednoczesne zmiany wzajemnych reakcji międzycząsteczkowych i transferu ładunku [7]. W celu wykonania badań optycznych próbki w postaci proszku rozpuszczano w mieszaninie fotopolimeru oligotetraakrylanu [8, 9]. Szczegółowo przedstawiono technologię wykonywania próbek w odnośniku [10]. Sprawdzanie orientacji próbek indukowanych polem przeprowadzano stosując metodę polaryzacji optycznej. Aby obliczyć wartości absolutne współczynników β , stosowano ziarna krystaliczne LBO zanurzone w płynnych matrycach oligotetraakrylanu. Wykorzystując standardową metodę [11] uzyskano nieliniowy rozkład przezroczystości zależnej od natężenia światła. Prezentowane na Rys. 6. krzywe transmisji są charakterystyczne dla absorpcji dwufotonowej, opisanej zależnością:

$$T = 1 - \beta \cdot L \cdot I_p$$

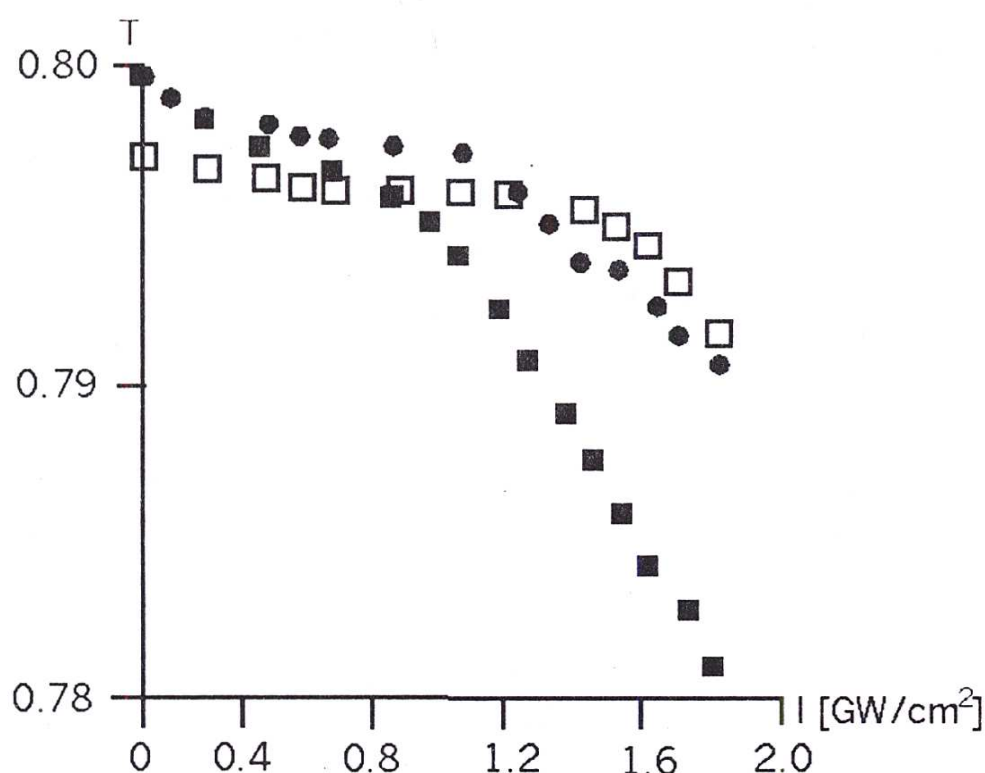
T — współczynnik transmisji,

β — współczynnik absorpcji dwufotonowej,

L — grubość próbki,

I_p — natężenie wiązki pompującej.

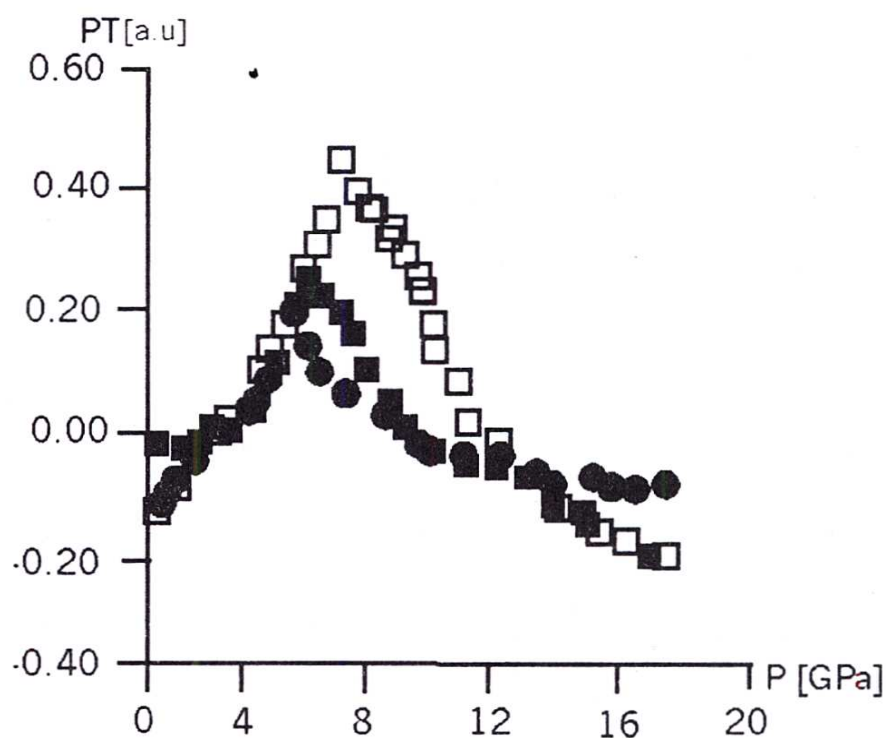
Z rysunku wynika, że największe wartości absorpcji dwufotonowej występują dla próbki (C).



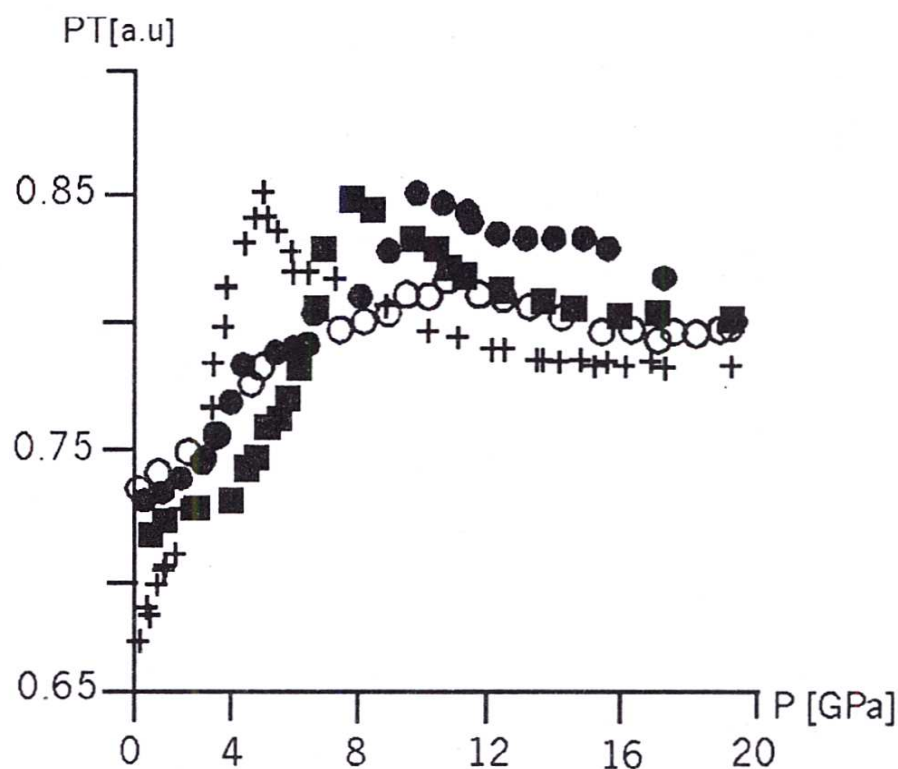
Rys. 6. Zależność transmisji od natężenia światła pompującego dla próbek trójwymiarowych (w jednostkach dowolnych), próbki: B — ■, A — ●, C — □

Jak widzimy pojawienie się procesów dwufotonowych obserwuje się dla próbki B przy natężeniu pompowania $I_p = 0,75 \text{ GW/cm}^2$. Dla próbki (A) te same procesy pojawiały się dla $1,14 \text{ GW/cm}^2$. Dla próbki (C) zjawiska dwufotonowe obserwowano dla natężenia $I_p = 1,5 \text{ GW/cm}^2$.

Kolejne dwa rysunki przedstawiają wykresy zależności PT w funkcji przyłożonego ciśnienia w różnych czasach opóźnienia pomiędzy wiązką pompującą oraz sondującą dla próbki B i C. Pomiary wykonano w temperaturze 88 K.



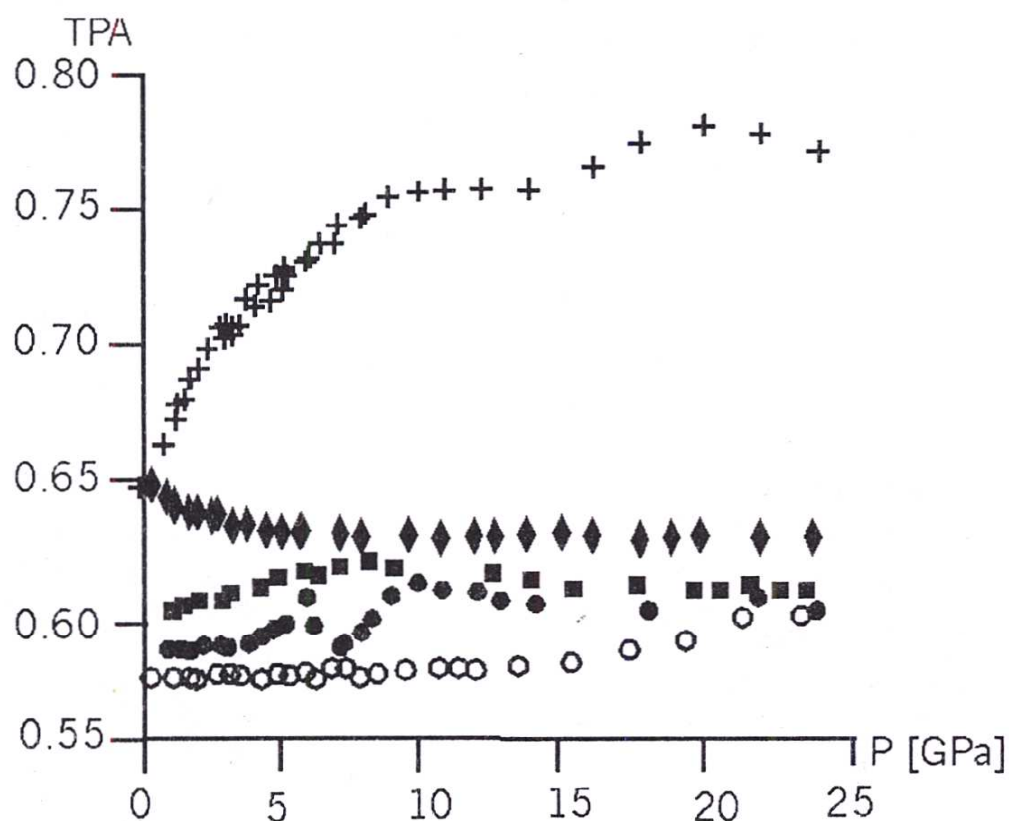
Rys. 7. Zależność PT (jednostki dowolne) od ciśnienia dla próbki B w różnych czasach opóźnień: ● — 0.8 ps, ■ — 0.4 ps, □ — 0.2 ps



Rys. 8. Zachowanie się PT (w jednostkach dowolnych) dla próbki C w zależności od ciśnienia hydrostatycznego dla różnych czasów opóźnień między wiązką próbkującą i pompującą: + — 0,2 ps, ■ — 0.4 ps, ● — 0.6 ps, ○ — 0.8 ps

Przed wszystkim należy zwrócić uwagę na zmianę znaku w zależności PT od ciśnienia dla różnych ciśnień (dla 3,45 – 3,67 GPa i 9,1 – 9,6 GPa). Maksima przesuwają się w kierunku wyższych ciśnień hydrostatycznych w obszarze czasów opóźnień 0,2 – 0,8 ps. W wyższych ciśnieniach istnieją co najmniej dwa piki w odpowiadających sobie zależnościach PT od ciśnienia. Kształty krzywych zależności PT dla obu próbek są podobne, jednakże odpowiadające im maksima PT maleją wraz ze wzrostem opóźnienia i przesuwają się w kierunku wyższych ciśnień wraz ze wzrostem opóźnienia czasowego. Drastyczna zmiana zaczyna się od czasów wyższych niż 0,6 ps. Krzywe zależności PT od ciśnienia są wówczas gładkie.

Wydaje się, że procesy TPA są bardzo wrażliwe na czas opóźnienia pompowanie – sondowanie (Rys. 9) przy wzrastającym ciśnieniu. Przy wydłużaniu czasu można obserwować zmiany znaku dla pochodnych TPA (próbka B). Maksymalne zmiany TPA obserwuje się dla czasów opóźnień 0,26 ps. Podobne zależności (ale na wyższych poziomach) obserwuje się dla składników A i B.

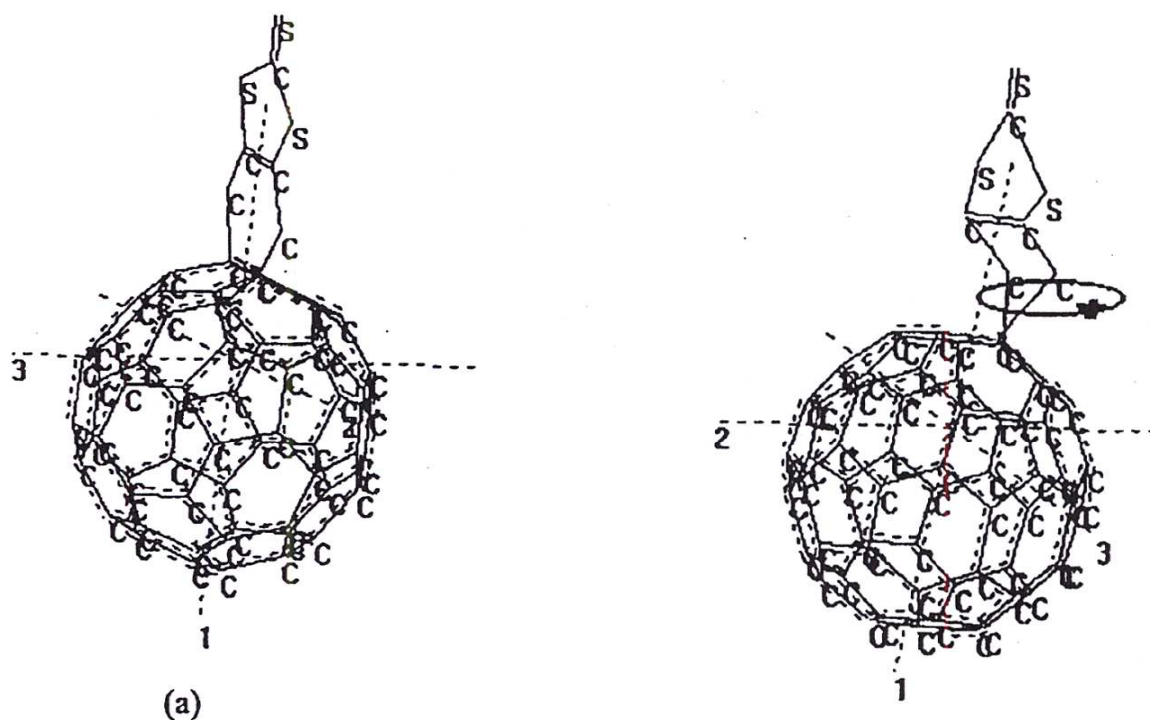


Rys. 9. Zależności TPA w jednostkach dowolnych dla próbki C w zależności od ciśnienia hydrostatycznego dla różnych czasów zwłoki między wiązką sondującą i pompującą: ○ — 0,15 ps, ● — 0,2 ps, ■ — 0,25 ps, ◆ — 0,3 ps, + — 2,6 ps

Tabela 2. Typowe wartości składników tensora dwufotonowej absorpcji w $T = 80$ K

Próbka	β_{xyyy} (cm/GW)	β_{xxxx} (cm/GW)
C ₆₀	12.7	8.9
A	14.8	8.2
B	21.6	13.6
C	17.3	12.1

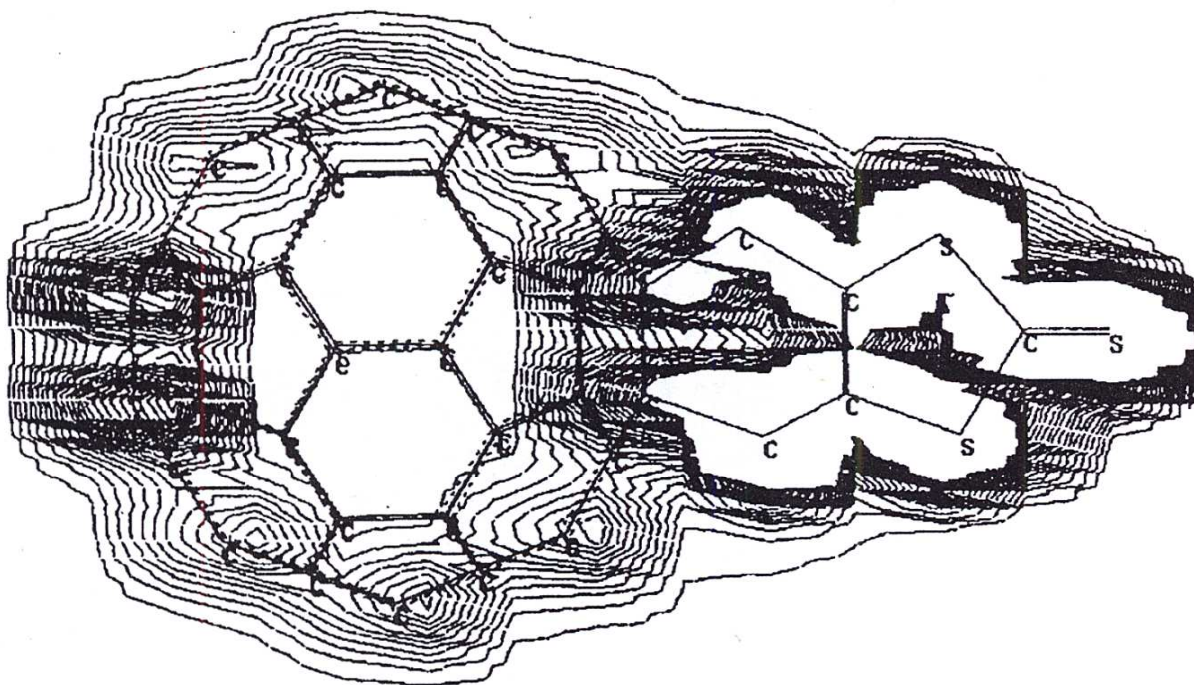
Otrzymane rezultaty wykazują, że modyfikacja fulerenów za pomocą wydłużonych łańcuchów donora TTF i CA wpływa istotnie na obserwowane wartości fototransparencji i absorpcji dwufotonowej. Silniejsze efekty obserwuje się dla pośrednich długości TTF — składnik B. Przyłożone zewnętrzne ciśnienie hydrostatyczne zmienia oddziaływania międzycząsteczkowe i rotacyjny stopień swobody. Obserwowane zmiany wskazują na kluczową rolę wydłużonego łańcucha S(CH₂)–CH₃ w obserwowanych zjawiskach nieliniowo-optycznych. Podobne pomiary indukowane światłem wykonano dla czystych fulerenów. Autorzy ujawnili, że maksymalne wartości obserwowanych zmian wartości PT stwierdzano dla temp. 90 K i opóźnień czasowych 1,4 ps.



Rys. 10. Perspektywiczny widok molekuly C₆₀–1,3-dithiole bez i pod wpływem ciśnienia. Strzałka pokazuje pożądaną kierunek rotacji C₆₀–1,3-dithiole i ich rzeczywistą orientację względem osi fulerenów

Absorpcja dwufotonowa dla $\lambda = 532$ nm, przy ciśnieniu hydrostatycznym do wartości 20 GPa i w zakresie temperatur 77 – 300 K, wewnątrzcząsteczkowych dynamicznych oddziaływań fuleren — 1,3-dithiole przedstawiona jest w pracy [7]. Na rysunku 10 przedstawiony jest widok molekuly. Widzimy, że bardzo interesujące są obserwacje skręcania 1,3-dithiole płaszczyzn przed i pod wpływem przyłożonego ciśnienia.

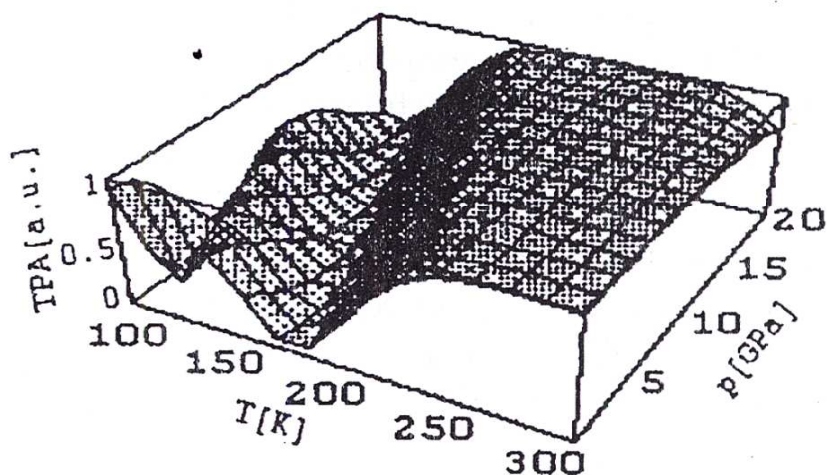
Rysunek 11 prezentuje rozkład ładunku konfiguracyjnego orbitali wiążących dla izolowanej zmodyfikowanej molekuly C_{60} . Pokazuje on wyraźne rozdzielenie pomiędzy gęstością ładunku a gęstością rdzenia w 1,3-dithiole.



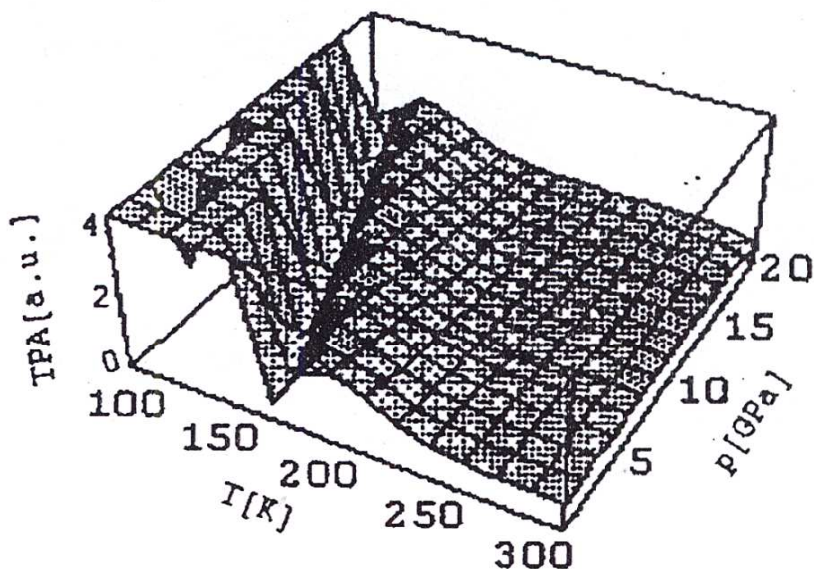
Rys. 11. Rozkład gęstości ładunku w zmodyfikowanej molekuule C_{60}

Na rysunku 12 przedstawiono wyniki dotyczące zależności TPA od ciśnienia i temperatury. Jak wynika z rysunku wartość ciśnienia zmieniano w granicach 0 – 20 GPa, zaś obliczenia były wykonywane w zakresie temperatur 100–300 K. Z rysunku wynika, że dla temperatury 230 K mamy maksimum TPA dla cząsteczki C_{60} , a minimum dla C_{60} –1,3-dithiole.

W oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne otrzymuje się zafałdowanie minimów dla par ortho-podstawionych i rozszerzonych par — para-podstawionych [12]. W przypadku par ortho-podstawionych badania 1H metodą NMR dostarczają dowodów na pofałdowanie grupy anilinowej. Struktury zsyntetyzowanych par fuleren – anilina przedstawione są na Rys. 13.



(a)

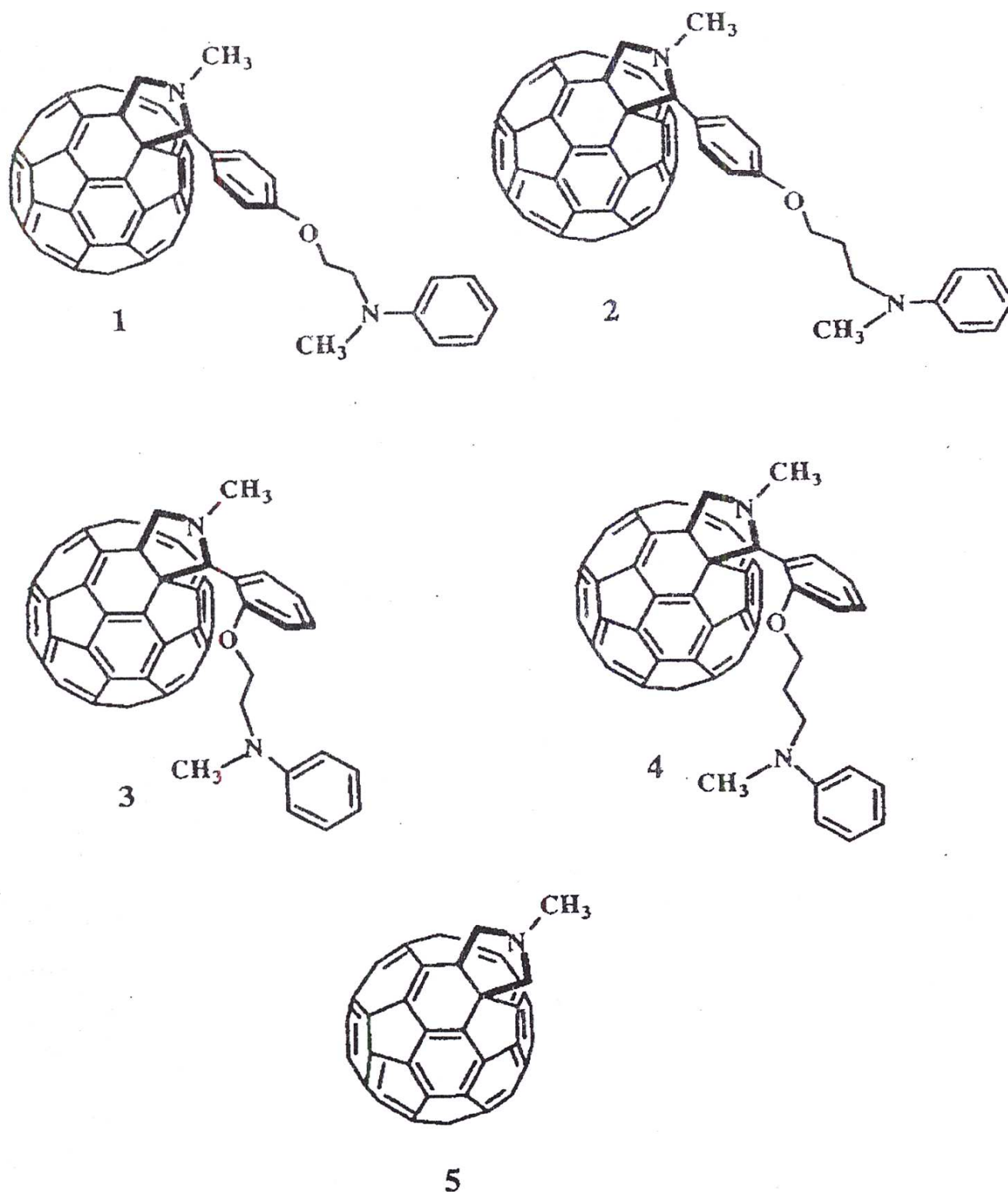


(b)

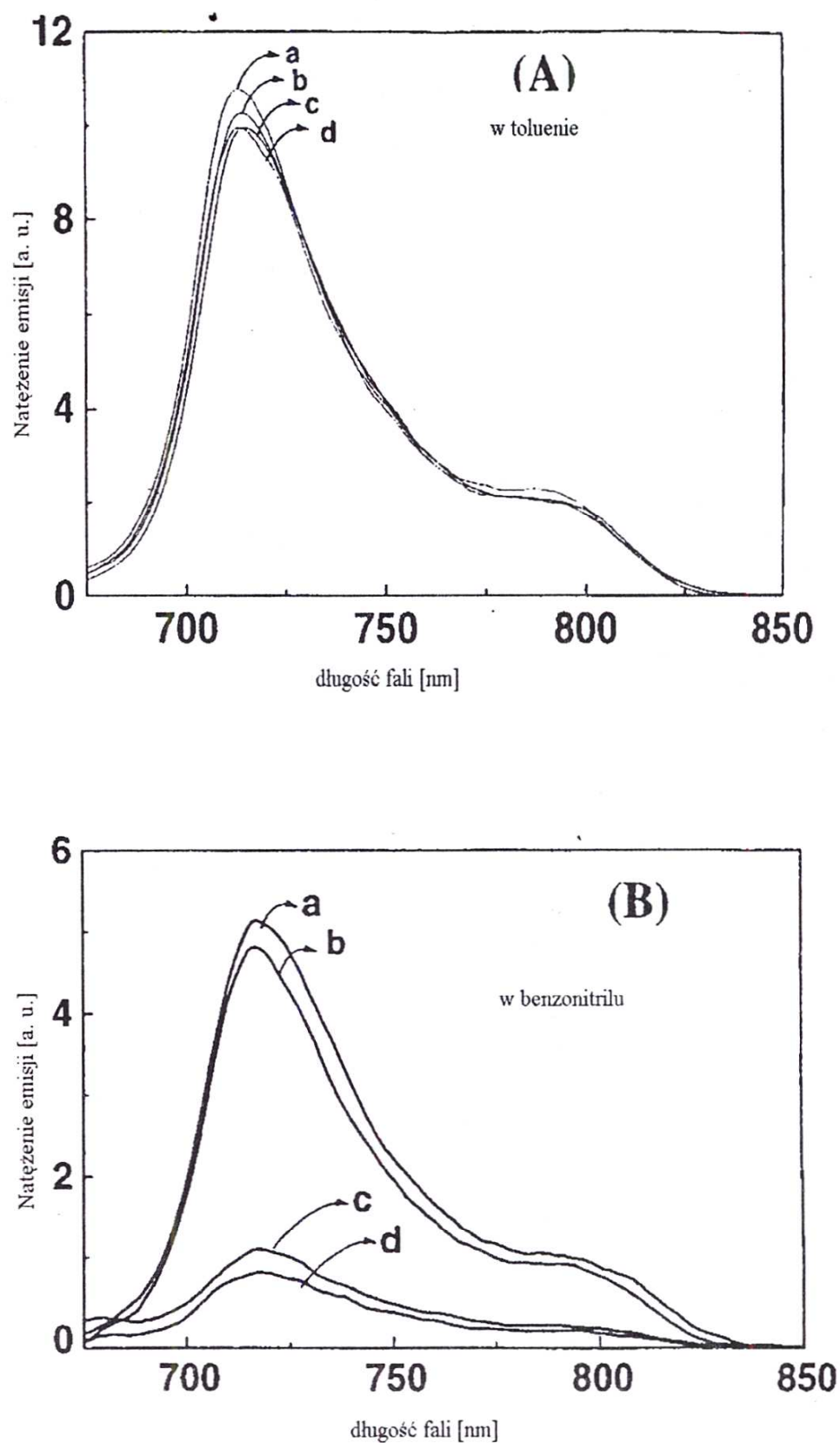
Rys. 12. Wykresy ilustrujące końcowe wyniki obliczeń TPA zależności ciśnienie – temperatura z wtrąceniami rotacji i wibracji dla następujących molekuł: a) C_{60} , b) C_{60} – 1,3-dithiole

Na rysunkach 14 – 16 przedstawione są najważniejsze wyniki tych badań.

Rysunek 14 przedstawia charakterystyki emisyjne dla par para- i ortho-podstawionych fuleren – anilina w dwóch różnych rozpuszczalnikach: niepolarnym toluenie i silnie polarnym benzonitrilu. Jak wynika z rysunku 14 w obu przypadkach mamy do czynienia z podobnymi kształtami krzywych, jednakże maksima natężenia emisji mają różne wartości i widać znaczny wpływ rozpuszczalnika na tę wartość.

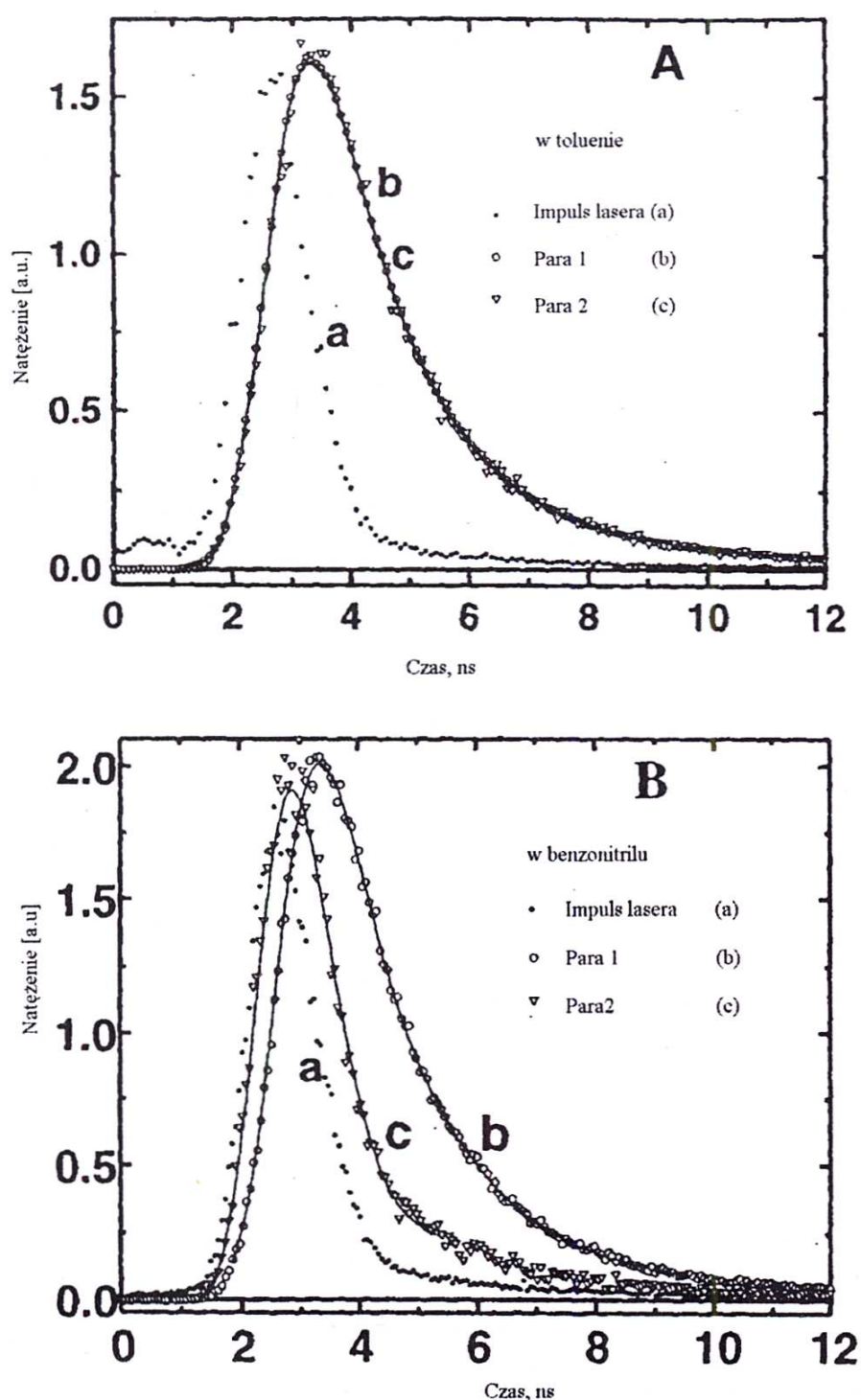


Rys. 13. Wzory zsyntetyzowanych par fuleren – anilina



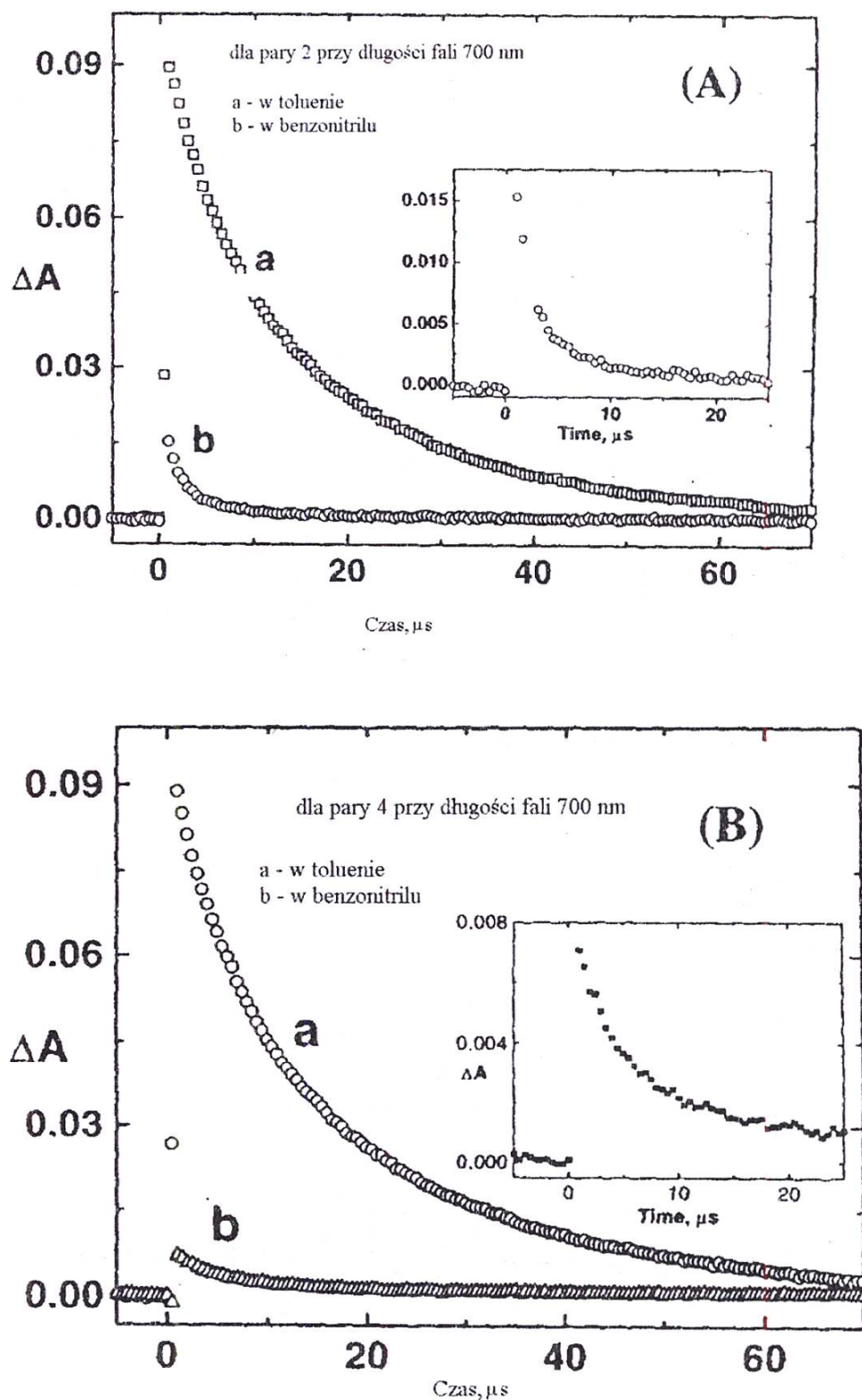
Rys. 14. (A) Widmo emisyjne par 1 – 4 fuleren – anilina w toluenie: (a) 1, (b) 2, (c) 4, i (d) 3. (B) Widmo emisyjne par 1 – 4 fuleren – anilina w benzonitrilu: (a) 1, (b) 2, (c) 4, i (d) 3

Na rysunku 15 widoczne są krzywe zaniku fluorescencji dla par para- i ortho-podstawionych fuleren – anilina. Jak wynika z tego rysunku pojedynczy czas życia dla par fuleren – anilina w toluenie wynosi $1,3 \pm 0,1$ ns. W nitrobenzenie czas życia dla par 1 i 2 ma wartość 0,9 i 0,7 ns, odpowiednio oraz dla par 3 i 4 jest on mniejszy niż 0,3 ns.



Rys. 15. Krzywe zaniku fluorescencyjnego dla para-podstawionych par fuleren – anilina i ortho-podstawionych par fuleren – anilina w (A) toluenie i (B) benzonitrilu

Na kolejnym rysunku mamy krzywe zaniku absorpcji w funkcji czasu dla maksimum pasma pochłaniania wynoszącego 700 nm przy wzbudzeniu impulsem laserowym o długości fali 337 nm w beztlenowym benzonitrilu: (A) para 2 i (B) para 4. W tle pokazany jest przebieg widma absorpcji dla pary w benzonitrilu.



Rys. 16. Wykres zależności absorpcji w funkcji czasu dla pary 2 oraz pary 4 z Rys. 13. Objasnienie w tekście

Okazało się, że zmniejszenie odległości przestrzennej pomiędzy donorową i akceptorową częścią cząsteczki w parach ortho-podstawionych ułatwia transport elektronowy, zaś stały wzrost stałych prędkości dezaktywacji stanu pobudzonego singletu oraz wydajności kwantowej rozdzielania ładunku, obserwowany w przypadku par ortho-podstawionych, w rozpuszczalnikach polarnych, dalej wzmacnia proces wymiany elektronowej kontrolowanej topograficznie.

Chemiczna modyfikacja fulerenów stała się bardzo interesująca m.in. ze względu na rozszerzenie ich użyteczności, poprawę trwałości, przetwarzanie i optykę nieliniową [13, 14, 15]. Jednakże produkcja zmodyfikowanych C_{60} jest dużym problemem ze względu na trudności związane z przenoszeniem elektronów dołączanych przez łańcuchy oddziaływań wewnątrzmolekularnych. [16, 17]. Wielu badań wymaga jeszcze problem podatności nieliniowo-optycznej, choć wiele już wyjaśniono dzięki syntetyzowaniu fulerenów przez ich domieszkowanie metalami alkaicznymi [18].

Poza tym przeniesienie ładunku pod wpływem światła, o którym mowa jest w artykule [12], gra kluczową rolę w systemach fotosyntetycznych [19, 20] oraz w projektowaniu układów półprzewodnikowych o właściwościach opartych na donoro-akceptorowych modyfikacjach fulerenów [21]. Jednym z podstawowych celów badań układów donor – akceptor, jest opracowanie urządzeń, które będą mogły zamieniać energię świetlną na elektryczność. Interesujące jest także użycie modyfikowanych fulerenów w charakterze paliwa [22]. Ostatnie badania wykazały, że C_{60} jest odpowiednim kandydatem, na to by być używanym jako akceptor elektronowy w projektowaniu systemów donor – most – akceptor (D – B – A) [23].

***Podziękowanie:** Składam serdeczne podziękowania Prof. I. Kitykowi za pomoc w wyborze tematu artykułu i cenne wskazówki oraz Dr W. Lenkowowi za poświęcony czas podczas jego redagowania.*

Literatura

- [1] R. Kłos, Wiedza i życie, **50**, Marzec (1997).
- [2] K.I. Wysokiński, Postępy Fizyki, tom **44**, zeszyt 4, (1993).
- [3] B.K. Agrawal, S. Agrawal, P.S. Yadav, Phys. Rev. B, V. **60**, nr. 13, (1999).
- [4] B. Sahraoui, X. Nguyen Phu, I.V. Kityk, P. Hudhomme, A. Gorgues, Non-linear Optics, Vol **21**, pp 543 – 551, (1999).

- [5] W.J. Blau, H.J. Byrne, D.J. Cardin, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R.D. Taylor, R.M. Walton, *Phys. Rev. Letters*, **67**, 1423, (1991).
- [6] F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 418, (1994).
- [7] B. Saharaoui, I. V. Kityk, X. Nguyen Phu, P. Hundhomme, A. Gorgues, *Phys. Rev. B*, V. **59**, N 14, 9229, (1999).
- [8] C. Boulle, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M., Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garin, *Tetrahedron Letters*, **38**, 3909, (1997).
- [9] C. Boulle, P. Hundhomme, M. Cariou, A. Gorgues, J. Orduna, *Tetrahedron Letters*, **38**, 81, (1997).
- [10] V. Kityk, R. I. Mervinskii, J. Kasperczyk, S. Jossi, *Materials Letters*. V. **27**, N 4 – 5. 233, (1996).
- [11] S. Cheng, L. Xin, In book: *Proc 2 Photoinduced measurements in condensed matters*, Singapore, World Scientific, p 210. 1993.
- [12] K.G. Thomas, V. Biju, D.M. Guldi, P.V. Kamat, M.V. George, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10755 – 10763, (1999).
- [13] T. Cao, S.E. Weber, *Macromolecules* **28**, 3741 (1995).
- [14] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1423 (1991).
- [15] F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 418 (1994), *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1617 (1994).
- [16] T. Tashikawa, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, J. Shinohara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **23**, 1472 (1992).
- [17] T. Tashikawa, T. Sugarawa, Y. Saito, J. Shinohara, *J. Chem. Lett.* **34**, 1049 (1992).
- [18] Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N.S. Murthy, H.J. Borneman, D.E. Morris, *Science* **254**, 826 (1991).
- [19] J. Deisenhofer, H. Mischeel, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 829, (1989).
- [20] R. Huber, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 848, (1989).
- [21] V. Balzani, L. Maggi, F. Scandola, In *Supramolecular Photochemistry*, Ed.; Reidel: Holland,; pp 1 – 28, (1987).
- [22] A. Huczko, "Fulereny", *Wydawnictwo Naukowe PWN*, (2000).
- [23] N. Martin, B. Sanchez, Illescas, B. Perez, *I. Chem. Rev.*, **98**, 2527, (1998).

I. FUKS

Some Nonlinear-Optical properties of the Pure and Modified Fullerenes

Summary

Results of the latest studies on fullerenes modified by 2-thioxo-1,3-dithiole cycloadduct (CA) and tetrathiafulvalene (TTF) derivatives were presented in this work. Phototransparency and its dependence of pressure and time delay between the pump and the probe beams at $\lambda = 530$ nm were measured for these fullerene materials. Enhancing of nonlinear optical susceptibility by the addition of the prolonged donor – like organic molecule was also analysed.

This work shows also results for two – photon absorption in fullerene – 1,3dithiolic adduct in the temperature range 77 — 300 K and under applied hydrostatic pressure up to 20 GPa at $\lambda = 532$ nm. This work presented results for synthesized ortho- and para-substituted fullerene-aniline dyads, thanks to which emission curves fluorescence decay profiles and absorption-time decay profiles were obtained.