

四取代 4-异丙苯基苯氧基酞菁铅复合 凝胶玻璃的结构及光限幅性能研究

秦 静, 林志鹏, 詹红兵*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

摘 要 采用溶胶-凝胶(Sol-gel)湿化学工艺将四取代 4-异丙苯基苯氧基酞菁铅 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 掺入二氧化硅(SiO_2)凝胶玻璃基质, 制备均匀掺杂的 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 复合凝胶玻璃, 并通过紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和透射电镜(TEM)图像对 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在复合凝胶玻璃中的存在状态及结构进行了表征。对 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在液相体系和固相体系中的光限幅性能分别进行了测试及对比研究。结果表明 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 以团簇形式存在于复合凝胶玻璃中, 并由于刚性结构固相基质的保护作用使其在复合凝胶玻璃相对于液相体系中表现出较强的光限幅特性。

主题词 四取代 4-异丙苯基苯氧基酞菁铅 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$; 复合凝胶玻璃; 结构; 光限幅

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1681-04

引 言

随着激光技术的深入发展及广泛应用, 尤其是大功率、短脉冲激光器的应用, 激光对人眼及光电设备的威胁日益严重, 人们对激光防护技术的需求也因此日益迫切^[1-4]。尤其是在军事领域中对人眼、光电传感器件及光学系统的防护需求, 以及针对国际反恐活动对抗激光武器的防护需求。而基于线性理论的传统激光防护材料普遍具有防护波长选择性强、制备工艺复杂、响应时间长、视场角小等缺点, 使其面对宽波段、短脉冲激光器无能为力, 因而逐渐被基于非线性理论的新型防护材料所取代^[5, 6]。

金属酞菁配合物因其高度共轭平面环状结构和非定域 π 电子系统而具有良好的非线性效应。其光限幅不仅体现在可见光区, 随结构的调整亦可达近红外区, 对于宽波段可调谐激光武器的防护具有重要意义。同时, 它还具有限幅效果明显、响应速度快的优点, 尤其适合高能量密度的激光防护^[7-9]。从实用化的角度来看, 选择理化性能稳定、光学透明性好的无机基质作为金属酞菁配合物的载体, 协同优化、优势互补, 对实现酞菁的材料化进而器件化具有重要意义。虽然目前也有一些关于酞菁在固态基质中光限幅性能的报道, 但总体而言, 这方面的研究尚处于起步阶段^[10-12]。对于酞菁在复合体系中的存在状态及其对复合体系光限幅性能的影响

等关键技术问题缺乏系统研究, 而这些问题的解决对于研制和开发性能优异的酞菁复合光限幅材料至关重要。

本文采用溶胶-凝胶(Sol-gel)湿化学工艺将四取代 4-异丙苯基苯氧基酞菁铅 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 掺入二氧化硅(SiO_2)凝胶玻璃基质, 制备均匀掺杂的 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 复合凝胶玻璃。采用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和透射电镜(TEM)图像对其进行表征, 并分别测试 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在液相体系和固相体系中的光限幅性能。以期探明 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在复合凝胶玻璃中的存在状态、结构及其与复合体系光限幅效应的关联。

1 实验部分

1.1 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 复合凝胶玻璃样品的制备

选用的基质为结构简单单一、光学透明性好的 SiO_2 凝胶玻璃。掺杂 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 购自 Aldrich 公司, 纯度为 90%, 其结构式见图 1。

先驱液中正硅酸乙酯、乙醇、水的摩尔数比为 1: 4: 4, 另加入 1/2 乙醇体积的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 盐酸催化, pH 值控制在 2 左右。 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 预先以所需浓度溶解在 DMF 中, 掺杂浓度依次为 4×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-5} 和 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (均为 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 与 SiO_2 的摩尔数比)。所得混合液超声震荡数小时后, 倒入培养皿中成胶, 并在室温下充分陈化、干燥制得均匀透明的复合凝胶玻璃。其外观

收稿日期: 2005-06-08, 修订日期: 2005-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(50472001), 教育部和福建省教育厅科研重点支持项目(204070, JA03001)和福建省自然科学基金(E0210012)资助

作者简介: 秦 静, 女, 1979 年生, 福州大学材料学院硕士研究生 * 通讯联系人

呈绿色,厚度为 1 mm,表面平整光滑,无需进一步加工即可用于 UV-Vis 吸收光谱和光限幅的测试。

为对比研究,同时配制 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 的 DMF 溶液,摩尔浓度分别为 2×10^{-5} , 1×10^{-5} , 0.5×10^{-5} 和 $0.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

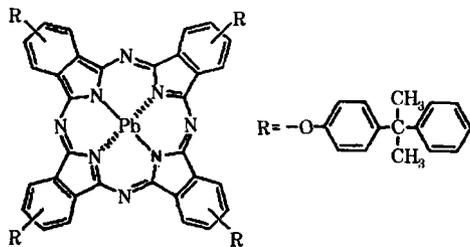


Fig 1 Structure of $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ molecules

1.2 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在复合凝胶玻璃中的存在状态及结构的表征

分别通过 UV-Vis 吸收光谱和 TEM 图像对 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在复合凝胶玻璃中的存在状态及结构进行表征。UV-Vis 吸收光谱的测试采用美国 VARIAN 公司 Cary 50 紫外分光光度计,固体样品可直接进行测试,液态样品装于 10 mm 厚的石英比色皿中测试,并扫描溶剂样品以扣除溶剂背底的影响。TEM 的观察采用日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜,工作电压为 200 kV。将复合凝胶玻璃样品研磨至粉末状后超声分散于无水乙醇中,取少量覆盖在铜网膜上,待溶剂挥发后直接用于观察。

1.3 光限幅性能的测试

测试系统由激光发生器、激光能量连续可控制器、分光镜、聚焦镜、样品架和两台能量计组成。入射光经过一个半反半透透镜 BS 后分成两束,一束作为参考光直接进入探测器 D1,以监测入射光能量的波动;另一束经透镜聚焦,再经过样品后进入探测器 D2。D1, D2 为中国计量科学院研制的 P&E 2000B 型脉冲能量计。实验时采用单脉冲输出,每次测量时改变激光束入射样品的位置以消除热效应的影响,每个能量点测量 5 次并取其统计平均值。探测光源采用 Nd:YAG 激光器,输出波长 532 nm,激光束脉宽 8 ns,光斑直径 7 mm,模式为准高斯分布。激光能量连续可控制器采用特定的光学偏振系统实现。液体样品盛放于 5 mm 厚的石英比色皿中测量,固体样品直接固定于样品架上测量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在复合凝胶玻璃中的存在状态及结构

金属酞菁配合物在 UV-Vis 光区存在 2 个特征吸收:位于 600~800 nm 的 Q 带和位于 300~400 nm 的 B 带,分别由 $A_{1u}(\pi) \rightarrow E_g(\pi^*)$ 和 $A_{2u}(\pi) \rightarrow E_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生^[13-15]。图 2(a)和(b)分别为 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在 DMF 溶液和复合凝胶玻璃中的 UV-Vis 吸收光谱。由图 2(a)可见, $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在 DMF 溶液中的特征 B 带吸收位于 357 nm,特征 Q 带有 2 个主要的吸收峰,分别位于 710 和 640 nm 附近。图 2(b)显示

复合凝胶玻璃中仍然存在明显的 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 特征 B 带和 Q 带吸收,而 SiO_2 凝胶玻璃基质在此区域内是完全透明的,由此可以证明 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在 SiO_2 凝胶玻璃基质中的成功掺杂。

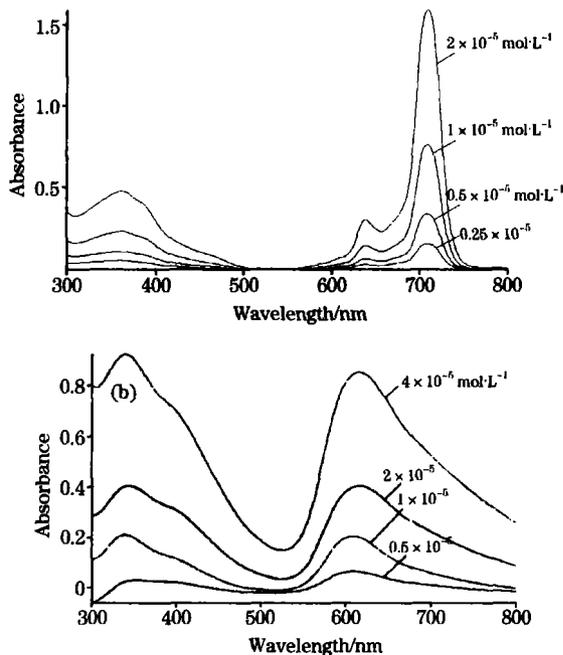


Fig 2 UV-Vis absorption spectra of $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ in different matrices

(a): DMF solutions; (b): Silica gel glass composites

Q 带吸收峰的位置和形状会随基质环境和存在状态而发生敏感变化,可以提供酞菁分子在不同基质中存在状态的相关信息。其原因在于酞菁分子的平面结构使其极易通过范德华耳斯力或 π 相互作用形成二聚体或多聚体而极大地改变其 UV-Vis 吸收光谱^[13-15]。比较图 2 中(a)和(b)可见, $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在不同基质中吸收峰的位置和形状有较大差异。图 2(a)中 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 的 Q 带吸收峰形尖锐,说明其在 DMF 溶液中以单体形式存在。这应该归功于 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 中酞菁环上庞大的周环取代基所产生的空间位阻效应,增大了酞菁环之间的距离,减少酞菁分子之间的相互作用从而达到抑制团聚的效果。而图 2(b)中 Q 带吸收峰形弥散,吸收峰位置亦发生蓝移,我们认为此时 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 主要是以团簇的形式存在于凝胶玻璃基质中。其原因在于 Sol-gel 后期水和醇等残余溶剂大量挥发所导致的复合体系体积收缩,使得掺杂其中的 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 相对浓度急剧增大,使其分子之间的相互作用增强而产生团聚。同时, Sol-gel 后期复合体系中凝胶孔的收缩也会导致掺杂其中的 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 皱褶变形,进而引起吸收峰的位移。

为进一步探明 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 在凝胶玻璃基质中的微观结构,我们对复合凝胶玻璃的样品做了 TEM 分析,其图像如图 3。从图中可以清楚地看出掺杂 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 的复合凝胶玻璃呈现完全均一化的非晶态结构,从中推测 $\text{PbPc}(\text{CP})_4$ 应该是一种团簇形式而非纳米晶的形式存在于复合体系中,其

聚集方式是无规则的。

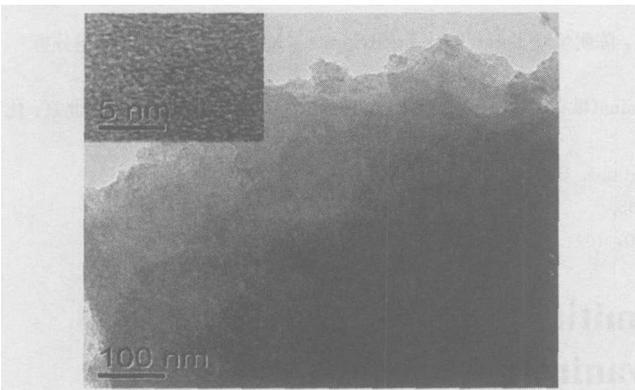


Fig 3 TEM images of PbPc(CP)₄ doped silica gel glass composites

2.2 复合体系的光限幅效应分析

图 4 中 (a) 和 (b) 分别为 PbPc(CP)₄ 在 DMF 溶液和复合凝胶玻璃中的光限幅测试结果。两图皆显示出不同程度的光限幅效应, 且随浓度的提高光限幅性能均有一定的增强。在纳秒激光脉冲作用下, 酞菁的光限幅机制主要是三重态的吸收, 而重金属铅原子的引入, 使得电子自旋-轨道耦合作用增强, π 电子态的系际跃迁概率增大, 三重态的布居增大, 从而使反饱和和吸收增加从而表现出光限幅效应^[16]。

研究表明, 酞菁二聚体乃至多聚体的形成, 其分子间的强烈相互作用及所引起的激发态耦合将增加酞菁分子激发态的驰豫通道, 降低激发态寿命, 进而削弱复合体系的非线性光学效应和光限幅性能^[17]。以此推理, PbPc(CP)₄ 在 DMF 溶液中单体比例远大于复合凝胶玻璃, 其在 DMF 溶液中的光限幅效应应比复合凝胶玻璃强。然而, 图 4(a) 和 (b) 显示 PbPc(CP)₄ 在 DMF 溶液中的光限幅效应极其微弱, 而在复合凝胶玻璃中的光限幅效应有明显增强, 其中一个重要原因我们认为来源于凝胶玻璃基质的刚性结构。从酞菁的激发态物理过程来看, 凝胶玻璃基质的刚性结构可以使掺杂酞菁分子和周围基质分子的振动削弱, 降低激发态分子以无辐射跃迁的形式衰减回到基态, 并将多余能量以热能的形式传递给周围介质的概率, 从而增大激发态吸收的概率, 强化了光限

幅效应。

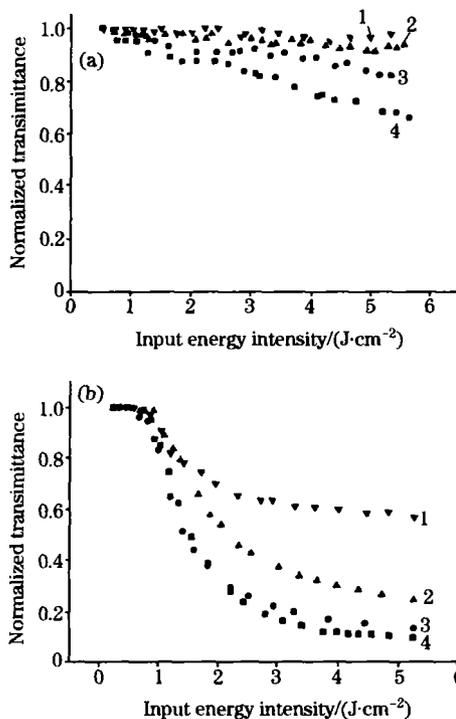


Fig 4 Optical limiting results of PbPc(CP)₄ in different matrices

(a): DMF solutions; (b): Silica gel glass composites
1: 0.5×10^{-5} ; 2: 1×10^{-5} ; 3: 2×10^{-5} ; 4: $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结 论

采用 Sol-gel 湿化学工艺, 将 PbPc(CP)₄ 成功掺杂至 SiO₂ 凝胶玻璃基质中, 制备了透明、均一的复合凝胶玻璃。UV-Vis 吸收光谱和透射电镜分析结果表明掺杂 PbPc(CP)₄ 以团簇的形式存在于 SiO₂ 凝胶玻璃基质中。光限幅性能测试结果表明相比于其 DMF 溶液, PbPc(CP)₄ 在复合凝胶玻璃中表现出明显增强的光限幅效应, 其中一个重要原因我们认为来源于凝胶玻璃基质的刚性结构。

参 考 文 献

[1] LI Feng, SONG Ying-lin, LI Chun-fei(李 峰, 宋瑛林, 李淳飞). Laser and Infrared(激光与红外), 1997, 27(3): 170.
[2] YU Da-bin, SUN Xiao-quan, WANG Zi-rong(余大斌, 孙晓泉, 王自荣). Laser Technology(激光技术), 1999, 23(5): 262.
[3] YANG Zaifu, GAO Guang-huang, LUO Zhen-kun(杨在富, 高光煌, 罗振坤). Laser Journal(激光杂志), 1999, 20(1): 4.
[4] ZHANG Qi-tu, XU Zhong-zi, FU Zhen-xiao, et al(张其土, 许仲梓, 付振晓, 等). Journal of Nanjing University of Chemical Technology (南京化工大学学报), 2001, 23(3): 82.
[5] SHI De-heng, XU Qi-fu(施德恒, 许启富). Optical Technique(光学技术), 1999, 25(4): 16.
[6] SHI De-heng, XU Qi-fu(施德恒, 许启富). Optical Technique(光学技术), 2000, 26(1): 52.
[7] Hanack Michael, Schneider Thorsten, Barthel Markus, et al. Coordination Chemistry Reviews, 2001, 219(221): 235.
[8] O'Flaherty Sean M, Hold Stephanie V, Hanack Michael, et al. Advanced Materials, 2003, 15(1): 19.
[9] de la Torre G, Vazquez P, Agullo-Lopez F, et al. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(8): 1671.
[10] XIA Hai-ping, PU Bing-yin, ZHANG Yue-pin, et al(夏海平, 浦炳寅, 张约品, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2000, 45

- [11] Blanco E, Rao D Narayana, Aranda F J, et al. Journal of Applied Physics, 1998, 83(6): 3441.
- [12] Gu Y Z, Liang Z J, Gan F X. Optical Materials, 2001, 17: 471.
- [13] HUANG Jin-ling, PENG Yi-ru, CHEN Nai-sheng(黄金陵, 彭亦如, 陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1.
- [14] SHEN Yong-jia(沈永嘉). Synthesis and Application of Phthalocyanine(酞菁的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2000.
- [15] Leznoff C C, Lever A B P. Phthalocyanines Properties and Applications. Cambridge: VCH, 1996.
- [16] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. Science, 1996, 273: 1533.
- [17] Shirk J S, Pong R G S, Flom S R, et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 1438.

Study on the Structure and Optical Limiting Properties of Lead() Tetrakis (4-Cumylphenoxy)-Phthalocyanine Doped Silica Gel Glass Composites

QIN Jing, LIN Zh-peng, ZHAN Hong-bing*

College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract The present paper reports the encapsulation of lead() tetrakis (4-cumylphenoxy)-phthalocyanine (PbPc(CP)₄) into silica gel glass matrix to produce homogeneously doped composites by sol-gel technique. The existing state and structure of the doped PbPc(CP)₄ were studied by UV-Vis absorption spectra and TEM images. Optical limiting properties were measured at 532 nm with 8 ns pulses. The results show that the doped PbPc(CP)₄ molecules aggregate to form clusters in the gel glass composites, and PbPc(CP)₄ has better optical limiting properties in the gel glass composites owing to the rigid structure of solid matrix.

Keywords Lead() tetrakis (4-cumylphenoxy)-phthalocyanine(PbPc(CP)₄); Gel glass composites; Structure; Optical limiting properties

(Received Jun. 8, 2005; accepted Oct. 18, 2005)

* Corresponding author