

# 酞菁/聚甲基丙烯酸甲酯复合物 固体光限幅器性能

刘莹<sup>1</sup>, 陈彧<sup>1</sup>, 冯苗<sup>1,3</sup>, 林楹<sup>1</sup>, Doyle J. J.<sup>2</sup>, Blau W. J.<sup>2</sup>, 蔡良珍<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院应用化学研究所, 教育部结构可控先进功能材料  
及其制备重点实验室, 上海 200237;

2. Materials Ireland Polymer Research Centre, Department of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland;

3. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350002)

**摘要** 将在溶液中表现出优良非线性光学和光限幅性能的酞菁及其二聚物嵌入到非光学活性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,用传统的旋转涂膜法制备得到具有较高光学质量的复合物薄膜,用开孔 Z-扫描方法在 532 nm 处研究了复合物薄膜材料的线性光学和非线性光学性能.结果表明,无论是酞菁单体还是轴向氧桥联的酞菁二聚物,其 PMMA 复合材料的光限幅性能均显著优于相应的酞菁分子在溶液中的光限幅性能.

**关键词** 酞菁; 固体复合物材料; 光限幅性能; 聚甲基丙烯酸甲酯

**中图分类号** O621.2      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)11-2092-04

在激光技术十分发达和激光武器日趋成熟的时代,激光对军用和民用光学设施及人类的眼睛已构成了潜在的高度威胁.人们投入很多努力研究和开发高性能激光防护材料及其器件,以保护人眼和光学元器件免受强激光束伤害.虽然国际上开发了各种各样的光学保护方法,但相对而言,基于非线性光学(NLO)原理的激光防护器(又称为光限幅器)以其广谱抗变波长激光的能力,响应时间快、保护器激活后不影响仪器的探测或图像处理与传输等诸多优势,成为一种具有实际应用价值的激光防护器,代表了激光防护器件发展的热点方向.

光限幅是一种非线性光学现象,即当一束强激光通过光限幅材料时,激光强度被有效地降低到光学仪器及人眼能接受的水平<sup>[1]</sup>.在已开发出来的众多非线性光学吸收材料中,酞菁及其衍生物表现出很强的非线性光学响应性能,在相当宽泛的紫外-可见光谱范围内,通过激发态吸收过程限制纳秒激光脉冲的强度,同时具备良好的热稳定性和可加工性,通过对其分子结构的灵活裁剪可以对非线性响应进行调制.

酞菁化合物在由 Q 带和 B 带组成的光学区域内的非线性吸收机理涉及到电子在激发态的布居分布(Population).与基态相比,激发态吸收能更有效地吸收激光,即由多光子吸收导致的反饱和吸收(RSA)现象<sup>[2~4]</sup>.大量研究表明,酞菁化合物所展现出来的 RSA 现象源于激光辐照时发生了从能量最低的激发单重态( $S_1$ )到能量最低的三重态( $T_1$ )之间的系间串跃,导致在纳秒级的时间范围内  $T_1$  布居数的迅速增加.通过对酞菁进行化学修饰,即在中心位置的轴向取代或酞菁大环外围取代,裁剪其非线性光学响应,以达到调控这些分子的非线性光学和光限幅性能的目的<sup>[1]</sup>.目前绝大多数研究主要集中在新的酞菁合成及其在有机溶液中的光限幅性质研究,极少涉及基于这些材料的固体光限幅器

收稿日期: 2007-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20676034)、教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-05-0413)、科技部中国/爱尔兰国际合作计划(批准号: CI-2004-06)、上海市优秀学科带头人计划(批准号: 05XD14004)和上海市教委曙光学者计划(批准号: 05SG35)资助.

联系人简介: 陈彧,男,教授,博士生导师.主要从事有机/高分子光电材料研究. E-mail: oematerials@yahoo.com

蔡良珍,女,副教授,硕士生导师,主要从事有机合成研究. E-mail: cailz@ecust.edu.cn

件性能研究. 用酞菁制造实际 NLO 器件, 不可避免地会将酞菁单元嵌埋到某种形式的多层固态实体(如高分子复合物薄膜)中制成具有优良光学质量的固态薄膜<sup>[5]</sup>. 假定酞菁在基于聚合物的主-客体复合体系中扮演着客体包合物的角色, 则制备这种主-客体的复合材料就不失为一种将酞菁应用到实际的光限幅领域的灵活实用的方法. 基于上述分析, 我们将在溶液中表现出优良非线性光学和光限幅性能的酞菁及其二聚物<sup>[6,7]</sup> 嵌入到非光学活性的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中, 用传统旋转涂膜法制备得到有较高光学质量的复合物薄膜, 研究结果表明, 酞菁/PMMA 复合物薄膜的非线性光学性能显著优于相应酞菁在溶液中的非线性光学性能.

## 1 实验部分

酞菁 $[(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}]$ 及其轴向氧桥联的二聚体 $[(t\text{-Bu})_4\text{PcIn}]_2\text{O}$ 的合成方法参见文献[6,7]. 所用有机溶剂均经过无水无氧处理. 图1给出了酞菁单体和二聚物的分子结构. 在制备固体酞菁/高分子复合物薄膜之前, 先将 PMMA 溶于环己酮中制成 100 g/L 的溶液, 然后将其置于超声波浴槽中超声处理 48 h 直到完全溶解. 再将 10 g/L 酞菁加入到上述溶液中, 超声处理数小时直到获得透明的均相溶液. 将新鲜制备的酞菁/PMMA 溶液使用传统多层旋涂法旋涂在石英玻璃基质上形成固体薄膜. 在每涂完一层时均需要在 60 °C 下烘烤近 1 h, 以蒸干残余溶剂.

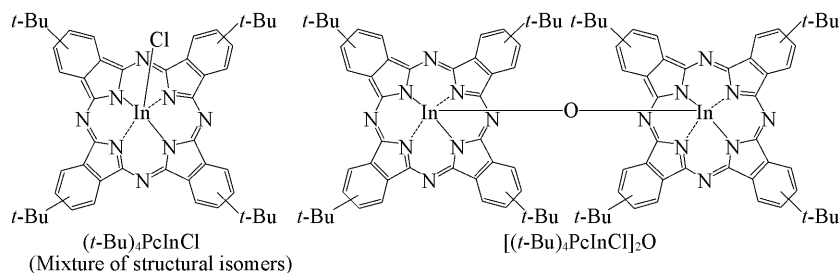


Fig. 1 Molecular structures of  $[(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}]$  and  $[(t\text{-Bu})_4\text{PcIn}]_2\text{O}$

用 Shimadzu UV3100 紫外-可见近红外光谱仪研究材料的线性光学性质. 用开孔 Z-扫描方法<sup>[1]</sup> 在 532 nm 处研究酞菁溶液和酞菁/PMMA 复合物薄膜材料的线性光学和非线性光学(含光限幅)性能. 溶液 NLO 实验所用样品浓度为 0.4 mmol/L. 光限幅实验均使用由 Q 开关 Nd:YAG 激光器产生的 6 ns 高斯脉冲, 光束经空间过滤除去较高阶谐波, 并通过一个焦距为 9 cm 的透镜聚焦产生频率为 10 Hz 的 532 nm 二阶谐波激光脉冲. 使用 Zygo 白光干涉仪研究薄膜表面形态, 通过探测所选表面区域产生的干涉图样研究材料表面细微的三维形态, 并测量薄膜厚度. 酞菁/PMMA 复合物薄膜平均厚度为 30 ~ 40  $\mu\text{m}$ , 表面粗糙程度介于 176 ~ 200 nm 之间. 图 2 给出了  $[(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}]/\text{PMMA}$  器件厚度的示意图.

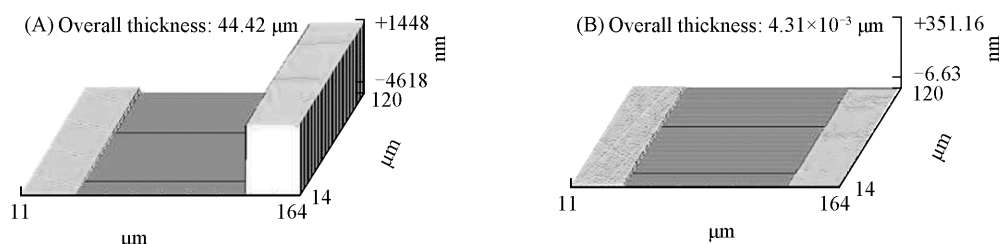


Fig. 2 Thickness measurements of  $[(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}]/\text{PMMA}$  film (including gold coating) (A) and gold coating on substrate (B)

## 2 结果与讨论

酞菁是一类拥有高度离域的二维  $18\pi$  电子共轭结构的有机物, 不仅其分子结构易于调变, 还具有优良的热和化学稳定性, 且易于加工处理, 可以在很宽的范围内剪裁其物理、光电和化学参数, 达到精确调节或改变适应于不同目标应用的非线性光学响应速度和大小<sup>[8]</sup>. 与八取代酞菁相比, 四取代酞

菁具有更高的溶解性, 主要原因是其在固相中有较低的有序度, 使其与溶剂分子产生较强的相互作用而容易分散. 与没有轴向配体的酞菁相比, 带有轴向配体的酞菁呈现出很高的三阶非线性光学系数<sup>[1,8]</sup>. 在轴向取代的酞菁化合物中, 由于存在中心金属-轴向配体偶极矩, 使得  $\pi$  电子分布发生改变, 从而诱导分子的电子结构发生相应变化<sup>[8]</sup>.

利用铟-氯键、镓-氯键和钛-氧双键的化学反应性, 我们合成了一系列新的高度可溶的轴向取代的铟、镓和钛酞菁化合物, 系统地研究了轴向取代对于材料在有机溶液中的光物理、非线性光学及光限幅性质的影响<sup>[1,9~12]</sup>. 研究发现, 轴向取代并没有显著影响材料的线性光学性质, 但却极大地提高了材料的非线性光学和光限幅响应能力. 改变轴向取代基是一种优化酞菁材料的分子结构参数, 也是提高材料的非线性光学响应能力的有效工具.

酞菁的电子吸收光谱是以位于可见光谱红端 600 ~ 700 nm 的强 Q 带 (摩尔吸收系数常常超过  $10^5$  cm<sup>2</sup>/mol) 和位于可见光谱蓝端 300 ~ 400 nm 处的 B 带为特征的. 在金属酞菁溶液的光谱中, 强的 Q 带起源于  $A_{1g}(a_{1u}^2)$  基态和具有  $E_u(a_{1u}^1e_g^1)$  对称性的第一激发单重态之间的双重简并的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁. 另一个  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁 (B 带) 是源于从  $a_{2u}$  或  $b_{2u}$  轨道到  $e_g$  轨道 (LUMO) 之间的跃迁. 由于减弱了  $D_{2h}$  分子的对称性, 在无金属酞菁的情况下, 所有状态都是非简并的, Q 带跃迁在  $x$  或  $y$  方向发生极化, 裂分为两个带. 在以开口  $d$ -壳层 (Open  $d$ -shell) 金属作为中心原子的酞菁光谱中, 可以观测到金属到配体或配体到金属间的电荷转移<sup>[8]</sup>.

诸如分子聚集等分子间相互作用能够导致谱带宽化及 Q 带和 B 带蓝移或 Q 带裂分. 固态时, 酞菁分子间的偶合会产生一个具有很宽吸收范围的激子带结构, 固体电子吸收光谱范围几乎可以覆盖太阳光谱的一半. 在本文中, 作为复合物主体的 PMMA 材料在 400 ~ 900 nm 区间内几乎是透明的, 没有任何明显的吸收. 与酞菁分子在溶液中的电子吸收光谱相比较发现, 由于分子间的相互作用, 在复合物薄膜中酞菁 Q-带明显宽化 (图 3), 但这种分子间聚集效应远不及浇铸法制备的薄膜严重. 尽管发生了聚集效应, 在所有旋涂薄膜中介于 B 带和 Q 带之间的跨越绿区 (500 ~ 600 nm) 的光学窗口仍然是相当清晰的.

表 1 给出了材料在溶液和固体时的线性和非线性光学参数. 材料在溶液和固体时的线性和非线性光学响应值的大小是完全不同的. 在溶液中线性和非线性光学响应反映了酞菁在分子水平上的固有性能, 而在固体 PMMA 薄膜中酞菁分子的浓度相对于溶液中的浓度大大增加. 对每一种薄膜而言, 其线性吸收系数和非线性吸收系数值比相同分子在溶液中时大 2 个数量级. 饱和能量密度值 ( $F_{\text{sat}}$ ) 也显著低于溶液中的值.

Table 1 Linear and nonlinear optical coefficients for Pc/PMMA composite films\*

Sample	$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	$\kappa(\sigma_{\text{ex}}/\sigma_0)$	$\beta_1/(\text{cm} \cdot \text{W}^{-1})$	$F_{\text{sat}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$
$[(t\text{-Bu})_4\text{PcIn}]_2\text{O}(\text{Solution})$	1.13	$12.4 \pm 0.3$	$(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	$7.6 \pm 0.3$
$(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}(\text{Solution})$	0.53	$27.4 \pm 0.6$	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	$24.2 \pm 0.8$
$[(t\text{-Bu})_4\text{PcIn}]_2\text{O}/\text{PMMA}(\text{Film})$	151.5	$4.0 \pm 0.1$	$(8.0 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	$1.8 \pm 0.1$
$(t\text{-Bu})_4\text{PcInCl}/\text{PMMA}(\text{Film})$	167.3	$4.1 \pm 0.1$	$(7.6 \pm 1.6) \times 10^{-6}$	$2.0 \pm 0.1$

\*  $\alpha_0$ : Linear absorption coefficient;  $\beta_1$ : nonlinear absorption coefficient;  $\kappa$ : excited to ground state absorption cross section ratio;  $F_{\text{sat}}$ : saturation energy density.

在光限幅效应中, 基态与激发态跃迁截面积的比值 ( $\kappa$ ) 通常被认为是比较材料性能的一个重要参数之一, 但大量研究发现,  $\kappa$  值的大小与材料实际的光限幅性能之间并没有一个直接的量化关系<sup>[8]</sup>. 饱和能量密度值越小, 材料的光限幅性能越好, 因此无论是铟酞菁单体还是轴向氧桥联的铟酞菁二聚

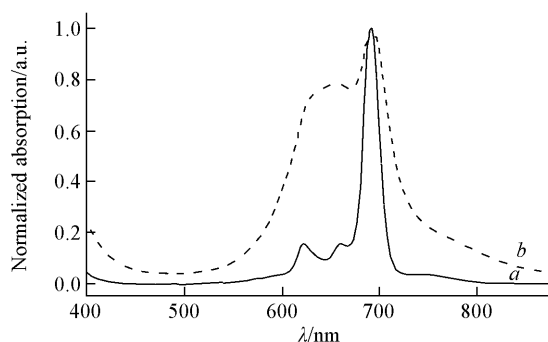


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of  $[(t\text{-Bu})_4\text{PcIn}]_2\text{O}$  in toluene solution (a) and embedded in the host PMMA matrix (b)

Both spectra have been normalized to  $\lambda_{\text{max}}$ .

物, PMMA 复合材料的光限幅性能均显著优于相应酞菁分子在溶液中的光限幅性能. 在固态时, 酞菁二聚物的非线性光学性能仅仅略微优于酞菁单体, 因为在溶液中相同摩尔浓度时, 二聚物中的酞菁摩尔数大于单体的摩尔数, 而在固态时在相同薄膜制备条件下二聚物的浓度的优势已不再明显.

值得注意的是, 不能简单地将溶液中的研究结果推广或应用到固体体系. 我们将探索用连续多次旋转镀膜方法或其它有效的薄膜制备方法(如溶胶-凝胶法、旋涂原位聚合法等)制备一系列酞菁/高分子复合材料光限幅器件, 建立一套数据库来系统地比较不同酞菁复合材料在固态时的光限幅行为, 为寻找更为合适的固态光限幅材料奠定基础.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Chen Y. , Hanack M. , Araki Y. , *et al.* . Chem. Soc. Rev. [J] , 2005 , **34** : 517—529
- [ 2 ] Nalwa H. S. , Shirj J. S. . Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 4[M] , New York : VCH Publishers Inc. , 1996 : 89—120
- [ 3 ] McKeown N. B. . Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function[M] , London : Cambridge University Press, 1998
- [ 4 ] O'Flaherty S. M. . Nonlinear Optical Extinction in Polymer-carbon Nanotube and Phthalocyanine Systems [ D ] , Ireland : University of Dublin, 2003
- [ 5 ] O'Flaherty S. M. , Doyle J. J. , Blau W. J. . J. Phys. Chem. B[J] , 2004 , **108** : 17313—17319
- [ 6 ] Chen Y. , Subramanian L. R. , Fujitsuka M. , *et al.* . Chem. Eur. J. [J] , 2002 , **8** : 4248—4254
- [ 7 ] Chen Y. , Fujitsuka M. , O'Flaherty S. M. . Adv. Mater. [J] , 2003 , **15** : 899—902
- [ 8 ] Chen Y. , El-Khouly M. E. , Doyle J. J. , *et al.* . Phthalocyanines and Related Compounds: Nonlinear Optical Response and Photoinduced Electron Transfer Process(Invited chapter) , in Handbook of Organic Electronics and Photonics[M] , Stevenson Ranch, California : American Scientific Publishers, 2007
- [ 9 ] Chen Y. , Barthel M. , Seiler M. , *et al.* . Angew Chem. Int. Ed. [J] , 2002 , **41** : 3239—3242
- [ 10 ] Chen Y. , Hanack M. , O'Flaherty Sean M. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2003 , **36** : 3786—3788
- [ 11 ] Chen Y. , El-Khouly M. E. , Sasaki M. , *et al.* . Organic Letters[J] , 2005 , **7** : 1613—1616
- [ 12 ] Chen Y. , Dini D. , Hanack M. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2004 : 340—341

## Passive Optical Limiting Performance of Solid-State Polymer-Indium Phthalocyanine Composite Materials

LIU Ying<sup>1</sup>, CHEN Yu<sup>1\*</sup>, FENG Miao<sup>1,3</sup>, LIN Ying<sup>1</sup>, Doyle J. J.<sup>2</sup>, Blau W. J.<sup>2</sup>, CAI Liang-Zhen<sup>1\*</sup>

(1. Lab for Advanced Materials, Institute of Applied Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Materials Ireland Polymer Research Centre, Department of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland;

3. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract** Optical limiting, an important application of nonlinear optics, useful for the protection of human eyes and optical sensors from intense laser pulse, is of great interest to the private industry, law enforcement and military. In this paper, indium phthalocyanine-based polymer solid-state passive optical limiters were fabricated by embedding the phthalocyanine as inclusion in poly(methylmethacrylate) host. These composite films exhibit an enhanced nonlinear optical response and lower saturable fluence for optical limiting in comparison to the same Pc molecules in solution. All open aperture Z-scans performed at 532 nm display a decrease in transmittance about the focus which is typical for an induced positive nonlinear absorption of incident light due to reverse saturable excited state absorption.

**Keywords** Indium phthalocyanines; Solid state composite material; Optical limiting performance; Poly(methylmethacrylate)

(Ed. : H, J, Z)