

氯铟酞菁光稳定性及光限幅循环特征研究

甄 啸, 冯 苗, 郑 婵, 黄 娟, 詹红兵*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

摘要 借助氯铟酞菁(InPcCl)溶液在激光轰击及日照过程中 UV-Vis 吸收光谱的改变以研究其光稳定性, 并采用开孔 Z-扫描技术对其光限幅效应及其循环特性进行跟踪研究。结果表明, InPcCl 具有良好的光限幅循环特征和在激光轰击下的稳定性, 相反, 其在日光照射下的稳定性很差。提出了导致这种差异的原因。

关键词 Z-扫描; UV-Vis 吸收光谱; 酞菁

中图分类号: TQ17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2291-03

引言

自 1960 年激光问世以来, 已广泛应用于科研、工业、医疗及军事等诸多领域。激光在极大地推动社会进步的同时, 也给操作现场的人眼及光电装置带来了潜在的威胁。由此激发了人们对激光防护材料的广泛研究兴趣, 其中尤以基于非线性光学效应的光限幅材料最为引人注目^[1-3]。

金属酞菁配合物是一种具有 16π 电子的大环配合物, 因其骨架结构特征和可通过选择中心离子、轴向配体和酞菁环上引入功能性取代基等方法进行分子筛选与组装, 得到具有特殊物理化学性质和光、电、催化等功能材料, 而成为化学界和材料学界的研究热点^[4-8]。研究表明, 金属酞菁配合物由于其激发态的反饱和和吸收而呈现良好的光限幅效应, 同时, 可通过对其中心离子、周环和轴向取代等分子结构特征的调整实现对其光限幅效应的调控^[9-12]。然而, 对于酞菁在强激光轰击下的稳定性如何却缺乏相应的研究, 而这种稳定性将直接影响酞菁光限幅效应的再现性(即光限幅循环特征), 并最终影响其实用化前景, 因此具有重要的现实意义。

本文借助酞菁的 UV-Vis 吸收光谱随激光轰击过程的变化来研究其光稳定性, 并采用开孔 Z-扫描技术对其光限幅效应及其循环特性进行跟踪研究。我们选择氯铟酞菁(InPcCl)做为研究对象, 因为据文献报道它具有较好的光限幅性能^[13, 14]。

1 实验

将 InPcCl(纯度 70%, Sigma Aldrich Co.)以 5×10^{-5} mol

$\cdot L^{-1}$ 的浓度溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中。浓度的选择标准为使吸光度大约为 2, 此时溶液的线性透过率 T_0 为 85%。

采用开孔 Z-扫描技术对其光限幅效应进行表征。光源为 Nd:YAG 激光器, 高斯模式分布, 波长 532 nm, 脉宽 8 ns, 重复频率 1 Hz, 入射光斑直径 7 mm。从激光器发出的光束经分束片(BS)分为两束: 一束光由探测器 D1 接收, 用于监测能量的波动; 另一束光经焦距为 30 cm 的会聚透镜(L)聚集后进入样品(S), 其出射能量由探测器 D2 接收, 如图 1。透镜焦点处束腰半径为 $14.52 \mu\text{m}$ 。在样品由焦点左边($-Z = 75 \text{ mm}$)向焦点($Z=0$)及焦点右边($+Z = 75 \text{ mm}$)移动过程中, 由探测器 D2 记录下样品在不同位置 Z 处的出射能量。由出射能量与校正后的入射能量的比值可得样品在不同位置 Z 处的透过率 T, 经归一化(T/T_0)后可得 T-Z 曲线, 即为 Z-扫描曲线。对该样品连续进行 Z-扫描测试至 150 次, 并记录 Z-扫描曲线随扫描次数的变化规律, 得样品的光限幅循环特性。

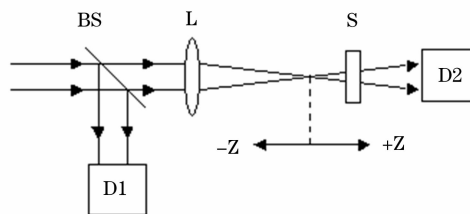


Fig. 1 The experimental setup of open Z-scan measurement

采用美国 VARIAN 公司 Cary50 紫外分光光度计测试溶液的 UV-Vis 吸收光谱随激光轰击过程的变化以表征其光稳

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50472001)和国家光电子晶体材料工程技术研究中心开放基金项目(2005DC105003)资助

作者简介: 甄 啸, 女, 1980 年生, 福州大学材料学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: hbzhan@fzu.edu.cn

定性。

为对比研究,同时对该样品在日光照射下 UV-Vis 吸收光谱的变化进行跟踪研究,得样品在日光下的稳定性。

2 结果与讨论

InPcCl 溶液在第 1, 50, 100 和 150 次的开孔 Z-扫描测试结果如图 2。所有开孔 Z-扫描曲线均表现出相同的变化趋势:远离焦点时,样品的归一化透过率为 1;当样品逐渐向焦点靠近时($Z = -50$ mm),归一化透过率逐渐降低,直至焦点时为最低(60%~70%);当样品离开焦点时,归一化透过率逐渐恢复至 1。焦点两侧的归一化透过率表现出完全对称的变化趋势,说明 InPcCl 具有良好的光限幅效应,且其光限幅的产生机理为反饱和吸收。当样品的 Z 扫描次数逐渐增加时,其光限幅曲线基本保持不变,说明 InPcCl 具有良好的光限幅循环特征。

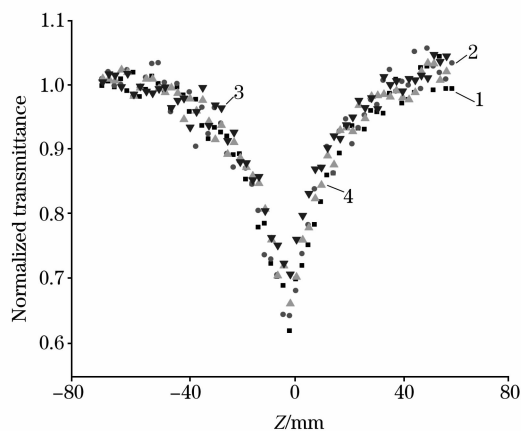


Fig. 2 Open aperture Z-scan results of InPcCl after different times of Z-scan measurement

1: 1; 2: 50; 3: 100; 4: 150

此过程中 InPcCl 的 UV-Vis 吸收光谱的变化如图 3 所示。InPcCl 在紫外可见波段存在金属酞菁配合物的特征单体吸收^[4-6]:位于 355 nm 处中等强度的 B 带、680 nm 处较高强度和 620 nm 处较低强度(振动伴峰)的 Q 带。而位于 650 nm 处由酞菁二聚体引起的吸收峰强度很弱,远小于 680 nm 的单体吸收峰,说明 InPcCl 分子在 DMF 溶液中主要以单体的形式存在。其原因在于 InPcCl 中轴向 Cl 原子的空间位阻效应将增大酞菁环之间的距离,降低酞菁分子之间的相互作用力而达到抑制二聚的效果。当样品的 Z 扫描次数逐渐增加至 150 时,激光的脉冲次数已达一万次以上,在这种情况下,InPcCl 的 UV-Vis 吸收光谱中吸收峰的形状和位置不变,强度也基本保持不变,说明 InPcCl 在激光轰击下具有良好的稳定性。

为详细表征 InPcCl 在激光轰击下的光限幅循环特征和光稳定性,我们将每隔 10 次 Z 扫描后采集的样品在焦点处的归一化透过率和在最大吸收波长处的吸光度随 Z 扫描次数的变化示于图 4。由图 4 清晰可见,随着 Z 扫描次数的增

加,样品在焦点处的归一化透过率和在最大吸收波长处的吸光度均基本不变,进一步说明 InPcCl 具有良好的光限幅循环特征和稳定性。

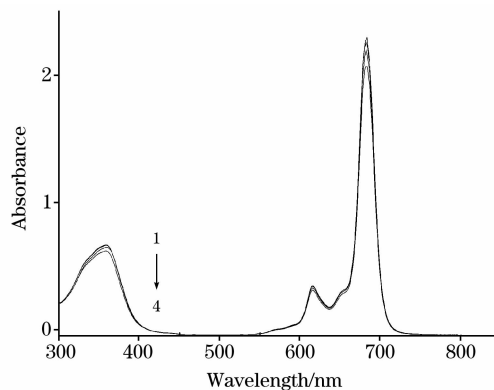


Fig. 3 UV-Vis absorption spectral evolution of InPcCl versus times of Z-scan measurement

1: 0; 2: 50; 3: 100; 4: 150

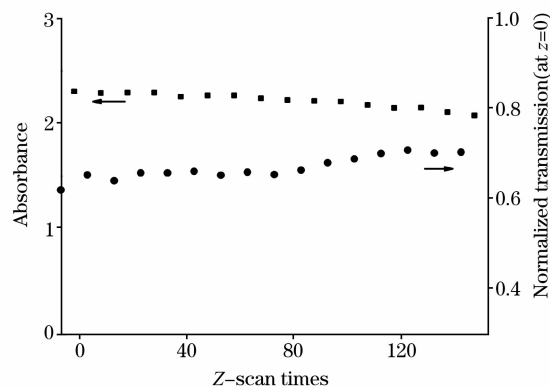


Fig. 4 Changes of T/T_0 (at $Z=0$) and optical absorbance (λ_{max}) versus times of Z-scan measurement

为对比研究,同时对 InPcCl 溶液在日光照射下 UV-Vis 吸收光谱的变化进行跟踪研究,其结果见图 5。InPcCl 在日

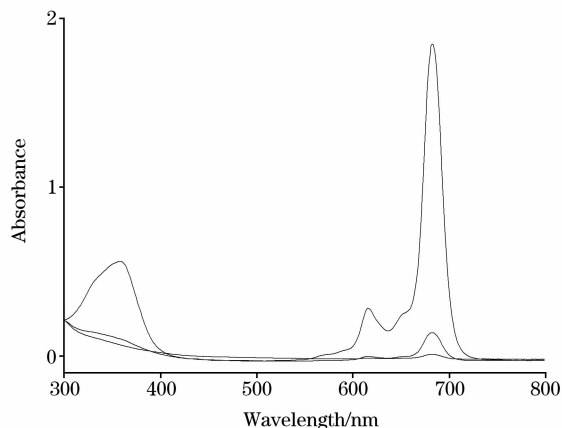


Fig. 5 UV-Vis absorption spectral evolution of InPcCl versus daylight illumination time

1: 0 min; 2: 30 min; 3: 60 min

光照射 30 min 后, 355 nm 处的 B 带吸收和 620 nm 处的 Q 带振动峰吸收已基本消失, 仅余 680 nm 处强度急剧下降的吸收峰。而此峰在日光照射 60 min 后也完全消失, 说明 InPcCl 在日光照射下的稳定性很差。

对比 InPcCl 在激光轰击和日光照射下的稳定性, 前者远大于后者。其原因我们认为这是由于所用激光的波长范围完全不同于日光: 实验所用激光波长为单一的 532 nm, 而日光则是包括紫外、可见、红外所有波长的光。InPcCl 的 UV-Vis 吸收光谱表明 InPcCl 在 532 nm 处基本没有吸收, 所以用 532 nm 的激光进行连续辐射并不会对 InPcCl 的稳定性产生太大的影响; 而 InPcCl 在 680 nm 处有强吸收, 对应于日光

中的红光部分, 从而导致 InPcCl 在日光下不稳定。

3 结 论

随着 Z 扫描次数的增加, InPcCl 在焦点处的归一化透过率和在最大吸收波长处的吸光度均基本不变, 表明其具有良好的光限幅循环特征和在激光轰击下的稳定性。相反, InPcCl 在日光照射下 UV-Vis 吸收光谱中的特征吸收急剧下降直至完全消失, 说明 InPcCl 在日光照射下的稳定性很差。导致这种差异的原因可能在于 InPcCl 在激光波长 532 nm 处基本没有吸收, 而在日光中所包含的 680 nm 处有强吸收。

参 考 文 献

- [1] Moloney J V. Nonlinear Optical Materials. New York: Springer, 1998.
- [2] SHI De-heng, XU Qi-fu(施德恒, 许启富). Optical Technique(光学技术), 2000, 26(1): 52.
- [3] HUA Chao, WANG Ting-wei, WANG Bing-sheng(花超, 王庭慰, 王炳升). Optical Technique(光学技术), 2003, 29(6): 716.
- [4] SHEN Yong-jia(沈永嘉). The Syntheses and Applications of Phthalocyanines(酞菁的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2000.
- [5] Leznoff. C C, Lever A B P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1989.
- [6] Arthur L Thomas. Phthalocyanine Research and Applications. Florida: CRC Press, Inc., 1990.
- [7] ZHAN Hong-bing, DU Yu-hong, LIN Chun-ying, et al(詹红兵, 杜育红, 林春莺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1850.
- [8] QIN Jing, ZHAO Xu-cheng, LIN Ai-mei, et al(秦静, 赵旭成, 林爱梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 255.
- [9] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. Science, 1996, 273(13): 1533.
- [10] Danilo Dini, Markus Barthel, Thorsten Schneider, et al. Solid State Ionics, 2003, 165: 289.
- [11] O'Flaherty Sean, Hold Stephanie V, Cook Michale J, et al. Advanced Materials, 2003, 15(1): 19.
- [12] Pudolf Slota, Gabriela Dyrda. Inorganic Chemistry, 2003, 42: 5743.
- [13] Michael Hanack, Thorsten Schneider, Markus Barthel, et al. Coordination Chemistry Reviews, 2001, 219: 235.
- [14] WANG Shuang-qing, GAN Quan, ZHANG Yong-fang. Chem. Phys. Chem(Chemphyschem), 2006, 7: 935.

Photostability and Optical Limiting Cycling Behavior of Chloroindium (III) Phthalocyanine

ZHEN Xiao, FENG Miao, ZHENG Chan, HUANG Juan, ZHAN Hong-bing*

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

Abstract Optical limiting (OL) cycling behavior of chloroindium (III) phthalocyanine (InPcCl) solution was investigated by repeating Z-scan measurement up to 150 times, while photostability was characterized by changes in the UV-Vis absorption spectra during the process of laser irradiation and daylight illumination. The results show that InPcCl is stable against laser irradiation, leading to its good OL cycling behavior, although it features poor stability against daylight illumination. The possible mechanism behind this difference in photostability is proposed.

Keywords Z-scan measurement; UV-Vis spectra; Phthalocyanine

* Corresponding author

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)