

钒氧酞菁与萘酞菁的光限幅循环特性及光稳定性研究

冯苗, 甄啸, 郑婵, 黄娟, 詹红兵*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

摘要 采用 Z-扫描测试技术及 UV/Vis 吸收光谱研究钒氧酞菁(VOPcs)与萘酞菁(VONcs)的光限幅循环特性及光稳定性。结果表明, 钒氧 2,11,20,29-四取代叔丁基-2,3-萘酞菁最初表现出最好的光限幅效应, 但光稳定性较差。钒氧 2,9,16,23-四取代苯氧基-29H,31H-酞菁具有较强的光限幅效应和良好的光稳定性, 是一种有应用前景的光限幅材料。探讨了 VOPcs 与 VONcs 的光解机理。

关键词 Z-扫描; UV/Vis 吸收光谱; 酞菁

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)01-0145-03

引言

高强度、短脉冲激光在广泛应用于工业、医疗、教育及军事等诸多领域的同时, 也给人眼及光学器件带来潜在的威胁, 由此推动了光限幅材料的快速发展^[1,2]。有机金属配合物, 如金属酞菁、卟啉, 具有非线性效应显著、响应时间短、光谱响应范围宽、制备工艺简单等优点而倍受瞩目^[3-6]。前期工作侧重于酞菁分子结构与光限幅性能之间的关系, 为设计、合成具有良好光限幅性能的新型分子奠定了理论基础^[7,8]。从实用化角度, 理想的光限幅材料应具有良好的光稳定性和光限幅性能的再现性, 即光限幅循环效应。然而, 迄今为止对材料光限幅效应的报道, 多数忽视了这方面的影响。事实上, 有些材料最初表现出很好的光限幅性能, 但光稳定性差, 随着激光轰击次数的增多, 其光限幅效应急剧降低, 不适合实际应用。因此, 研究材料在激光轰击下的光限幅循环特性和光稳定性对于实现该材料的实用化具有重要意义。

本文研究钒氧酞菁(VOPcs)及萘酞菁(VONcs)的光限幅循环特性和光稳定性。钒离子具有自旋 1/2 体系, 顺磁性钒氧基团可以提高酞菁分子的系间窜跃几率, 增大三线态布居数进而增强光限幅效应^[3,9]。采用 50 次重复 Z-扫描测试研究其光限幅循环特性, 同时借助酞菁 UV/Vis 吸收光谱随 Z-扫描次数的变化研究其光稳定性。

1 实验

本实验所用 VOPcs 及 VONcs 均购自 Sigma Aldrich 公司, 其分子结构式见图 1。分别以 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 超声助溶。

采用开孔 Z-扫描测试其光限幅效应。光源为 Nd:YAG 激光器, 高斯模式分布, 波长 532 nm, 脉宽 8 ns, 入射光斑直径 7 mm, 单次脉冲能量 300 μJ , 束腰半径约 14 μm 。激光脉冲频率 1 Hz, 聚焦镜焦距 30 cm。样品线性透过率 T_0 为 80%~85%, 溶剂(DMF)在所使用的光强范围内没有非线性光学效应。为表征光限幅循环特性, 重复 Z-扫描测试 50 次。采用 Ophir PE25 能量探测器记录样品由焦点左侧($-Z=75 \text{ mm}$)向焦点($Z=0$)及焦点右侧($+Z=75 \text{ mm}$)移动过程中不同位置 Z 处的透射能量。

采用 Perkin-Elmer 800 Lambda UV/Vis 分光光度计同步跟踪样品的 UV/Vis 吸收光谱随 Z-扫描次数的改变, 以表征其光稳定性。

2 结果与讨论

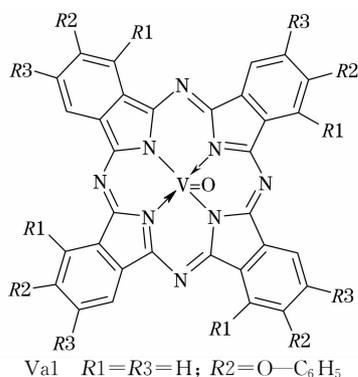
2.1 VOPcs 及 VONcs 的光限幅循环特性

开孔 Z-扫描测试结果(见图 2)表明, 所有样品的归一化透过率(T/T_0)均呈现相似的变化规律, 即: 当样品在远离焦点处, 其 T/T_0 保持在 1 不变, 为线性光学区域; 当样品向焦点逐渐靠近时, T/T_0 急剧降低, 进入非线性光学区域。这种谷型 Z-扫描曲线表明所测试样品具有良好的由非线性吸

收稿日期: 2006-09-02, 修订日期: 2006-11-06

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

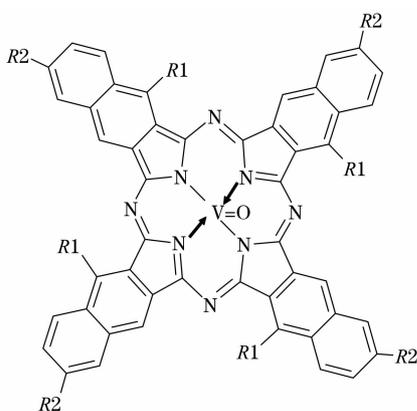
作者简介: 冯苗, 女, 1982年生, 福州大学材料学院博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: hbzhan@fzu.edu.cn



Vanadyl 2,9,16,23-tetraphenoxy-29H,31H-phthalocyanine

Va2 $R1=N-C_2H_5$; $R2=H$; $R3=C_4H_9$

Vanadyl 3,10,17,24-tetra-tert-butyl-1,8,15,22-tetrakis
(dimethylamino)-29H,31H-phthalocyanine



Vanadyl 5,14,23,32-tetra-phenyl-2,3-naphthalocyanine

Va4 $R1=H$; $R2=C_4H_9$

Vanadyl 2,11,20,29-tetra-tert-butyl-2,3-naphthalocyanine

Fig. 1 Molecular structures of the investigated VOPcs and VONcs

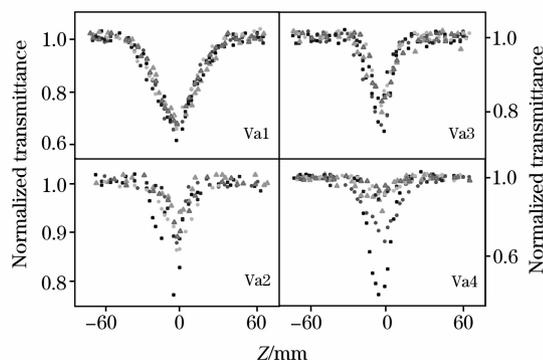


Fig. 2 Open aperture Z-scan results of the investigated VOPc and VONc solutions at different times of Z-scan measurement

Times of Z-scan measurement:

■: 1; ●: 10; ▲: 20; □: 30; ○: 40; △: 50

收引起的光限幅效应。其原因有二：钒氧轴向配体的空间位阻效应，有效地抑制了分子的团聚；同时，顺磁性钒离子产

生的磁矩有助于分子的自旋轨道耦合，提高系间窜跃几率，增强反饱和吸收，使实验中 VOPcs 及 VONcs 表现出良好的光限幅效应。对于第一次 Z-扫描结果而言，Va4 的吸收谷最深 ($T/T_0=0.4$)，光限幅效应最强；但随 Z-扫描次数的增加，其吸收谷明显变浅，表明光限幅效应的减弱；第 50 次 Z-扫描时，其吸收谷已基本消失 ($T/T_0=0.95$)。相反，尽管 Va1 第一次 Z-扫描结果不如 Va4 ($T/T_0=0.6$)，但光限幅效应在 50 次 Z-扫描中基本保持不变，说明其具有良好的光限幅循环特征。

2.2 VOPcs 及 VONcs 的光稳定性

随 Z-扫描次数的增加，同步跟踪的 VOPcs 及 VONcs 溶液的 UV/Vis 吸收光谱见图 3。图 3 中 4 种样品的谱图均表现为金属酞菁配合物的特征吸收，即分别由 $A_{1u}(\pi) \rightarrow E_g(\pi^*)$ 和 $A_{2u}(\pi) \rightarrow E_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的位于 600~800 nm 的 Q 带和位于 300~400 nm 的 B 带^[10, 11]。随 Z-扫描次数的增加，Q 带和 B 带吸收峰的强度均呈现下降的趋势。其中，Va4 的下降幅度最大，其 800 nm 处的吸光度由第 1 次 Z-扫描后的 2.1 下降至第 50 次后的 0.4，下降幅度大于 80%；相比于 Va4，Va2 和 Va3 的吸光度仅略有下降 (10%~20%)，而 Va1 最大吸收峰的强度基本保持不变。说明 Va1 具有良好的光稳定性，进而使其表现出优良的光限幅循环特征；而 Va4 在激光轰击下极不稳定，导致其光限幅循环特征差。综合考虑 VOPcs 及 VONcs 的光限幅效应和光稳定性，我们认为，Va1 兼具备良好的光限幅效应和光稳定性，是一种理想的具有实用化前景的光限幅材料。

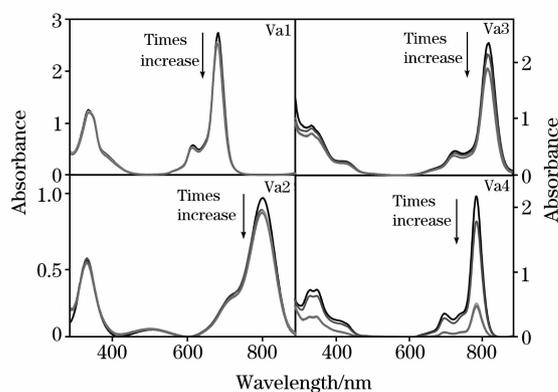


Fig. 3 UV/Vis absorption spectra of the investigated VOPc and VONc solutions after different times of Z-scan measurement

2.3 VOPcs 及 VONcs 的光限幅及光分解机理

VOPc 与 VONc 的光化学过程如图 4 所示， 1MPc ， $^1MPc^{(*)}$ ， $^3MPc^{(*)}$ 分别代表 MPc 分子的基态单线态、第一(二)激发单线态、第一(二)激发三线态。 3O_2 与 $^1O_2^*$ 分别代表氧分子的基态三线态和激发单线态。当激光照射样品时，MPc 分子吸收第一个光子从 1MPc 跃迁至 $^1MPc^*$ ，随后系间窜跃至 $^3MPc^*$ ，再吸收第二个光子由 $^3MPc^*$ 跃迁至 $^3MPc^{**}$ 。 $^3MPc^* \rightarrow ^3MPc^{**}$ 的吸收截面比 $^1MPc \rightarrow ^1MPc^*$ 大，因此发生反饱和吸收，产生光限幅效应。另一方面，MPc 由 $^3MPc^*$ 继续吸收第二个光子跃迁至 $^3MPc^{**}$ 后，将能量传给

$^3\text{O}_2$ 使之跃迁至 $^1\text{O}_2^*$ 。 $^1\text{O}_2^*$ 具有很高的活性, 将破坏分子大环的桥氮结构, 导致 MPc 分子分解。

3 结 论

本文研究了 VOPcs 和 VONcs 在 DMF 溶液中的光限幅

循环特征及光稳定性。结果表明, 钒氧 2,11,20,29-四取代叔丁基-2,3-萘酞菁最初的光限幅效应最强, 但其光稳定性差, 不是理想的光限幅材料。而钒氧 2,9,16,23-四取代苯氧基-29H,31H-酞菁具有良好的光限幅效应和光稳定性, 极具应用前景。同时, 分析了 VOPcs 和 VONcs 的光解机理。

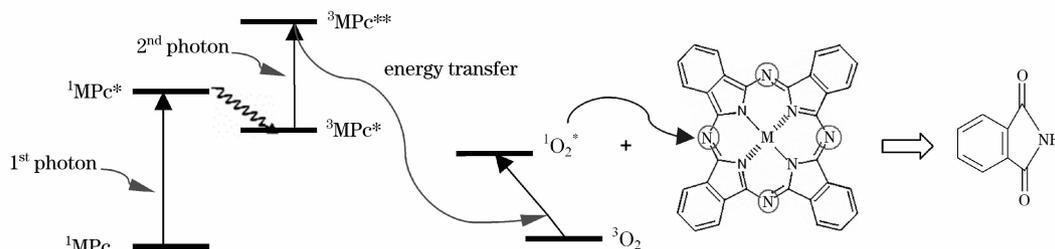


Fig. 4 Photochemical process of the investigated VOPc and VONc species

参 考 文 献

- [1] Crane R, Lewis K, Stryland E Van, et al. Eds., Materials for Optical Limiting, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [2] PAN Ke-jun, WANG Xiao-mei, WEN Di-jiang(潘科君, 王筱梅, 闻获江). Journal of Functional Materials(功能材料), 2003, 34(2): 143.
- [3] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. Science, 1996, 273(13): 1533.
- [4] LI Lin, HUANG Yan-ping, LI Shan-shan, et al(李琳, 黄燕萍, 李姗姗, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 149.
- [5] Dini D, Hanack M, Egelhaaf H J, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 5425.
- [6] YIN Yan-feng, WANG Xiu-ru, OU Hui-ling, et al(尹延锋, 王秀如, 欧慧灵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 33.
- [7] Chen Y, Fujitsuka M, O'Flaherty S M, et al. Adv. Mater., 2003, 15(11): 899.
- [8] O'Flaherty S M, Hold S V, Cook M J, et al. Adv. Mater., 2003, 15(1): 19.
- [9] Dini D, Barthel M, Schneider T, et al. Solid State Ionics, 2003, 165: 289.
- [10] 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.
- [11] Leznoff C C, Lever A B P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1989.

Optical Limiting Cycling Performance and Photostability of Vanadyl Phthalocyanines and Naphthalocyanines

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

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

Abstract Optical limiting (OL) cycling performance and photostability of vanadyl phthalocyanines (VOPcs) and naphthalocyanines (VONcs) were studied. The results show that although vanadyl 2,11,20,29-tetra-tert-butyl-2,3-naphthalocyanine has the most pronounced OL effect originally, it is not a promising OL material due to its poor photostability. Meanwhile, vanadyl 2,9,16,23-tetraphenoxy-29H, 31H-phthalocyanine is considered to be a potential OL material, owing to its considerable OL effect and good photostability. A possible photochemical mechanism behind the reverse saturable absorption (RSA) and photolysis process of the studied species is proposed.

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

* Corresponding author

(Received Sep. 2, 2006; accepted Nov. 6, 2006)