

## 知识介绍

# 酞菁配合物在光限幅中的应用

周永红<sup>1,2</sup>, 田玉鹏<sup>2</sup>, 吴杰颖<sup>2</sup>

(1. 淮北煤炭师范学院化学系, 安徽 淮北 235000; 2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

**摘要:** 酞菁配合物是一种很有前途的光限幅材料, 具有特殊的结构和优良的光限幅性能, 已引起人们极大的兴趣。综述了近年来酞菁配合物光限幅材料的研究, 并展望了今后的研究方向。

**关键词:** 酞菁; 配合物; 光限幅

中图分类号: TN244; TQ613.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)07-0065-03

## Application of phthalocyanine derivatives in optical limiting

ZHOU Yong-hong<sup>1,2</sup>, TIAN Yu-peng<sup>2</sup>, WU Jie-ying<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Huaibei Coal Industry Teacher's College, Huaibei 235000, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Technology, Anhui University, Hefei 230039, China)

**Abstract:** As a new kind of promising optical limiting materials, phthalocyanine derivatives have attracted tremendous interest because of their unique structures and excellent optical limiting properties. In this paper, recent development in the study of optical limiting of phthalocyanine derivatives is reviewed. Future directions of research are also pointed out.

**Key words:** phthalocyanine; derivative; optical limiting

酞菁 (phthalocyanine, 简称 Pc, 无金属酞菁  $H_2Pc$ , 金属酞菁 MPc) 最早是由 Braun 等<sup>[1]</sup> 在 1907 年偶然合成的, 其具有对称的结构, 是有 18 个共轭  $\pi$  电子的大环化合物。因其骨架结构特征和中心离子、轴向配体的选择和(或)在酞菁环上引入功能性取代基等方法进行分子设计与组装得到具有特殊的物理化学性质和光、电功能的材料, 而引起研究者的浓厚兴趣<sup>[2-6]</sup>。其中尤为引人注目的是酞菁的非线性光学效应。就三阶非线性光学效应而言, 由于酞菁具有很大的  $\pi$  共轭体系, 电子离域程度大, 使其三阶非线性响应特性非常显著。高的三阶非线性响应特性为其光限幅效应提供了可能。研究表明酞菁化合物的光限幅效应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; 另外, 它还具有限幅效果明显、响应速度快的优点, 尤其适合对高能量密度的激光防护。正是由于酞菁化合物具有如此多的优点, 使得该类材料成为非线性光学领域研究的热点<sup>[7]</sup>。本文简要介绍了酞菁配合物的光限幅机理, 详细阐述了目前酞菁类光限幅材料的发展状况, 并对此类材料的研究方向进行了展望。

## 1 光限幅机理

光限幅是指当材料被激光照射时, 若输入光强较弱, 则出射光强与入射光强呈线性关系; 当入射光强达到一定的阈值后, 则出射光强不再增加或增加缓慢。光限幅过程是利用光学材料的非线性吸收、非线性折射或非线性散射等非线性光学效应来实现的。在非线性材料中目前研究最多、最深入的为有机反饱和吸收材料。这是一类具有二维共轭结构的有机大分子。在非共振激发条件下(即线性吸收谱的谷值处), 吸收系数往往会随入射光强的增加而增大, 即为反饱和吸收(RSA)。其机理可以用图 1 来说明(图中 S 代表单重态, T 代表三重态)。

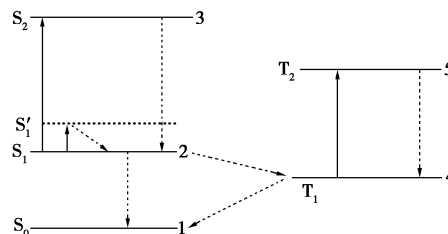


图 1 反饱和吸收机理

在光的照射下, 光子吸收能量从基态  $S_0$  跃迁到单电子激发态  $S_1$  的振动能级  $S_1'$  上, 经系间窜跃到

达一个相对低的三重态能级  $T_1$  上,  $T_1$  可以吸收另一个光子, 激发到更高的三重态能级  $T_2$  上。与此同时, 从  $S_1$  到更高的单线态能级  $S_2$  的跃迁也同时存在。当  $S_1 \rightarrow S_2$  的跃迁大于  $S_0 \rightarrow S_1$ , 反饱和吸收就会出现。另一方面,  $T_1 \rightarrow T_2$  的跃迁大于  $S_0 \rightarrow S_1$  的跃迁, 光限幅效应就会出现。酞菁化合物是一类重要的反饱和吸收化合物, 在光限幅领域显示出良好的应用前景。

## 2 光限幅性能

酞菁配合物高度共轭的平面环状结构和离域电子体系, 使其具有较好的三阶非线性光学效应。近年来, 人们通过三次谐波产生 (THG)、简并四波混频 (DFWM) 和 Z-扫描等实验手段对酞菁配合物的三阶非线性性能进行了广泛研究。研究大都在溶液或薄膜状态下进行, 通过改变中心金属离子、外围取代基以及酞菁的分子取向等方法尽可能提高酞菁化合物的三阶非线性极化率  $X^{(3)}$  值, 从而实现对光限幅性能的优化。

人们对酞菁中心金属离子在非线形效应中所起的作用进行了较为广泛的研究。1994 年 Perry 系统研究了以铝、镓、铟、硅、锗、锡、铅等元素为中心离子的酞菁配合物的光限幅性能, 结果表明随作为中心离子的主族原子序数的增大, 对 ns 激光的限幅能力增强。其中中心离子为铟的 Pc 对 ns 激光具有较好的限幅效果。原因在于重金属离子的引入提高了酞菁分子的系间窜越几率, 明显增强  $T_1 \rightarrow T_2$  吸收, 因而增强了非线性响应特性和光限幅性能, 这种效应称为重原子效应<sup>[8]</sup>。2001 年, 在对一系列八 ( $\beta$ -烷氧基) 酞菁化合物 PbPc、NiPc、 $H_2$ Pc 的光限幅性能研究中也观察到了相似的结果。在 532 nm、8 ns 激光下, PbPc、NiPc、 $H_2$ Pc 的限幅阈值分别为 27、40、200  $mJ/cm^2$ 。更为重要的是, PbPc 和 NiPc 的透过能流密度被分别限制在 45、60  $mJ/cm^2$  范围内, 表现出很好的光限幅性能<sup>[9-10]</sup>。对钒氧酞菁和铜酞菁钠盐的光限幅性能研究表明, 顺磁性元素的引入也会因增大系间窜越速度而提高酞菁的光限幅性能<sup>[11]</sup>。对于某些特殊结构的酞菁, 原子半径的大小对光限幅性能也有影响。比如  $Eu[PcO(C_5H_{11})_8]_2$  的限幅能力要优于  $Gd[PcO(C_5H_{11})_8]_2$ , 似乎不符合重原子效应原理。这是因为此类化合物的限幅能力不仅与原子序数有关, 还和原子半径有关。虽然 Gd 的原子序数比 Eu 的大, 但其离子半径比 Eu 的小, 使两环的距离缩短, 降低了自旋-轨道耦合作用<sup>[12]</sup>。另外, 周

边取代基和轴向配体也是影响 Pc 衍生物光限幅性能的重要因素。比如,  $t-Bu_4PcTi[O_2(C_6H_5)t-Bu]$  的光限幅能力比没有轴向配体的  $t-Bu_4PcTiO$  的光限幅能力强。当轴向配体含有 2 个氰基时,  $t-Bu_4PcTi[O_2(C_6H_5)(CN)_2]$  的光限幅能力大大增强, 这是由于拉电子基团的引入有助于 Pc 光限幅能力的提高<sup>[13]</sup>。

萘酞菁作为酞菁的衍生物, 由于其更大的  $\pi$  体系而具有特殊的性质。宋瑛林等<sup>[14-15]</sup> 研究了萘酞菁锌、萘酞菁铅的光限幅性能, 结果表明萘酞菁铅化合物对纳秒激光脉冲具有良好的光限幅特性, 而萘酞菁锌对皮秒脉冲的限幅效果较好。

## 3 光限幅材料器件化

在实用化研究方面, 人们一直在作不懈的努力, 以期制造出结构简单、操作方便、易于加工的 Pc 光限幅器, 以期提高光电传感器、人眼及光学系统的激光防护能力。

溶胶-凝胶法是制备有机/无机复合材料的有效方法之一, 也被广泛地用到 Pc 光限幅器的制备中。1994 年 Brunel 等<sup>[16]</sup> 将铝酞菁分别与 TEOS、VTEOS 和 MTEOS 一起通过溶胶-凝胶过程制备了有机/无机复合薄膜。测试结果表明, 铝酞菁在 3 种固体基质中对 ns 和 ps 激光都具有很好的光限幅性能, 以在 TEOS 中的结果为最好, 激光的限幅阈值分别为 0.2  $mJ/cm^2$  和 0.3  $mJ/cm^2$ 。章践立等<sup>[17]</sup> 用溶胶-凝胶技术, 把  $SiPcCl_2$  成功地以一定浓度掺入到  $SiO_2$  凝胶中, 酞菁在凝胶介质中保持了与液态中相类似的活性, 凝胶介质表现出较高的抗激光损伤性。实验证明由于  $SiO_2$  的优良物化性能、高透明性、化学稳定性以及较高的抗激光损伤阈值, 成为酞菁类分子的理想载体。不过, 一个要解决的关键问题是如何使酞菁在固体基质中均匀分散, 从而降低分子的聚集效应。这是因为在溶胶体系中酞菁以单体形式的结合浓度被限制在  $10^{-4} mol/L$  以下, 过多的酞菁在溶胶体系中将以二聚体和多聚体的形式存在, 在从溶胶到凝胶转变的过程中, 随着系统体积的收缩和有机溶剂的挥发, 进一步导致酞菁分子的聚合。聚合态的酞菁分子严重地影响了光的线性吸收特性, 从而猝灭了光限幅效应和光学非线性效应。如果要使酞菁类光限幅器在实际中得到应用, 那么含有较高单体浓度的非晶态复合材料的成功合成是至关重要的。

Xia 等<sup>[18-19]</sup> 的研究表明, 在 Pc 环的周边引入长

链烷氧基能有效地降低聚集效应。比如四( $\beta$ -对叔丁基酚氧基)铅酞菁对 532 nm、8 ns 激光的限幅阈值仅为 70 mJ/cm<sup>2</sup>;而四( $\beta$ -对聚乙烯醚)铅酞菁对 532 nm、8 ns 激光的限幅阈值约为 88 mJ/cm<sup>2</sup>。这些数据说明,周边取代基的长链能减低 Pc 的聚集,却无损于光限幅性能。

Flom 等<sup>[20]</sup>通过在 Pc 的周边引入硅氧烷的低聚体来减弱大  $\pi$  体系间的相互作用,可以有效地减低聚集效应。该物质在常温下为黏稠液体,单位体积内的分子数可以大大提高,从而明显地提高光限幅性能。

Brunel 等<sup>[21]</sup>将周边带 4 个羧基的酞菁铜配合物通过酰胺键与氨基硅烷偶联剂一起形成溶胶-凝胶,有效地降低了分子间的聚集效应。

夏海平等<sup>[22]</sup>利用二氯硅酞菁中氯的活性与  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷中氨基的亲核取代化反应,制得连接有硅酞菁分子的金属醇盐。随着水解和聚合反应的进行,醇盐与非晶态网络相连接,从而有效地阻止了酞菁分子在介质中的聚合,同时使得它们在无机介质中以单体形式的掺杂浓度大大提高,为拓宽酞菁类分子在光限幅中的应用提供了理论与物质基础。

#### 4 研究展望

酞菁配合物作为一种新型的激光防护材料,在限幅机理及限幅行为方面已取得很大的进展。为使酞菁的光限幅性能得到进一步提高并实用化,尚有 2 方面的工作需要加强:

(1) 研究新的酞菁化合物,以寻找限幅波段更宽、限幅阈值更高的材料。目前这方面的研究工作很活跃,除了采用分子设计的方法外,还可采用连续型的光限幅器。这种光限幅器酞菁浓度沿光束方向呈梯度分布,研究表明酞菁的光限幅性能得以优化<sup>[23]</sup>。这种设计为寻找一种高效的限幅材料开辟了新的方向。

(2) 将酞菁分子引入固体基质中,以实现其材料化。目前广泛采用的是通过溶胶-凝胶技术将酞菁化合物引入无机凝胶基质。研究结果表明,无机凝胶基质的存在,不仅提高了酞菁的稳定性,而且其光限幅性能亦得以优化<sup>[24]</sup>。

#### 参考文献

[1] Braun A, Tchemia J. Products of the action of acetic anhydride on ph-

- thalamide[J]. Chem Ber, 1907, 40: 2709.
- [2] Calvete M, Yang G Y, Hanack M. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting[J]. Synthetic Metals, 2004, 141(3): 231 - 243.
- [3] O'Flaherty S M, Doyle J J, Blau W J. Numerical approach for optically limited pulse transmission in polymer-phthalocyanine composite systems [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(45): 17313 - 17319.
- [4] Subbiah S, Mokaya R. Photophysical properties of [60] fullerenes and phthalocyanines embedded in ordered mesoporous silica films annealed at various temperatures [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(11): 5079 - 5084.
- [5] Nitschke C, O'Flaherty S M, Kroll M, et al. Material investigations and optical properties of phthalocyanine nanoparticles [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(4): 1287 - 1295.
- [6] Liu W, Wang Y, Gui L, et al. Preparation and characterization of novel nanoscopic titanium dioxide/phthalocyanine complex films [J]. Langmuir, 1999, 15(6): 2130 - 2133.
- [7] Li C, Zhang L, Yang M, et al. Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine [J]. Phys Rev A, 1994, 49(2): 1149 - 1157.
- [8] Perry J W, Mansour K, Marder S R, et al. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines [J]. Opt Lett, 1994, 19(9): 625 - 627.
- [9] Hanack M, Schneider T, Barthel M, et al. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting [J]. Coord Chem Rev, 2001, 219 - 221: 235 - 258.
- [10] Chen Y, Song Y, Qu S. Novel metallo-phthalocyanine with high performances for ns optical limiting in solution [J]. Opt Mater, 2001, 18(2): 219 - 223.
- [11] Perry J W, Mansour K, Marder S R, et al. Approaches for optimizing and tuning the optical limiting response of phthalocyanine complexes [J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1995, 374: 257 - 264.
- [12] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. Organic optical limiter with a stronger nonlinear absorptive response [J]. Science, 1996, 273(5281): 1533 - 1536.
- [13] Wang X, Liu C, Gong Q, et al. Anomalous heavy atom effect on optical limiting property of homoleptic double-decked sandwich-type lanthanide diphthalocyanines [J]. Opt Commun, 2001, 197(1/2/3): 83 - 87.
- [14] 宋瑛林, 王玉晓, 方光宇, 等. 酞菁锌化合物的光限幅特性研究 [J]. 光学技术, 1999(4): 76 - 77.
- [15] 常青, 叶红安, 吴谊群, 等. 酞菁铅化合物的光限幅特性研究 [J]. 光学学报, 2004, 24(3): 360 - 363.
- [16] Nalwa H S, Hanack M, Pawlowski G, et al. Third-order nonlinear optical properties of porphyrazine, phthalocyanine and naphthalocyanine germanium derivatives: Demonstrating the effect of conjugation length on third-order optical nonlinearity of two-dimensional molecules [J]. Chem Phys, 1999, 245(1/2/3): 17 - 26.
- [17] 章践立, 王金浩, 夏海平. 二氯硅酞菁染料在 SiO<sub>2</sub> 介质中的掺入及光学效应 [J]. 材料导报, 2002, 12(20): 69 - 71.
- [18] Xia H, Nagami M. Copper phthalocyanine bonding with gel and their optical properties [J]. Opt Mater, 2000, 15(2): 93 - 98.

有 FeFET 型内存元件,它使用了可溶于溶剂的强感应性高分子材料,但是仍存在下述问题:均一薄膜的制造和元件间特性偏移的抑制困难,制作工序复杂,驱动电压很高。

该研究所利用生物高分子材料能溶解于水和乙醇等极性溶剂中的特性,将生物高分子油墨化,应用印刷法,从而使弯曲的显示器的制作成为可能。使用的生物高分子材料有 DNA、分子内含有肽键的  $\alpha$ -螺旋、多肽(蛋白质),它们通过分子内的氢键形成棒状的螺旋结构。由于该材料是棒状结构,所以仅通过单纯的涂敷工序就可以使棒状分子在基板表面平行排列,得到均质性高的薄膜。但是,因为有分子间强的相互作用,所以并不显示其他特异性质,通过控制分子质量和分子结构,使分子间的相互作用发生变化,从而成功制得了具有强感应性的薄膜。

在感应体层中使用上述薄膜,并在半导体层中使用有机半导体制成的电场效果晶体管型元件显示下述特性:漏极电流与选通脉冲电压显示很大的磁滞现象,具有存储性。漏极电流的接通/断开比在选通脉冲电压为 0 V 时在 3 位数以上,显示了使用水平的转换特性。使用此次开发的强感应性高分子薄膜,按 3 cm × 3 cm 的存储器阵列涂敷到塑料薄膜上,采用丝网印刷法制作,能得到偏移比较小的特性,通过验证其写入和读取特性,可确认其具有作为存储器的作用。

化学工業時報(日),2006(2588):5

### 可催化苯酚直接合成的催化剂

日本东京大学(東京大学)发现了一

种高活性的铈催化剂,它使通过分子氧选择地酸化苯直接合成苯酚成为可能。这种催化剂是将新型结构的铈束分散到沸石的细孔内而得到的。在过去 30 年中,直接酸化法生产苯酚时苯的转化率仅为 5%,苯酚的选择性为 50%,使用此次开发的催化剂远远超出了上述水平。

目前生产苯酚的方法被称为异丙苯氧化法,其工序如下:将从苯和丙烯制得的异丙苯转化成过氧化异丙苯,然后用酸分解(产生丙酮副产物),但是,这种工序能耗高,对环境的影响也大,所以人们希望能开发一种新的工序。研究人员很早就开始研究将苯直接酸化合成苯酚的直接酸化法,但是目前为止尚未发现转化率、选择性好的催化剂。此次高活性铈催化剂的研发为开发一种新型的苯酚生产工艺提供了可能性。

化学工業時報(日),2006(2589):4

### 直接甲醇燃料电池用碳化氢系聚合物电解质膜的开发

日本クラレ公司开发了一种直接甲醇燃料电池(DMFC)用高性能碳化氢系聚合物电解质膜。与以往的氟素系电解质膜相比,其发电时的甲醇通过量减小了 40%,最大输出功率提高了 1.6 倍。

由于向飞机内的带入规则日趋缓和,预计于 2006 年 4 月和 2007 年 1 月开始可分别将便携式机器用数字广播和甲醇筒带入飞机,因而可以预想便携式机器用 DMFC 的市场扩大化的来临。以往,将氢燃料电池中所使用的氟素系电解质膜用于 DMFC 时,氢容易通过,但是与此同时甲醇也容易通过,因而导致了性能的下降和燃料的浪费,使 DMFC 难以实用化。该公司通过使用自行开发的

合成橡胶,根据特有的成膜技术调节纳米结构,从而解决了上述难题,由此发电性能得到大幅提高。此次开发的电解质膜以高浓度的甲醇溶液为燃料,可减小燃料的容器体积。此外,由于合成橡胶柔软性好,所以和电极的密接性高,并具有发电性能高和容易安装的优势。该公司的目标是到 2008 年之前完成商业化生产,在推进开发 DMFC 用电解质膜及膜-电极结合体(MEA)的同时,从环保角度考虑,还将推进一种新型聚合物电解质膜的开发,使其可用于以要求无卤的汽车和家庭用氢为燃料的电池中。

化学工業時報(日),2006(2589):4

### 自活性型化学机械研磨浆料的开发

日本日立化成工业(日立化成工業)公司开发了一种自活性型氧化铈粒子的化学机械研磨(CMP)浆料,它可在半导体设备生产工序 CMP 中使研磨速度得到提高,并能抑制研磨损伤。

作为硅氧化物保护膜用途的 CMP 浆料,以往多使用二氧化硅粒子类和氧化铈粒子类浆料,但是,在高速运作和高集聚化的半导体设备的生产中,为了使生产性和可靠性同时得到提高,必须寻求一种具有高研磨速度和少研磨损伤特性的浆料。日立化成工业公司所开发的浆料是通过使氧化铈粒子自身具有结晶晶界,研磨时在压出该晶粒的压力下使之崩裂,并使之和硅氧化物保护膜容易发生化学反应的活性面重新产生而得到的,在提高了以往的氧化铈粒子系 CMP 浆料研磨速度的同时,还可抑制研磨损伤。 化学工業時報(日),2006(2589):4

(上接第 67 页)

- [19] Pong R G S, Shirk J S, Flom S R. Limiting mechanisms in a photoconducting liquid phthalocyanine[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1997, 479: 53 - 56.
- [20] Flom S R, Pong R G S, Shirk J S, et al. Optical limiting in phthalocyanine solutions and in pure liquid phthalocyanines[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1997, 479: 23 - 25.
- [21] Brunel M, Le Luyer F, Canva M, et al. Reverse-saturable absorption in aluminophthalocyanines-doped xerogels [J]. Appl Phys, 1994, B58:

443 - 445.

- [22] 夏海平, 浦炳寅, 张约品, 等. 硅酞菁染料与 SiO<sub>2</sub> 介质的结构关联及强光限幅效应[J]. 科学通报, 2000, 45(11): 1225 - 1230.
- [23] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, et al. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response [J]. Science, 1996, 273: 1533 - 1536.
- [24] Gan F J. Optical nonlinearity of hybrid and nanocomposite materials prepared by the sol-gel method [J]. Sol-Gel Sci Tech, 1998, 13(1/2/3): 559 - 563. ■