

酞菁氯镓复合凝胶玻璃的谱学性能研究

秦 静, 赵旭成, 林爱梅, 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)湿化学工艺将酞菁氯镓(GaPcCl)掺入二氧化硅(SiO₂)凝胶玻璃基质, 制备出均匀掺杂的 GaPcCl 复合凝胶玻璃, 并对复合体系的红外光谱(IR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)及荧光光谱等谱学性能进行了测试。结果表明: GaPcCl 的掺杂对凝胶玻璃基质的红外光谱没有产生显著影响; 掺杂 GaPcCl 在复合体系中二聚体吸收峰的强度较其 DMF 溶液有所增大; 掺杂 GaPcCl 在复合体系中荧光强度随浓度的增加远大于 DMF 溶液。

主题词 酞菁氯镓(GaPcCl); 复合凝胶玻璃; 谱学性能

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0255-04

引 言

金属酞菁配合物是一种具有 16 π 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的物理化学和光、电、催化等性质的功能材料, 被广泛应用于化学传感器中的灵敏器件、电致发光器件、太阳能电池材料、光盘信息记录材料、电子照相材料、液晶显示材料、燃料电池中的电催化材料、合成金属和导电聚合物等诸多领域^[1-3], 因此备受化学家、物理学家和材料科学家的重视, 成为多学科交叉研究的热点。

研究表明, 金属酞菁配合物在可见及近红外波段具有良好的非线性光学性能, 但目前多数工作是在有机溶液中进行的^[4, 5]。而从实用化的角度, 选择理化性能稳定、光学透明性好的无机介质作为金属酞菁配合物的载体, 制备无机基酞菁掺杂固态复合材料, 且对实现酞菁分子的材料化进而器件化更具有重要意义。

本文采用 Sol-Gel 湿化学工艺将 GaPcCl 掺入 SiO₂ 凝胶玻璃基质, 制备均匀掺杂的 GaPcCl 复合凝胶玻璃, 并对复合体系的 IR 光谱、UV-Vis 吸收光谱以及荧光光谱等谱学性能进行测试, 为制备性能优异的有机-无机复合非线性光学材料提供依据。

1 实验部分

1.1 GaPcCl 复合凝胶玻璃样品的制备

选用的无机基质为结构简单均一、光学透明性好的 SiO₂ 凝胶玻璃。先驱液中正硅酸乙酯、乙醇、水的摩尔比为 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。GaPcCl 预先以所需浓度溶解在 DMF 中, 掺杂浓度为 4×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-5} 和 0.5×10^{-5} (GaPcCl 与 SiO₂ 的摩尔数比)。将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。其外观呈浅绿色, 厚度为 1 mm, 表面平整光滑, 无需进一步加工即可用于 UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱的测试。

作为对比研究, 同时配制 GaPcCl 的 DMF 溶液, 摩尔浓度为 2×10^{-5} , 1×10^{-5} , 0.5×10^{-5} 和 0.25×10^{-5} 。

实验所用的化学试剂均为分析纯, GaPcCl 购自 Aldrich 公司。

1.2 样品谱学性能的测试

采用美国 PE 公司 FTIR Spectrometer Spectrum 2000 型红外光谱仪、美国 VARIAN 公司 Cary50 紫外分光光度计、英国 DEINBURGH 公司 FL/FS920 型荧光光谱仪分别测试样品的 IR 光谱、UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱。

红外样品采用压片法制备, 即将一定量的固体粉末样品与 KBr 在红外灯下研磨混合, 于一定压力下保持若干分钟制成半透明薄片。

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-05-08

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

2 结果与讨论

2.1 IR 光谱

图 1 为掺杂前 SiO₂ 凝胶玻璃基质和掺杂 GaPcCl 后复合凝胶玻璃的 IR 光谱图。由图可见, 掺杂 GaPcCl 前后凝胶玻璃 IR 光谱中主要存在吸附水和基质 SiO₂ 的吸收峰: 1 664 和 3 452 cm⁻¹ 对应吸附水的吸收; 465 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 弯曲振动吸收, 796 cm⁻¹ 为 O—Si—O 对称伸缩振动吸收, 970 cm⁻¹ 为 Si—OH 弯曲振动吸收, 1 089 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收^[6]。GaPcCl 的掺杂对凝胶玻璃基质的 IR 光谱没有产生显著影响, 其主要原因是 GaPcCl 的掺杂量较少(GaPcCl 与 SiO₂ 的摩尔数比为 10⁻⁵ 数量级), 其本身的特征吸收和由其引入对基质的吸收峰所产生的影响被淹没在 SiO₂ 基质的强烈吸收中。

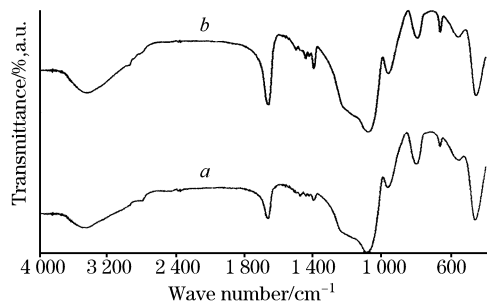


Fig. 1 IR spectra of samples

a, Undoped SiO₂ gel glass; *b*, Composite gel glass

2.2 UV/Vis 吸收光谱

金属酞菁配合物在 UV-Vis 光区存在两个特征吸收峰: 位于 600~800 nm 的 Q 带和位于 300~400 nm 的 B 带, 分别由 $\alpha 1u(\pi) \sim eg(\pi)$ 和 $\alpha 2u(\pi) \sim eg(\pi)$ 电子跃迁产生, 且 Q 带吸收峰的位置和强度会随基质环境和存在状态而发生敏感变化^[7]。而 SiO₂ 基质在此区域内基本没有吸收, 因此, UV-Vis 吸收光谱可用于证实 GaPcCl 在复合体系中的掺杂并推测 GaPcCl 在复合体系中的存在状态。

Table 1 The UV-Vis absorption bands of GaPcCl in DMF solution and composite gel glass (nm)

Matrix	B band	Q bands		
		Monomer	Dimer	
DMF solution	357	609	676	647
Composite gel glass	357	613	680	651

图 2、图 3 分别为 GaPcCl 在 DMF 溶液和复合凝胶玻璃中的 UV-Vis 吸收光谱。表 1 列出了其相应的吸收峰位置。由图 2 可见, GaPcCl 在 DMF 溶液中的特征 B 带吸收位于 357 nm, 特征 Q 带有三个主要的吸收峰, 分别为 670 nm 附近的酞菁单体吸收峰及其位于 610 nm 附近的振动伴峰及 640 nm 附近的由酞菁二聚体引起的吸收峰^[8]。图 3 显示复合凝胶玻璃中仍存在以上所述 GaPcCl 的特征吸收峰, 由此

可证实 GaPcCl 在 SiO₂ 凝胶玻璃基质中的成功掺杂。

同时, 对比图 2 和图 3 可以看出, 尽管二者均存在 GaPcCl 的特征 B 带和 Q 带吸收, 但图 3 中 Q 带吸收峰的形状和位置均与图 2 有较大差异。首先, 图 2 中位于 640 nm 附近的由酞菁二聚体引起的吸收峰强度很弱, 远小于 670 nm 附近的酞菁单体吸收峰, 说明 GaPcCl 分子在 DMF 溶液中主要以单体的形式存在。其原因在于 GaPcCl 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。而图 3 中酞菁二聚体的吸收峰强度较图 2 有所增强, 说明 GaPcCl 在凝胶玻璃基质中存在一定的二聚倾向。其原因在于 SiO₂ 凝胶基质在 Sol-Gel 后期的缩聚过程中水和醇等残余溶剂的大量挥发导致的体积收缩, 使得掺杂其中的 GaPcCl 相对浓度急剧增大, 进而促进了二聚。尽管如此, 与其他未带轴向取代基的酞菁相比^[9], 本实验中 GaPcCl 在复合凝胶玻璃中单体的吸收峰强度仍远大于二聚体, 说明 Cl 原子的空间位阻效应起主要作用, 使得 GaPcCl 在 SiO₂ 凝胶基质中主要以单体形式存在, 这对于充分发挥掺杂 GaPcCl 的光学效应将有重要作用。

其次, 图 3 中 Q 带吸收峰的位置相对于图 2 均有所红移(约 4 nm), 这是由于 SiO₂ 凝胶玻璃基质的弱酸性所致。同时, 在图 3 的 400~450 nm 区间出现了三个较强的吸收峰, 而在图 2 中仅隐约可见, 估计是由于部分 GaPcCl 在 Sol-Gel 过程中发生分解形成的中间产物吸收所致。

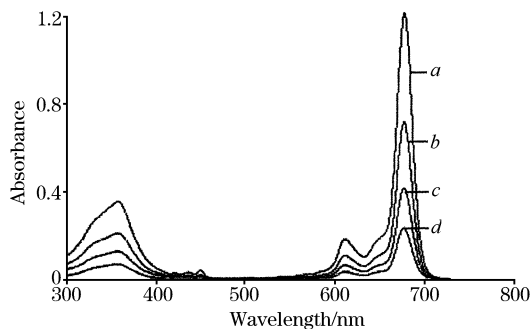


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of GaPcCl in DMF solution

Molar concentration: *a*, 2×10^{-5} ; *b*, 1×10^{-5} ;
c, 0.5×10^{-5} ; *d*, 0.25×10^{-5}

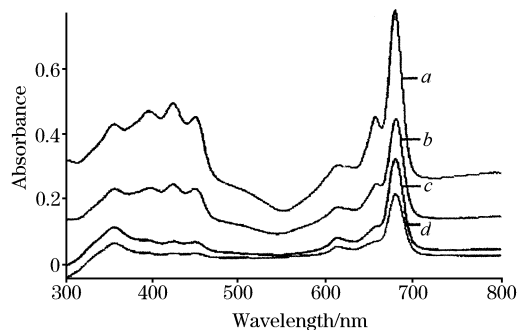


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of GaPcCl in composite gel glass

Doped concentration: *a*, 4×10^{-5} ; *b*, 2×10^{-5} ;
c, 1×10^{-5} ; *d*, 0.5×10^{-5}

2.3 荧光光谱

图 4、图 5 分别为不同摩尔浓度 GaPcCl 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱及荧光强度随摩尔浓度的变化曲线。而图 6、图 7 则分别为不同掺杂浓度 GaPcCl 在复合凝胶玻璃中的荧光发射光谱及荧光强度随掺杂浓度的变化曲线。

由图 4 和图 6 可见,所有的荧光光谱形状相似,最大发射峰位于 685 nm 附近,与其最大吸收峰相比有 15 nm 左右的 Stokes 位移。

对比图 5 和图 7 可见, GaPcCl 在 DMF 溶液中由于高浓度时导致的荧光猝灭现象,使其荧光强度没有随浓度的增加呈线性增加,而是上升幅度逐渐减少;但 GaPcCl 在 SiO₂ 凝胶玻璃基质的荧光强度则随掺杂 GaPcCl 的浓度的增加而迅速增大。其原因在于 GaPcCl 分子被固定在凝胶玻璃基质网络的“笼”中,避免了由于多聚物的形成和激发态分子的转动

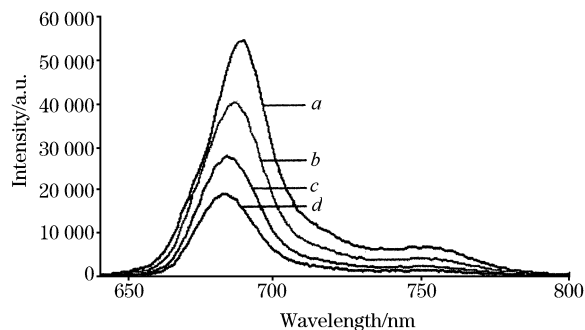


Fig. 4 Fluorescence spectra of GaPcCl in DMF solution ($\lambda_{\text{ex}} = 610 \text{ nm}$)

Molar concentration: a, 2×10^{-5} ; b, 1×10^{-5} ; c, 0.5×10^{-5} ; d, 0.25×10^{-5}

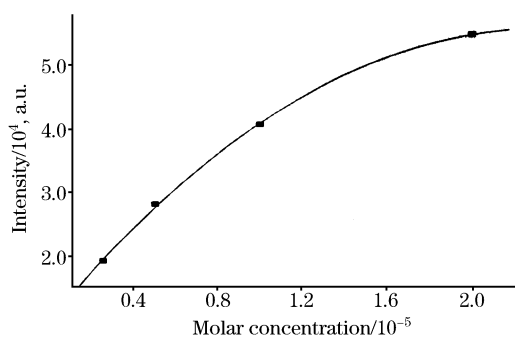


Fig. 5 Effect of GaPcCl concentration on the fluorescence intensity of DMF solution

弛豫而降低量子产率,同时与环境气体、液体等完全隔开避免了由于环境分子振动而产生的非辐射去激活过程,从而有利于掺杂 GaPcCl 光学性能的发挥,大大提高了其荧光效率。

本工作很有实用价值,有关用 Sol-Gel 方法制备凝胶玻璃的工作还可参阅文献[10, 11]。

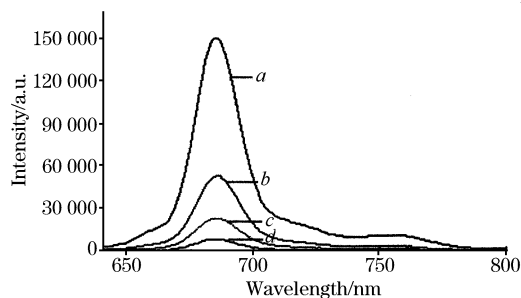


Fig. 6 Fluorescence spectra of GaPcCl in composite gel glass ($\lambda_{\text{ex}} = 610 \text{ nm}$)

Doped concentration: a, 4×10^{-5} ; b, 2×10^{-5} ; c, 1×10^{-5} ; d, 0.5×10^{-5}

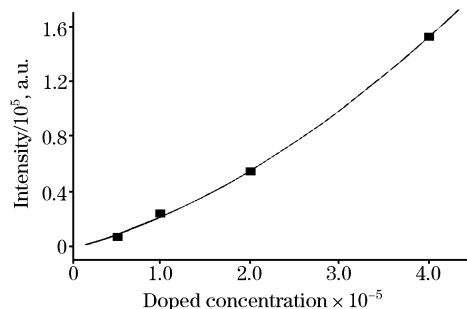


Fig. 7 Effect of GaPcCl concentration on the fluorescence intensity of composite gel glass

3 结 论

采用 Sol-Gel 湿化学工艺,将 GaPcCl 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。由于 GaPcCl 的掺杂量较少,对凝胶玻璃基质的红外光谱没有产生显著影响;由于 GaPcCl 在复合体系中的局部浓度较大,使其二聚体吸收峰的强度较 DMF 溶液有所增大;凝胶玻璃基质网络对掺杂 GaPcCl 能起到有效的保护作用,使其荧光强度随浓度的增加远大于 DMF 溶液。

参 考 文 献

- [1] GUO Zhuo, LUO Yan, GAO Li-xin, et al(郭 卓, 罗 艳, 高丽欣, 等). Journal of Northeast Normal University, Natural Science(东北师大学报, 自然科学版), 2002, 34(2): 59.
- [2] YIN Huan-shun, DENG Jian-cheng, ZHOU Yan(殷焕顺, 邓建成, 周 艳). Fine Chemical Intermediates(精细化工中间体), 2003, 33(5): 12.
- [3] YU Yin-xia, LI Xiang-gao(余银霞, 李祥高). New Chemical Materials(化工新型材料), 2004, 32(8): 25.
- [4] Rudolf Slota, Gabriela Dyrda. Inorganic Chemistry, 2003, 42: 5743.
- [5] QU Shi-liang, GAO Ya-chen, ZHAO Chong-jun, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 367: 767.
- [6] ZHANG Han-hui, ZHENG Wei(张汉辉, 郑 威). Wave Spectroscopy(波谱学). Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 1998. 33.
- [7] 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.
- [8] Fuqua P D, Dunn B. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 11(3): 241.
- [9] LI Fu-shan, ZHAN Hong-bing, CHEN Wen-zhe(李福山, 詹红兵, 陈文哲). Acta Optica Sinica(光学学报), 2003, 23(1): 109.
- [10] ZHAN Hong-bing, CHEN Wen-zhe, LI Guang-hui, et al(詹红兵, 陈文哲, 李广慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 561.
- [11] QIAN Guo-dong, CHEN Miao, ZHANG Peng-yu, et al(钱国栋, 陈 苗, 张朋越, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 181.

Study on the Spectral Properties of Gallium-Phthalocyanine-Chloride Doped Composite Gel Glass

QIN Jing, ZHAO Xu-cheng, LIN Ai-mei, ZHAN Hong-bing*

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

Abstract One of the focal topics in the field of phthalocyanine research is its materialization for practical use. The present paper reports the encapsulation of gallium phthalocyanine chloride (GaPcCl) into silica gel glass to make homogeneously doped composite by sol-gel technique. The spectral properties of the composite gel glass were carried out by IR, UV-Vis and fluorescence measurements. The results show that the introduction of GaPcCl doesn't make noteworthy changes in the IR spectra of silica gel glass matrix. The absorption of GaPcCl dimers increases compared with DMF solution. The fluorescence intensity of GaPcCl is greatly enhanced in the composite gel glass.

Keywords Gallium phthalocyanine chloride (GaPcCl); Composite gel glass; Spectral properties

(Received Dec. 28, 2004; accepted May 8, 2005)

* Corresponding author