

酞菁掺杂复合体系光限幅性能的基质效应

王成勇, 冯苗, 甄啸, 詹红兵*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

摘要 采用 Sol-gel 法将四磺化酞菁镍(NiTSPc)、酞菁铅(PbPc)分别植入二氧化硅凝胶基质, 制备出均匀掺杂的复合凝胶玻璃, 并对光限幅性能进行了测试。研究表明基质的组成、结构和凝胶化过程将改变复合体系中掺杂酞菁存在的微化学环境, 进而影响其激发态物理过程和由此决定的光限幅性能, 表现出复合体系光限幅性能的基质效应。

主题词 酞菁掺杂; 复合体系; 光限幅; 基质效应

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1490-04

引言

自1960年激光问世以来, 激光在医学、测量、化学、材料加工、材料制备等诸多领域获得了广泛应用。但随大能量、高功率、短脉冲激光器的日益增多, 激光伤害人眼和光学仪器的现象也随之增多, 激光威胁已成为不容忽视的现实问题。以军事领域为例, 由于激光武器具有快速、精确、抗电子干扰等其他武器无可比拟的优点, 使其在军事领域获得广泛应用, 尤其是在激光干扰与致盲武器方面的应用, 将使未来战争模式发生深刻变化。随着这类武器的不断发展, 自动化程度的不断提高, 使其面临的威胁越来越严重, 相应的对抗措施已引起许多国家的高度重视, 激光防护材料和激光防护器件也因而成为当今的热门课题^[1-3]。

前期研究结果表明^[4-6], 金属酞菁配合物(MPc)因其高度共轭的平面 π 电子结构而具有良好的光限幅性能。其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; 同时, 它还具有限幅效果明显、响应速度快的优点, 尤其适合高能量密度的激光防护。然而, 目前多数工作是在各种有机溶液中进行的。而从实用化的角度来看, 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, 协同优化、优势互补, 对实现酞菁的材料化进而器件化具有重要意义。虽然目前也有少量关于酞菁在固态基质中光限幅性能的报道^[7-9], 但总体而言, 这方面的研究尚处于起步阶段。

本文采用 Sol-gel 法将四磺化酞菁镍(NiTSPc)、酞菁铅

(PbPc)分别植入二氧化硅凝胶基质, 制备均匀掺杂的复合凝胶玻璃, 并对光限幅性能进行测试。从材料物理学的角度揭示复合体系光限幅效应与基质组成、结构之间的关联, 为研制和开发新型、高效有机/无机复合光限幅材料提供理论和实验依据。

1 实验

1.1 复合凝胶玻璃样品的制备

先驱液中正硅酸乙酯、乙醇、水的摩尔比为1:3:4, 另加入50%乙醇体积的N-N'二甲基甲酰胺(DMF)。NiTSPc预先以所需浓度 5×10^{-5} (酞菁与二氧化硅的摩尔数比)溶解在DMF溶剂中。催化剂分别选择为HCl, HF和HCl/HF混合酸, pH值调节至2。混合液搅拌2h后, 倒入塑料培养皿中于40℃烘箱放置数天成胶, 并在室温下充分陈化、干燥, 半年后成为金属酞菁物理复合凝胶玻璃。其表面平整光滑, 无需进一步加工即可直接用于光限幅性能的测试。

PbPc复合凝胶玻璃的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于催化剂为HCl/HF混合酸。

1.2 UV-Vis吸收光谱的测试

采用美国PE公司Perkin-Elmer Lambda 900型紫外-可见吸收光谱仪对NiTSPc在不同凝胶玻璃基质中的UV-Vis吸收光谱进行测试。

1.3 孔结构的表征

采用美国Micromeritics公司ASAP2010M型比表面积、孔径测定仪, 低温(77 K)氮气吸附法测定固体样品的孔径分布。测试前样品在120℃脱气处理24h。

收稿日期: 2005-04-08, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(50472001)和教育部科研重点支持项目(204070)资助

作者简介: 王成勇, 1971年生, 福州大学材料学院讲师 * 通讯联系人

1.4 光限幅性能的测试

测试系统由激光发生器、激光能量连续可凋控制器、分光镜、聚焦镜、样品架和两台能量计组成。入射光经过一个半反半透棱镜 BS 后分成两束，一束作为参考光直接进入探测器 D1，以监测入射光能量的波动；另一束经透镜聚焦，再经过样品后进入探测器 D2。D1、D2 为中国计量科学院研制的 P&E2000B 型脉冲能量计。实验时采用单脉冲输出，每次测量时改变激光束入射样品的位置以消除热效应的影响，每个能量点测量五次并取其统计平均值。

液体样品盛放于 5 mm 厚的石英比色皿中测量，固体样品直接固定于样品架上测量。探测光源采用 Nd:YAG 激光器，输出波长 532 nm。激光束脉宽 8 ns，光斑直径 7 mm，模式为准高斯分布。激光能量连续可调，控制器采用特定的光学偏振系统实现。

2 结果与讨论

2.1 基质凝胶化过程对复合体系光限幅性能的影响

前期工作表明^[10-12]在溶胶-凝胶的转化过程中，两个主要因素将影响掺杂其中的酞菁分子的二聚化行为：一是残余溶剂的减少和溶剂中水/醇比的相对提高，将加剧酞菁的二聚化；二是凝胶孔的“笼化”效应，在一定程度上有利于抑制酞菁分子的迁移、减少相互碰撞的概率，从而降低其二聚化。因此，基质的凝胶化过程将直接影响掺杂酞菁在凝胶玻璃基质中的二聚化行为。而二聚体乃至多聚体的形成，其分子间的强烈相互作用及所引起的激发态耦合将增加酞菁分子激发态的驰豫通道，降低激发态寿命，进而削弱复合体系的非线性光学效应和光限幅性能^[13]。

本实验中用于 NiTSPc 掺杂的三种基质先驱液配方相同，不同之处在于用作催化剂的酸种类，分别为 HCl、HF 和 HCl/HF 混合酸。由于不同酸的催化机理不同，使样品的凝胶化过程呈现较大差异，进而影响掺杂酞菁的二聚化行为和光限幅性能。

图 1 是 NiTSPc 掺杂三种不同基质后所得复合凝胶玻璃的 UV-Vis 吸收光谱，其光限幅效应见图 2。由图可见，NiTSPc 在 HCl 催化样品中的二聚倾向较大，表现为 630 nm 处的二聚体吸收峰强度大于 670 nm 处单体吸收峰的强度；HCl/HF 混合催化及 HF 催化的样品中二聚倾向较小，表现为单体吸收峰的强度大于二聚体吸收峰。说明不仅凝胶玻璃的组成、结构会影响掺杂酞菁的谱学特征及二聚行为，凝胶化过程也会对其构成显著影响。实验发现，HF 的加入会大大缩短样品的凝胶化时间。对于相同体积的样品，HCl 催化要 10 d 以上才能成胶，而 HF 催化只要 0.5 d 就能成胶，说明不同酸的催化机理不同^[14, 15]。凝胶化时间长，则基质的网络结构及微孔系统形成慢，使掺杂其中的酞菁分子有充裕的时间相互碰撞形成二聚体；而凝胶化时间短，则基质的网络结构及微孔系统形成快，有效降低了掺杂其中的酞菁分子相互碰撞形成二聚体的概率。其结果是，NiTSPc 在凝胶化时间长的 HCl 催化样品中二聚倾向最大，在凝胶化时间较短的 HCl/HF 混合酸及 HF 催化样品中二聚倾向较小。在复合体

系的光限幅效应上，则表现为前者的光限幅效果较差，后者的光限幅效果较好。

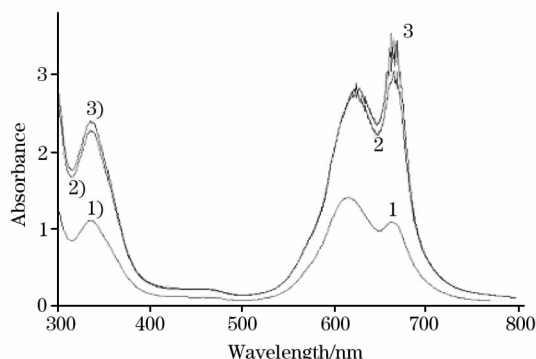


Fig. 1 UV/Vis absorption spectra of NiTSPc in different matrix

1: HCl as catalyst; 2: HCl/HF as catalyst; 3: HF as catalyst

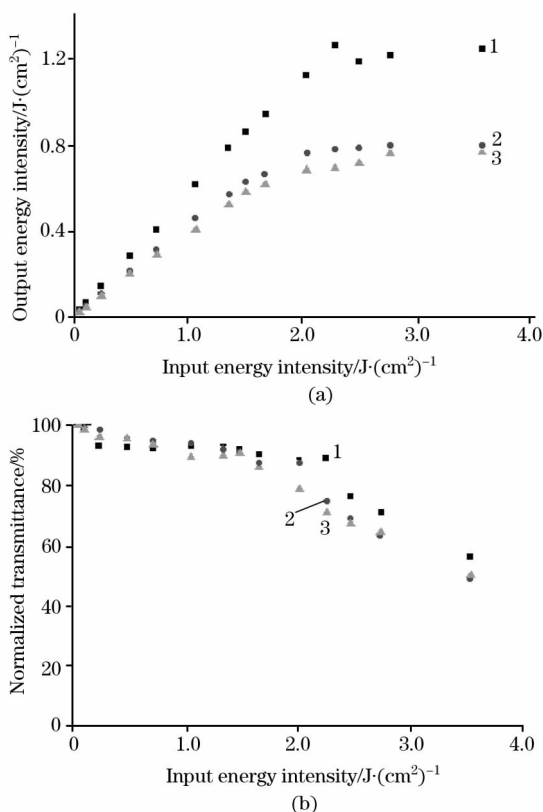


Fig. 2 Optical limiting behaviors of NiTSPc in different matrix

(a): Output energy intensity versus input energy intensity
(b): Normalized transmittance versus input energy intensity
1: HCl as catalyst; 2: HCl/HF as catalyst; 3: HF as catalyst

2.2 基质结构对复合体系光限幅性能的影响

基质结构的改变将改变复合体系中掺杂酞菁存在的微化学环境，进而影响其激发态物理过程和由此决定的光限幅性能。

图 3 为 PbPc 在液态和固态两种基质(DMF 溶液和复合

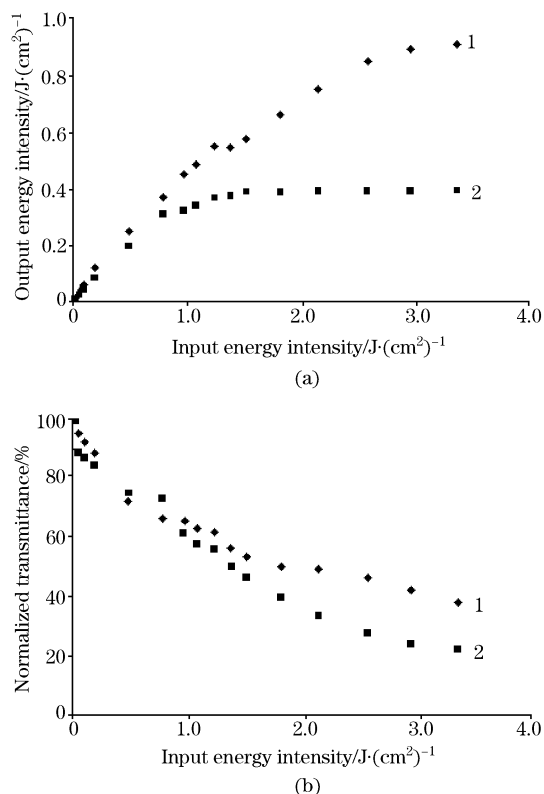


Fig. 3 Optical limiting behaviors of PbPc in solution and composite

- (a): Output energy intensity *versus* input energy intensity
 (b): Normalized transmittance *versus* input energy intensity
 1: Solution; 2: Composite

凝胶玻璃)中的光限幅效应。因 PbPc 在 DMF 溶液中的摩尔浓度和在复合凝胶玻璃基质中的掺杂浓度 (PbPc/SiO₂ 摩尔数比) 性质不同, 没有可比性。为实现二者光限幅性能的比较, 调整 PbPc 的加入量, 使其线性透过率相同。在线性透过率基本相同的情况下, PbPc 在复合凝胶玻璃中的光限幅效应比其在相应 DMF 溶液中强。其中一个重要原因应归功于凝胶玻璃基质中凝胶孔的“笼化”效应。图 4 为所示孔结构的测试结果。凝胶玻璃基质中存在大量 4~10 nm 的凝胶孔, 掺杂的酞菁分子即存在于这些凝胶孔中。从酞菁的激发态物理过程来看, 凝胶玻璃基质的刚性孔结构可以使掺杂酞菁分子和周围基质分子的振动削弱, 降低激发态分子以无辐射跃迁的形式衰减回到基态 S₀。并将多余能量以热能的形式传递给周围介质, 从而增大激发态吸收, 强化了光限幅效应。

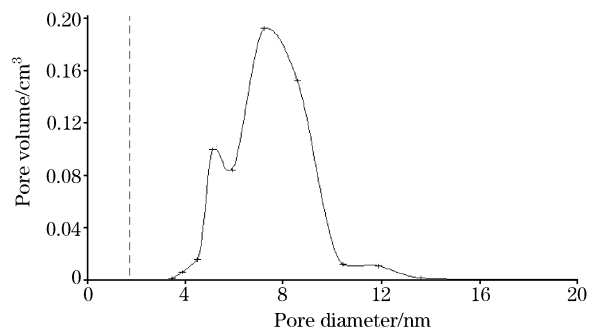


Fig. 4 Pore structure of PbPc doped composite

3 结 论

基质的组成、结构和凝胶化过程的改变将改变复合体系中掺杂酞菁存在的微化学环境, 进而影响其激发态物理过程和由此决定的光限幅性能, 表现出复合体系光限幅性能的基质效应。

参 考 文 献

- [1] Perry Miles. *Applied Optics*, 1999, 38(3): 566.
- [2] LI Feng, SONG Ying-lin, LI Chun-fei(李 峰, 宋瑛林, 李淳飞). *Laser and Infrared(激光与红外)*, 1997, 27(6): 170.
- [3] Dmitriy I Kovsh, Sidney Yang, David J Hagan. *Applied Optics*, 1999, 38(24): 5168.
- [4] Michael Hanack, Thorsten Schneider, Markus Barthel, et al. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 219: 235.
- [5] Sean M O'Flaherty, Stephanie V Hold, Michael Hanack, et al. *Advanced Materials*, 2002, 15(1): 19.
- [6] G de la Torre, Vazquez P, Agullo-Lopez F, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(8): 1671.
- [7] XIA Hai-ping, PU Bing-yin, ZHANG Yue-pin, et al(夏海平, 浦炳寅, 张约品, 等). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2000, 45(11): 1225.
- [8] Blanco E, Narayana D Rao, Aranda F J, et al. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(6): 3441.
- [9] Gu Y Z, Liang Z J, Gan F X. *Optical Materials*, 2001, 17: 471.
- [10] Zhan Hongbing, Chen Wenzhe, Wang Minquan. *Materials Letters*, 2003, 57(5-6): 1108.
- [11] Zhan Hongbing, Chen Wenzhe, Wang Minquan. *Journal of Material Science Letters*, 2003, 22: 283.
- [12] Zhan Hongbing, Chen Wenzhe, Li Guanghui, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2003, 100(2): 113.
- [13] James S Shirk, Richard G S Pong, Steven R Flom, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104: 1438.
- [14] SUN Ji-hong, ZHANG Hua, FAN Wen-hao(孙继红, 张 晔, 范文浩). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 1999, 11(1): 80.
- [15] WANG Sa-sa, LIU Hong-ling, ZHANG Liang-ying, et al(王飒飒, 刘鸿凌, 张良莹, 等). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1996, 10(2): 183.

Influence of Matrix on the Optical Limiting Effect of Metallophthalocyanine Doped Composite

WANG Cheng-yong, FENG Miao, ZHEN Xiao, ZHAN Hong-bing*

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

Abstract Nickle tetrasulfo-phthalocyanine (NiTSPc) and Lead phthalocyanine (PbPc) are introduced respectively into silica gel glass matrix by sol-gel technique. Homogeneously doped composites are produced, and optical limiting examination was carried out. The results show that the change in matrix composition, structure and sol-gel process will influence the chemical micro-environment and excited state physical process of doped metallo phthalocyanine, resulting in the change in composite's optical limiting behaviors.

Keywords Metallophthalocyanine doped; Composite; Optical limiting; Matrix effect

(Received Apr. 8, 2005; accepted Aug. 8, 2005)

* Corresponding author