

LB 薄膜中四新戊氧基酞菁锌和 四壬基酞菁铜分子聚集体的 吸收光谱的温度特性

罗 涛 张伟清 祁长鸿 于福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文制备了四新戊氧基酞菁锌 (Tetra-neopentoxy phthalocyanine zine) (TNPPcZn) 和四壬基酞菁铜 (Tetra-nonyl phthalocyanine copper) (TNPCu) 两种酞菁衍生物的 Langmuir-Blodgett (LB) 薄膜。通过测量 10~473 K 温度下的吸收光谱, 研究了两种薄膜的分子聚集状态。TNPPcZn 的 LB 薄膜中, 存在着分子单体和分子二聚体, 在吸收光谱中分别表现为 680 nm 和 620 nm 的吸收峰。随着温度的升高, 分子单体逐渐转变为分子二聚体, 这个过程是不可逆的。TNPCu 的 LB 薄膜中, 除了分子单体和分子二聚体以外, 还有吸收为 740 nm 的分子 J 聚集体存在。随着温度的变化, J 聚集体发生可逆变化。
关键词 LB 薄膜, 吸收光谱。

1 引 言

酞菁衍生物具有优异的热稳定性和化学稳定性。位于酞菁环面的共轭 $\pi-\pi^*$ 电子的跃迁使酞菁衍生物分子在可见或近红外区域有很强的吸收。近些年来, 酞菁衍生物在光信息存贮领域的潜在应用引起了研究者的极大兴趣。利用高密度能量使材料熔化、蒸发、升华或产生其它形变, 引起反射率变化, 实现信息记录^[1, 2, 3]。本文利用 TNPPcZn 和 TNPCu 两种酞菁衍生物 LB 薄膜的分子聚焦态随温度的变化, 提出了一种非破坏性的热形记录技术。LB 技术是一种使分子进行有序组装的方法。在光或热的作用下, LB 薄膜中分子的发色团的排列发生变化, 使得薄膜的光谱性质也随之变化。如果存在两种或两种以上的稳定状态, 就可能作为光信息记录介质应用。

本文制作了 TNPPcZn 和 TNPCu 两种薄膜, 研究了酞菁分子结构和分子聚集体与吸收光谱的关系, 探索了温度对酞菁衍生物薄膜吸收光谱的影响, 讨论了这两种酞菁衍生物 LB 薄膜作为光信息存贮介质的可能性。

2 实 验

TNPPcZn 和 TNPCu 固体材料(北京感光所提供)溶于甲苯溶液中, 浓度为 10^{-4} M。将溶液滴入水面后, 加以 20 dyn 的力使薄膜固化, 采用 z 型法把水面上的单分子膜转移到

玻璃基片上. 转移速度为 8 mm/min, 温度保持在 293 ± 2 K.

用 722 型分光光度计测量 LB 薄膜的可见区吸收光谱. 在室温以上的温度实验中, 样品在选定的温度下恒温 20 min, 达到热平衡后进行测量. 在整个热循环过程中, 样品室通干燥的氮气, 以避免样品发生氧化作用. 室温以下的低温实验, 采用美国空气动力公司 202 E 型温度可变致冷器 (10~300 K) 进行降温. 除了低温测量, 其它所有测量过程都以无膜的空白玻璃片作为参比片.

3 结果和讨论

3.1 TNPPcZn LB 薄膜的吸收光谱及其温度特性

图 1 为 TNPPcZn 的甲苯溶液 (10^{-5} M, 样品池厚 1 cm) 和 10 层 LB 薄膜在 298 K 下的吸收曲线. $A = \log I_0/I$, I_0 为入射光强, I 为经过样品后的出射光强. 如图所示, 在 LB 薄膜和甲苯溶液的吸收曲线中均存在着酞菁分子单体引起的 680 nm 左右吸收峰和酞菁分子二聚体引起的 620 nm 左右吸收峰^[4]. LB 薄膜的吸收曲线与甲苯溶液不同之处在于由于薄膜中分子的有序排列, 形成了更多的共面二聚体, 620 nm 的吸收峰增强, 成为伴随 680 nm 吸收峰不能完全分辨的边峰.

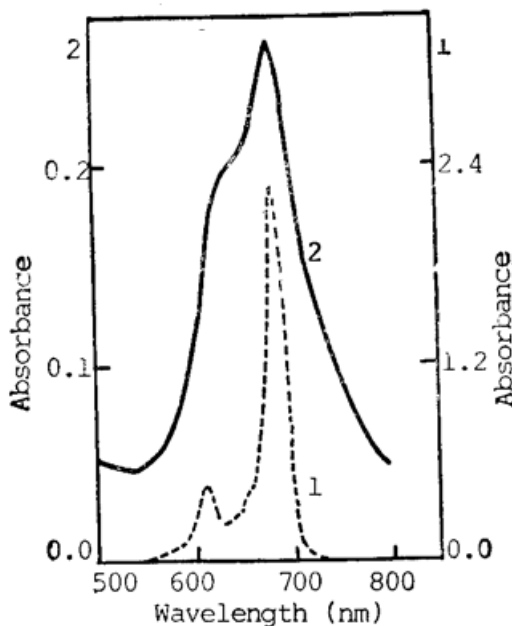


Fig. 1 The absorption spectra of the TNPPcZn in 1:toluene solution and in 2:LB film

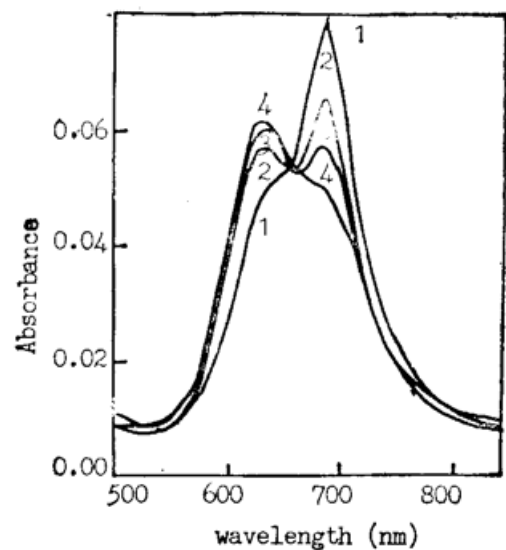


Fig. 2 The absorption spectra of the LB film of TNPPcZn at different temperature
1—298 K; 2—373 K; 3—413 K; 4—473 K

图 2 表示 5 层 TNPPcZn LB 薄膜的吸收曲线随温度的变化. 随着温度的升高, 单体的吸收峰逐渐降低, 二聚体的吸收峰逐渐升高, 到 413 K 时, 二聚体的吸收峰强于单体的吸收峰. 温度继续升高到 473 K, 吸收曲线转变为典型的二聚体吸收曲线. 图 2 中 655 nm 附近的等吸收表明, 酞菁分子并没有被破坏, 在加热过程中分子的排列发生了变化. 当温度从 473 K 逐渐降低到 298 K 时, 吸收曲线保持不变. 即 LB 薄膜的聚集状态被冻结, 不能恢复到热处理以前的状态. TNPPcZn LB 薄膜在热的作用下发生的吸收的蓝移和退色的不可逆, 表明了一种热型记录现象的存在.

3.2 TNPeCu LB 薄膜的吸收光谱及其温度特性

图 3 给出了 TNPeCu 的甲苯溶液(10^{-5} M, 样品池厚 1 cm)和 10 层 LB 薄膜在 298 K 下的吸收曲线. 与 TNPPeZn 类似, TNPeCu 的甲苯溶液的吸收曲线主要有两个吸收峰, 位于 680 nm 附近的强峰和位于 620 nm 附近的弱峰. 这两个吸收峰分别由单体吸收和二聚体吸收所致. LB 薄膜的吸收光谱则不同, 除了在 620 nm 附近有一边峰外, 在 740 nm 附近出现一强峰, 在 680 nm 附近未见任何可分辨的吸收峰. 图 4 表明在低温高分辨吸收曲线中, 680 nm 的单体吸收峰就出现了. 因此薄膜中的单体吸收依然发生在 680 nm 附近. 但在室温下不能分辨. 可以肯定 LB 薄膜中位于 740 nm 附近的吸收峰是新出现的. 是由不同于引起 620 nm 吸收峰的二聚体的另一种聚集状态产生的.

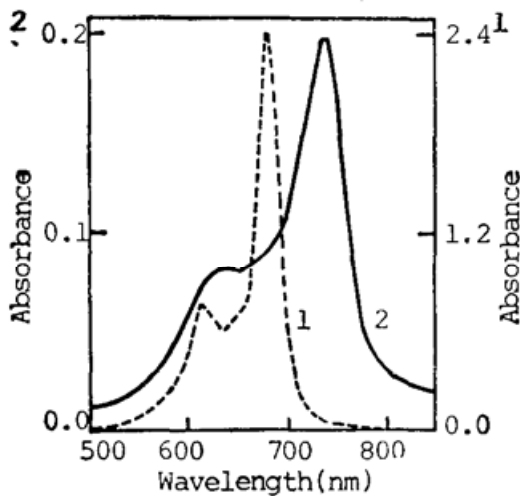


Fig. 3 The absorption spectra of TNPeCu in 1: toluene solution and 2: LB film

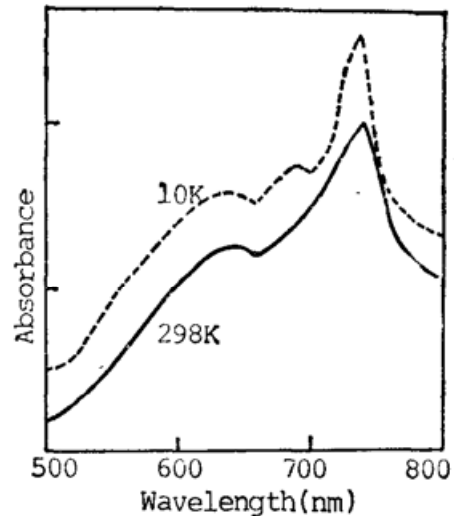


Fig. 4 The absorption spectra of the LB film of TNPeCu at 10 K and 298 K

图 5 表示 TNPeCu LB 薄膜吸收曲线随温度的变化. 随着温度从 298 K 升到 413 K, 740 nm 吸收峰逐渐降低. 当温度达到 433 K 时, 740 nm 吸收峰消失, 620 nm 吸收峰成为主峰, 加上 680 nm 的边峰. 温度继续升高到 473 K, 吸收曲线变化不大. 当温度从 473 K 逐渐降低到 298 K, 740 nm 的吸收峰又重新出现. 曲线恢复原状. 在最初的几次热循环中, 热处理以后的 740 nm 吸收峰值都较热处理前略有升高, 以后趋于饱和. 图 6 为 740 nm 的吸收峰值达到饱和后在加温和降温过程中的变化曲线. 此变化曲线类似于磁性材料的磁滞回线. 这暗示了 LB 薄膜中 TNPeCu 分子的发色团偶极子是类似磁畴排列的. 实验结果表明 LB 薄膜具有良好的温度效应.

3.3 分子聚集体的讨论

在 LB 薄膜中, 由于分子聚集体的形成, 其光谱性质与孤立分子有所不同, 如吸收和发射谱线的位移, 谱线的分裂和偏振的改变等. 关于分子聚集体的研究已有许多报道^[5, 6, 7, 8]. 图 7 为 Kasha 提出的二聚体相对于单体的分裂和能量移动的模式^[9]. A 的情形通常发生在两个共轭、面靠面的染料分子中. 如这里的 TNPPeZn 和 TNPeCu LB 薄膜, 二聚体的吸收峰相对于单体发生蓝移. TNPeCu LB 薄膜中 740 nm 吸收峰的出现可以归结为 B 的情形. 因为酞菁分子是 D_{4h} 对称的圆形分子, 所以不能如花菁、偶氮苯这类线性分子那样形成典型的具有非常强而尖锐的吸收峰的 J 聚集体^[10, 11]. 图 8 表示不同温度下的偏振吸收曲线. 表明随着温度的升高, A_{\perp}/A_{\parallel} 值不变, 即分子排列的有序程度没有变化. 但本来相互束

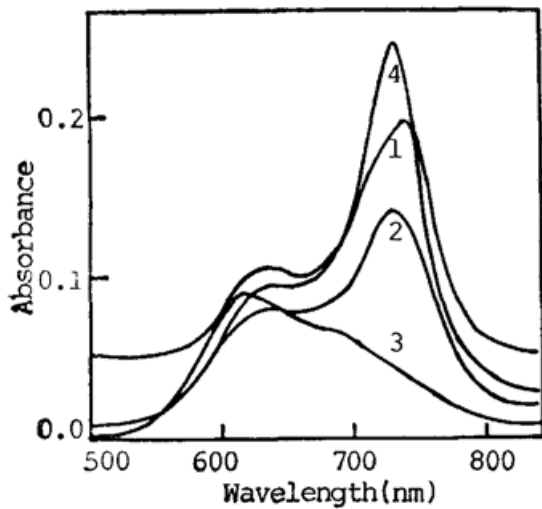


Fig. 5 Absorption spectra of the LB film of TNPeCu at different temperature 1—298 K; 2—413 K; 3—433 K; 4—298 K after thermal treatment

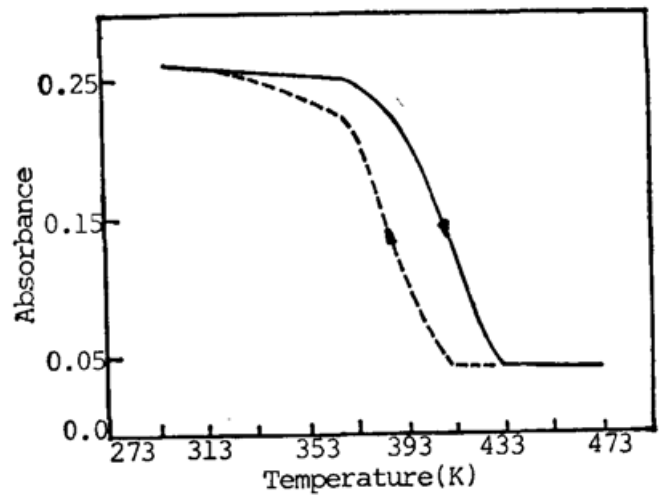


Fig. 6 Temperature dependence of absorption at 740 nm for LB film of TNPeCu

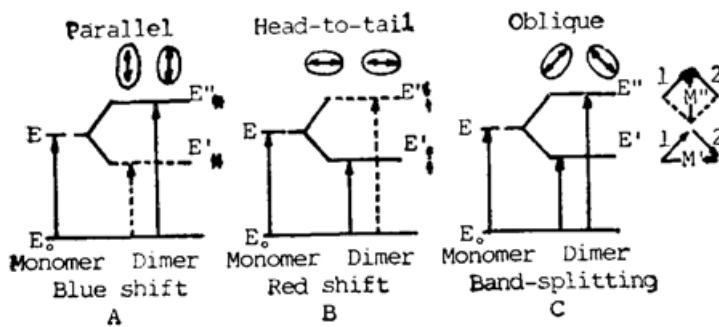


Fig. 7 Exciton splitting in dimers of various geometries. Solvent energy shifts have been neglected. Orientations of monomer transition dipoles are represented by short arrows. Dipole-forbidden transitions are denoted by dotted lines

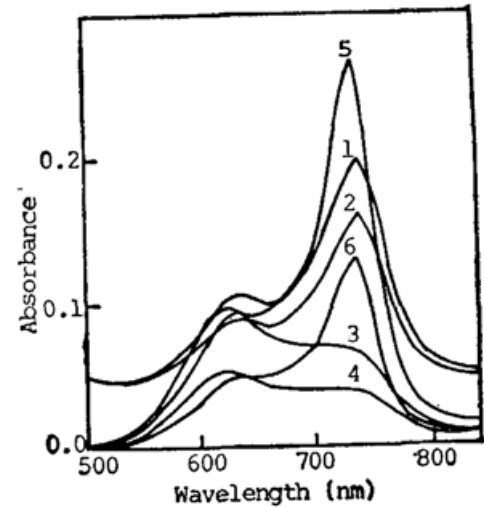


Fig. 8 Polarized absorption spectra of the TNPeCu 1—298 K, $E \perp d$; 2—298 K, $E // d$; 3—423 K, $E \perp d$; 4—423 K, $E // d$; 5—After thermal treatment 298 K, $E \perp d$; 6—After thermal treatment 298 K, $E // d$

缚着成畴排列的发色团偶极子在高温下改变了其排列, 造成 J 聚集体吸收峰的降低直至消失. 当温度逐渐降低到室温, 偶极子又恢复了原来的有序排列. 偶极子的同相位振动使 J 峰重新出现. 经过热处理后, $A_{\perp}/A_{//}$ 值增大, 分子的排列有序度得到改善, 使 J 峰变强、变窄. 因此 LB 薄膜中分子的有序排列和相邻酞菁环上的偶极子之间的相互作用都是 J 聚集体形成的重要影响因素. 在加温和降温过程中, 620 nm 的二聚体吸收峰变化很小, 这是因为酞菁分子环相互平行的三明治结构未变.

根据 TNPPeZn 和 TNPeCu 两种 LB 薄膜的结构分析, 由于取代基和中心金属离子的差异, TNPeCu LB 薄膜分子排列的有序程度很高, TNPPeZn LB 薄膜的分子排列则没有表现出好的有序性, 因此在 TNPPeZn LB 薄膜中无红移的 J 峰出现.

4 结 论

4.1

TMPPcZn LB 薄膜中, 主要存在吸收为 680 nm 的分子单体和吸收为 620 nm 的分子二聚体. 随着温度的升高, 单体逐渐转变为二聚体. 温度降低时, 二聚体不再转变回单体, 薄膜吸收光谱保持高温状态不变.

4.2

TNPcCu LB 薄膜中, 除了分子单体和分子二聚体以外, 还存在吸收为 740 nm 的分子 J 聚集体. 在较高温度下, 偶极子的同相位振动被破坏, J 峰消失. 当温度恢复到室温, J 峰又重新出现. 表明随着温度的变化, 薄膜的 J 聚集体发生了可逆变化.

4.3

酞菁衍生物分子取代基和中心金属离子的不同, 它影响了分子在 LB 薄膜中的有序排列, 从而影响相邻分子偶极子之间的相互作用, 导致分子聚集状态的不同, 造成薄膜吸收的差异.

4.4

酞菁 LB 薄膜在不同温度下分子有序程度或发色团偶极子的相互作用不同, 导致薄膜的吸收发生变化, 表明了 LB 薄膜作为光信息存贮介质的可能性.

作者衷心感谢感光化学所为本工作提供了酞菁染料, 感谢梁培辉研究员和舒菊坪副研究员给予的有益指导.

参 考 文 献

- [1] A. Bloom, W. J. Burke, Ablative Optical Recording Medium. *U. S. Patent*, 4241355, 1980
- [2] K. Tanikaawa, Optical Information Recording Medium. *U. S. Patent*, 4458004, 1984
- [3] S. Mare, M. Shuji, S. Takeshi *et al.*, Optical Recording Materials *Jpn. patents*, 1171986, 1989
- [4] A. W. Snow, N. L. Jarvis, Molecular Association and Monolayer Formation of Soluble Phthalocyanine Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **106**(17): 4706~4711
- [5] A. S. Davydov; Trans. M. Kasha, M. Oppenheimer, *Theory of Molecular Excitons*. New York: Mc GrawHill, 1962
- [6] R. P. Hemenger, A Theory of Optical Absorption by Aggregates of large Molecules. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(5): 1795~1801
- [7] R. P. Hemenger, Optical Spectra of Molecular Aggregates Near the Strong Coupling Limit. *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**(1): 262~264
- [8] E. W. Knapp, P. O. J. Scherer, S. F. Fischer, On the Lineshapes of Vibronically Resolved Molecular Aggregate Spectra Application to Pseudoisocyanin (PIC). *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **111**(4/5): 481~486
- [9] M. Kasha, Ed. B. Dibandjo, in *Spectroscopy of the Excited State*. New York: Plenum Press, 1976
- [10] T. Kawaguchi, K. Iwata, Merocyanine J Aggregates: Formation and Structural Change on Chemical and Thermal Treatments. *Thin Solid Films*, 1990, **191**: 173~191
- [11] U. R. S. Lehmann, Aggregation of Cyanine Dyes at Langmuir-Blodgett Monolayers *Thin Solid Films*, 1988, **160**: 257~269

**Temperature dependence of absorption spectra of aggregates
in the LB films of tetra-neopentoxy phthalocyanine zinc
and tetra-nonyl phthalocyanine copper**

LUO TAO ZHANG WEIQING QI CHANGHONG GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, P. O. Box 800216 Shanghai 201800, China)

(Received 15 August 1991; revised 18 October 1991)

Abstract

Langmuir-Blodgett (LB) films of tetra-neopentoxy phthalocyanine zinc and tetra-nonyl phthalocyanine copper are prepared. Absorption spectra at different temperature are measured and aggregates of the films are studied. There are a strong peak at 680 nm and a sideband at 620 nm which are corresponding to monomer and dimer respectively in absorption spectra of tetra-neopentoxy phthalocyanine zinc films in room temperature. The monomer is transformed irreversibly into the dimer gradually with temperature increasing. The absorption spectra of tetra-nonyl phthalocyanine copper LB films in room temperature show that there are monomer, dimer and *J*-aggregates which causes a strong peak at 740 nm, in the LB films. The *J*-aggregates is destroyed at high temperature and restored again when the temperature decreased.

Key words phthalocyanine, LB films, absorption spectrum.