

可溶性钒氧酞菁在不同介质中的 吸收光谱研究

唐福龙 顾冬红 朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 研究了四丙基取代钒氧酞菁(Pr_4VOPc)在不同介质中的吸收光谱。 Pr_4VOPc 分子在不同介质中的吸收光谱差别很大:在稀溶液中以分子的单体吸收为主($\lambda_{\text{max}} = 707 \text{ nm}$),在浓溶液和 PMMA 薄膜中由于形成平行排列结构的二聚体而使分子单体的吸收峰发生蓝移($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$),在蒸发膜中则由于形成斜交结构的二聚体使得分子单体的吸收峰发生分裂形成红移和蓝移峰($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}, 660 \text{ nm}$),在溶液沉积的固态薄膜中由于形成结晶相 II 而表现出强烈的近红外吸收($\lambda_{\text{max}} = 826.9 \text{ nm}$)。造成这种差别的原因是四个丙基的引入加大了 VOPc 分子的空间位阻效应。通过热处理或溶剂蒸汽处理,可以使 Pr_4VOPc 蒸发膜转变成具有强近红外吸收的结晶相 II;而只有通过溶剂蒸汽处理才能使 PMMA 介质中的 Pr_4VOPc 转变成结晶相 II。

关键词 可溶性钒氧酞菁, 吸收光谱, 相变。

1 引 言

VOPc(钒氧酞菁)染料由于具有优异的物理和化学稳定性,在紫外、可见乃至近红外区域具有较强的光吸收,已被广泛用作光导体^[1]、静电复印光吸收体^[2]和烧蚀型光盘记录材料^[3]。固态环境中因 VOPc 分子间相互作用方式和强度略有差别,使得 VOPc 分子存在好几种不同的相(相 I、II 和 III)^[4]。其中,相 II 为热力学稳定的结晶相,由相 II 组成的薄膜在近红外区域有一扩展的强吸收带,与现有的半导体激光器发射波长匹配,成为 VOPc 三相中制作光电子和光子器件最为理想的相。

但是, VOPc 在各类溶剂中的溶解度很小,无法用常规方法提纯到电子级纯度,也不能用生产效率高、成本低的旋涂法制备成大面积薄膜,因此其应用范围受到一定程度的限制。通过对 VOPc 分子结构进行改性,在 VOPc 分子周边的苯环上引入可溶性基团,可极大地提高它在有机溶剂中的溶解度^[5, 6]。

四丙基取代钒氧酞菁(Pr_4VOPc)是一种新合成的钒氧酞菁衍生物,它在四氯化碳中的溶解度达到 20 mg/ml,并显示较好的应用前景^[7]。四个丙基的引入使得 Pr_4VOPc 的吸收光谱显示出与其母体分子 VOPc 不同的性质。本文即报道 Pr_4VOPc 分子在不同介质中的吸收光谱及其在热处理和溶剂蒸汽处理过程中的变化,并对造成这种差别的原因进行了讨论。

2 实 验

Pr_4VOPc 染料由中国科学院感光化学研究所提供, 纯度为 99.99%。蒸发膜样品在无油超高真空镀膜机上用物理气相沉积法(PVD)制备, 镀膜时基片($\phi 30\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ 的 k9 玻璃)保持室温(20°C), 真空度为 $2.7 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。将溶有 Pr_4VOPc 的四氯乙烷溶液滴到玻璃基片上, 室温下让溶剂自然挥发, 即得溶液沉积的 Pr_4VOPc 薄膜。将 Pr_4VOPc 和 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)按不同比例溶于分析纯四氯乙烷中, 依次用孔径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.22\ \mu\text{m}$ 的微孔过滤器过滤, 所得溶液用旋涂工艺成膜, 将薄膜在 80°C 干燥, 即得 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜。

薄膜溶剂蒸汽处理过程如下: 室温下将薄膜置于离溶剂液面约 7 cm 高处, 每隔一定时间后取出, 室温干燥后测量吸收光谱, 直至光谱不再发生变化。薄膜的热处理过程如下: 真空中对薄膜进行不同温度和时间的热处理, 直至光谱不再发生变化。

吸收光谱用 Perkin-Elmer-Perkin 9UV/VIS/NIR 光谱仪测量, 测量时光束采用正入射。X 射线衍射光谱用 Rikagu DIMAX-YB 型 X 射线衍射仪测定。

3 结 果

图 1 为不同浓度的 Pr_4VOPc 氯仿溶液的吸收光谱。低浓度溶液吸收光谱的主吸收峰位于 706.0 nm , 伴有肩峰(663.7 nm)和弱吸收峰(625.0 nm); 随着 Pr_4VOPc 浓度的增加, 663.7 nm 波长处的相对吸收增强。图 2 为不同 Pr_4VOPc /PMMA 比值的 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜的吸收光谱。 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜中 Pr_4VOPc 的吸收光谱既不同于溶液中也不同于纯“固”态薄膜中 Pr_4VOPc 的吸收光谱(图 5), 其吸收光谱主峰位于 660.0 nm 波长处, 709.0 nm 波长吸收峰为次强峰。将该薄膜加热到 PMMA 玻璃化温度以上, 其吸收光谱也无明显变化。但经四氢呋喃(THF)处理后, 薄膜的吸收光谱则发生很大的变化(图 3)。随着处理时间的延长, 近红外波段 796.0 nm 附近的吸收增加, 并且最后成为主吸收峰, 而位于 660.0 nm 和 710.0 nm 两波长附近的吸收则减小。图 4 为溶剂处理过程中该薄膜 X 射线衍射图谱的变化, 未经溶剂处理的薄膜 X 射线无任何衍射峰, 表明其为非晶态; 经过一定时间处理后, 薄膜 X 射线衍射光谱中出现 d 值为 0.339 nm 的衍射峰, 表明其转变成为晶态。

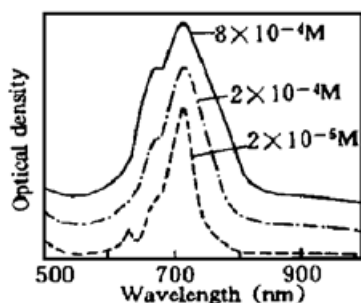


Fig. 1 Absorption spectra of Pr_4VOPc in chloroform with different concentration

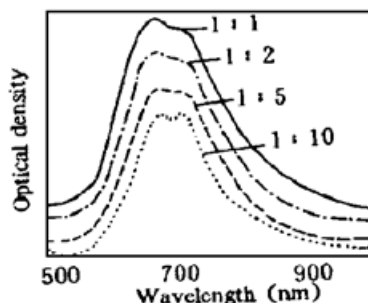


Fig. 2 Absorption spectra of Pr_4VOPc -PMMA films with different Pr_4VOPc /PMMA ratios

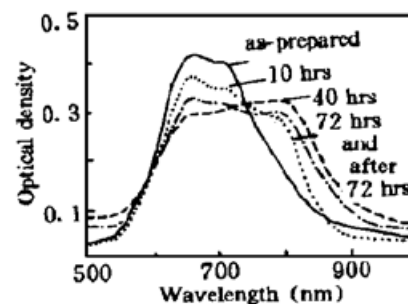


Fig. 3 Absorption spectra of Pr_4VOPc /PMMA (1:1) films as a function of THF exposure time

图 5 为不同条件下制备的 Pr_4VOPc 薄膜和 VOPc 蒸发膜的吸收光谱。可以看到, 溶液沉积的 Pr_4VOPc 固态薄膜的 Q 带吸收为一宽的扩展吸收带, 主吸收峰在 826.9 nm 处, 蒸发法

制得的固态薄膜的吸收带主峰在 720.0 nm。在 665 nm 附近还有一肩峰, 近红外吸收很弱, 并不形成吸收带。VOPc 蒸发膜 *Q* 带的主吸收峰在 715.0 nm 波长处, 次强峰在 820.0 nm 波长处。和相同条件下制得的 Pr₄VOPc 薄膜相比, 其吸收带较宽, 近红外吸收较强。

图 6 为蒸发法制备的 Pr₄VOPc 薄膜经 THF 蒸汽处理不同时间后的吸收光谱。可以看到, 665.0 nm 和 720.0 nm 波长处吸收峰强度之比发生了反转, 大于 800 nm 波长区域的吸光度发生了很大变化。

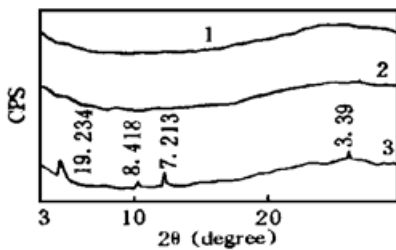


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Pr₄VOPc-PMMA (1 × 1) film, before (curve 1) and after exposure to THF for 20 hours (curve 2) and 72 hours (curve 3)

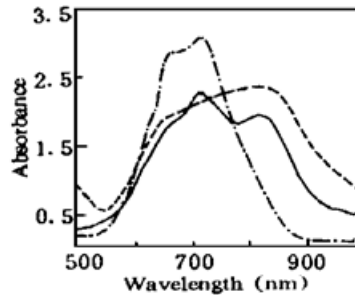


Fig. 5 Absorption spectra of solution cast solid Pr₄VOPc film (—), evaporated Pr₄VOPc film (- · - ·) and evaporated VOPc film (—)

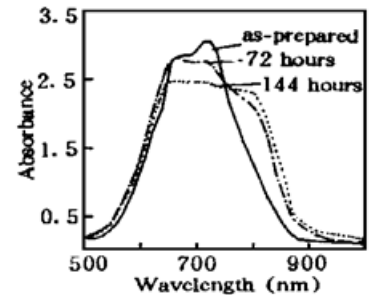


Fig. 6 Absorption spectra of evaporated Pr₄VOPc film after THF vapor treatment

图 7 为 Pr₄VOPc 和 VOPc 蒸发薄膜在热处理过程中吸收光谱的变化。90°C 热处理, 两种薄膜吸收光谱变化均不明显; 经 200°C 半小时热处理后, VOPc 薄膜在 720.0 nm 处的吸收峰消失, 635.0 nm 处出现新的吸收峰, 820.0 nm 处的吸收峰十分明显, 带宽增加。相同条件下热处理后, Pr₄VOPc 的主吸收峰位于 800.0 nm 左右, 但该吸收峰并不明显, 近红外波段吸收的增加使吸收带增宽。和 VOPc 膜相比, Pr₄VOPc 薄膜近红外吸收峰波长较短, 吸收强度较弱。

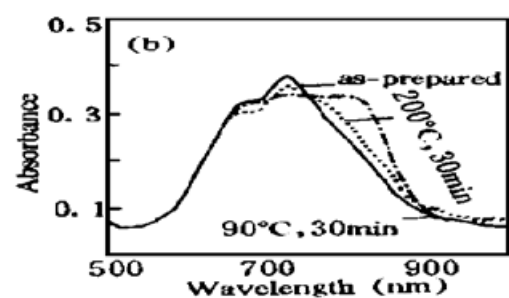
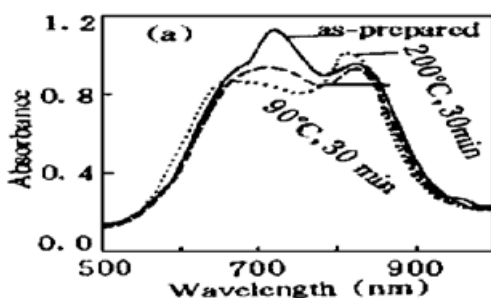


Fig. 7 Absorption spectra of evaporated Pr₄VOPc (a) and VOPc(b) films after heat treatment

4 讨 论

酞菁化合物在可见光及紫外区域显示出一系列的电子跃迁。图 8 为 Gouterman 等人提出的酞菁化合物的能级示意图^[8]。对于酞菁化合物, 最初两个容许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 带(*Q* 和 *B* 带) 来源于从 a_{1u} 和 a_{2u} 或 b_{2u} 至相同 e_g 轨道的跃迁。按能量增加的顺序, 酞菁化合物吸收光谱中的吸收带依次标记为 *Q*、*B*、*N*、*L* 和 *C* 带。酞菁化合物 *Q* 带位于可见光区域的 600~ 800 nm, 它源于包含碳和氮原子的大环 π 系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。酞菁化合物的 *Q* 带跃迁还会受到其它带的影

响,通常标记为金属至配位体的电荷转移带(MLCT)或配位体至金属的电荷转移带(LMCT)及其相互混合。这些电荷转移带的能量取决于酞菁化合物分子中心金属的自旋及氧化状态。图 8 也示意给出了酞菁化合物分子中可能存在的金属至配位体和配位体至金属的电荷转移过程。一旦电荷转移和配位体中心跃迁重叠,光谱将更加复杂。电荷转移带同样会出现在 Q 带的长波区域。

稀溶液中酞菁化合物以分子单体形式存在, Q 带吸收峰十分尖锐;但酞菁化合物在溶液中极易发生聚集,形成二聚体或多聚体。根据分子激子理论中关于二聚体相对于单体的分裂和能量移动的模式^[9],分子二聚体有三种聚集形态(平行、头尾和斜交)。图 9 给出了有关的示意图,其中, E_g 为基态能量, E 为激发态能量, E' 和 E'' 为二聚体激发态分裂产生的两个激子态能量。对于平行二聚体来说,激子分裂的结果为只有高能跃迁是允许的,单分子的吸收在二聚体中出现蓝移;而在头尾形式的聚集体中则刚好相反,只有低能跃迁是允许的,单分子的吸收峰在二聚体中出现红移;斜交二聚体中,两个激子态的跃迁偶极矩之和均不为零,因此都是允许的,吸收峰将出现分裂,同时出现红移峰和蓝移峰。对于含有四个丙基和氧原子配位体的 Pr_4VOPc 化合物,分子的对称性为 C_{4v} , VO^{2+} 阳离子取向垂直于酞菁环平面,分子的空间位阻效应较大。 Pr_4VOPc 分子的这种结构特征以及它在四氯乙烷中溶解度较高使得它的二聚体不易形成,而且所形成的二聚体也为平行的二聚体,吸收峰将发生蓝移。图 1 和图 2 的光谱变化趋势正反映了这种机理: 706.0 nm 的吸收峰为 Pr_4VOPc 分子单体的吸收, 663.7 nm 的吸收则为 Pr_4VOPc 分子二聚体的吸收,随着溶液中或聚合物薄膜中 Pr_4VOPc 分子浓度的增加,二聚体的浓度也增加,因而源于二聚体的吸收也变得越来越强。

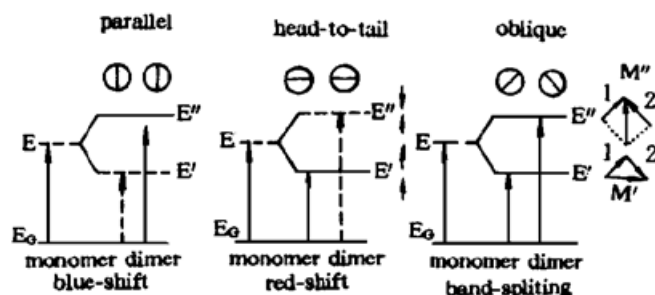
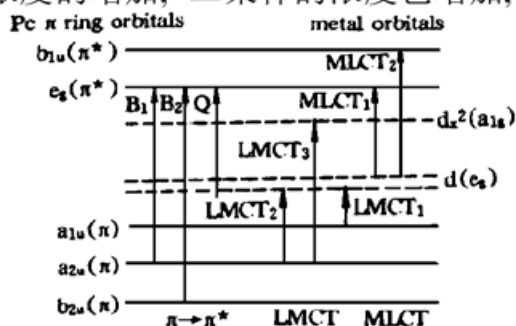


Fig. 8 Schematic representation of energy levels in a typical phthalocyanine showing the origin of the various LMCT, MLCT, Q and B bands

Fig. 9 Exciton splitting in dimers of various geometries

固态酞菁化合物的 Q 带吸收非常宽广,这是由电荷转移带和相邻酞菁环强烈的激子耦合引起,光谱展宽程度与相邻酞菁环的耦合程度密切相关^[10]。耦合所引起的光谱性质决定于几个因素,诸如:环间距、重叠位置、环取向角、取代基大小及跃迁带的消光系数等。固态钒氧酞菁有三种不同的相(相 I、II、III)^[4],其中,相 I 为非晶态,可通过镀膜时使基片保持较低温度而获得,其近红外吸收很弱;相 II 为热力学稳定的结晶态,它具有强烈的近红外吸收,可通过镀膜时使基片处于较高的温度或对相 I 薄膜进行热处理而获得;相 III 为另一种结晶态,研究得较少。钒氧酞菁薄膜的晶态及其相变行为受制膜时的条件(温度、速率等)和钒氧酞菁及其衍生物分子结构特性(取代基种类、大小、数量及位置等)决定。 Pr_4VOPc 蒸发膜无明显的近红外吸收(图 5),可以认为形成了非晶态相 I;其吸收峰分别位于 720.0 nm 和 665.0 nm 波长处,和 Pr_4VOPc 分子单体吸收峰(706.0 nm)相比,同时发生了红移和蓝移,可以认为这

是 Pr_4VOPc 分子形成二聚体使得 Pr_4VOPc 分子单体吸收峰发生分裂的结果, 而且形成的是斜交形式的二聚体(图 8)。这和前面讨论过的 Pr_4VOPc 在溶液和 PMMA 中形成平行排列的二聚体不同。造成这种情况的原因可能是 Pr_4VOPc 所处的环境不同: 溶液中 Pr_4VOPc 有较大的自由度进行移动和转动, 可以形成结合较为紧密的平行排列二聚体, 而 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜形成过程中, 也有溶剂的存在, 因而也倾向于形成平行排列的二聚体。而蒸发制膜时, 基片的温度低而蒸发速率快, Pr_4VOPc 分子的 C_4v 对称性结构和四个丙基的引入导致分子体积的增大, 加上本身固态环境中分子转动起来所需的活化能又较高, 使得蒸发膜中 Pr_4VOPc 只能形成结构相对简单的斜交形式二聚体, 使得分子单体吸收峰发生分裂。

四个丙基的引入对钒氧酞菁的相变动力学行为和吸收光谱的影响是很明显的。同样条件下制备的 VOPc 和 Pr_4VOPc 蒸发膜的吸收光谱的差别很大(图 5): VOPc 蒸发膜具有强烈的近红外吸收, 而钒氧酞菁的特征之一就是具有强近红外吸收, 故可以认为 VOPc 蒸发膜中一部分形成了结晶相 II。而相同条件下制备的 Pr_4VOPc 蒸发膜在近红外区域几乎无吸收, 说明无结晶态相 II 形成, 只能形成非晶态相 I。四个丙基的引入增大了钒氧酞菁分子的体积, 使得其空间位阻效应增强, 因而在固态环境中分子通过转动和移动来调整分子间的相互排列结构, 形成有序排列结晶态相 II 所需的活化能较高, 所以它只能形成由平行排列二聚体组成的非晶态结构相 I。在热处理过程中 Pr_4VOPc 向相 II 转变的速度也比 VOPc 慢得多(图 7)。二者热处理后的吸收光谱差别也很明显: VOPc 在近红外区域的吸收比 Pr_4VOPc 要强得多。这是因为四个丙基的引入使得 Pr_4VOPc 体积增大, 其结晶相 II 中酞菁环之间的距离增大, 分子间耦合强度较 VOPc 弱, 因而吸收光谱的展宽程度较 VOPc 要窄得多, 近红外区域的吸收也就弱得多。

Pr_4VOPc 薄膜的光谱受外界条件的影响很大: 溶液沉积固态薄膜具有强烈的近红外吸收, 说明该薄膜中有部分的 Pr_4VOPc 形成了结晶相 II, 而蒸发膜和 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜在近红外区域几乎没有吸收, 只能形成非晶态相 I。造成这种差别的原因可能是: 溶液中的 Pr_4VOPc 通过移动和转动进行结构调整所需的活化能较低, 溶液沉积法制膜时, 溶剂挥发需要一定的时间才能完成(四氯化碳的沸点为 147°C)。在这段时间内, Pr_4VOPc 有较充裕的时间和较大的自由度来调整分子间相互排列方式, 形成热力学稳定的结晶相 II; 而蒸发制膜时, 由于温度低而成膜速度快, 固态环境中 Pr_4VOPc 分子间相互作用较强, 分子没有足够的动能和自由度来调整相互间的排列方式, 因而只能形成非晶态相 I。至于 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜形成时, 尽管有溶剂存在, 但旋涂过程中溶剂挥发较快, PMMA 很快凝固, 将 Pr_4VOPc 冻结起来, 使得 Pr_4VOPc 分子相互之间没有足够的时间和动能进行排列结构的调整, 因此只能形成由平行排列的二聚体(在溶液中已形成)组成的非晶相 I。蒸发法制备的 Pr_4VOPc 薄膜和 Pr_4VOPc -PMMA 薄膜经 THF 蒸汽处理可变成具有强近红外吸收的 Pr_4VOPc 相 II 证实了上述设想(图 3、4 和图 6)。由于 PMMA 在熔化后其粘度也很大, Pr_4VOPc 分子间也难于进行结构调整, 所以加热也不能使它转变成结晶相 II。

从图 4 可以看出, 经溶剂处理后, 薄膜的 X 射线衍射光谱中出现明显的衍射峰, 说明 Pr_4VOPc 确实从非晶态转变成了结晶相 II。VOPc 结晶相 II 的每个晶胞包含两个 VOPc 分子, 两分子近似平行排列成片状结构, 但不形成二聚体。沿 a 轴背对背排列时, 分子重叠程度最大, 分子间面间距为 $0.3212\sim 0.3776\text{ nm}$; 沿 a 轴头对头排列时, 两分子平面重叠程度最小, 分子面间距为 $0.3390\sim 0.3398\text{ nm}$; 而沿 c 轴头对头排列时, 分子重叠程度居中, 分子

面间距为 $0.3361 \sim 0.3381 \text{ nm}^{[11]}$ 。根据图 4 中出现 d 值为 0.339 nm 这一衍射峰, 似乎可以认为处于 PMMA 介质中的 Pr_4VOPc 分子经溶剂蒸汽处理后, 主要采用沿 a 轴头对头这种分子平面对称程度最低的排列方式形成结晶相 II (主吸收峰红移即为证明)。由于 Pr_4VOPc 分子中四个丙基的引入使得空间位阻效应较大, 因此 Pr_4VOPc 在 PMMA 中经溶剂处理后形成这种方式排列结构在热力学上是十分有利的。

Pr_4VOPc 结晶相 II 中, Pr_4VOPc 分子的这种头对头堆积结构使得用分子二聚体结构模型的简单偶极子相互作用理论来计算其吸收光谱不合适。酞菁分子吸收光谱的 Q 带是源于 $\pi - \pi^*$ 电子跃迁, 而 VOPc 分子中 $\pi - \pi^*$ 态为分子内电荷转移态, 它还受到电荷转移带的影响, 使得钒氧酞菁晶体的光谱计算起来十分困难。

结 论 Pr_4VOPc 分子在不同介质中的吸收光谱差别很大: 在稀溶液中以分子的单体吸收为主 ($\lambda_{\text{max}} = 707.0 \text{ nm}$), 在浓溶液和 PMMA 薄膜中由于形成平行排列的二聚体而使分子单体的吸收峰发生蓝移 ($\lambda_{\text{max}} = 660.0 \text{ nm}$), 在蒸发膜中则由于形成斜交结构的二聚体使得分子单体的吸收峰发生分裂形成红移和蓝移峰 ($\lambda_{\text{max}} = 720.0 \text{ nm}, 660.0 \text{ nm}$), 在溶液沉积的固态薄膜中由于形成结晶相 II 而表现出强烈的近红外吸收 ($\lambda_{\text{max}} = 826.9 \text{ nm}$)。造成这种差别的原因是四个丙基的引入加大了 VOPc 分子的空间位阻效应。通过热处理或溶剂蒸汽处理, 可以使 Pr_4VOPc 蒸发膜转变成具有强近红外吸收的结晶相 II; 而只有通过溶剂蒸汽处理才能使 PMMA 介质中的 Pr_4VOPc 转变成结晶相 II。

感谢中国科学院感光化学研究所沈淑引副研究员为本研究提供酞菁样品。

参 考 文 献

- [1] K. Law, Effect of dye aggregation on photogeneration efficiency of organic photoconductors. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(14): 4226~ 4231
- [2] S. Gramatica, J. Mort, Infrared organic photoconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**(6): 445~ 446
- [3] F. Gan, D. Gu, Q. Chen, Write-once optical recording performances of phthalocyanine compounds films. *Proc. SPIE*, 1993, **2024**: 480~ 487
- [4] C. H. Griffiths, M. S. Walker, P. Goldstein, Polymorphism in vanadyl phthalocyanine. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 1976, **33**(1): 149~ 170
- [5] K. Law, An investigation of solvent-induced crystallization of soluble vanadyl phthalocyanine dye in a polymer matrix. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(12): 2652~ 2657
- [6] M. Hosoda, T. Wad, T. Yamamoto *et al.*, Enhancement of third-order optical nonlinearities of soluble vanadyl phthalocyanine in polymer films. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(4): Part I: 1071~ 1074
- [7] 唐福龙, 顾冬红, 陈启婴等, 旋涂法制备可溶性酞菁薄膜的光存储性能研究. *中国激光*, 1995, **A22**(11): 853~ 856
- [8] M. Gouterman, *The Porphyrins*, Vol. III, part A., Physical Chemistry, New York, Academic Press, 1978: 1~ 165
- [9] M. Kasha, *Spectroscopy of the Excited State*. New York, Plenum Press, 1976: 171
- [10] C. C. Leznoff, A. B. P. Levers (editors), *Phthalocyanine, Properties and Application*, New York, VCH, 1989: 165
- [11] Ziolo, G. Griffiths, J. M. Troup, Crystal structure of vanadyl phthalocyanine, phase II. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, TCDTBI, 11: 2300~ 2302

Absorption Spectra of Soluble Vanadyl Phthalocyanine

Tang Fulong Gu Donghong Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

(Received 9 July 1996; revised 9 October 1996)

Abstract Absorption spectra of soluble vanadyl phthalocyanine Pr₄VOPc (vanadyl phthalocyanine with four propyl groups) in different medium were studied. Absorption due to the Pr₄VOPc molecular monomers ($\lambda_{\max} = 706.0$ nm) is dominant in dilute Pr₄VOPc-chloroform solution. Absorption peak of the sublimed Pr₄VOPc film is at 720.0 nm; whereas Pr₄VOPc in solution cast solid film shows a strong diffused absorption band ranging from 650.0 nm to 850.0 nm. In PMMA, absorption due to the molecular dimers is dominant ($\lambda_{\max} = 660.0$ nm). This difference is caused by the great steric effect between Pr₄VOPc molecules. Pr₄VOPc with strong near-IR absorption can be made by heating sublimed Pr₄VOPc film or exposing it to organic solvent vapor. While only organic solvent treatment can make Pr₄VOPc non-crystalline phase I in PMMA matrix change into crystalline phase II.

Key words soluble vanadyl phthalocyanine, absorption spectra, phase transition.