

亚酞菁:一种新的信息光子学材料*

王 阳 顾冬红 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

摘 要 亚酞菁是一种可望在信息光子学技术中获得重要应用的新型染料,其优良的非线性光学性质源于它特有的非中心对称三维近平面锥形结构以及较大的共轭体系和丰富的 π 电子.此外,基于它的短波长光学特性,这类材料也可能在高密度光存储中得到应用.文章综述了亚酞菁的一般结构和性能及其在非线性光学和光存储等方面的应用.

关键词 亚酞菁,光子学,非线性光学,光存储

SUBPHTHALOCYANINE: A NEW PHOTONICS MATERIAL FOR INFORMATION TECHNOLOGY

WANG Yang GU Dong Hong GAN Fu Xi

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

Abstract Subphthalocyanine (SubPc) is a new class of phthalocyanine-related compounds with great potential as photonics materials for information technology. SubPc shows a delocalized 14π electron system with a 3-D non-centrosymmetric cone-shaped structure. It has been considered as a suitable organic material for nonlinear optics because of its "multipolar" origin. SubPc is at the same time a promising candidate for optical recording media in the shorter wavelength region (such as for DVD recording). The structure, properties and possible applications of subphthalocyanine dyes in nonlinear optics and optical storage are reviewed.

Key words subphthalocyanine, photonics, nonlinear optics, optical storage

1 引言

为了满足未来社会对高速传输、处理和运行大容量信息的要求,采用光子替代电子进行数据的采集、存储和加工成为当今光电子器件的发展趋势.与之相关的信息光子学材料成为其中的关键技术之一.作为常用染料的酞菁类化合物(Pc-related compounds)由于其优良的非线性光学特性,可望在光开关、光传感和光运算等方面具有广阔的应用前景而倍受物理学家和化学家的重视^[1].同时,以酞菁为代表的有机光记录介质从80年代开始以其特有的优势(如易加工、分子结构可调性大、记录灵敏度高)成为光存储技术的研究热点^[2].以可溶性金属酞菁为存储介质的一次记录数字多用光盘(DVD-R)已基本达到市场化的要求.亚酞菁(SubPc)是近年来最受关注的酞菁类化合物之一^[3-11].它不仅具有和酞菁相似的高的热和化学稳定性,其特有的近

平面锥型结构使它具有优于一般平面分子(如酞菁)和线形分子的非线性光学特性;其最大吸收波长较现用光盘染料花菁和酞菁更短,是短波长光存储介质的有力竞争者.

本文将对这种材料的基本结构和性能及其在非线性和光存储等方面的应用进行介绍.

2 结构和性能

亚酞菁的一般结构见图1,它由三个互连的异吲啉(isoindole)单元组成,文献报道中的所有中心原子都是硼(B).硼除了与环内的氮相连外,还有一个轴向的阴离子配位体,一般是卤素或烷氧基衍生物.亚酞菁是内层为 14π 电子的共轭体系,X射线结晶学研究证实它具有锥形(cone-shaped)结构.它们具

* 国家自然科学基金重点资助项目

1999-09-14收到初稿,2000-03-13修回

有一定的化学和热稳定性,能抗无机酸,能在较高温

度下热升华.

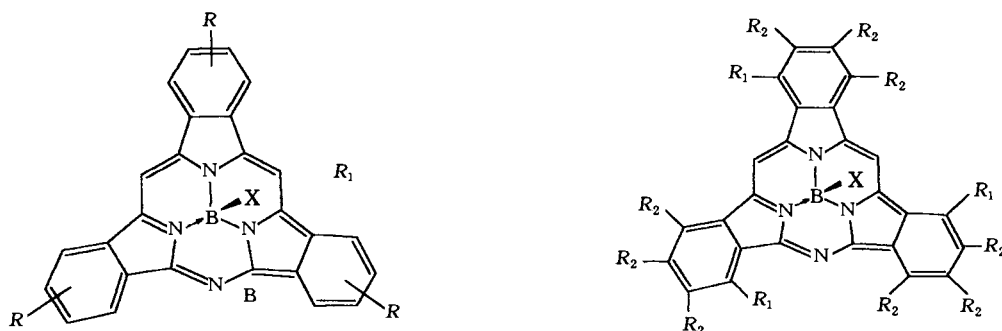
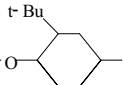


图1 三取代和十二取代亚酞菁的分子结构

1 X = Cl, R = H^[4,5]; 2 X = Cl, R = NO₂^[5,6]; 3 X = Cl, R = t-Bu^[5]; 4 X = Ph, R = t-BuCH₂O^[10]; 5 X = Cl, R = I^[12]; 6 X = Br,

R = (CH₃)₃CCH₂O^[11]; 7 X = Cl, R = SO₂C₈H₁₇^[13]; 8 X = Br, R₁ = , R₂ = H^[9]; 9 X = Cl, R₁ = F, R₂ = F^[7]

目前文献中有关亚酞菁合成的报道尚不多见^[12-18],而且主要是利用其结构扭曲便于开环的特点用作不对称酞菁合成的中间体.亚酞菁的合成被较少报道主要是由于其纯化的困难性.其实亚酞菁的合成20年前就被 Meller 和 Ossako 报道,但他们描述的纯化过程难以重复^[4].

无取代基的 SubPc1 能溶于氯仿(chloroform)和二氯甲烷(dichloromethane),但它不溶于其他非极性溶剂,如己烷(hexane)和大多数的极性溶剂,如甲醇(methanol)^[4].三硝基取代的 SubPc2 除了能溶于氯仿,还能溶于某些极性溶剂,如甲醇和丙酮(acetone),但也不能溶于己烷^[5].文献[10]报道了可溶性苯基-三新戊烷氧基 SubPc5 的合成,它能溶于极性的甲醇和非极性的乙醚及石油醚,其中心原子上所带的苯环改善了它们在有机溶剂中的溶解性. TDK 公司合成的用作光盘存储材料的 SubPc6 的溶解性很好,能充分溶于乙基环己烷(ethylcyclohexane),便于制备旋涂膜^[19].

SubPc 的紫外-可见光吸收光谱和金属酞菁的很相似,只不过有蓝移,这被认为和其共轭程度减小有关;亚酞菁(SubNc)的共轭体系比 SubPc 的大得多,因此前者的 Q 带比后者的红移 80nm. 它的氯仿溶液的光谱有两个强吸收带:一个在 580nm 处(Q 带),另一个在 305nm 处(B 带)(见图 2)^[5]. 其 Q 带包括位于 575 和 585nm 处的两个峰及在 528 和 547nm 处的两个肩峰.此外还有两个弱吸收峰出现在低能一侧,位于 659 和 696nm 处.位于 575 和 585nm 处的两个峰代表 SubPc 的两个异构体. NMR 研究表明,SubPc2 是分别具有 C₁ 和 C₃ 对称性的

两种结构异构体的混合体,两者的统计分布比为 3:1.这两种异构体不能用 HPLC、结晶化等标准方法分离.薄膜样品的吸收光谱和溶液中的相似,略有红移^[6].文献[10]报道了 SubPc5 吸收光谱的溶剂效应,随着溶剂极性的增大,其最大吸收波长发生红移;相应的亚酞菁也表现出相似的效应.

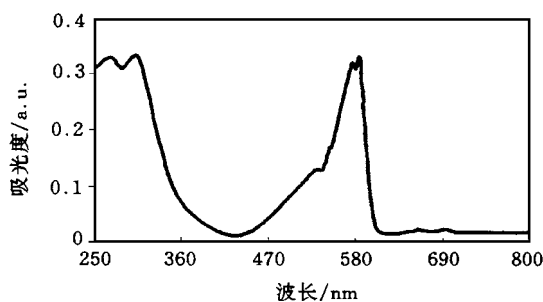


图2 SubPc2 氯仿溶液的吸收光谱

SubPc 的一个突出特征是强烈的发光性,这在室温溶液中被环境光激发时被观测到.文献[7]详细研究了十二氟代 SubPc4 在不同溶剂中的吸收和发光特性.北川等^[19]研究了 SubPc6 和相应酞菁混合物薄膜的光稳定性,化合物在 Xe 灯下照射数十小时后吸收仅略有减弱,性能良好. SubPc5 对光也很稳定,其溶液在日光灯下照射几小时后,与保存在暗室中的溶液相比,吸收光谱未发生任何变化;而相应的亚酞菁溶液则 Q 带消失,在 500nm 以上不再有吸收峰^[10].

酞菁类化合物分子间通常有较强的聚集趋势^[20-22],然而亚酞菁尽管结构与酞菁相似,却没有发现类似的聚集现象. SubPc5 性能符合 Beer 定律,呈线性关系,这表明化合物中没有发生聚集现象,可能是其轴心方向上的苯环产生巨大的空间阻碍作

物理

用,阻止了分子之间聚集现象的发生^[10]。

3 非线性光学应用

高度共轭的 π 电子体系被认为是最适合的三阶非线性光学有机材料。亚酞菁具有离域的 14π 电子共轭体系,其三阶非线性值得研究^[4,11]。此外,亚酞菁中心原子也可与一些取代基相连,给分子引入了不对称性,因而使它们有可能成为潜在的二阶非线性光学材料^[5,6]。

3.1 三阶非线性光学

Diaz Garcia 等人研究了 SubPc1 蒸发薄膜的三次谐波产生 (THG)^[4]。实验结果表明,在反映其三阶极化系数幅度 ($|\chi^3|$) 的色散曲线上有两个峰,分别位于 300 和 530nm 处,与线性吸收光谱粗略对应。这说明决定线性吸收的电子能级在非线性的上也起重要作用。尽管 SubPcQ 带的跃迁能量更高,消光系数也更低,SubPc1 的 χ^3 实验值比在同一波段的酞菁值还高三倍。作者认为这和分子具体的电子结构(至今未知)有关,并结合简单的唯象 3 能级和 4 能级模型进行了讨论。三能级模型包括基态和两个激发态(这和线性光谱中在 300 和 560nm 处的两个带相对应),结果 χ^3 大小的计算值和实验值符合得很好,但 χ^3 位相的值却符合得很不理想。于是包括一个附加的态(与 520nm 处的肩峰对应)的四能级模型被提出,计算结果与测量结果基本相符。作者认为,对应于 520nm 处的态在非线性的中起重要作用,然而只有这一能级或只有 520 和 560nm 处两个能级的模型都不适当;要很好地与实验数据相符,三个能级都必须考虑在内。作者最后将 SubPc 高的二阶超极化率 (hyper polarizability) 值归因于其强大的八极性 (octupolar),这一想法得到了超 Rayleigh 散射 (HRS) 实验的支持。

梁志坚等人^[11]利用简并四波混频技术研究了三新戊氧基溴硼 SubPc7 乙醇溶液的共振三阶非线性光学性质。所测得的三阶非线性极化率和分子二阶超极化率分别为 6.9×10^{-10} esu 和 3.0×10^{-31} esu,它的三阶非线性比无金属取代的酞菁和 Pb 取代的酞菁高一个数量级,与 Pt 取代的酞菁在同一数量级(非共振情况下)。其响应时间比激光脉宽短,这可能和激发单线—单线猝灭的存在有关。

3.2 二阶非线性光学

Sastre 等人^[5]用电容测量法测量了 SubPc1—3 的基态偶极矩 μ_0 ,用电场诱导二次谐波产生

(EFISH) 方法测量了其三阶极化率 χ^3 ,用 HRS 方法测量了其二阶极化率 β (见表 1)。结果显示,尽管 μ_0 值有差异,那三种 SubPc 的 χ^3 值基本上是相同的,而且即使在无取代基的 SubPc1 中(它没有偶极贡献, $\mu_0 = 0$),其 β 值还是远高于一些常见非线性分子,如对硝基苯胺 (p-nitroaniline)。SubPc3 的 μ_0 值也很小,但其 β 值相当高;由于这一高值在 EFISH 结果中找不到对应,作者认为这和八极(而非偶极)贡献有关。作者还建立了一个描述 β 的色散性质的三能级量子力学微观模型,用于计算零频率时的静态 $\beta(0)$ 值,计算结果也在表 2 中。通过与目前文献中报道的最好的偶极非线性分子多烯 (polyene) 和八极非线性分子双吡啶 R^{II} [tris(4,4'-p-dibutylaminostyryl)-2-2'-bipyridine] 的值相比(分别为 911 和 740×10^{-30} esu),SubPc 的二阶非线性与它们基本在同一数量级。

表 1 SubPc1—3 的平均二阶和三阶极化率

SubPc	λ_{\max} / nm	μ_0 / D	$\langle \chi_{\text{EFISH}}^3 \rangle (2\omega)$ (10^{-33} esu)	$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle^{1/2} (2\omega)$ (10^{-30} esu)	$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 (0) \rangle^{1/2}$ (10^{-30} esu)
1	565	0	-6	296	71
2	580	5.5	-4	2000	407
3	570	1.3	-3	380	86

Rojo 等人^[6,8,9]在文献[5]的基础上研究了 SubPc2 薄膜的二次谐波产生 (SHG),其中薄膜是用真空蒸发或旋涂法制备,在后一种方法中,corona poling 技术(一种通过外加电场促进分子有序排列的方法)被采用。实验结果表明,对 $\theta = 0$ (即基本光束垂直膜入射),两种膜中都无 SHG,但随 θ 角变大增加很快。在 θ 约 50° 处出现最大,随后又开始下降。对旋涂膜而言,SHG 信号明显随 poling 电压增加而增大,直到 8000 V 时,此时达到饱和。以上 SHG 结果可以被理解为两种薄膜都具有 $C_{\infty v}$ 对称性(对 z 轴)。另一方面,蒸发膜和旋涂膜数据的相似性表明在这两种薄膜里具有相同的分子排列。蒸发过程引起的分子有序沉积和已在一些酞菁薄膜里发现的类似,通过优化蒸发和 poling 过程,其非线性光学性质可以得到进一步改善。

4 光存储应用

酞菁染料是一种常见的有机一次记录材料,用它制成的 CD-R 称为“金盘”。近来有研究表明,酞菁在可逆光存储方面同样具有潜力^[21,22]。亚酞菁用于光盘存储的报道非常少见,TDK 公司报道了亚酞

菁用于短波长和双波长记录的实例^[19].该专利列举了128种具有不同取代基的亚酞菁,并较详细地描述了其中10种化合物的合成法.

他们用 SubPc6 2wt% 的乙基环己烷溶液在 PC 基板上旋涂成膜,干燥后的膜厚约为 200nm.他们还用 SubPc6 与某种酞菁按一定重量比混合制成薄膜,期望能在 635 和 780nm 实现双波长记录和读出.该专利还考察了薄膜在 Xe 灯照射下的色素残存率,结果显示材料的耐光性能良好.

专利还报道了上述 SubPc 与酞菁混合材料在直径为 120mm 的带预刻槽的 PC 盘基上所制备光盘的光存储性能,结果见表 2,采用半导体激光器,记录和读出线速度均为 1.4m/s,结果基本符合橙皮书 (orange book) 的规定.

表 2 亚酞菁 CR-R 的记录和读出特性

记录介质	SubPc + Pc	SubPc + Pc	SubPc + Pc	SubPc + Pc	SubPc
记录波长/nm	780	780	635	635	635
读出波长/nm	780	635	635	780	635
记录功率/mW	6.5		5		6.2
记录前反射率	>70%				57%
调制度	60%	44%	45%	70%	45%
R _{top}	65%	42%	53%	66%	53%
BLER/cps		<10		<10	

专利还简要报道了 15 种具有其他取代基的亚酞菁分别和 SubPc6 及那 15 种亚酞菁中的任意两种以上混合并用,制成光盘后测量其光存储性能的情况,结果表明,它们同样具有良好的记录和读出性能,适于用半导体激光器进行短波长和双波长记录及读出.

5 其他应用

R. A. Kipp 等人^[7]根据亚酞菁在荧光中具有很小的 Stokes 位移而且发光产量高的特点,认为这类物质可用于太阳能转换器件中的增感剂.

另外,有专利报道^[23](Zeneca 公司),以硼亚酞菁用作光电导体中的电荷产生层介质可以有效地改进其光电性能.

6 小结

综上所述,亚酞菁是一类有前途的非线性光学材料,其非线性源于其特有的非中心对称的锥形芳

香杂环结构;而且由于它们具有较大的共轭体系和丰富的 π 电子,有可能像酞菁一样成为有效的功能材料,应用于信息光学领域.亚酞菁在光存储方面的应用研究还刚刚起步,需进一步深入.基于它的短波长光学特性,这类材料可望在高密度光存储^[24](如 DVD-R, DVD-RAM 等)中得到应用.

参 考 文 献

- [1] Torre G D, Vazquez P, Agullo Lopez F *et al.* J. Mater. Chem., 1998, 8(8):1671
- [2] Gan F X, Hou L S. SPIE, 1996, 2931:34
- [3] Torre G D, Torre T, Agullo Lopez F *et al.* Adv. Mater., 1997, 9(3):265
- [4] Diaz Gacia M A, Agullo Lopez F, Sastre A *et al.* J. Phys. Chem., 1995, 99:14988
- [5] Sastre A, Torre T, Diaz Gacia M A *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1996, 118:2746
- [6] Rojo G, Hierro A, Diaz Gacia M A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 70(14):1802
- [7] Kipp R A, Simon J A, Beggs M *et al.* J. Phys. Chem., 1998, 102:5659
- [8] Rey B D, Keller U, Torre T *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1998, 120:12808
- [9] Rojo G, Agullo Lopez F, Rey B D *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 84(12):6507
- [10] 王小兵,唐代华,甄珍等.感光科学与光化学,1999,17(2):168 [WANG Xiao Bing, TANG Dai Hua, ZHEN Zhen *et al.* Photographic Science and Photochemistry, 1999, 17(2):168 (in Chinese)]
- [11] 梁志坚,干福熹,孙真荣等.物理学报,2000,49(2):252 [LIANG Zhi Jian, GAN Fu Xi, SUN Zhen Rong *et al.* Acta Physics Sinica, 2000, 49(2):252 (in Chinese)]
- [12] Kobayashi N, Kondo R, Shirouchi N *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1990, 112:9640
- [13] Kobayashi N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1203
- [14] Weite meyer A, Kliesch H, Woehrl D. J. Org. Chem., 1995, 60(15):4900
- [15] Sastre A, Torre T, Hanack M. Tetrahedron Lett., 1995, 36(46):8501
- [16] Geyer M, Pleznig F, Rauschnabel J *et al.* Synthesis, 1996, 9:1139
- [17] Rey B D, Torre T, Tetrahedron Lett., 1997, 38(30):5351
- [18] Rauschnabel J, Hanack M. Tetrahedron Lett., 1995, 36(10):1629
- [19] 北川 寿美子,新海 正博,南波 宪良,特开平 9-131968, 1997
- [20] Tai S, Hayashi N. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1991, 1275
- [21] Gan F X, Luo T. SPIE, 1992, 1774:95
- [22] Yin J, Gu D, Tang F *et al.* SPIE, 1998, 3562:174
- [23] Reynolds S J, Gairns R S, Simpson P A, WO 9424612
- [24] 干福熹.物理,1999,28(6):323 [GAN Fu Xi. Wuli (Physics), 1999, 28(6):323 (in Chinese)]