

α 和 β 晶型酞菁铜纳米颗粒的光谱研究*

李 博¹⁾ 鲍 超¹⁾ 施柏煊¹⁾ 川上友则²⁾ 平松光夫²⁾

¹⁾ 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州, 310027;

²⁾ 日本滨松光子学株式会社中央研究所, 滨北, 434-8601)

摘要 在水溶液中分别对 α 和 β 晶型酞菁铜(CuPc)初始粉末进行激光消融制备得到了其相应的纳米颗粒. X 射线衍射(XRD)、紫外可见光谱(UV-Vis)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对其分析表明激光消融前后酞菁铜相应的两种晶型均没有发生变化,说明 α 和 β 晶型的酞菁铜在激光消融过程中都是稳定的,激光消融作为制备这两种晶型酞菁铜纳米颗粒的方法是简单有效的.

关键词 晶体结构, 酞菁铜, X 射线衍射, 紫外可见光谱, 傅里叶变换红外光谱.

SPECTROSCOPIC STUDIES ON THE α AND β FORMS OF COPPER PHTHALOCYANINE NANOPARTICLES*

LI Bo¹⁾ BAO Chao¹⁾ SHI Bai-Xuan¹⁾ Tomonori Kawakami²⁾ Mitsuo Hiramatsu²⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

²⁾ Central Research Laboratory, Hamamatsu Photonics K. K., 5000, Hirakuchi, Hamakita, Shizuoka 434-8601, Japan)

Abstract The corresponding Copper Phthalocyanine(CuPc)nanoparticles have been fabricated in aqueous solution by laser ablation with the α and β crystalline forms of CuPc original powders respectively. X ray diffraction patterns, UV-Vis absorption spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy have been used to analyze the crystalline structures of obtained CuPc nanoparticles. The results have shown that the crystalline structures of the α and β forms of CuPc have no change before and after laser ablation. It indicates that both α and β forms of CuPc are stable during laser ablation and laser ablation is a simple and efficiency method to fabricate the nanoparticles of above two forms of CuPc.

Key words crystalline structure, copper phthalocyanine, X ray diffraction, UV-Vis spectra, FTIR spectroscopy.

引言

有机纳米颗粒尺寸效应的发现^[1-3]将使纳米颗粒的研究从无机领域拓展到有机领域. 近年来从国际上一些学者提出的有机纳米颗粒的制备方法中^[4-7],发现水溶液中激光消融法是制备不溶和难溶于水的有机化合物纳米颗粒的简单有效方法. 正如 T. Seko 等^[5]所介绍的其中几种有机纳米颗粒的制备方法存在一些局限性,对于激光消融方法,我们关心的是在消融过程中有机化合物是否会发生光化学反应和其晶体结构是否会发生变化. 酞菁铜因其分子具有 18 个 π 电子的大共轭芳香体系而显示出优异的化学稳定性和热稳定性,并且还具有良好的电致发光性、气敏性和光记录性等多种特性^[8-12]从而在工业和日常生活中得到广泛应用. 固体状态时由于酞菁铜分子间相互作用方式的不同从而其分子堆积结构存在多种晶型,如: α - , β - , ϵ - , 和 χ - 等晶型^[7-8,13-15],不同晶型的物理特性也有所不同^[8,14]. 其中 α 为亚稳态, β 为稳定态, α 晶型通过真空加热到一定的温度可以转变成 β 晶型, β 晶型通过溶于浓度为 96% 的硫酸可以沉析得到 α 晶型^[16]. 通过在水溶液中分别对 α 和 β 晶型酞菁铜初始粉末进行激光消融得到了含有其相应纳米颗粒的胶状水溶液,扫描电子显微镜观察显示其平均颗粒大小为 100nm,分别对得到的两种纳米颗粒进行 X 射线衍射、紫外可见吸收光谱和傅立叶变换红外光

性、电致发光性、气敏性和光记录性等多种特性^[8-12]从而在工业和日常生活中得到广泛应用. 固体状态时由于酞菁铜分子间相互作用方式的不同从而其分子堆积结构存在多种晶型,如: α - , β - , ϵ - , 和 χ - 等晶型^[7-8,13-15],不同晶型的物理特性也有所不同^[8,14]. 其中 α 为亚稳态, β 为稳定态, α 晶型通过真空加热到一定的温度可以转变成 β 晶型, β 晶型通过溶于浓度为 96% 的硫酸可以沉析得到 α 晶型^[16]. 通过在水溶液中分别对 α 和 β 晶型酞菁铜初始粉末进行激光消融得到了含有其相应纳米颗粒的胶状水溶液,扫描电子显微镜观察显示其平均颗粒大小为 100nm,分别对得到的两种纳米颗粒进行 X 射线衍射、紫外可见吸收光谱和傅立叶变换红外光

* 浙江省自然科学基金(批准号(33)600099)和浙江大学现代光学仪器国家重点实验室开放课题(批准号 LMOI-0201)资助项目
稿件收到日期 2002-03-26, 修改稿收到日期 2002-04-23

* The project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province of China[No. (33)600099]and the Open Foundation of the State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University[No. LMOI-0201]
Received 2002-23-26, revised 2002-04-23

谱分析表明其相应的晶型并未发生变化,说明这两种晶型的酞菁铜在激光消融过程中都是稳定的,从而也证明了激光消融作为制备这两种晶型酞菁铜纳米颗粒方法的简单有效性.

1 实验部分

1.1 试剂及样品制备

酞菁铜 α 和 β 晶型 (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd., 99%). 分别将 1 mg 的 α 和 β 晶型酞菁铜粉末加入 20 ml 蒸馏水中, 由于此两种晶型的酞菁铜均不溶于水, 因而得到酞菁铜的悬浮水溶液. 此溶液无色, 从中各取 2 ml 分别装入 $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ 的两个石英小容器中, 分别经过 30 分钟 Nd:YAG 激光照射后, 两个石英小容器中的溶液都变成有色的透明胶状溶液, 表明酞菁铜的纳米颗粒产生了.

1.2 仪器和测试条件

X 射线衍射仪 (Rigaku RINT-1000, Cu $K\alpha$), 紫外-可见吸收分光光度计 (Hitachi U-3500), 傅立叶变换红外光谱仪 (Shimadzu FTIR-8700), 扫描电子显微镜 (Hitachi S-4200), 工作在三次谐波输出波长为 355 nm 的脉冲型 Nd:YAG 激光器 (美国 New Wave Research, Mini-Laser-20), 脉冲频率 20 Hz, FWHM 为 4 ns, 光束能量密度为 80 mJ/cm^2 . 所有的光谱测试都是在常温常压下进行.

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜图像

由图 1(A)和(B)可以看出分别由 α 和 β 晶型酞菁铜初始粉末通过激光消融制备得到其相应纳米颗粒的平均颗粒大小均为约 100 nm.

2.2 X 射线衍射图

X 射线照射到晶体上发生散射, 其中衍射现象是 X 射线被晶体散射的一种特殊表现. 晶体可以定义为内部具有三维空间有序排列原子的固体, 不同的晶体其晶胞类型和晶面间距、晶胞参数等不完全相同因而产生衍射的方向也就不同. Y. Tamaki 等^[7]用准分子激光器对 ϵ 晶型酞菁铜激光消融得到了其纳米颗粒, 经过 3 天后发现其晶体结构逐渐转变成了 α 晶型, 但其对 α 和 β 晶型酞菁铜进行激光消融却没有成功得到其对应的纳米颗粒. 在我们的激光系统中成功制备了 α 和 β 晶型酞菁铜相应的纳米颗粒, 考虑到其晶体结构变化的可能性, 因此我们对制备得到的纳米颗粒保存 15 天后再进行 X 射线衍射测量.

图 2(a)和(b)分别为激光消融 α 和 β 晶型酞菁铜所得到纳米颗粒的 X 射线衍射图. (a) 中其衍射峰值 2θ 分别位于 6.77° 、 7.28° 、 9.95° 、 15.77° 、 24.07° 、 24.79° 、 26.62° 和 27.70° . 由布拉格 (Bragg) 方程可以计算出对应的晶面间距分别为 13.06, 12.14, 8.89, 5.62, 3.70, 3.59, 3.35 和 3.22 \AA . 此结果与 α 晶型酞菁铜的晶面间距参数一致^[15-17]. (b) 中显示其衍射峰值 2θ 分别位于 6.97° 、 9.16° 、 10.52° 、 12.45° 、 18.16° 、 18.53° 、 21.45° 、 23.73° 、 26.18° 、 28.05° 和 30.45° , 其对应的晶面间距分别为 12.68, 9.65, 8.41, 7.11, 4.88, 4.79, 4.14, 3.75, 3.40, 3.18 和 2.94 \AA , 符合 β 晶型酞菁铜的晶面间距参数^[13,17]. X 射线衍射图分析表明两种晶型酞菁铜经激光消融产生的纳米颗粒仍保持了其相应的晶型, 衍射图同时说明了在激光消融过程中无光化学反应的发生.

2.3 紫外可见吸收光谱

金属酞菁配合物在紫外和可见光区有两个特征

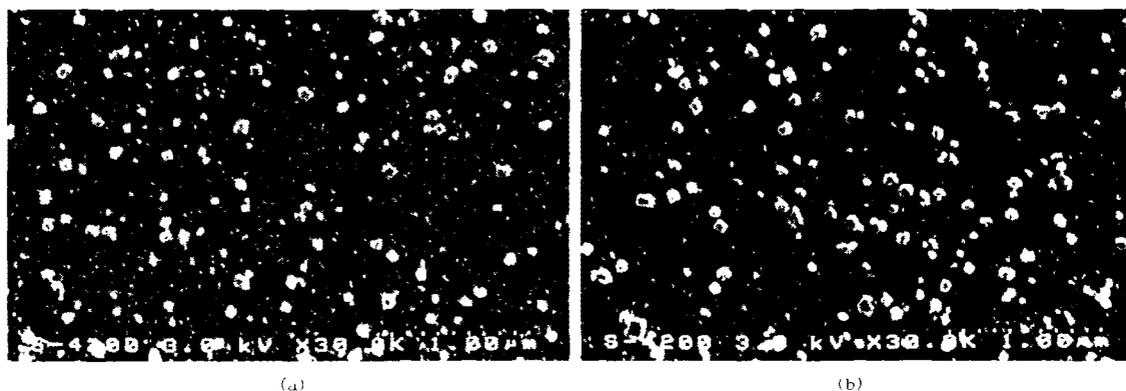


图 1 酞菁铜纳米颗粒的扫描电子显微镜图像:(a)由 α 晶型制备得到,(b)由 β 晶型制备得到

Fig.1 SEM images of CuPc nanoparticles: fabricated by (a) α form, (b) β form

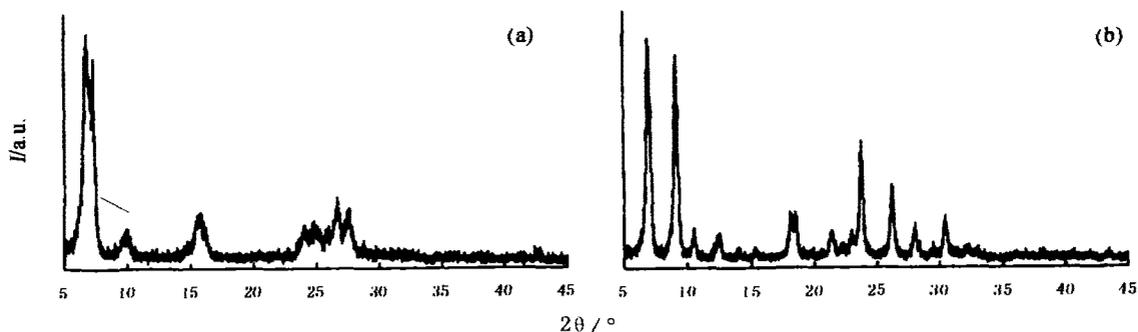


图2 酞菁铜纳米颗粒的X射线衍射图:(a)由 α 晶型制备得到,(b)由 β 晶型制备得到
Fig.2 X ray diffraction patterns of CuPc nanoparticles: fabricated by (a) α form, (b) β form

吸收带Q带和B带,由 $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的Q带在可见光区(600~800 nm),由 $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的B带在近紫外区(300~400 nm)。

激光消融 α 和 β 晶型酞菁铜分别得到了包含其相应纳米颗粒的胶状水溶液,紫外可见吸收光谱如图3(a)和(b)所示.两者的吸收光谱在B带近紫

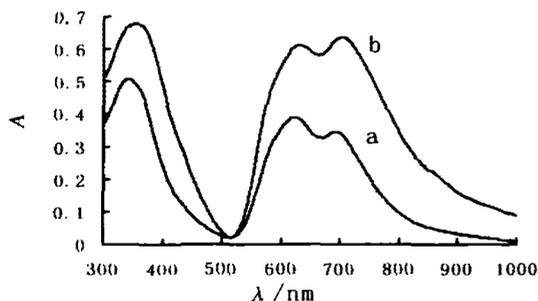


图3 酞菁铜纳米颗粒胶状水溶液的吸收光谱:(a)由 α 晶型制备得到,(b)由 β 晶型制备得到
Fig.3 Absorption spectra of aqueous CuPc colloidal solution: fabricated by (a) α form, (b) β form

外区基本一致,其区别仅在Q带可见区上.(a)中Q带中两个峰值分别位于623 nm和693 nm,且在波长较短的623 nm处的吸收率强于波长为693 nm处的吸收率.(b)中的情况正好相反,其在Q带633 nm和704 nm的两个峰值中,波长较长处704 nm的吸收率高于较短处633 nm的吸收率,并且(b)中的两个峰值相对于(a)都有少量的红移,其结果说明(a)和(b)分别属于 α 和 β 晶型^[18-19]。

2.4 傅里叶变换红外光谱

组成分子的原子是由各种弹性键连接而成,不同的分子由于其不同的成分、构造、同位素分布等原因导致其具有不同的红外光谱.同一种物质的不同晶型间的红外光谱具有相似性,但由于其不同的分子堆积结构将引起各种弹性键的振动强度、活度和振动频率等不同.红外光谱作为测量这种振动谱线的最重要的工具常常用在酞菁及其金属配合物的分子取向、晶体结构等信息的检测中^[20,21].我们将制备得到的包含有酞菁铜纳米颗粒的两种胶状水溶液分别沉积到ZnSe基片上,待其自然干燥后使用ATR(Attenuated Total Reflectance)法对其进行傅里

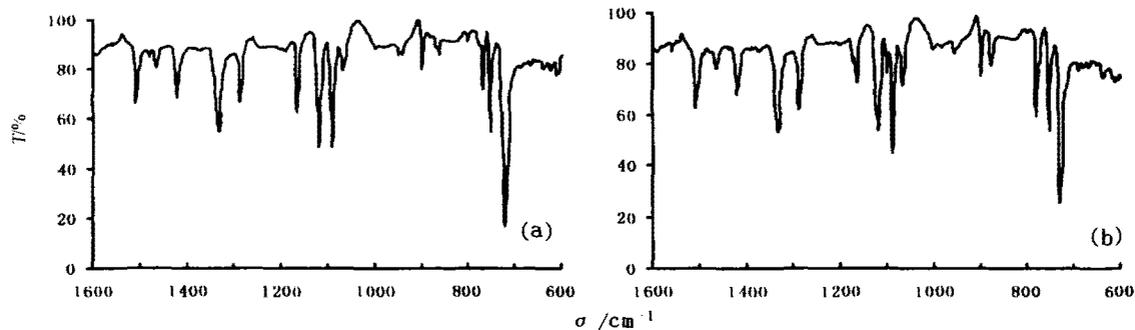


图4 酞菁铜纳米颗粒的傅里叶变换红外光谱:(a)由 α 晶型制备得到,(b)由 β 晶型制备得到
Fig.4 Fourier-transform infrared spectra of CuPc nanoparticles: fabricated by (a) α form (b) β form

叶变换红外光谱测试.

图 4(a)和(b)分别为由 α 和 β 晶型酞菁铜制备得到的纳米颗粒的傅里叶变换红外光谱曲线. 两者非常相似, 它们相同之处在于 1590, 1508, 1420, 1334, 1287 和 1090 cm^{-1} 处都有吸收峰值, 这归功于酞菁大环的平面 C—C 或 C—N 伸缩振动, 另外在 1166, 1120 和 1068 cm^{-1} 处由于苯环上 C—H 面内弯曲振动以及 877 和 754 cm^{-1} 处由苯环上 C—N 面外弯曲振动产生的吸收峰值都基本一致, 两者在 900 cm^{-1} 处由铜离子与周围四个吡咯环上四个氮原子键合产生的振动吸收峰也都观察发现了. 它们不同之处在于由于 C—N 面外弯曲振动产生的另两个吸收峰值在(a)中位于 769 和 721 cm^{-1} , 而在(b)中位于 781 和 731 cm^{-1} , 另外在(b)中 1165 和 1101 cm^{-1} 处还有两个弱的吸收峰, 而在(a)中并未发现, 以上结果和 J. H. Sharp 等^[19]及 C. Hamann 等^[22]对 α 和 β 晶型酞菁铜薄膜的测量结果吻合.

3 结论

通过 X 射线衍射图、紫外可见吸收光谱和傅里叶变换红外光谱分析表明分别对 α 和 β 晶型酞菁铜进行激光消融制备得到的纳米颗粒仍旧分别处于 α 和 β 晶型, 这两种晶型的酞菁铜在激光消融过程中是稳定的, 水溶液中通过激光消融制备上述两种晶型酞菁铜的纳米颗粒是一种简单有效的方法.

REFERENCES

- [1] Fu H B, Yao J N. Size effects on the optical properties of organic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 1434—1439
- [2] Fu H B, Wang Y Q, Yao J N. Characterization of the optical size-dependence of pyrazolines nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**: 327—332
- [3] Kasia H, Kamatani H, Okada S, et al. Size-dependent colors and luminescences of organic microcrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: L221—L223
- [4] Toyatama H. Water dispersion containing ultrafine particles of organic compounds. *US Patent*, 1994, 5, 354, 563
- [5] Seko T, Ogawa K, KawaKami Y, et al. Excimer emission of anthracene, perylene, coronene and pyrene microcrystals dispersed in water. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **291**: 438—444
- [6] Kasai H, Nalwa H S, Oikawa H, et al. A novel preparation method of organic microcrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: L1132—L1134
- [7] Tamaki Y, Asahi T, Masuhara H. Tailoring nanoparticles of aromatic and dye molecules by excimer laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **168**: 85—88
- [8] SHI Zu-Rong, QIAN Ren-Yuan. *Chinese Sci. Bull.* (石祖荣, 钱人元. γ -酞菁铜的暗导与光导特性. *科学通报*), 1989, **6**: 429—431
- [9] Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 1665—1667
- [10] Park C, Yun D H, Kim S T, et al. Enhancement of the NO_2 -sensing capability of copper phthalocyanine by measuring the relative resistance change. *Sensor. Actuat. B*, 1996, **30**: 23—27
- [11] CHEN Qi-Ying, GU Dong-Hong, HE Chao-Ling, et al. Optical recording properties of copper phthalocyanine film. *Acta Optica Sinica* (陈启婴, 顾冬红, 何朝玲, 等. 酞菁铜薄膜的光记录特性. *光学学报*), 1994, **14**(10): 1049—1053
- [12] Kudo K, Shimada K, Marugami K, et al. Organic static induction transistor for color sensors. *Synthetic Met.*, 1999, **102**: 900—903
- [13] Brown C J. Crystal structure of β -copper phthalocyanine. *J. Chem. Soc.*, 1968, **A**: 2488—2493
- [14] Chen S X, Seki K, Inokuchi H, et al. Ultraviolet photoelectron spectra of α - and β -polymorphs of copper phthalocyanine. *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**: 2565—2568
- [15] Ashida M, Uyeda N, Suito E. Unit cell metastable-form constants of various phthalocyanines. *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, **39**: 2616—2624
- [16] Ballirano P, Caminiti R, Ercolani C, et al. X-ray powder diffraction structure reinvestigation of the α and β forms of cobalt phthalocyanine and kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 12798—12807
- [17] Suito E, Uyeda N. Transformation and growth of copper-phthalocyanine crystal in organic suspension. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 1963, **193**: 97—111
- [18] Tokito S, Sakata J, Taga Y. Organic/inorganic superlattices with ordered organic layers. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(5): 1985—1989
- [19] Sharp J H, Abkowitz M. Dimeric structure of a copper phthalocyanine polymorph. *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**(4): 477—581
- [20] Pan Y L, Wu Y J, Chen L B, et al. Structure and spectroscopic characterization of polycrystalline vanadyl phthalocyanine (VOPc) films fabricated by vacuum deposition. *Appl. Phys. A*, 1998, **66**: 569—573
- [21] Fukui M, Katayama N, Ozaki Y, et al. Structural characterization of phthalocyanine Langmuir-Blodgett multilayer assemblies by FT-IR spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **177**: 247—251
- [22] Hamann C, Wagner H. Über die thermische umlagerung aufgedampfter kupferphthalocyanin-schichten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1970, **373**: 18—29