

文章编号: 1000-7032(2009)04-0549-05

# 紫外光辐照对偶氮苯光谱特性的影响

高学喜<sup>1</sup>, 牟娟<sup>1</sup>, 王文军<sup>1</sup>, 刘云龙<sup>1</sup>,  
陶绪泉<sup>2</sup>, 谢倩<sup>2</sup>, 李云<sup>1</sup>, 李慧<sup>1</sup>

(1. 聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要:** 采用紫外可见吸收、稳态荧光光谱和荧光衰减测量技术, 观察了4-硝基-4'-氨基偶氮苯(NAA)在氯仿溶液中的光致变色现象及分子的跃迁能级和能级寿命。结果表明:NAA分子的顺反异构化反应并非一级反应; 分子处于反式异构体和顺式异构体的跃迁能分别为255.6, 240.2 kJ/mol; 分子处于反式异构体的能级寿命为0.02 ns, 处于顺式异构体的能级寿命为3.54 ns。顺反异构体的含量、NAA分子之间及NAA分子与溶剂分子之间的相互作用影响NAA分子激发态的能级寿命。

**关键词:** 偶氮化合物; 荧光光谱; 光至异构; 跃迁能; 激发态寿命

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

近年来, 具有共轭结构的化合物及聚合物由于具有较大的二阶和三阶非线性极化率而受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>, 而两端具有推拉电子基团的偶氮体系, 由于N=N双键提供了优异电子通道, 使分子中共轭电子具有很大的流动性, 在电场作用下电子易于转移, 有利于产生非线性光学效应。同时偶氮类化合物的顺反异构化反应长期以来受到人们的广泛关注<sup>[3,4]</sup>。偶氮苯化合物存在顺式和反式两种构型。反式构型的能级低于顺式构型, 偶氮基团通常以较稳定的反式构型存在。在对应于 $\pi \sim \pi^*$ 吸收波长的紫外光照射下, 偶氮基团会从反式构型转变为顺式构型; 而在对应于 $n \sim \pi^*$ 吸收波长的可见光照射或受热下, 偶氮基团又会从顺式恢复到反式构型。这种性质在光信息存储、光开关等方面具有很大的潜在应用价值。因此, 对这类材料的研究不仅具有重要的理论意义, 也将为这类材料在高密度数字多用光盘(DVD-R, DVD-RAM)中的实用化奠定基础<sup>[5-8]</sup>。

本工作研究了紫外光辐照对偶氮苯化合物的光谱特性影响, 分析了偶氮苯化合物顺反异构变化过程, 计算了跃迁能和能级寿命, 对了解偶氮分

子的激发态和基态的能级结构具有重要意义。

## 2 实验

偶氮苯化合物NAA由聊城大学材料科学与工程学院合成, 其分子式如图1所示。测量时将NAA配制成浓度为 $2.75 \times 10^{-7}$  mol/L的氯仿溶液, 将其密封于石英比色皿中。所用的紫外灯是美国spectronics公司生产的ML-3500 S/F型, 中心波长为365 nm。输出功率约为172.5 W, 经过一个透镜会聚到盛放溶液的比色皿上, 光斑直径约为5 mm。样品被照射10, 20, 40, 60, 90 min后分别进行吸收谱、稳态荧光和时间分辨荧光的测量。吸收谱的测量是在日立U-3310型光谱仪上完成的, 稳态荧光是在英国Edinburgh Instruments(EI)公司生产的FLS920型荧光光谱仪上完成的, 激发光源为450 W氙灯。荧光衰减特性是在英国Edinburgh Instruments(EI)公司生产的Life Spec-ps型时间分辨荧光光谱仪上完成的, 激发光源中心波长为405 nm, 时间分辨率为64.2 ps。

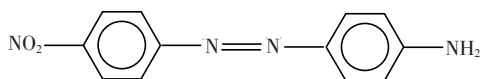


图1 化合物NAA的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of NAA compound

收稿日期: 2008-09-14; 修订日期: 2009-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(10874063); 山东省自然科学基金(Y2007A34); 山东省教育厅基金(J07YI05); 聊城大学青年科研基金(X071047); 聊城大学校基金(X051010)资助项目

作者简介: 高学喜(1971-), 女, 山东武城人, 主要从事偶氮化合物光学特性的研究。

E-mail: xuexigao@126.com

### 3 结果与讨论

图 2 是 NAA 溶液受紫外光辐照前及辐照不同时间后的紫外可见吸收谱。由图可见,随着紫外光辐照时间的延长,反式异构体 385 nm 特征吸收峰减弱,顺式异构体 295 nm 特征吸收峰增强,说明在溶液中发生了反式-顺式异构化反应。

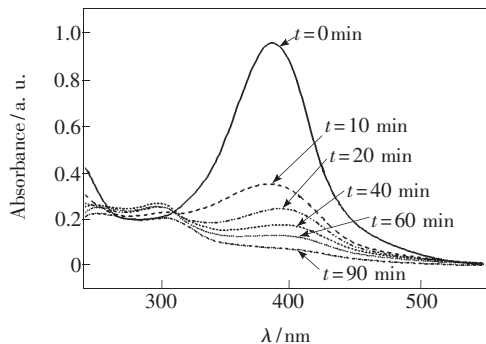


图 2 NAA 溶液受 365 nm 紫外照射不同时间后的吸收谱  
Fig. 2 Absorption spectra of NAA solution irradiated by ultraviolet for different time

根据动力学原理和朗格-比尔定律:如果顺反异构反应为一级反应,光谱吸光度的变化( $\ln A_0/A_t$ )与辐照时间  $t$  成线性关系,

$$K_1 = \ln A_0 - \ln A_t \quad (1)$$

$K$  为一级反应常数。而图 2 中 385 nm 处的特征峰经紫外光照射 10 min 后迅速下降,之后随辐照时间的增加,吸收强度下降逐渐缓慢,295 nm 处顺式异构体的特征峰随着辐照时间增加,先是增大,在辐照 40 min 时达到最高值,而后又逐渐减小,辐照 20 min 和辐照 60 min 的顺式特征峰基本相同,并且随特征峰强度的降低,峰位逐渐红移。特征峰强度的这种变化显然不满足式(1),所以此反式-顺式异构化反应不是一级反应。其过程中产生了具有一定稳定程度的中间体<sup>[7]</sup>,它的形成在最初阶段较慢,紫外光照射 20 min 后形成加快,40 min 后达到最多,而后又逐渐减少,所以 295 nm 处的特征吸收峰随辐照时间的增长,由弱变强而后又变弱。顺式特征峰峰位随峰强降低而红移则可能是中间体含量不同,部分分子的氮氮双键( $-\text{N}=\text{N}-$ )断开,分子间及分子与溶剂间的相互作用不同造成的。把经紫外光照射后的溶液密封在玻璃容量瓶中避光常温存放 133 天后,又测量其吸收谱,与前期所测得的吸收谱比较,发现 NAA 分子的部分顺式异构体已经恢复为反式

异构体。

图 3 是测得的 NAA 溶液被紫外光辐照前及辐照不同时间后的稳态荧光光谱,激发波长为 405 nm。荧光体与溶剂分子之间存在着相互作用,即溶剂效应。溶剂效应可分为一般的溶剂效应和特殊的溶剂效应。一般的溶剂效应普遍存在,由荧光体和溶剂分子间的一般相互作用(库仑力、取向力、诱导力、色散力和排斥力)引起的,包括极化和可极化效应。溶剂和荧光体之间的相互作用影响荧光体的基态和激发态之间的能量差,这一能量差的一级近似值可以采用李坡特(Lippert)方程表示为<sup>[8]</sup>:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2}{hc} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + C \quad (2)$$

$\nu_a$  和  $\nu_f$  分别为荧光体吸收和发射波数, $h$  为普朗克常量, $c$  为光速, $\epsilon$  和  $n$  分别为溶剂的介电常数和折射率, $\mu$  和  $\mu^*$  分别为荧光体电子在激发态和基态的偶极矩, $a$  为荧光体的有效分子半径, $C$  为常量。

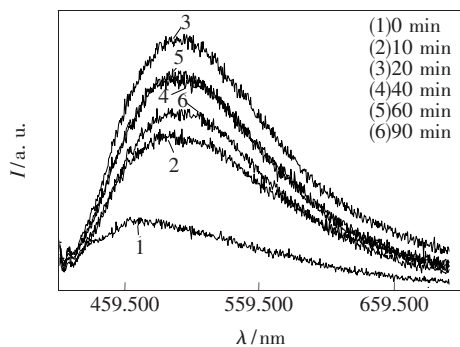


图 3 紫外光照射不同时间 NAA 溶液的稳态荧光  
Fig. 3 Fluorescence spectra of NAA solution irradiated by ultraviolet for different time

特殊的溶剂效应指荧光体与溶剂分子间的特殊的化学作用,如氢键的生成和配合作用,荧光体与溶剂之间电荷的转移作用等。特殊的溶剂效应对激发态能级的降低作用比一般溶剂效应更大,谱线红移也更大。特殊的溶剂效应在不同的溶剂中没有普遍规律,这类荧光体与溶剂分子间的相互作用比较复杂,常采用经验性的溶剂参数来处理。

将一般溶剂效应和特殊溶剂效应综合起来考虑,可得到荧光体在不同溶剂中的荧光光谱峰值波数  $\nu$  与跃迁能  $E_T$  的关系<sup>[9]</sup>:

$$E_T = hc\nu N \quad (3)$$

其中  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $\nu$  为荧光体的荧光光谱峰值波数,  $N$  为阿伏伽德罗常数。将常量带入上式可得:

$$E_T = 1.196 \times 10^{-2} \nu \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

由图 3 可见, 紫外光辐照前及辐照 20 min 后, NAA 荧光光谱峰值波长为 468, 498 nm, 对比其吸收谱可知这两个荧光峰分别对应 NAA 处于反式异构体和顺式异构体的荧光发射。根据式 (4) 可计算 NAA 处于反式异构体和顺式异构体的跃迁能分别为 255.6, 240.2 kJ/mol。荧光光谱的这两个最大峰是由 NAA 分子的反式异构体和顺式异构体从第一激发单重态跃迁至基态所发射的荧光<sup>[10~12]</sup>。由图 3 还可以看出, 紫外光辐照前荧光强度较弱, 辐照后有很强的荧光发射, 但是强度并

非随辐照时间的增加而线性增加, 而是先增加而后又逐渐减弱, 在辐照 20 min 时达到最大, 辐照 40, 60 min 的荧光谱线几乎完全重合。经多次实验测量, 得出的规律相同。与 NAA 溶液的吸收谱比较可知紫外光辐照时间不同, 顺式异构体的含量不同, 从而影响其荧光发射强度。

NAA 溶液被紫外光辐照前后的荧光衰减特性如图 4 所示。对实验数据采用多指数函数拟合:

$$I(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3} + \dots$$

通过拟合可以得到不同衰减过程的荧光寿命, 拟合质量通过  $\chi^2$  判据来评价。图中虚线为实验测量数据, 实线为多指数拟合结果。其中紫外光辐照前 (0 min) NAA 溶液的荧光衰减曲线显示受测试仪器光源影响较大, 采用去卷积算法来消除光

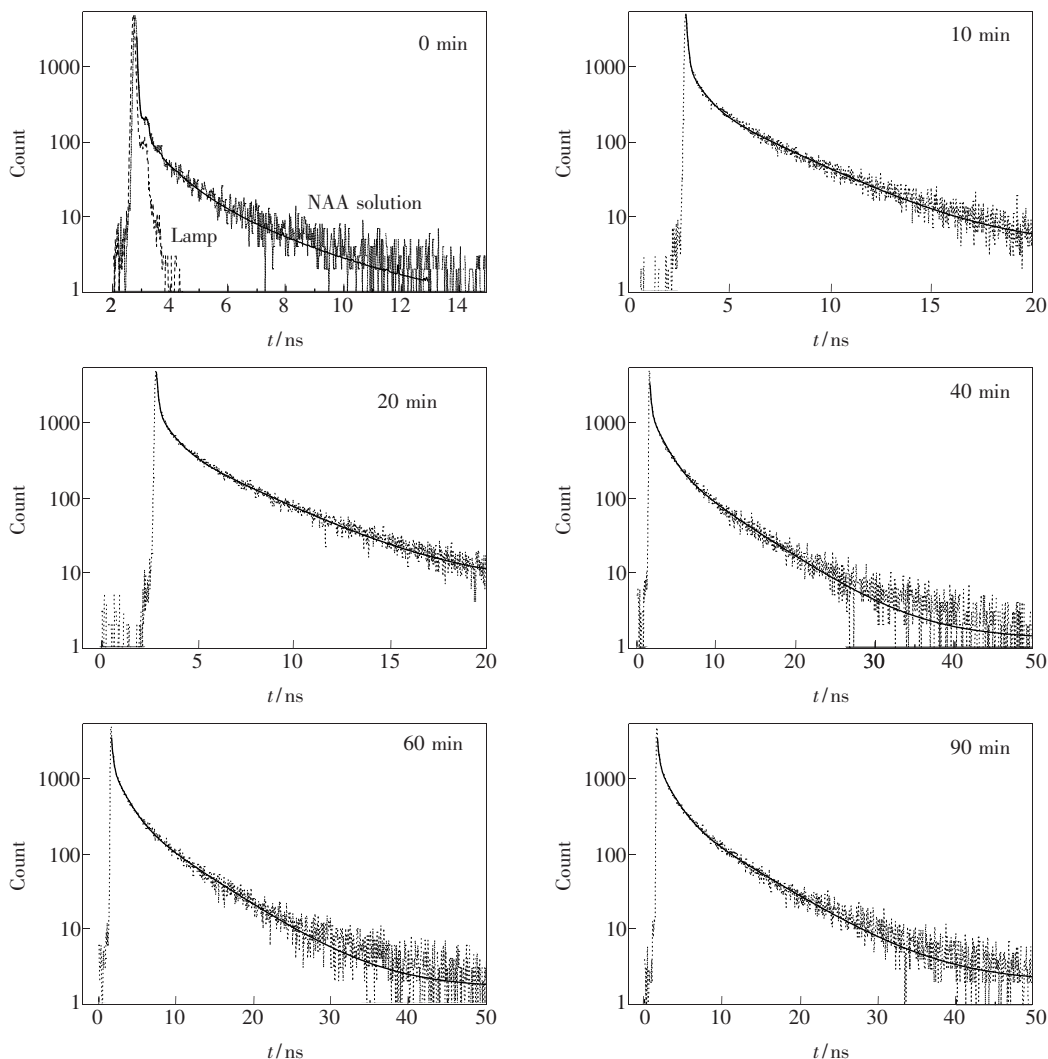


图 4 紫外光照射不同时间 NAA 溶液的时间分辨荧光光谱

Fig. 4 Time-resolved fluorescence spectra of NAA solution irradiated by ultraviolet for different time

表 1 NAA 溶液受紫外光辐照不同时间后的荧光寿命和组分

Table 1 Fluorescence lifetime and proportion of NAA solution irradiated by ultraviolet for different time

	$\tau_1/\text{ns}$	Rel( $\tau_1$ )/%	$\tau_2/\text{ns}$	Rel( $\tau_2$ )/%	$\tau_3/\text{ns}$	Rel( $\tau_3$ )/%	$\chi^2$
0 min	0.02	82.41	1.49	17.59			1.17
10 min	0.08	20.02	0.64	24.26	3.31	55.72	1.20
20 min	0.09	12.48	0.73	24.48	3.54	63.04	1.20
40 min	0.17	11.50	1.50	40.87	6.11	47.63	1.16
60 min	0.19	11.43	1.56	38.90	6.34	49.67	1.23
90 min	0.22	10.18	1.65	39.35	6.83	50.47	1.26

源的影响。拟合的结果如表 1 所示。

表 1 可以看出, NAA 溶液未经紫外光辐照时, 时间衰减常数为 0.02 ns 的快衰减组分含量高达 82.41%, 时间衰减常数为 1.49 ns 的组分含量为 17.59%。经紫外光辐照 10 min 后, 快组分的时间衰减常数增为 0.08 ns, 含量降至 20.02%, 而 3.31 ns 慢组分的含量增加到 55.72%, 同时增加了时间衰减常数为 0.64 ns 的新组分, 其含量为 24.26%。结合其吸收谱和荧光发射谱可判断: 辐照前, 时间衰减常数为 0.02 ns 应为 NAA 分子处于反式异构体的激发单线态(S1); 测量时由于激光的照射, 反式偶氮分子可以变为顺式结构。1.49 ns 组分对应 NAA 分子处于顺式异构体的激发单线态; 辐照 10 min 后, 反式异构体的含量迅速减少, 顺式异构体开始形成, 所以 0.08 ns 的组分应为 NAA 分子处于反式异构体的激发单线态; 3.47 ns 的组分则归属于 NAA 分子处于顺式异构体的激发单线态, 新增的时间衰减常数为 0.64 ns 的组分可能是中间体的激发单线态。随辐照时间的延长, 各组分的时间

衰减常数逐渐增加, 同时各组分的含量也有所不同。正是由于各组分的含量不同, 溶质分子之间及溶质分子与溶剂分子之间的相互作用不同, 从而影响了 NAA 分子的荧光寿命。

#### 4 结 论

受中心波长 365 nm 紫外光辐照后, NAA 分子在氯仿溶液中发生了顺反异构化反应, 此反应不是一级反应, 过程中产生了具有一定稳定程度的中间体。分子处于反式异构体时, 在氯仿溶液中的荧光较弱, 而处于顺式异构体时荧光较强, 计算表明 NAA 处于反式异构体和顺式异构体的跃迁能分别为 255.6, 240.2 kJ/mol。荧光衰减特性研究表明 NAA 分子处于反式异构体时的能级寿命较短, 处于顺式异构体的能级寿命较长, 受紫外光辐照, 反式异构体含量减少, 顺式异构体及中间体含量增加, 改变了溶质分子之间及溶质分子与溶剂分子之间的相互作用, 使反式、顺式异构体和中间体的能级寿命增加。

#### 参 考 文 献:

- [1] Bredas J L, Adant C, Tackx P, *et al.* Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1):243-278.
- [2] Wang Wenjun, Wu Cheng, Gao Xuexi, *et al.* Studies on spectra and nonlinear optical properties of NMOB in langmuir-blodgett films [J]. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2005, **32**(8):1123-1126 (in Chinese).
- [3] Sandhya K, Yesodha, Chennakattu K, *et al.* Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**(1):45-74.
- [4] Feng Zhongyao, Hu Manli, Ma Hui, *et al.* Properties of photo-induced birefringence in azobenzene copolymer [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2004, **33**(8):974-977 (in Chinese).
- [5] Hua Jianli, Li Zhen, Qin Jingui, *et al.* Synthesis and characterization, second-order nonlinear optical and photorefractive properties of new multifunctional polysiloxane with broad optical transparent pentafluorophenyl azo chromophore [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, **67**(1):25-32.

- [ 6 ] Paul J A, Kenis Esther G Kerver, Bianca H M, *et al.* High hyperpolarizabilities of donor- $\pi$ -acceptor-functionalized calix [4]arene derivatives by pre-organization of chromophores [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, **1998**(6):1089-1098.
- [ 7 ] Xu Xia, Liu Cuihong, Xu Shihua, *et al.* Study on the photo induced-color changing about novel azobenzocrown ether derivatives 16ABC-OH and NH<sub>2</sub> in water solution and langmuir-blodgett film [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**(3):415-417 (in Chinese).
- [ 8 ] Chen Guozhen, Huang Xianzhi, Xu Jingou, *et al.* *Analysis Method of Fluorescence* [M]. Beijing: Science Press, 2000, 75.
- [ 9 ] Wu Shikang. *Introduction of Macromolecules Photochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2003, 247.
- [10] Lee Geon Joon, Kim Dongho, Lee Minyung. Photophysical properties and photoisomerization processes of methyl red embedded in rigid polymer [J]. *Appl. Optics*, 1995, **34**(1):138-143.
- [11] Egami C, Suzuki Y, Sugihara O, *et al.* Third-order resonant optical nonlinearity from trans-cis photoisomerization of an azo dye in a rigid matrix [J]. *Appl. Phys. B*, 1997, **64**(4):471-478.
- [12] Sekkat Z, MorichGre D, Dumont M J. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films [J]. *Appl. Phys.*, 1992, **71**(3):1543-1545.

## Influence of UV Illumination on Fluorescence Spectrum Properties of Azobenzen

GAO Xue-xi<sup>1</sup>, MOU Juan<sup>1</sup>, WANG Wen-jun<sup>1</sup>, LIU Yun-long<sup>1</sup>,  
TAO Xu-quan<sup>2</sup>, XIE Qian<sup>2</sup>, LI Yun<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1</sup>

(1. School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract:** The UV-Vis absorption spectra, steady-state fluorescence spectra and the fluorescence decay curve of 4-(notro)-4'-(amido)-azobenzene (NAA) in chloroform solution were measured. The photoinduced color changing phenomena were investigated. The transition energies and the excited state lifetime were observed. It was found that the reaction of NAA photochemical Cis-tran-isomerization is not a first-order reaction, and it is very complex. The transition energies for trans-and cis-isomers are 255.6 kJ/mol and 240.2 kJ/mol. The excited state lifetimes for trans- and cis- isomers are 0.02 ns and 3.54 ns. And it is influenced by the content of trans- and cis- isomers and the interacting of NAA molecule to NAA molecule or to the solvent molecule.

**Key words:** azo-compounds; fluorescence spectra; photoisomerization; transition energy; excited state lifetimes

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Kz

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A