

文章编号: 0253-2239(2001)04-495-04

# 偶氮染料掺杂高分子薄膜的荧光光谱特性\*

王光斌<sup>1)</sup> 干福熹<sup>2)</sup> 王建岗<sup>2)</sup> 杨莉松<sup>2)</sup> 徐至展<sup>2)</sup> 杨合情<sup>3)</sup>

1), 上海大学理学院化学系, 上海 201800  
2), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800  
3), 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049

**摘要:** 利用旋涂法制备了新的偶氮染料掺杂薄膜, 在室温下测试了该薄膜的吸收光谱、稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱, 研究了荧光衰减动力学过程, 得到了反式和顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的荧光寿命。

**关键词:** 偶氮染料; 荧光光谱; 动力学过程; 光致异构

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

## 1 引 言

光致变色化合物具有可逆性的特点, 可用作可擦重写光盘的记录介质。利用光致变色原理, 以新型光致变色化合物为原料, 设计、研制高密度、大容量和耐疲劳度高的三维“海量”光存储器件, 已经成为新的研究热点<sup>[1~4]</sup>。

偶氮类化合物作为有机光致变色材料, 具有短波长、可逆性光致变色的特点, 最适合用途可擦重写型光盘记录介质, 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>[5~9]</sup>。

研究偶氮类染料的光存储机制, 即光致异构过程就显得尤为必要, 然而, 目前这方面研究工作大多数集中在溶液态, 而对薄膜态材料的研究甚少。目前, 对光致异构现象的研究方法主要有吸收光谱法和时间分辨光谱法等<sup>[10~12]</sup>。由于测试手段所限, 大多数研究者均利用前两种方法。本文以旋涂法制备了偶氮染料掺杂薄膜, 并研究了它的荧光光谱特性。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜材料制备

高分子材料由于具备优异的光学透明性、热稳定性和力学性质等优点, 作为基质材料已广泛应用

在光存储记录材料的研究领域中。有机染料与高分子材料的匹配是基于染料在分子中有良好的溶解性和分散性。本文选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为掺杂基质, 采用的偶氮染料由西安交大提供, 并利用元素分析、红外光谱、核磁共振谱、质谱等进行了组成确定, 其分子结构如图 1 所示。

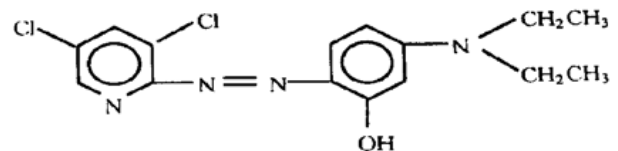


Fig. 1 Molecular structure of azo dye

将偶氮染料和高分子化合物(PMMA)的混合物溶解于分析纯的三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )中, 超声波振荡 1 小时, 至完全溶解, 分别用孔径为  $0.55 \mu\text{m}$  和  $0.22 \mu\text{m}$  的微孔过滤器过滤, 滤液用作涂膜溶液, 用均胶机(GKF-121 型, 天津制造)成膜, 基片为  $\text{K}_9$  玻璃, 得到了均匀性良好的薄膜, 所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥 24 小时。

### 2.2 光谱测定

利用正入射光束, 在室温下用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 型光谱仪测定了偶氮染料薄膜的吸收光谱。用 Perkin-Elmer Luminescence Spectrometer LS 50B 型荧光光谱仪测定了偶氮化合物掺杂薄膜的荧光发射光谱。

时间分辨荧光光谱是利用中国科学院上海光学精密机械研究所强光光学开放实验室的 45 fs、2 TW 级超短超强掺钛宝石激光系统和高时间分辨条纹相机(C1587, Hamamatus Photonics, K. K)测定的。激光系统中心波长为 785 nm, 脉冲宽度为

\* 国家自然科学基金(59832060)和中国博士后科学基金(9806)资助项目。

收稿日期: 1999-09-15; 收到修改稿日期: 2000-02-23

43.3 fs, 平均功率为 20 mW, 能量可调, 脉冲的重复频率为 10 Hz。条纹相机的时间分辨优于 2 ps, 动态范围大于 1:30。利用非线性最小二乘法, 对实验所获得的荧光衰减动力学曲线进行拟合, 拟合函数为多指数形式。

### 3 结果与讨论

推-拉型偶氮染料是一类在偶氮分子长轴方向两端同时引入具有推电子和拉电子取代基的偶氮化合物。拉电子基团或推电子基团产生的诱导效应和共轭效应, 导致分子大  $\pi$  键电子云流动性增大, 使偶氮键成为一种有效的电子通道, 分子中  $\pi\pi^*$  跃迁的能级差减小, 电子易受光的激发。本文所用的推-拉型偶氮染料分子中, 乙胺基  $-N(CH_2CH_3)_2$  和羟基  $-OH$  作为推电子基团, 氯原子作为拉电子原子。

偶氮类染料的光致异构机制, 一般认为是由于氮键 ( $-N=N-$ ) 在光子作用下形成顺反异构化而引起的。在通常条件下, 偶氮染料的顺式异构体不稳定, 分子大多数处于反式异构体状态。在某一频率的光照射下, 反式偶氮分子可以转变为顺式结构。顺式分子不稳定, 可以通过另一频率的光照射或加热等方法, 由顺式变为反式结构。

图 2 为偶氮染料掺杂薄膜的吸收光谱。该偶氮染料薄膜在可见区 (400 nm ~ 550 nm) 具有强的光谱吸收。该染料薄膜的最大吸收峰  $\lambda_{max}$  在 470 nm 处, 与溶液态的  $\lambda_{max}$  (461 nm) 相比较, 向长波长方向发生位移, 并且吸收带增宽, 这是由于分子的聚集状态不同所致。同一种染料在不同的介质中显示出不同的吸收光谱, 说明该染料分子的电子状态对环境比较敏感。

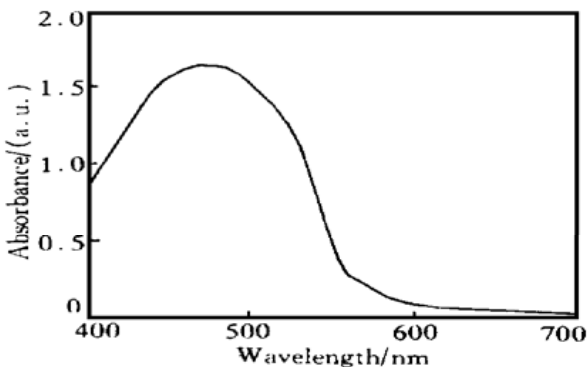


Fig. 2 Absorption spectrum of the azo dye-doped PMMA film

图 3 所示是偶氮染料掺杂薄膜的荧光光谱 (以 236 nm 波长为激发波长), 该薄膜有两个荧光发射峰 (358 nm 和 591 nm), 其中 358 nm 处的荧光来源

于偶氮染料掺杂薄膜的顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ )<sup>[11~13]</sup>, 591 nm 处的荧光来源于反式异构体的激发单线态 ( $S_1$ )。

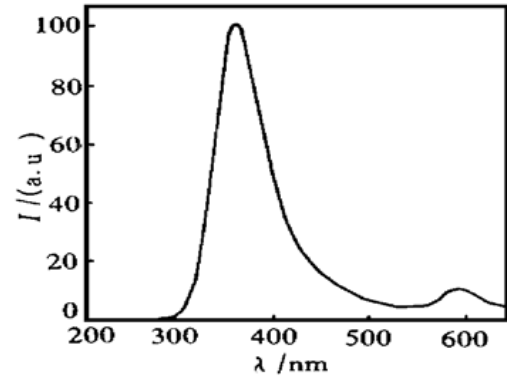


Fig. 3 Luminescence spectrum of azo dye in polymer film

偶氮染料掺杂薄膜的时间分辨荧光光谱如图 4 所示。可见, 该薄膜经过激光脉冲后, 时间分辨荧光光谱出现了 3 个新的荧光发射峰, 分别为 571 nm、442 nm 和 366 nm。

我们在这 3 个波长处分别测定了荧光和磷光衰减动力学过程, 结果如图 5、图 6 和图 7 所示。

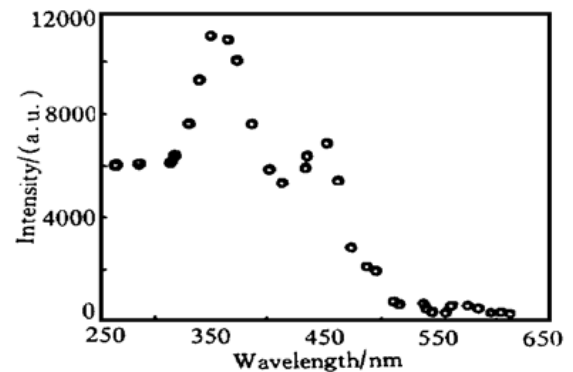


Fig. 4 Time-resolved luminescence spectrum of azo dye in polymer film. Delay time: 12 ps

从图 5 可以看出, 对 571 nm 荧光衰减曲线均可用单指数很好地拟合, 衰减过程均含有 1 个组分, 其时间衰减数为 457.6 ps。对 442 nm (参看图 6), 荧光衰减曲线均可用单指数很好地拟合, 衰减过程均含有 1 个组分, 其时间衰减常数为 2.5  $\mu$ s。从图 7 可以看出, 对 366 nm, 荧光衰减曲线可用二指数很好地拟合, 衰减过程含有 2 个组分, 即 1 个快速衰减组分和 1 个慢速衰减组分, 其时间衰减常数分别为 40.6 ps 和 408.9 ps, 指数因子分别为 0.54 和 0.46。

由衰减特征和能量可以推断, 571 nm 处的荧光来源于薄膜的反式异构体的激发单线态 ( $S_1$ )<sup>[11~13]</sup>。反式异构体和顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的荧光寿命, 归属于  $S_1$  经过系间跃迁到三重激发态。442 nm 处的荧光可能来源于顺式异构

体的激发三重态 ( $T_1$ )。

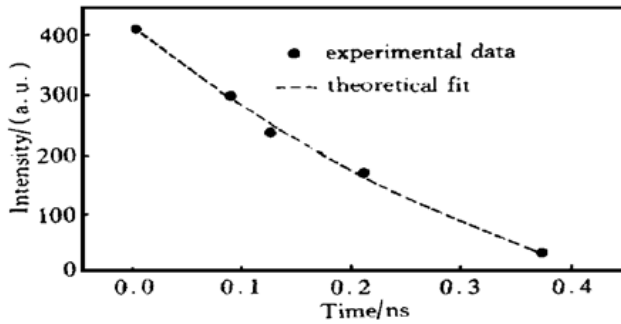


Fig. 5 Fluorescence decay curve of azo dye in polymer film, with monitor wavelength= 571 nm

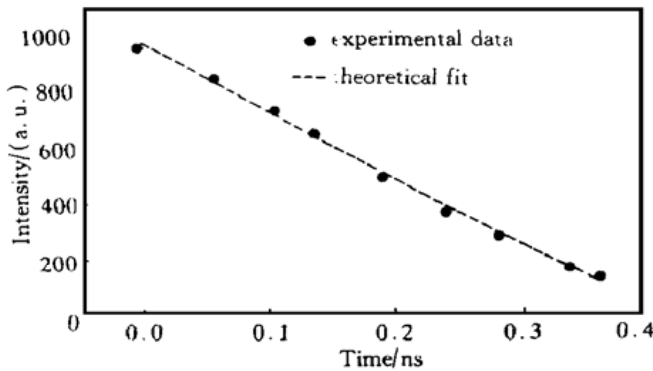


Fig. 6 Fluorescence decay curve of azo dye in polymer film, with monitor wavelength= 442 nm

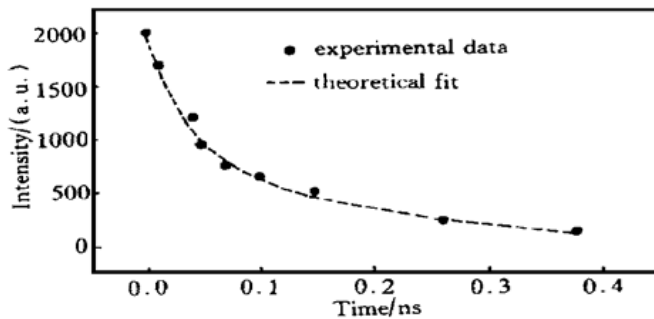


Fig. 7 Fluorescence decay curve of azo dye in polymer film, with monitor wavelength= 366 nm

对于 366 nm 处的荧光衰减曲线, 由于慢速衰减组分所占的比例少于快速衰减组分, 所以, 将快速衰减组分的时间衰减常数 (40.6 ps) 作为顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的时间常数<sup>[10~12]</sup>。由于激光的照射, 反式偶氮分子可以转变为顺式结构, 因此主要为顺式结构。Lee 等人<sup>[13]</sup>对甲基红薄膜的研究结果表明, 该薄膜的反式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的时间衰减常数分别为 35 ps 和 370 ps, 顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的时间衰减常数为 420 ps。其差异主要是由于偶氮染料分子结构和类型的不同, 以及所采用的激光系统不同所致。

结论 以旋涂法制备了偶氮染料掺杂薄膜。在室温

上测试了该偶氮染料掺杂薄膜的稳态荧光光谱和飞秒级时间分辨荧光光谱, 研究了荧光衰减动力学过程, 测定了该薄膜的反式和顺式异构体的激发单线态 ( $S_1$ ) 的荧光寿命。

作者感谢中国科学院上海光学精密机械研究所强光光学实验室的江云华、彭家晖同志在实验中给予的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Jomov T V, Vanwonderghem B, Dvornikov A S *et al.*. Degenerated four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(7): 1477~1482
- [2] Aoki H, Lshikawa K, Takezoe H *et al.*. Photoinduced destruction of polar structure in dye-pendant polymers studied by second-harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **5**(1A): 168~171
- [3] Bach H, Anderle H, Fuhrmann T *et al.*. Biphoto-induced refractive index change in 4-aminobenzene/4-nitroazobenzene/polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10): 4135~4140
- [4] Pham V P, Manivannan G, Lessard R A *et al.*. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(3): 239~242
- [5] Couture J J A. Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA films for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20): 2858~2866
- [6] Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Preparation and optical characterization of push-pull azo dye-doped poly(methylmethacrylate) thin films as optical recording media. *Proc. SPIE*, 1998, **3562**: 51~55
- [7] Chen A G, Brady J. Real-time holography in azo-doped liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(6): 441~443
- [8] Kippelen S B, Peyghambarian N, Lyon S R *et al.*. Dual-grating formation through photorefractivity and photoisomerization in azo-dye-doped polymers. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(1): 68~70
- [9] Holtslag A H M, Mccord E F, Buning G H W. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2B): 484~493
- [10] 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. *Appl. Phys. (B)*, 1997, **64**(4): 471~478
- [11] Sekkat Z, Morichere D, Dumont M *et al.*. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(3): 1543~1545
- [12] Lee G J, Kim D, Lee M. Photophysical properties and photoisomerization processes of methyl red embedded in rigid polymer. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(1): 138~142

## Fluorescence Spectral Properties of Azo Dye-Doped Polymer Film

Wang Guangbin

(*Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 201800*)

Gan Fuxi Wang Jiangang Yang Lisong Xu Zhizhan

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

Yang Heqing

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 15 September 1999; revised 23 February 2000)

**Abstract:** A new azo dye-doped poly (methacrylate) (PMMA) film has been prepared by means of spin-coating method. Absorption, steady-state fluorescence and time-resolved fluorescence spectra of the film have been measured. The kinetics of the decay process of fluorescence has been studied. The excited singlet ( $S_1$ ) state lifetimes for trans and cis isomers of the film at room temperature have been obtained.

**Key words:** azo dye; fluorescence spectra; kinetics of the decay process; photoisomerization