

文章编号: 0258-7025(2007)09-1276-06

# 两种偶氮苯化合物 LB 膜的光谱与 非线性光学特性

高学喜<sup>1</sup>, 王文军<sup>1</sup>, 刘云龙<sup>1</sup>, 毛德伟<sup>2</sup>, 陶绪泉<sup>3</sup>, 李淑红<sup>1</sup>, 李 云<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059

<sup>2</sup> 山东体育学院体育运动学校, 山东 济南 250063; <sup>3</sup> 聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059

**摘要** 两端具有推拉电子基团的偶氮化合物中的 N=N 双键提供了优异的电子通道, 有利于产生非线性光学效应, 并且推拉电子基团对偶氮化合物的非线性光学特性有较大的影响。采用紫外可见吸收和二次谐波产生(SHG)技术研究了两种“推-拉”型偶氮苯分子 Langmuir-Blodgett(LB)膜的光谱和二阶非线性光学特性。4-硝基-4'-氨基偶氮苯(NAA)和 4-羧基-4'-氨基偶氮苯(CAA)分子在亚相表面可以形成稳定的单分子膜, 并且能较好地转移到固体基板上形成 LB 多层膜; 由于 -NO<sub>2</sub> 比 -COOH 具有更强的吸电子能力, 电子在 NAA 分子内更容易转移, 并形成较大分子偶极矩, 分子具有更大的一阶超极化率。实验测得 NAA 和 CAA 的二阶非线性系数  $d_{33}$  分别为 40.8 pm/V 和 24.2 pm/V, 一阶超极化率  $\beta$  分别为  $1.97 \times 10^{-29}$  esu 和  $1.17 \times 10^{-29}$  esu, NAA 分子的一阶超极化率约为 CAA 的 1.7 倍, 实验与理论计算结果符合较好。

**关键词** 薄膜; LB 膜; 非线性光学特性; 紫外可见吸收谱; 二次谐波产生; 偶氮苯

**中图分类号** O 484.4 **文献标识码** A

## Spectra and Nonlinear Optical Properties of Two Azobenzene Compounds in Langmuir-Blodgett Films

GAO Xue-xi<sup>1</sup>, WANG Wen-jun<sup>1</sup>, LIU Yun-long<sup>1</sup>, MAO De-wei<sup>2</sup>,  
TAO Xu-quan<sup>3</sup>, LI Shu-hong<sup>1</sup>, LI Yun<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China

<sup>2</sup> Sport School, Shandong Institute of Physical Education and Sport, Jinan, Shandong 250063, China

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China

**Abstract** The N=N bridge in azobenzenes molecules with push-pull structures at the two ends provides excellent channels for electrons. This is an advantage for generation of nonlinear optics effect. And the nonlinear optical properties of the azobenzene compounds are greatly affected by the push-pull electronic groups. The spectra and nonlinear optical properties of Langmuir-Blodgett (LB) films of two kinds of push-pull azobenzene compounds were investigated by using ultraviolet (UV)-visible absorption spectra and second harmonic generation (SHG) technique. The steady mono-molecular film could be formed at the interface of air/water and transferred well onto solid substrates, forming high-quality LB multilayer films for the 4-(nitro)-4'-(amido)-azobenzene (NAA) and 4-(carboxylic)-4'-(amidogen)-azobenzene (CAA) molecules. Because the -NO<sub>2</sub> has a stronger ability on pulling electron than -COOH, the transfer of the intra-molecular electron is easier and could form bigger molecular dipole for NAA than that for CAA. So it could have a more significant second-order nonlinear hyperpolarizability. The second-order nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  of experimental measurement for NAA and CAA in LB films were

收稿日期: 2006-11-16; 收到修改稿日期: 2007-04-23

基金项目: 国家 863 计划(2004AA32G090), 山东省自然科学基金(Y2006A02)及聊城大学青年科研基金(X061045)资助项目。

作者简介: 高学喜(1971—), 女, 山东人, 讲师, 主要从事偶氮化合物的光学特性研究。E-mail: xuexigao@126.com

导师简介: 王文军(1962—), 男, 山东人, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光技术、非线性光学和超快动力学的研究。

E-mail: phywwang@163.com

40.8 pm/V and 24.2 pm/V, and the hyperpolarizabilities  $\beta$  were  $1.97 \times 10^{-29}$  esu and  $1.17 \times 10^{-29}$  esu respectively. The hyperpolarizabilities  $\beta$  of NAA molecule was about 1.7 times bigger than CAA molecule's. The experimental results agreed well with the theoretical calculation.

**Key words** thin film; Langmuir-Blodgett films; nonlinear optical properties; ultraviolet-visible absorption spectra; second harmonic generation; azobenzene

## 1 引言

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>。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。同时这类分子也可用作三阶非线性材料和光存储、光调制及光致双折射材料,引起了人们的浓厚兴趣<sup>[3~7]</sup>。由于许多有机化合物在形成晶体后呈现为具有中心对称结构,宏观上无二阶光学非线性。利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术能够制备纳米尺度上精确可控的、有序排列的、非中心对称结构的超薄膜,以实现大的宏观二阶非线性极化系数,满足集成光学的需要<sup>[8]</sup>。本文研究了具有“推-拉”电子结构的 4-硝基-4'-氨基偶氮苯(以下简称 NAA)和 4-羧基-4'-氨基偶氮苯(以下简称 CAA) LB 膜的光谱及其二次谐波产生 (SHG) 特性,并讨论了取代基对偶氮化合物光谱和二阶非线性光学特性的影响。

## 2 实验

实验所用的两种化合物 NAA 和 CAA 是由聊城大学材料科学与工程学院合成的,其分子结构如图 1 所示。

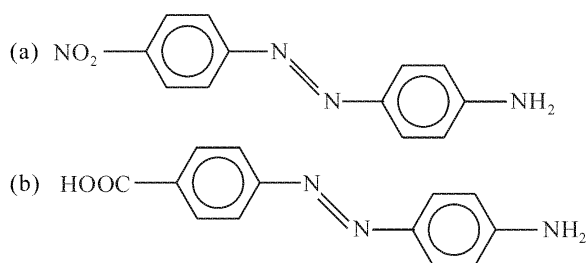


图 1 化合物的分子结构

Fig. 1 Chemical structure of compound molecule

(a) NAA; (b) CAA

LB 膜的制备在芬兰造的 KSV5000 双槽制膜系统上完成,亚相为 20 °C 的二次蒸馏的去离子水,以氯仿为溶剂将化合物配制成浓度为

$2 \times 10^{-3}$  mol/L 的溶液并铺展到系统槽水面上。压膜速度为 5 mm/min,在基板上提时挂膜,淀积速度为 5 mm/min。在 12 mN/m,在恒定表面压下将 NAA 淀积到经亲水性处理的石英基板上,其尺寸为 30 mm × 20 mm × 1.5 mm。转移比始终保持在  $1 \pm 0.1$  范围内。所制备的 LB 膜为 Z 型膜。

样品的紫外-可见吸收光谱是在美国惠普公司生产的 HP8453 型紫外可见二极管阵列分光光度计上完成的。将化合物 NAA 或 CAA 溶解在氯仿溶液中配制成浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的稀溶液,测量溶液的吸收谱。在所有的测量中,入射光沿样品的法线方向入射,并用一块空基板或氯仿溶剂(对溶液而言)作参考。测量二次谐波产生的实验装置见文献<sup>[9]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 LB 膜和紫外可见吸收谱

图 2 是化合物 NAA 和 CAA 的  $\pi \sim A$  等温曲线。NAA 和 CAA 属于有机小分子,其供电子基团和受电子基团均为亲水基团,不具备一端是亲水基团,另一端是疏水长链的典型 LB 膜材料分子结构。但是从图 2 可以看出,化合物 NAA 在亚相表面压膜过程中具有明显的气、液和固态区域,能形成稳定的朗缪尔 (Langmuir) 膜;而 CAA 的固态相不是非常明显,但是在一定表面压下也可以在亚相表面形成稳定的单分子膜。CAA 的  $\pi \sim A$  等温曲线较 NAA 变化平缓,是由于羧基 (-COOH) 亲水性强于硝基 (-NO<sub>2</sub>) 而极性弱于硝基。实验发现两种化合物在亚相表面上的朗缪尔膜都可以较好地转移到固体基板上,形成稳定有序的 Z 型多层 LB 膜。

图 3 是化合物 NAA 和 CAA 氯仿溶液和多层 LB 膜的紫外可见吸收谱。溶液的吸收峰分别出现在 383 nm 和 373 nm, LB 膜的吸收峰分别出现在 435 nm 和 396 nm,它们都归属为分子处于反式异构体的  $\pi \sim \pi^*$  跃迁的吸收峰<sup>[10]</sup>。表明分子在氯仿中以反式异构体形式存在,在亚相表面的单分子膜转移到固体基板制备成 LB 膜的过程中,分子也以反式异构体的状态转移到基片上。对比 NAA 和

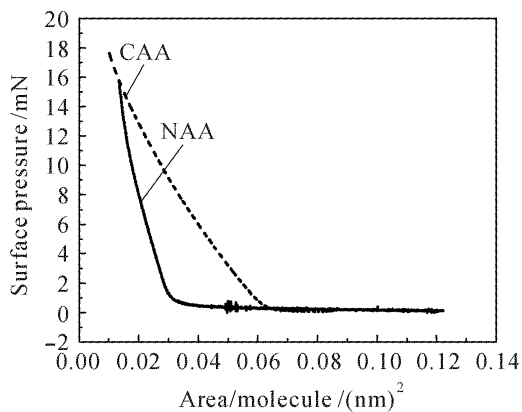


图2 NAA 和 CAA 的  $\pi \sim A$  等温曲线

Fig. 2 Surface pressure versus area ( $\pi \sim A$ ) isotherm line of CAA (dash line) and NAA (solid line)

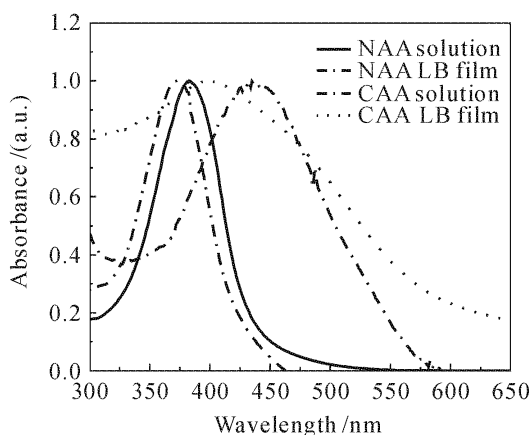


图3 NAA 和 CAA 溶液及 LB 膜的紫外可见吸收谱  
Fig. 3 Absorption spectra of the solution and LB film of NAA and CAA

CAA 在氯仿溶液中的吸收谱可见,两者谱线形状相似,NAA 的吸收峰比 CAA 的红移了 10 nm。这是由于两分子具有不同取代基所致,即 NAA 的拉电子基团硝基( $-\text{NO}_2$ )和 CAA 的拉电子基团羧基( $-\text{COOH}$ )的势能不同,引起分子激发态能级发生改变。NAA 的吸收峰位比 CAA 的红移说明 NAA 分子激发态能级比 CAA 分子的较低。NAA 和 CAA 的 LB 膜的紫外可见吸收谱的吸收峰较各自溶液的都发生了红移。这是由于在 LB 膜中分子密集排列,分子间的相互作用加强,形成了 J-聚集体。NAA 的红移较大有 52 nm,CAA 的较小只有 23 nm,说明 NAA 分子在 LB 膜中形成聚集体的聚集程度大于 CAA。NAA 分子间的相互作用比 CAA 的要强,这是由于硝基 $-\text{NO}_2$ 的拉电子能力比羧基 $-\text{COOH}$ 大,使得相邻分子的电子云相互靠近,相互作用加强。NAA 和 CAA 的 LB 膜的可见紫外吸收谱较溶液都发生了展宽,这是由于在 LB 膜中单体和聚集体同时存在的缘故。对比两者 LB 膜的

吸收谱可见,CAA 的吸收谱展宽得更为显著,其峰位接近位于 373 nm 和 435 nm 的中间部分。说明 CAA 的 LB 膜中分子以单体和聚集体的成分相差不大,而在 NAA 的 LB 膜中分子的聚集程度较高,对于吸收谱的贡献主要是聚集体,即在 NAA 的 LB 膜中分子主要是以聚集体的形式存在。

### 3.2 LB 膜的二次谐波产生

图 4(a),(b)分别是 NAA 和 CAA 的 LB 膜二次谐波产生强度随基频光入射角的变化关系。两者都有较大的二次谐波信号产生。

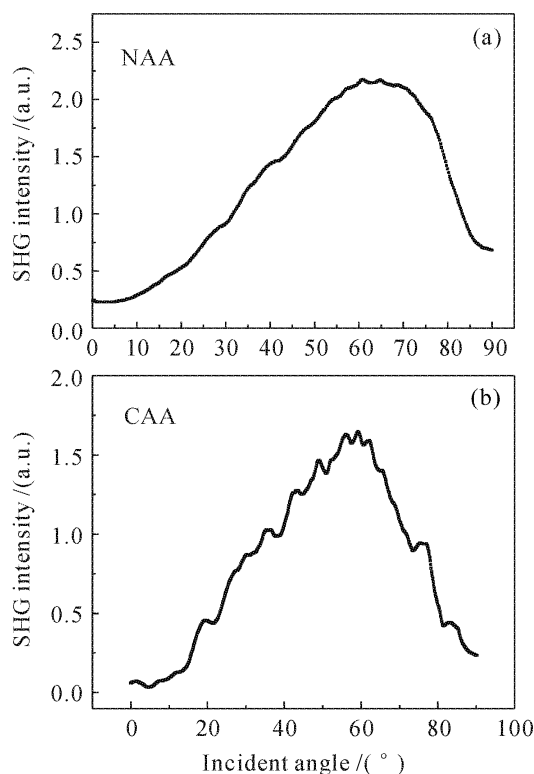


图4 LB 膜二次谐波产生强度随入射角的变化关系  
Fig. 4 Incident angle dependence of SHG intensity for LB film

化合物分子 LB 膜的宏观二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  可表示为<sup>[11]</sup>

$$I_{(2\omega)} = \frac{(\chi^{(2)} I_{(\omega)})^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}}, \quad (1)$$

式中  $l$  为 LB 膜的厚度,  $I_{\omega}$  为入射基频光的强度,  $n_{\omega}$  和  $n_{2\omega}$  分别是 LB 膜对应波长为 1064 nm 和 532 nm 的折射率。  $\chi^{(2)}$  习惯上用倍频系数  $d$  表示,  $d = \frac{1}{2} \chi^{(2)}$ 。将测得的 LB 膜的二次谐波信号与 Z 切石英晶体进行比较,利用(1)式可计算出偶氮苯分子 LB 膜宏观的二阶非线性极化率。也可导出对应的一阶超极化率为<sup>[12]</sup>

$$\beta = \frac{\chi^{(2)} l'}{f_{2\omega} (f_{\omega})^2 \sigma}, \quad (2)$$

式中  $f_{\omega,2\omega} = [(n_{\omega,2\omega})^2 + 2]/3$  称为局域场因子,  $\sigma$  为分子的面密度,  $l'$  为分子单层膜的厚度。石英的参数取自文献[13], 根据 Vogel 的方法<sup>[14, 15]</sup> 可计算出

样品 LB 膜的折射率, 采用 Corey 2 Pauling 2 Kolton(CPK)模型计算单层膜厚度, 相应的实验数据及结果如表 1 所示。

表 1 推拉型偶氮化合物的二阶非线性系数和一阶超极化率

Table 1 Second-order nonlinear coefficient and hyperpolarizability of push-pull azobenzene

Sample	Thickness $l$ / nm	$l'$ / nm	$n_{\omega}$	$n_{2\omega}$	$\sigma$ / cm <sup>-2</sup>	$d_{33}$ / (pm/V)	$\beta$ / esu
Quartz	$20.65 \times 10^3$		1.51	1.52		0.2	
NAA	21.53	2.153	1.597	1.654	$5.88 \times 10^{22}$	40.8	$1.97 \times 10^{-29}$
CAA	2.147	2.147	1.597	1.654	$5.88 \times 10^{22}$	24.2	$1.17 \times 10^{-29}$

计算结果表明, NAA 和 CAA 都具有大的一阶超极化率, 并且 NAA 的  $\beta$  大约是 CAA 的 1.7 倍。从图 1 可见, 所研究的两种化合物分子具有  $D-\pi-A$  结构, 是典型的准一维偶极分子, 两者应该具有较大的一阶超极化率。有机分子内部电荷转移诱导的二阶非线性极化率可写为<sup>[16]</sup>

$$\beta_{CT} = \frac{3e^3 \eta \omega_{gn} f_{gn} \Delta \mu_{gn}}{2m[(\eta \omega_{gn})^2 - (2\eta \omega)^2][(\eta \omega_{gn})^2 - (\eta \omega)^2]}, \quad (3)$$

式中  $\eta \omega_{gn}$  为激发态与基态能量差, 实验上可由样品吸收峰的位置得到;  $f_{gn}$  为基态跃迁到激发态的跃迁振子强度, 这里可视为常数;  $\Delta \mu_{gn}$  为基态与第一激发态之间的电偶极矩差, 与分子的给、受体的供、受电子能力有关。根据两者 LB 膜的吸收谱可知 NAA 的激发态与基态能量差  $\eta \omega_{gn}$  与 CAA 的  $\eta \omega_{gn}$  之比大约为 0.911, 根据化合物在溶液中紫外可见光谱吸收峰面积与分子跃迁偶极矩的关系式<sup>[17]</sup>

$$S = \int \epsilon M d\omega = \frac{2\pi \omega_{gn} N_0 n \mu_{gn}^2 M}{3(2.303) \epsilon_0 c h}, \quad (4)$$

结合所测量的紫外可见吸收谱, 可计算出 NAA 分子的  $\Delta \mu_{gn}$  与 CAA 分子的  $\Delta \mu_{gn}$  之比约为 1.19。将这两个比值代入(3)式, NAA 和 CAA 的  $\beta_{CT}$  之比约为 1.57。对于具有  $A-\pi-D$  结构的刚性棒状分子, 在强光作用下引起的电荷分离和电子转移对  $\beta$  均有贡献。在此情况下,  $\beta = \beta_{CT} + \beta_{add}$ , 其中  $\beta_{add}$  是由于取代基引起的分子内电荷分布非对称的增加值,  $\beta_{CT}$  则是分子内电荷转移的贡献。可见理论计算结果与实验测量的结果符合很好。这也进一步说明, 由于  $-\text{NO}_2$  比  $-\text{COOH}$  具有更强的吸电子能力, 电子在 NAA 分子内更容易转移, 并可以形成更大分子偶极矩, 因而分子具有较大的一阶超极化率, 制备成 LB 膜后有较大的二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$ 。

文献[18~20]都对 NAA 分子的  $\beta$  值进行了理论计算, 其结果比本文测得的数值要大, 文献[18]的

更接近。理论值偏大, 主要有几方面因素的影响, 一是理论上一般都采用了近似, 导致计算结果与实验不严格一致; 二是由于实验测量时薄膜中的分子并不是严格的垂直基板排列, 分子的偶极矩之和比理论值要小, 导致分子的超极化率较小。文献[21]将 NAA 分子引入聚合物中形成侧链型聚合物, 二阶非线性系数测量结果约是本文数值的 1/14。主要原因一是文献[21]测量的是极化薄膜的二阶非线性系数, 发色团在极化电压的作用下定向排列的有序程度远低于 LB 膜中的; 二是发色团引入聚合物中形成的薄膜中非线性活性分子的浓度降低, 使得总的分子偶极矩变小, 因而它的二阶非线性系数比本文小得多。

由(2)式可知, 若分子在 LB 膜中形成完美的有序排列结构, 则多层 LB 膜透射二次谐波信号的强度应与膜厚的平方成正比, 即二次谐波强度的平方根与 LB 膜层数成正比。二次谐波强度随膜厚的平方增长, 成为多年来人们判断多层膜理想结构的标准之一。图 5(a), (b) 分别为 NAA 分子和 CAA 分子 LB 膜二次谐波产生强度的平方根与 LB 膜层数的关系。由图 5 可以看出, 二次谐波产生强度的平方根与 LB 膜的层数基本成线性关系。说明在分子 LB 膜的成膜过程中, 随着膜层数的增加, 亚相表面上的单分子膜能够较好地转移到固体基板上形成多层 LB 膜。NAA 分子可以有序排列到 15 层以上, CAA 分子可以有序排列到 10 层以上。同时也说明 NAA 和 CAA 分子是一种较好的 LB 成膜材料。这种具有大的二阶光学非线性的材料制成薄膜后有望在非线性光波导器件中得到应用。作为非线性光学材料的应用, 温度稳定性是十分重要的指标。将 NAA 分子 15 层 LB 膜分别加热至 40 °C, 70 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C 并保持 5 min, 测量了样品降至室温的吸收谱, 如图 6 所示。由图 6 可见, 样品在加

热至90 °C再降至室温后其吸收谱与加热前相比变化不大,说明薄膜结构基本不变。但加热温度超过120 °C后薄膜的吸收强度较加热前明显减弱,而吸收峰位变化不大说明分子结构基本不变,薄膜结构发生了变化。总体说来 NAA 分子 LB 膜的温度稳定性较好。

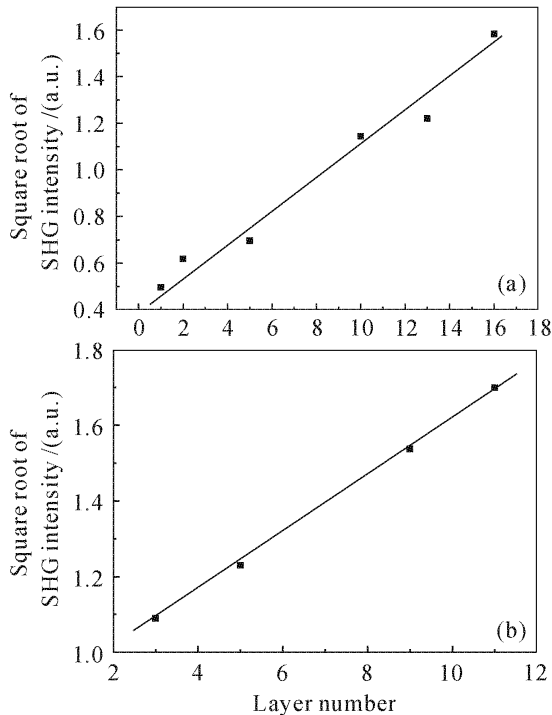


图 5 二次谐波产生强度的平方根随 LB 层数的变化关系

Fig. 5 LB film layer number dependence of square root of SHG intensity

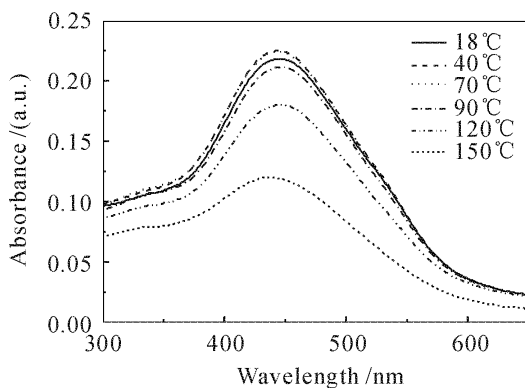


图 6 NAA 分子 LB 膜加热至不同温度后的吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra of NAA LB film after being heated to different temperature

## 4 结 论

研究了两种“推-拉”型偶氮化合物 LB 膜的制备、紫外可见吸收谱和二阶非线性光学特性。从两种化合物的  $\pi \sim A$  等温曲线可以看出,化合物在亚相表面压膜过程中具有明显的气、液和固态区域,分

子在亚相表面可以形成有序的单分子膜,羧基-COOH亲水性强于硝基-NO<sub>2</sub>而极性弱于硝基。两种分子在氯仿溶液中及形成 LB 膜后以反式异构体的形式存在。CAA 的 LB 膜中分子单体和聚集体的成分相差不大,NAA 的 LB 膜中分子主要是以聚集体的形式存在。采用二次谐波产生的方法测得 NAA 和 CAA 的二阶非线性系数分别为 40.8 pm/V和 24.2 pm/V,一阶超极化率  $\beta$  分别为  $1.97 \times 10^{-29}$  esu和  $1.17 \times 10^{-29}$  esu,两者的  $\beta$  之比为 1.7,理论计算结果与实验测量结果符合较好。说明-NO<sub>2</sub>比-COOH具有更强的吸电子能力,电子在 NAA 分子内更容易转移,形成更大分子偶极矩,因而分子具有较大的一阶超极化率,制备成 LB 膜后有较大的二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$ 。NAA 分子可以有序排列到 15 层以上,CAA 分子可以有序排列到 10 层以上,膜的温度稳定性较好。这种材料制成薄膜后有望在非线性和光波导器件中得到应用。

## 参 考 文 献

- 1 J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx *et al.*. Third-order nonlinear optical response in organic materials; theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: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]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8):1123~1126  
王文军,吴成,高学喜等. NMOB 分子 LB 膜的光谱及其非线性光学特性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(8):1123~1126
- 3 Sandhya K. Yesodha, Chennakattu K. Sadashiva Pillai, Naoto Tsutsumi. Stable polymeric materials for nonlinear optics; a review based on azobenzene systems [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**:45~74
- 4 Feng Zhongyao, Hu Manli, Ma Hui *et al.*. Properties of photo-induced birefringence in azobenzene copolymer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8):974~977  
冯忠耀,忽满利,马辉等. 偶氮苯共聚 PMMA 薄膜的光致双折射特性研究[J]. *光子学报*, 2004, **33**(8):974~977
- 5 Xu Hongtao, Cai Zhigang, Wang Changshun. A study of the writing microstructures on the surface of azobenzene polymers [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3):385~388  
许洪涛,蔡志岗,王长顺. 新型含偶氮聚合物薄膜表面微结构的刻写研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3):385~388
- 6 Jianli Hua, Zhen Li, Jingui Qin *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**:25~32
- 7 Zheng Guoliang, Li Yanggang, Luo Yangcheng *et al.*. Characterization of photoinduced refractive index change in the azobenzene doped polymer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2):269~273  
郑国梁,黎扬钢,罗羊城等. 掺偶氮苯聚合物的光致折射率改变特性[J]. *中国激光*, 2005, **32**(2):269~273
- 8 Ma Shihong, Xu Xingze, Yao Wenhua *et al.*. Correlations between photo-induced bleaching and temporal stability on optical nonlinear Langmuir-Blodgett films [J]. *Acta Optica*

- Sinica*, 1998, **18**(5):527~532
- 马世红, 陆兴泽, 姚文华 等. 光学非线性 LB 膜的时间稳定性与光致漂白效应的关系[J]. *光学学报*, 1998, **18**(5):527~532
- 9 Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Investigation on the spectrum and the second-harmonic generation properties of 4-(carboxylic)-4'-(amidogen)-azobenzene in Langmuir-Blodgett films [J]. *Laser Journal*, 2006, **27**(4):31~32
- 高学喜, 王文军, 刘云龙 等. 4-羧基-4'-氨基偶氮苯 LB 膜的光谱及其二次谐波产生特性研究[J]. *激光杂志*, 2006, **27**(4):31~32
- 10 Manfred Niemann, Helmut Ritter. Comb-like methacrylamide polymers containing condensates of amino and azobenzene moieties in the side chains [J]. *Makromol. Chem.*, 1993, **194**:1169~1181
- 11 G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin *et al.*. Improved second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of hemicyanine dyes [J]. *Nature*, 1992, **357**(6377):393~395
- 12 Donald Lupo, Werner Prass, Ude Scheunemann *et al.*. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2):300~308
- 13 J. Jerphagnon, S. K. Kurtz. Optical nonlinear susceptibilities; accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate [J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(4):1739~1744
- 14 Arthur I. Vogel. Physical properties and chemical constitution [J]. *J. Chem. Soc.*, 1948:1833~1855
- 15 Li Jia, Xu Xurong, Wang Jinbo *et al.*. Calculation of the refractive indices in all wavelength for the organic compound [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1994, **15**(2):102~106
- 李加, 徐叙稼, 王敬伯 等. 有机材料在各种波长的折射率计算[J]. *发光学报*, 1994, **15**(2):102~106
- 16 Qian Shixiong, Wang Gongming. *Nonlinear Optics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001. 49
- 钱世雄, 王恭明. *非线性光学——原理与进展*[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 49
- 17 Xue Jing, Qian Ying, Xiao Guomin *et al.*. Synthesis and determination of transition dipole moment for nonlinear optical azo chromophores [J]. *Fine Chemicals*, 2004, **21**(9):645~661
- 薛静, 钱鹰, 肖国民 等. 非线性光学偶氮分子的合成和跃迁偶极距的测定[J]. *精细化工*, 2004, **21**(9):645~661
- 18 David R. Kanis, Mark A. Rather, Tobin J. Marks. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects [J]. *Chem. Rev.*, 1994, **94**:195~242
- 19 Tetsuya Tsunekawa, Tetsuya Gotoh, Masao Iwamoto. New organic non-linear optical crystals of benzyldiene-aniline derivative [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**(4):353~357
- 20 Feng Jikang, Wang Haichuan, Xiao Changyong *et al.*. A theoretical study on the nonlinear optical second-order properties of azobenzene series molecules [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1996, **17**(4):596~600
- 封继康, 王海船, 肖长永 等. 偶氮系列分子二阶非线性光学性质的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 1996, **17**(4):596~600
- 21 Wei Shi, Changshui Fang, Yu Sui *et al.*. Thermal stability and transmission losses of the poled polyimide side-chain thin films [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **183**:299~306