

文章编号: 0253-2239(2004)08-1073-6

# 不同生色团对聚合物薄膜全光开关效应的影响\*

罗锻斌<sup>1</sup> 余卫龙<sup>1</sup> 吴水珠<sup>2</sup> 汪 海<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)  
(<sup>2</sup> 华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广州 510640)

**摘要:** 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中掺入不同的偶氮染料并制成薄膜样品,以调制的线偏振 Ar<sup>+</sup> 激光(514 nm, CW)作为控制光, He-Ne 激光(632.8 nm, CW)为信号光,研究了样品的光致双折射效应及全光开关效应。通过对样品的响应特性和全光开关效应进行比较,发现电子推拉势较强的生色团分子在控制光作用下,可以产生较大的光致双折射效应,但光响应速度较慢,其光致双折射效应以光致异构取向为主要机制;而对于具有较弱电子推拉势的生色团分子,其光致双折射效应则主要来自光致异构烧孔机制,虽然其光致双折射效应小,但光响应速度快。

**关键词:** 非线性光学; 全光开关效应; 偶氮染料; 光致异构

中图分类号: O632.24; O437 文献标识码: A

## Influence of Doping Different Azo Chromophores on the All-Optical Switching Effect of the Polymer Films

Luo Duanbin<sup>1</sup> She Weilong<sup>1</sup> Wu Shuizhu<sup>2</sup> Wang Hai<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,  
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275  
<sup>2</sup> Department of Polymer Science and Engineering, South China University  
of Technology, Guangzhou 510640)

(Received 20 January 2003; revised 8 September 2003)

**Abstract:** Different samples were prepared by doping azo dye 4'-[[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-4-nitroazobenzene (DR1), 4'-[[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene (DR13) and 4'-[2-2-(acryloyloxy) ethyl]-4-nitroazobenzene (DR19) in poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymer films. The optical switching effects of the composites were measured by using linearly polarized 514 nm pump beam from an Ar<sup>+</sup> laser (514 nm, CW) and a linearly polarized probe beam from a He-Ne laser (632.8 nm, CW). It was found that the sample containing the chromophores with strong pull/push electronic potential showed larger birefringence but slow response, which mainly came from the photoinduced reorientation process of the chromophores. The sample containing the chromophores with weak pull/push electronic potential showed small birefringence but fast response, which was attributed to the faster angular hole burning process of the chromophores.

**Key words:** nonlinear optics; all-optical switching effect; azo dye; photoisomerization

## 1 引 言

全光网络是光通信技术的未来,而全光开关是全光网络的关键器件之一。自光纤通信技术问世以来,全光开关就一直受到人们的重视。克尔型全光开关较早被人们研究<sup>[1]</sup>,但由于此类全光开关需要在 mW/cm<sup>2</sup> 的光强下运转,它在光纤网络中的应用

\* 国家自然科学基金(50173007)、广东省科技计划项目(A1060201)和高校重点实验室访问学者基金资助课题。

E-mail: stils02@zsu.edu.cn

收稿日期:2003-01-20;收到修改稿日期:2003-09-08

就受到一定限制。因此,人们把着眼点转到弱光全光开关材料和器件的研究方面来。目前,弱光空间孤子全光开关<sup>[2]</sup>,半导体量子阱及量子点弱光全光开关<sup>[3]</sup>,有机聚合物全光开关<sup>[4]</sup>等已成为前沿研究热点。由于有机聚合物光学材料存在制备工艺简单,成本低廉,易于集成,而且可以方便地通过掺杂或修饰主链和侧链的结构来改变聚合物的某些光学性能等优点,从而引起了人们极大的研究兴趣<sup>[5~7]</sup>。近年来国内外很多研究小组在聚合物全光开关的结构、材料及控制方式等方面作了很多努力,提出了不少方案<sup>[8~14]</sup>。这些光开关,有的虽然控制光光强较低,但开关响应时间太慢<sup>[8~11]</sup>;有的虽然开关响应时间较快,但所需控制光功率太高<sup>[12~14]</sup>。为了研制在较低控制光功率下实现较快开关响应时间的全光开关,在近期的工作中<sup>[15,16]</sup>,我们在聚甲基丙烯酸甲酯中掺入一定的 DR1 染料并制成薄膜材料,利用偶氮染料的光致异构诱导材料的双折射效应,在毫瓦量级的控制光功率下实现了响应时间为几个毫秒的全光开关效应。这与目前流行的微光机电系统开关的速度相近。而且,有机聚合物薄膜材料制备工艺简单,成本较低,无磨损,且容易在一片薄膜上大量集成,所以,这种光开关很有应用潜力,值得深入研究。在本文中,我们在聚甲基丙烯酸甲酯中掺入几种取代基不同的常见偶氮染料并制成薄膜样品,考察了含不同生色团样品的光响应及全光开关效应。

## 2 实 验

我们在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中分别掺入质量分数为 2.5% 的偶氮化合物 DR1, DR13 和 DR19,涂于玻璃基底上制成的均匀薄膜,样品厚度约为 100 nm。样品分别标记为 pm1 (PMMA-DR1), pm13 (PMMA-DR13) 和 pm19 (PMMA-DR19)。DR1, DR13, DR19 和聚甲基丙烯酸甲酯的结构式如图 1 所示。

图 2 为三种样品的波长透射光谱。在波长为 400 nm 至 600 nm 的范围,三种样品均有吸收,但 pm1 和 pm13 吸收较强, pm19 较弱。波长大于 600 nm 时,三种样品的透射率都很高。

全光开关实验装置和光路如图 3 所示。用氩离子激光(波长 514 nm, CW)作为控制光源,光束直径约为 0.5 mm,用 He-Ne 激光(波长 632.8 nm, CW)作为信号光源。起偏器  $P_2$  与检偏器 A 正交。控制光的偏振方向( $P_1$ )与信号光的偏振方向( $P_2$ )的夹角

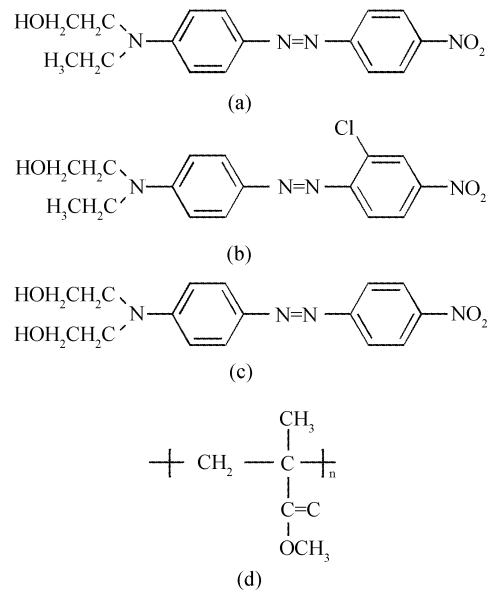


Fig. 1 The chemical structures of DR1 (a), DR13 (b), DR19 (c) and PMMA (d)

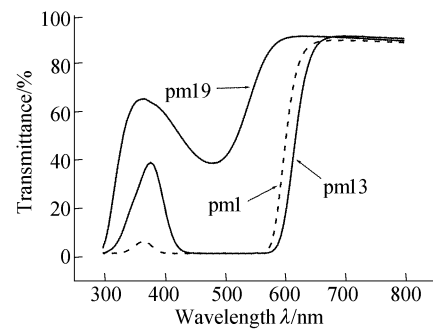


Fig. 2 The transmission spectra of pm1, pm13, and pm19 为  $45^\circ$ 。控制光经斩波器 C 调制后,经  $P_1$ , 再由反射镜 M 反射后与信号光入射到样品的同一点。样品后的滤光片把透过的及散射的控制光滤掉,仅让信号光透过。探测器由光电倍增管和高速数字示波器 (Tektronix 公司生产, TDS-3032 型) 组成。

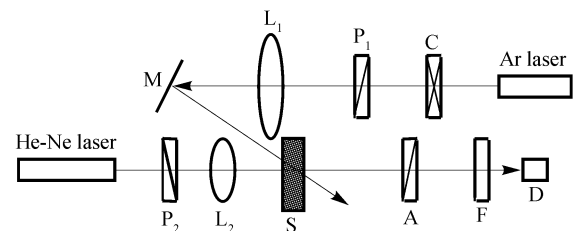


Fig. 3 The setup of the all-optical switching experiment: C: chopper;  $P_1$ ,  $P_2$ : polarizers;  $L_1$ ,  $L_2$ : lens; M: mirror; S: sample; A: analyzer; F: filter; D: detector

当控制光没有照射到样品上时,样品表现为光

学各向同性,所以信号光经过样品后,其偏振方向没有发生变化,与检偏器 A 的透偏方向相互垂直,故探测器所探测到的信号光强为零。当控制光开启后,样品中的偶氮基团在线偏振控制光作用下,通过反-顺-反(trans-cis-trans)异构化循环,最后趋于与控制光偏振方向垂直的取向,使样品产生光学各向异性(光致双折射),信号光经过样品后,其偏振态发生改变,从而使部分信号光能够通过检偏器 A 而被探测器接收到。信号光强的大小,反映了样品光致双折射的大小。斩波器的作用使得控制光以一定的开关频率作用到样品上,从而使得到达探测器上的信号光光强的大小也以相应的频率变化,实现了全光开关(见图 5)。

### 3 结果及讨论

图 4(a),图 4(b)和图 4(c)分别是样品 pm1,

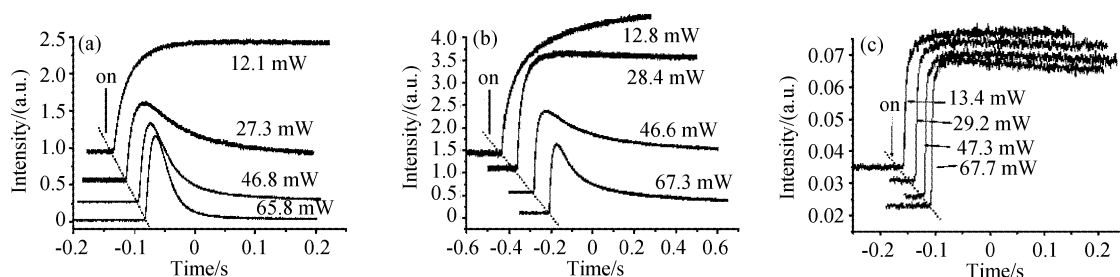


Fig. 4 (a) The transmitted intensity of pm1 VS the power of control beam at room temperature, (b) the transmitted intensity of pm13 VS the power of control beam at room temperature, (c) the transmitted intensity of pm19 VS the power of control beam at room temperature

根据 Sekkat 和 Dumont 所建议的光诱导光学各向异性唯象机制<sup>[17]</sup>,可以从下面四个过程来描述样品中偶氮生色基团对控制光的响应:1)反→顺光化学异构。反态的偶氮基团以正比于  $\cos^2\theta$  的几率被控制光激发至顺态,其中  $\theta$  为反态分子长轴与控制光偏振方向的夹角。因此,分子长轴趋于平行于控制光偏振方向的分子比其他方向取向的分子将被更有效地激发,故在反态分子原来各向同性的角分布上,出现了一个与  $\cos^2\theta$  相关的顺态分子的分布,这被形象地称为光诱导光学各向异性中的烧孔机制(Angular hole burning)。由于反态和顺态分子的光学性质的不同,因此烧孔过程也伴随着样品光学各向异性的产生。2)由于样品中的生色团按 Rau<sup>[18]</sup>的分类,均属于推拉型偶氮化合物。此类偶氮化合物的反→顺和顺→反光致异构激发波段有一定的重叠,故在 514 nm 的控制光波长下,反→顺和顺→反光致异构可同时发生,即反态分子被光致

pm13 和 pm19 在控制光开启后信号光光强的变化情况。从图 4 可以看到,在较小功率时,控制光开启后,信号光的透射光强迅速增大最后趋于一个饱和值。从响应时间来看,pm19 的上升时间最短(0.1 s 以内),很快达到了饱和,pm1 次之(0.2 s 左右),而 pm13 的响应并达到饱和的时间则较长(1 s 以上);但从光致折射率改变大小来看,在相同功率范围的控制光的作用下,pm13 的信号最强,pm1 次之,而 pm19 则最弱(比 pm1 和 pm13 约小两个数量级)。随着控制光功率的增加,对于 pm1 与 pm13,信号光强快速达到一个峰值后,便开始减小,最后趋于一个饱和值;控制光功率越大,信号光达到峰值的速度越快,但峰值越小;从峰值开始衰减的速度也越快,稳定后趋于的饱和值也越小。而对于 pm19,随着控制光功率的增加(在本实验的功率比较范围内),信号光强度仅有微小的减弱。

异构为顺态后,部分顺态分子也可吸收相同波长的控制光而异构为反态;同时,在常温下,推拉型偶氮化合物可发生热诱导的顺→反转变。由光化学的顺→反及热诱导的顺→反异构,偶氮分子回到原来的反态,从而完成一个反→顺→反异构化循环。3)反态和顺态的偶氮分子随着反↔顺异构化循环,分子取向不断发生变化,控制光照射区反态的偶氮分子最后趋于与控制光偏振方向垂直的取向,才不再被激发;这个过程称为反态分子的重取向过程(Angular redistribution)。至此控制光对样品产生的光致各向异性趋于饱和,信号光的透射光强也趋于饱和。4)在样品温度较高时(由于对样品加热升温或由于在较大控制光功率下样品较强的吸收而产生的热效应),偶氮分子的热运动将加剧,从而使相对于控制光偏振方向有一定夹角取向排列的偶氮分子产生一定程度的无序化,进而降低了样品的光致双折射效应,此过程称为偶氮分子的取向角弥散

(Angular diffusion)<sup>[19]</sup>。我们可以看到,“烧孔过程”和偶氮分子的“重取向过程”对于样品的光诱导光学各向异性均有贡献。“烧孔过程”纯粹是一个光化学过程,其对控制光的响应速度是很快的,其在垂直和平行于控制光偏振方向产生反态和顺态的分子数密度的不同分布而导致样品光照区光学性质的各向异性,但对样品光致折射率改变幅度贡献不大。偶氮分子的“重取向过程”较明显地依赖于具体的偶氮分子和分子周围的化学环境,是一个需要相对较长响应时间的过程,但此过程在垂直和平行于控制光偏振方向上可产生较大的折射率改变,是样品光致折射率改变的主要来源。

从图 1 可见,相比于 DR1 和 DR19,DR13 在拉电子基团一侧的苯环上增加了一个氯原子,这就增大了它的分子推拉电子势,降低了分子的激发能,使吸收峰红移,所以,相对于样品 pm1 和 pm19,pm13 的吸收峰更靠近控制光波长,吸收更强。还有,它增大了分子在聚甲基丙烯酸甲酯基体内所占有的自由体积(Free volume)<sup>[20]</sup>。因 DR13 分子顺反异构涉及较大自由体积内的分子构型的改变和取向,必然导致较大的折射率的改变。另外,由于氯原子的取代,相对于 DR1 和 DR19,DR13 在光化学顺反异构反应中的量子产率将大大降低<sup>[21]</sup>。这也就解释了为什么样品 pm13 的光致光学各向异性需在较长的光照时间下才能达到饱和。从前面的描述可知,样品的宏观光致折射率改变,在微观机制上可认为来自光化学“烧孔过程”和偶氮分子通过顺反异构循环进行的“重取向过程”。由于不同偶氮分子的推拉电子势的不同,由顺态热弛豫回反态的时间也不同<sup>[22]</sup>,DR13 较快,DR1 和 DR19 次之。相比于 DR1,DR19 分子在推电子基团一端多了一个羟基,羟基容易与偶氮分子本身和周围的分子链段形成氢键相互作用<sup>[23]</sup>,增大了分子进行取向的空间位阻,不利于分子的取向。所以,我们认为,在 pm1、pm13 和 pm19 三种样品中,DR13 的分子“重取向过程”对 pm13 的光致双折射效应有较大贡献,而 pm19 中,DR19 分子的“烧孔”机制对光致双折射效应有较大贡献,这就解释了在这三种样品中,pm19 的响应时间最快,但光致双折射效应最弱,pm1 次快,光致双折射中等,pm13 响应最慢而光致双折射效应最强的这些实验结果。

大的光功率有利于增加偶氮基团光致异构循环的速度<sup>[23]</sup>,使得样品的开关响应速度增快[见图 4(a)、图 4(b)]。但另一方面,由于样品较强的吸收

(pm1,pm13),控制光产生的热效应将不可忽略<sup>[24]</sup>,它必然导致样品光照区温度升高。较高的温度,有利于增加偶氮基团顺向反异构的速度<sup>[24,25]</sup>,同时也有利于加快偶氮分子在控制光开启时的取向排列以及加快取向的偶氮分子在控制光关闭时的无序化弛豫,从而提高了样品开关的响应速度,但是,由于温度升高,增大了偶氮分子的热运动,使原来在控制光作用下较有序取向的偶氮分子产生一定程度的无序化(即取向角弥散)。“烧孔”和“有序化取向”对光致双折射的增强效应和热扰动带来的“取向弥散”对光致双折射的削弱作用相互竞争,使得样品的光致双折射效应迅速达到一个极大值后变小并最后趋于一个较小的饱和值。控制光功率越大,热效应越显著,分子的热扰动越剧烈,有序取向机制作用越弱,样品的光致双折射效应也越弱,信号光光强也随之越小[见图 4(a)、图 4(b)]。由于 pm19 对控制光的吸收相对较弱,样品的热效应在目前实验条件下表现不明显,信号光光强变化很小[见图 4(c)]。

图 5 是在室温下,控制光功率为 12 mW,斩波器频率为 50 Hz 时 pm1、pm13 和 pm19 的全光开关效应实验结果。我们看到,pm13 的响应幅度比 pm1 和 pm19 大得多,其中 pm19 响应幅度最小。

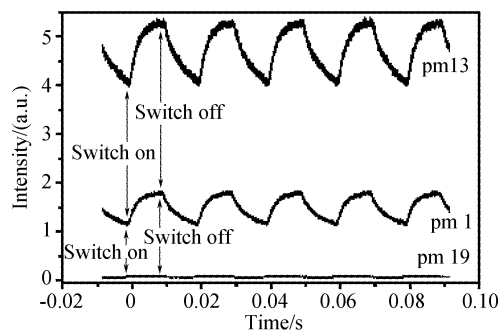


Fig. 5 The comparison of all-optical switching effects at 50 Hz modulating frequency of pm1, pm13 and pm19 with the same control power 12 mW (at room temperature)

图 6、图 7 和图 8 是在室温下,斩波频率固定在 50 Hz,改变控制光功率得到的 pm1、pm13 和 pm19 的全光开关实验曲线。显然,对于 pm1 与 pm13 来说,随着控制光功率的增加,信号光的峰值和本底均明显减小,但调制幅值变化不大,这使得信号光调制深度增加。而对 pm19 来说,随着控制光功率的增强,探测光的透射光强峰值增大,本底却减小,但改变都很小。从前面的分析我们已经知道,由于其中的生色团 DR1、DR13 和 DR19 均属于推拉型偶氮

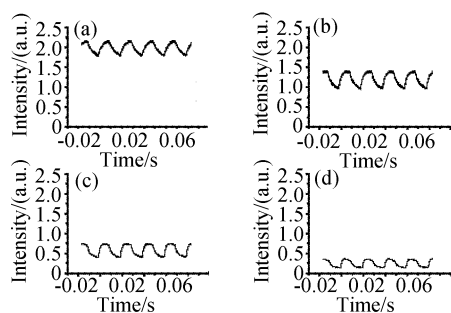


Fig. 6 The all-optical switching effect of pml at different pump power (a) 6.0 mW, (b) 13.6 mW, (c) 23.4 mW, (d) 32.9 mW when modulating at 50 Hz (at room temperature)

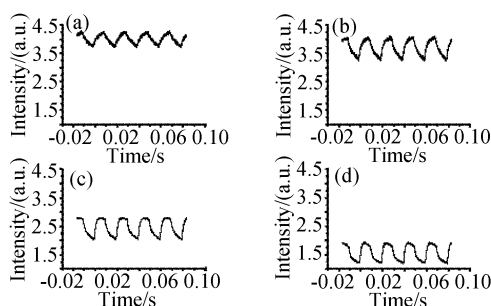


Fig. 7 The all-optical switching effect of pml3 at different pump power (a) 6.4 mW, (b) 14.2 mW, (c) 23.3 mW, (d) 33.6 mW when modulating at 50 Hz (at room temperature)

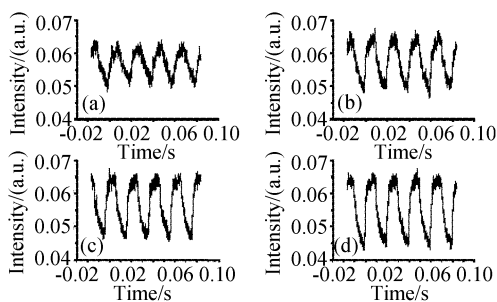


Fig. 8 The all-optical switching effect of pml9 at different pump power (a) 6.7 mW, (b) 14.6 mW, (c) 23.6 mW, (d) 33.8 mW when modulating at 50 Hz (at room temperature)

化合物,室温下它们从顺态热弛豫回反态的速率较快<sup>[22]</sup>。在控制光开启的时间段,pml 和 pml3 由于 DR1 和 DR13 的推拉电子势较强,DR1 和 DR13 可发生多次的反 $\leftrightarrow$ 顺异构化循环,使得 DR1 和 DR13 分子取向而产生光致双折射效应。在控制光关闭的时间段,是光诱导取向的生色团分子热弛豫回原来无序状态的过程。这一过程的快慢,受样品温度,生

色团周围的化学环境及生色团所占的自由体积大小的影响。由于样品内生色团分子所占自由体积的大小有一定的分布<sup>[26]</sup>。一些占有较大的自由体积的生色团分子(Free molecules)<sup>[27]</sup>,能够在关闭控制光之后迅速弛豫;而占有较小自由体积的生色团分子,由于样品基体链段的阻碍,其弛豫过程较慢,在交替开关的控制光作用下,甚至来不及响应。这些被陷分子(Trapped molecules)的存在<sup>[27]</sup>,使得样品的开关响应总是存在一定的本底。控制光功率的增加,由于样品的吸收,增加了生色团分子的热运动,使更多的生色团分子能够跟上控制光的调制速度,从而使开关响应的本底大大降低,这正是图 6、图 7 观察到的情况。对于 pml9,虽然它对控制光的吸收较 pml 和 pml3 弱,但随着控制光功率的增加,越来越多的 DR19 分子能够克服两个羟基带来的取向空间位阻作用(弱的氢键相互作用),受控制光调制的取向的 DR19 分子也增多,从而使得信号光的调制深度增大,而本底减小,这是图 8 观察到的情况。

**结论** 利用主客掺杂方式,在聚甲基丙烯酸甲酯基体中掺入不同偶氮染料(DR1、DR13 和 DR19)制备了作为全光开关实验的有机聚合物薄膜样品 pml、pml3 和 pml9 并进行了实验研究。以光致折射率改变的唯象机制,即“烧孔过程”、“分子重取向过程”和“取向角弥散过程”,结合偶氮染料分子的推拉电子势、自由体积和光化学量子产率定性分析了它们的全光开关特性。在实验中,由于 pml3 中 DR13 具有较强的推拉电子势,较大的异构自由体积,分子重取向过程对光致折射率的改变有较大贡献,从而产生较强的光致双折射效应,但其光化学量子产率受苯环上取代原子的削弱,使其达到饱和的时间较长;由于 DR19 分子中两个羟基产生的空间位阻而不利于分子取向,pml9 中光致折射率的改变中,DR19 分子的“烧孔过程”贡献较大,虽然其开关响应时间较快,但光致双折射效应较弱。在调制的控制光作用下,这三种样品均可实现毫秒量级的开关响应。随着控制光功率的增加,pml 和 pml3 的开关调制深度明显增大,但 pml9 所受影响则较小。

有机聚合物光学材料具有非常诱人的应用前景。在我们的有机聚合物全光开关实验中,用几个毫瓦的控制功率下即可达到几个毫秒的响应速度。通过材料和物理条件优化,可望进一步提高响应速度,所以值得继续深入研究。

## 参 考 文 献

- Morioka T, Saruwatari M, Nakagawa K. All-optical Kerr switching techniques and applications. Global Telecommunications Conference, 1990, and Exhibition. Communications; Connecting the Future, *GLOBECOM '90, IEEE*, 1990, **2**: 1311~1317
- Taranenko V B, Weiss C O. Spatial soliton in semiconductor microresonators. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.*, 2002, **8**(3):488~496
- Pallab B, David K, Omar Q *et al.*. High-speed modulation and switching characteristics of In(Ga)As-Al(Ga)As self-organized quantum-dot lasers. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.*, 2000, **6**(3):426~437
- Kang J W, Kim J J, Kim E. All-optical Mach-Zehnder modulator using a photochromic dye-doped polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(10): 1710~1712
- Yang Wenzheng, Chen Feng, Feng Xianqiang *et al.*. Fast optical switch based on bacteriorhodopsin film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(9): 1123 ~ 1128 (in Chinese)
- Huang Yaping, Wang Hui, Wen Jinhui *et al.*. The ultrafast photo-induced birefringence of a new kind azobenzene side-chain polymer. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(4): 501~504 (in Chinese)
- Huang Yanqiang, Wang Shenqi, Sun Zhenrong *et al.*. Study on third-order of azobenzenes derivatives by four-wave mixing. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(10): 1290~1294 (in Chinese)
- Ebisawa F, Hoshino M, Sukegawa K. Self-holding photochromic polymer Mach-Zehnder optical switch. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(23): 2919~2921
- Rodriguez A, Vitrant G, Chollet P A *et al.*. Optical control of an integrated interferometer using a photochromic polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(4): 461~463
- Okamoto T, Kamiyama T, Yamaguchi I. All-optical spatial light modulator with surface plasmon resonance. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(11): 1570~1572
- Nagamura T, Hamada T. Novel all optical light modulation based on complex refractive index changes of organic dye-doped polymer film upon photoexcitation. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(9): 1191~1193
- Sasaki K, Nagamura T. Ultrafast all-optical switch using complex refractive index changes of thin films containing photochromic dye. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(4): 434~436
- Tanio N, Irie M. Photooptical switching of polymer film waveguide containing photochromic diarylethenes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(16): 1550~1554
- Yacoubian A, Aye T M. Enhanced optical modulation using azo-dye polymers. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(10): 3073~3077
- Luo Duanbin, Yan Kun, She Weilong *et al.*. All optical switch with response time in millisecond seconds magnitude based on azo-doped polymer films. *Chin. J. Lasers*(中国激光), 2004, **31**(1): 92~96 (in Chinese)
- Wu Shuizhu, Yao Shenglan, She Weilong *et al.*. All-optical switching properties of poly (methyl methacrylate) azobenzene composites. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(4):401~405
- Sekkat Z, Dumont M. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films: Characterization of molecular angular mobility. *Synthetic Metals*, 1993, **54**(3): 373~381
- Rau H. In Photochemistry and Photophysics. Vol. 2. Edited by Rabek J F. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla. 1990. 119
- Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(14): 4139~4175
- Barrett C, Natansohn A, Rochon P. Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10): 8836~8842
- Natansohn A, Xie S, Rochon P. Azo polymer for reversible optical storage: 2. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy) ethyl ] ethylamino ]-2-chloro-4-nitroazobenzene ]. *Macromolecules*, 1992, **25**(12):5531~5532
- Xie S, Natansohn A, Rochon P. Recent developments in aromatic azo polymers research. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(3):403~411
- Park Ha Seon, Sung Jungmoon, Chang Taihyun. Hydrogen bonding effect on probe diffusion in semidilute polymer solutions: Polymer chain structure dependence. *Macromolecules*, 1996, **29**(11): 3216~3219
- Ho M S, Barrett C, Paterson J *et al.*. Synthesis and optical properties of poly {(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy) ethyl]-carbazoyl]] diazene }. *Macromolecules*, 1996, **29**(12): 4616~4621
- Song O K, Wang C H, Pauley M A. Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below  $T_g$ . *Macromolecules*, 1997, **30**(20):6913~6919
- Lamarre L, Sung C S P. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers. *Macromolecules*, 1983, **16**(18): 1729~1736
- Loucif-Saibi R, Nakatani K, Delaire J A *et al.*. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly (methyl methacrylate) films. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(2):232~236