

文章编号: 0253-2239(2005)10-1385-6

# 不同基体刚性偶氮化合物光致光学各向异性 及其唯象模拟\*

罗锻斌<sup>1</sup> 邓 莉<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 华东理工大学物理系, 上海 200237  
<sup>2</sup> 华东师范大学光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 在不同刚性的聚合物基体聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡啶(PVK)和聚苯乙烯(PS)薄膜基体中掺入相同质量分数(均为0.003)的分散红13(DR13)偶氮染料。以线偏振连续 Ar<sup>+</sup> 激光(514 nm)作为控制光, 连续 He-Ne 激光(632.8 nm)作为信号光考察了具有相同厚度的三种样品在相同控制光功率(15 mW)下的光致双折射效应。实验发现刚性较大的聚乙烯吡啶基体样品的双折射效应最小, 刚性最小的聚苯乙烯基体样品的双折射效应最大。在偶氮生色团光致异构的四能级模型基础上, 建立一新的唯象的模型。在模型中引入描述聚合物基体刚性的参量  $s$ , 通过数值计算描述了不同基体刚性参量  $s$  对偶氮生色团光致异构取向的影响。计算结果表明, 基体的刚性越大, 样品的光致双折射效应越小, 定性地解释了实验现象。

**关键词:** 非线性光学; 偶氮生色团; 光致异构; 光致双折射; 唯象模拟

中图分类号: O632.24; O437 文献标识码: A

## Photoinduced Anisotropy of Azo Polymer with Different Matrices Rigidity and Their Phenomenological Simulation

Luo Duanbin<sup>1</sup> Deng Li<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237  
<sup>2</sup> Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Ministry of Education,  
East China Normal University, Shanghai 200062)

**Abstract:** Three kinds of polymeric films with different rigidity, poly (methyl methacrylate) (PMMA), poly (N-vinylcarbazole) (PVK) and polystyrene (PS), which were doped with same concentration (mass fraction 0.003) of azo-dye 4-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene (disperse red 13, DR13), were prepared. The photoinduced birefringence effect of these three kinds of samples were studied by using a linearly polarized control beam from an Ar<sup>+</sup> laser (514 nm) and a linearly polarized probe beam from a He-Ne laser (632.8 nm). It was found that under the same control beam power (15 mW) and with the same sample's thickness, the PVK with large matrix rigidity showed small birefringence effect while polystyrene with small matrix rigidity showed large birefringence effect. Based on the four-energy-level model of photoisomerization of azo chromophores, a phenomenological model, in which a parameter  $s$  was introduced to describe the rigidity of polymer matrices, was presented to simulate the photoisomerization and orientation of the azo chromophores in polymeric matrices with different rigidity. The influence of the matrix rigidity parameter  $s$  on the photoinduced anisotropy of the azo-dye containing samples was investigated by numerical calculation. The computed results showed that large rigidity samples present small birefringence effect and the experimental results could be explained qualitatively by the theoretical simulation results.

**Key words:** nonlinear optics; azo chromophores; photoinduced isomerization; photoinduced birefringence; phenomenological simulation

\* 广东省科技计划(A1060201)和广州市科技计划(2002J1-C0111)资助项目。

作者简介: 罗锻斌(1976~),男,广东兴宁人,华东理工大学物理系讲师,博士,主要从事有机聚合物光学材料的非线性光学性质研究。E-mail: gzldb@163.net

收稿日期: 2004-10-29; 收到修改稿日期: 2005-01-20

## 1 引 言

偶氮化合物具有两种异构体,棒状结构的反式(Trans)异构体和拐状结构的顺式(Cis)异构体<sup>[1]</sup>。光照和热的影响可以使偶氮基团在顺式与反式构型之间相互转换。在大量的含偶氮化合物的聚合物材料中观察到了光致光学各向异性<sup>[2~6]</sup>,如光致双折射和二向色性等。聚合物中的棒状偶氮基团在适当波长的线偏振光作用下产生异构化循环,偶氮分子趋于与线偏振光偏振方向垂直的取向,使得样品出现宏观光学各向异性,这是偶氮聚合物得以广泛应用的基础<sup>[7]</sup>。描述偶氮生色团在聚合物基体中的光化学取向行为的难点在于:生色团异构后取向如何变化;如何把基体对生色团的作用、生色团之间的相互作用对生色团异构后的取向的影响表现出来。Natanshon 等<sup>[8]</sup>在早期的模型中没有考虑这些影响。Dumont 等<sup>[9,10]</sup>在速率方程中考虑了取向异构过程中的取向几率,认为存在轴对称分布,并用勒让德多项式对分布几率进行展开。他们也主要考虑了低光强和低掺杂浓度的情况。Palto 等<sup>[10]</sup>把 LB 膜中的生色团受到的作用势等价于一个平均场。Pedersen<sup>[12~14]</sup>基于这一模型,用多相畴平均场模型解释了偶氮液晶聚合物光致各向异性可以长时间稳定存在的原因。可见,为了描述光化学取向过程,不同模型均作了大量的假设和简化。目前偶氮化合物研究的一个重点就是如何通过优化材料来提高材料的敏感性和双折射量值。提高材料的性能,了解其分子参量对光学性能的影响是必需的。

考察了具有不同基体刚性的三种偶氮聚合物的光致双折射效应。提出了简单的唯象模型用于描述偶氮化合物体系的光致重取向过程,不仅包含了生色团光化学过程的主要参量,还包含了基体作用和生色团之间的相互作用对生色团取向和双折射效应的影响。模拟的结果能够定性解释实验现象。

## 2 实 验

在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡唑(PVK)和聚苯乙烯(PS)基体中分别掺入质量分数为 0.003 偶氮染料 4'-(2-hydroxyethyl) ethylamino-2-chloro-4-nitroazobenzene(分散红 13, DR13)。聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡唑和聚苯乙烯聚合物的化学结构式、折射率以及玻璃化转变温度见表 1。由于聚乙烯吡唑侧链上带有质量和体积较大的芳香环,链段的蠕动受到较大的阻碍,链段的刚性比聚甲

基丙烯酸甲酯要强。这体现在聚乙烯吡唑样品的玻璃化转变温度( $T_g = 200\text{ }^\circ\text{C}$ )比聚甲基丙烯酸甲酯( $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$ )和聚苯乙烯( $T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$ )的要大很多。偶氮染料分散红 13 在适当波长的光照下,发生光致反顺异构反应,生色团的构型可以在图 1(a)所示的反式和图 1(b)所示顺式构型之间来回变化。

表 1 基体化学结构及其性质

Table 1 Chemical structure and property of polymeric matrices

Structure	Refractive index	$T_g/^\circ\text{C}$
PMMA	1.49	110
PVK	1.68	200
PS	1.59	100

(Amorphous)

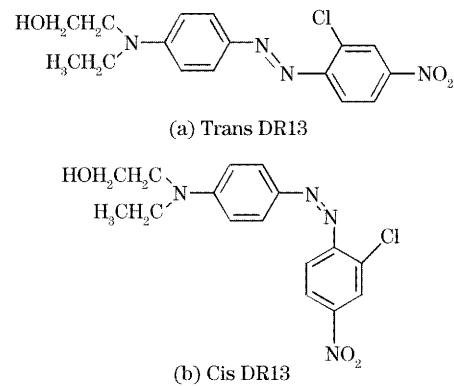


图 1 偶氮染料分散红 13 反式(a)和顺式(b)的化学结构  
Fig. 1 Chemical structure of tran (a) and cis (b) isomers of DR13 azo dye

样品<sup>[15,16]</sup>制备在玻璃衬底上,厚度约为  $50\text{ }\mu\text{m}$ 。在样品的双折射测量实验光路中<sup>[16,17]</sup>,氦离子激光器(Coherent Company, INNOVA 300)的  $514\text{ nm}$  线偏振绿光作为控制光,作用于样品,产生宏观的光学各向异性。He-Ne 激光器的  $632.8\text{ nm}$  红光作为探测光反映样品的光致双折射效应。图 2 为三种样品在相同的控制光功率( $15\text{ mW}$ )下的双折射效应。

从图 2 可以看到,三种样品中偶氮生色团的浓度、控制光的功率相同。由于基体刚性的差异,样品产生的双折射效应的大小有明显的差异。刚性较大的聚乙烯吡唑基体样品的双折射效应最小,刚性最小的聚苯乙烯基体样品的双折射效应最大。

偶氮生色团从一种构型异构为另一种构型,生色团分子在基体必须占有一定的临界自由体积<sup>[18]</sup>。自由体积在基体存在一定的分布;有一部分生色团所占有的空间体积大于临界自由体积,容易进行异构反应;而部分生色团所占有的空间体积则小于临界自由体积,很难进行异构反应<sup>[18]</sup>。基体的刚性越

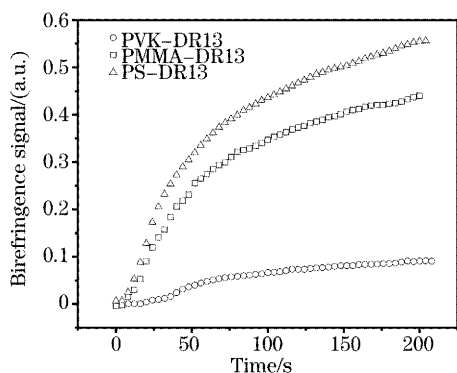


图2 不同样品的双折射信号

Fig. 2 Birefringence signal of different samples

大,链段的柔性越小,基体中的自由体积越小。大于生色团异构临界自由体积的分子空间体积小,使得可以进行异构反应的生色团分子数减少;基体链段刚性大,生色团异构取向过程中受到阻碍,生色团难于在控制光的作用下取向,样品的光致光学各向异性减弱<sup>[19]</sup>。例如聚乙烯咪唑样品中,只有较少的分散红13生色团分子可以进行光致异构取向,光致双折射效应很弱。而对于小刚性样品,链段柔性大,基体中的生色团占有的大于生色团临界异构自由体积的自由体积多,控制光作用下,进行光致异构取向的生色团数目大大增加;由于基体链段柔性大,生色团在取向过程中不仅受到基体的阻碍要小,而且还可以带动基体链段一起在控制光作用下进行取向运动,使样品产生更大的光致双折射效应。例如,在聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯样品中,不仅能够进行光致异构取向的生色团分子数目多,而且基体链段还可以受到生色团取向过程中的牵引作用而产生一定的取向,产生更大的光致双折射效应。而聚苯乙烯比聚甲基丙烯酸甲酯具有更大的柔性,光致双折射效应要强一些。

### 3 基体对光致光学各向异性影响的唯像模拟

稳定的光学各向异性主要有两个过程:一个是光致角烧孔过程(angular hole burning),另一个是生色团的重取向过程(orientational redistribution)<sup>[9,10]</sup>。

可用一个简单的四能级模型来描述偶氮化合物的异构过程<sup>[10]</sup>。设反式和顺式态生色团的吸收截面分别为 $\sigma_T$ 和 $\sigma_C$ 。反式态吸收光子后,被激发至其激发态,可能再通过无辐射弛豫回到反式态,也可能通过异构变为顺式态,量子产率为 $\Phi_{TC}$ ;由于顺式态为亚稳态,可通过热弛豫回到反式态,弛豫速率为

$1/\tau_{Cis}$ ,其中 $\tau_{Cis}$ 为分子寿命。顺式态亦可通过光激发变为激发态,再直接无辐射弛豫回到反式态,量子产率为 $\Phi_{CT}$ 。根据生色团分子的各向异性(棒状分子近似),生色团的分子坐标系定义在分子的长短三轴,分别为 $a$ 、 $b$ 和 $c$ ,如图3所示。实验室坐标系固定为 $(X, Y, Z)$ ,入射激发光的偏振方向固定为平行于 $Y$ 方向,沿着 $X$ 方向传播。生色团分子相对于实验室坐标(或者激发光偏振方向)的取向通过生色团长轴 $a$ 在 $XYZ$ 坐标系的欧拉角 $(\theta, \varphi, \psi)$ 表示。假设分子具有旋转对称性,仅用 $(\theta, \varphi)$ 已足够描述分子的取向过程。在模拟中,可以把包含偶氮生色团的聚合物体系分割成许多小的立方体格子<sup>[20]</sup>,每个小格子包含一个生色团分子。每一个生色团可以用三个参量描述:顺式或反式异构态以及 $\theta$ 和 $\varphi$ 。初始状态时,每个小格子中的生色团处于反式态,且取向是随机的。当激发光开启后,生色团以正比于分子偶极矩振动方向与激发光偏振方向的夹角的余弦平方的几率进行光致异构;部分产生的顺式态分子可通过热弛豫回反式态。定义模型中所用参量如下:

$$P_{TC} = k_1 \cos^2 \theta; P_{CT} = k_2 \cos^2 \theta + k_3, \quad (1)$$

$$k_1 = I_P \sigma_T \Phi_{TC}; k_2 = I_P \sigma_C \Phi_{CT}; k_3 = 1/\tau_{Cis}, \quad (2)$$

其中 $k_1$ 为光致反式到顺式异构的几率; $k_2$ 为光致顺式到反式的异构几率; $k_3$ 为热致顺式到反式异构的几率。

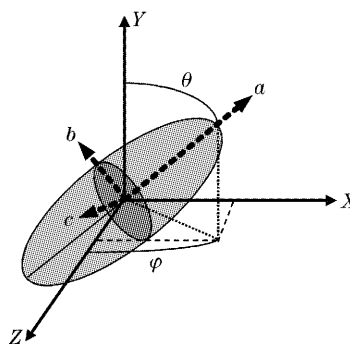


图3 棒状偶氮染料分子的各向异性结构和取向示意  
Fig. 3 Anisotropic structure and orientation of rod-like azo-dye molecules

反式态生色团的光致异构几率由(1)式描述;顺式的异构包括光致异构和热致异构,由(2)式描述。每一个小格子中的生色团,用0和1两个整数分别代表生色团的顺式态和反式态。当某一生色团(处于反式或顺式态)吸收适当波长的光子后,被激发至反式或顺式的激发态。而处于激发态的生色团可以通过两种途径退激发,即可以通过异构变为处于低能级的对应异构体,或者无辐射弛豫回原来的状态。

光化学中一般用量子产率来描述生色团发生异构的几率。在模拟中用一个 0~1 之间的随机数来描述生色团能否发生异构的几率;对于反式态生色团,若(1)式中的  $P_{TC}$  大于此随机数,则生色团从反式态异构为顺式态;而顺式态生色团,若  $P_{CT}$  大于此随机数,则生色团从顺式态异构为反式态。生色团异构态的改变,从而格子的异构态也随之改变。若  $P_{TC}$  或  $P_{CT}$  小于该随机数,则生色团的异构态不变。

初态时生色团处于随机取向状态,即每个生色团有各自的  $(\theta, \varphi)$ , 且  $\theta$  和  $\varphi$  是分别处于 0~ $\pi$  之间的随机数,样品处于各向均匀状态。生色团异构后,取向一般会发生改变。不同生色团分子处于不同基体小环境中,生色团的取向有很大的随机性<sup>[21]</sup>。如何描述生色团异构后的取向,是描述偶氮聚合物光致光学各向异性的难点。因此,用随机数来描述生色团分子的重取向,方便和简易。主客掺杂样品,基体的链段会与生色团相互作用,刚性基体的链段缺乏柔性,阻碍生色团的取向运动。主链型、侧链型或交联型体系,基体的刚性对生色团的取向运动的影响更为显著。生色团一般不能自由转动,只能在原来取向角附近转动。生色团异构后取向角的变化如下:

$$\theta_{\text{new}} = \theta_{\text{old}} + \Delta\theta; \varphi_{\text{new}} = \varphi_{\text{old}} + \Delta\varphi, \quad (3)$$

其中  $(\theta_{\text{new}}, \varphi_{\text{new}})$  和  $(\theta_{\text{old}}, \varphi_{\text{old}})$  分别为生色团分子新的和原来的取向角。由于基体的牵拉和阻碍,假设生色团分子异构后的取向分布是以前来的取向方向为轴的高斯几率分布:

$$\Delta\theta = r_1 \cdot s; \Delta\varphi = r_2 \cdot s, \quad (4)$$

$$f(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}r_i^2\right), i = 1, 2 \quad (5)$$

参量  $s$  用以表征基体的刚性,  $s$  越小,基体刚性越大;  $s = 0$ , 生色团分子异构后几乎不转动,仍保持原来的取向;  $s$  越大,基体的刚性越小;  $s$  趋于无穷,生色团趋于异构后可自由旋转的状态。  $r_1$  和  $r_2$  分别表示单个生色团分子的旋转运动,是两个满足正态分布的随机数。通过先产生  $(0, 1)$  之间的两个均匀分布随机数,然后通过 Box-Muller 方法,把几率分布从均匀分布过渡到高斯分布。产生新的取向角  $\theta_{\text{new}}$  和  $\varphi_{\text{new}}$  后,取  $\theta_{\text{new}}$  和  $\varphi_{\text{new}}$  与  $\pi$  的模数再赋值于  $\theta_{\text{new}}$  和  $\varphi_{\text{new}}$ , 从而保证  $\theta_{\text{new}}$  和  $\varphi_{\text{new}}$  均在  $(0, \pi)$  之间。

利用分子微观极化率和宏观光学性质的关系<sup>[22]</sup>:

$$\begin{aligned} n_x^2(\omega) &= 1 + 4\pi N\alpha_{\perp}^{\omega} + \\ &4\pi N(\alpha_{\parallel}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega})\langle \cos^2(a, X) \rangle, \quad (6) \\ n_y^2(\omega) &= 1 + 4\pi N\alpha_{\perp}^{\omega} + \end{aligned}$$

$$4\pi N(\alpha_{\parallel}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega})\langle \cos^2(a, Y) \rangle, \quad (7)$$

$$n_z^2(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha_{\perp}^{\omega} +$$

$$4\pi N(\alpha_{\parallel}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega})\langle \cos^2(a, Z) \rangle, \quad (8)$$

可以算出样品的宏观光学性质。其中  $n_x, n_y$  和  $n_z$  为沿着 X、Y、Z 轴方向的折射率,  $N$  为基体中的控制光照射区的生色团浓度,  $\alpha_{\perp}(\omega)$  和  $\alpha_{\parallel}(\omega)$  为生色团分子主轴上的线性极化率:

$$\alpha_{bb} = \alpha_{cc} = \alpha_{\perp}(\omega); \alpha_{aa} = \alpha_{\parallel}(\omega), \quad (9)$$

生色团在聚合物基体中的取向参量  $\langle \cos^2(a, J) \rangle$ ,  $J = X, Y, Z$  定义为

$$\langle \cos^2(a, X) \rangle = \langle \sin^2\varphi \sin^2\theta \rangle, \quad (10)$$

$$\langle \cos^2(a, Y) \rangle = \langle \cos^2\theta \rangle, \quad (11)$$

$$\langle \cos^2(a, Z) \rangle = \langle \cos^2\varphi \sin^2\theta \rangle, \quad (12)$$

其中(10)式、(11)式和(12)式中的  $\theta$  和  $\varphi$  即为(3)式中的  $\theta_{\text{new}}$  和  $\varphi_{\text{new}}$ ,  $\langle \rangle$  表示对所有生色团求平均。在一定的频率下,  $\alpha_{\perp}^{\omega}$  和  $\alpha_{\parallel}^{\omega}$  为常数,样品在不同方向上的折射率的量值决定于生色团在聚合物基体中的取向参量  $\langle \cos^2(a, J) \rangle$ 。

图 4 描述了  $k_1 = k_2 = 0.2, k_3 = 0$  时不同的基体刚性对生色团取向参量的影响。对模型进行了简化,即认为反式和顺式的光致异构速率常数是相同的,即  $k_1 = k_2$ ; 忽略了热致异构的影响,即  $k_3 = 0$ 。这样,我们在模型中突出了基体刚性对生色团取向的影响。用刚性参量  $s$  表征聚合物基体不同的柔性,反映生色团分子所处区域的自由体积的大小。 $s$  越小,基体刚性越大,反之亦然。在实际情况中,基体刚性的不同,将影响到生色团的局域化学环境,从而影响生色团的光致异构反应的量子产率<sup>[23]</sup>。所以,基体刚性的改变,将同时影响到异构速率  $k_1$  和  $k_2$ 。考虑到生色团的异构速率远快于生色团的取向过程,假设了基体刚性参量  $s$  不影响生色团的异构,主要影响生色团异构后的取向过程。也就是说,生色团在不同刚性基体中均可以发生光致异构反应,但异构后能否产生取向和如何取向将受到基体刚性的影响。基于以上考虑,忽略了基体刚性对  $k_1, k_2$  的影响。从图 4 可以看到,基体的刚性对于基体中的生色团的取向有显著的影响。 $s = 0$ , 表示基体的刚性很大,即使生色团可以异构,但没有自由体积可以提供给生色团进行取向,取向参量保持不变(见图 4 中  $s = 0$  的直线)。激发光照射之前,体系处于顺式态的随机分布状态,三个取向参量相同,均为 1/3。当生色团不发生取向时(即  $s = 0$  时),体系的取向参量也保持不变,仍为 1/3。另一个极限情况是  $s$  很大,即生色团可以自由转动的情况,此时体系的取向过程趋于自

由旋转过程。

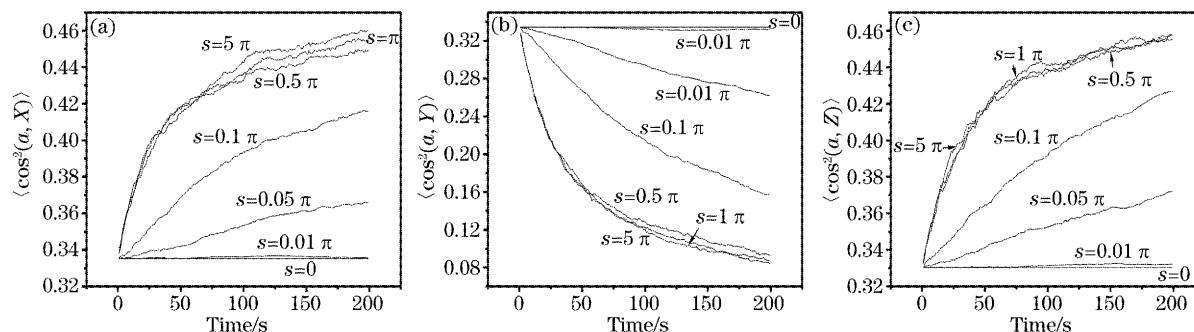


图 4 聚合物刚性对  $\langle \cos^2(a, X) \rangle$  (a),  $\langle \cos^2(a, Y) \rangle$  (b) 和  $\langle \cos^2(a, Z) \rangle$  (c) 的影响

Fig. 4 Influence of polymeric rigidity on  $\langle \cos^2(a, X) \rangle$  (a),  $\langle \cos^2(a, Y) \rangle$  (b) 和  $\langle \cos^2(a, Z) \rangle$  (c)

图 5 为沿 Z 方向传播偏振方向为 Y 方向的控制光在样品 (X-Y) 平面内产生的光致双折射效应。图 5 的结果由图 4(a) 和图 4(b) 的结果相减而得到。在  $s=0$  和自由转动情况之间, 随着基体刚性的增加 (即  $s$  的减小), 生色团每次异构后只能在原来的取向角附近做取向运动, 样品的双折射效应越来越小。

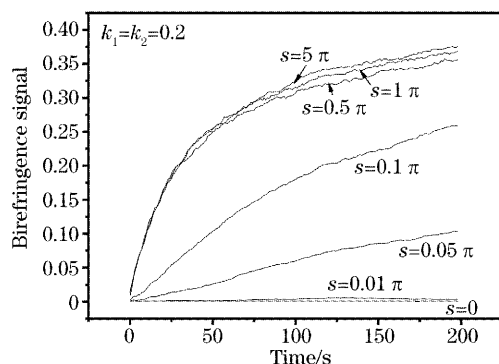


图 5 聚合物刚性对样品 (X-Y) 平面上的双折射效应的影响

Fig. 5 Influence of polymeric rigidity on birefringence effect in (X-Y) plane of the sample

## 4 结 论

聚合物基体中的偶氮生色团的光致异构取向过程是很复杂的化学和物理过程。它不仅涉及生色团本身的结构和化学参量, 而且与生色团所处的基体环境密切相关。本文考察了偶氮生色团分散红 13 在不同聚合物基体聚苯乙烯、聚乙烯吡唑和聚甲基丙烯酸甲酯中的光致双折射效应, 分析了基体刚性对光学效应的影响。根据偶氮生色团光致异构的四能级模型, 唯象地模拟了偶氮聚合物中生色团的光致异构取向过程。模型中利用生色团的光致异构参量  $k_1$ 、 $k_2$  和热致异构参量  $k_3$ , 以及基体材料的刚性

参量  $s$  对生色团的光致和热致异构和取向过程进行了模拟, 并对样品的宏观光学各向异性进行了定性描述, 模拟结果可以合理说明实验现象。该模型不仅可以清楚的描述偶氮生色团不同参量如吸收截面、量子产率 (包括在  $k_1$  和  $k_2$  中) 等对材料性能的影响, 而且可以简单方便地定性描述基体刚性和生色团之间的相互作用对材料的光学性能的影响。而如何考虑基体和生色团之间的相互作用对生色团取向的影响正是很多唯像模型所回避的问题。

这种模拟还是比较粗糙和简化的, 如忽略了生色团之间的相互作用, 基体刚性与样品光学性质之间也仅仅是定性的关系等, 还需进一步的完善。

## 参 考 文 献

- Almeria Natansohn, Paul Rochon. The versatility of azobenzene polymers[J]. *Can. J. Chem.*, 2001, **79**(10): 1093~1100
- T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence[J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23** (23): 4309~4312
- Gabriel Iftime, Francois Lagugne Labarthe, Almeria Natansohn *et al.*. Control of chirality of an azobenzene liquid crystalline polymer with circularly polarized light[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(51): 12646~12650
- Akira Yabe, Yasujiro Kawabata, Hiroyuk Niino *et al.*. Photoisomerization of the azobenzenes included in Langmuir-Blodgett films of cyclodextrins[J]. *Thin Solid Films*, 1988, **160** (1): 33~41
- P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn *et al.*. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 4~5
- Rousian Birabassov, Nathalie Landrau, Tigran V. Galstyan *et al.*. Thick dye-doped poly (methyl methacrylate) films for real-time holography[J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(35): 8264~8269
- Almeria Natansohn, Paul Rochon. Photoinduced motions in azo-containing polymers[J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(11): 4139~4175
- A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin *et al.*. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl] ethylamino]-4-nitroazobenzene] [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(8): 2268~2273

- 9 Zouheir Sekkat, Jonathan Wood, Wolfgang Knoll. Reorientation mechanism of azobenzene within the trans-cis photoisomerization[J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(47): 17226~17234
- 10 Michel Dumont, Ahmad E Osman. On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers [J]. *Chem. Phys.*, 1999, **245**(5): 437~462
- 11 S. P. Palto, L. M. Blinov, S. G. Yudin *et al.*. Photoinduced optical anisotropy in organic molecular films controlled by an electric field[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **202**(3/4): 308~311
- 12 Thomas Garm Pedersen, Per Michael Johansen. Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(13): 2470~2473
- 13 Thomas Garm Pedersen, Per Michael Johansen. Mean-field theory of optical storage in liquid crystalline side-chain polymers [J]. *Opt. Mat.*, 1998, **9**(3): 212~215
- 14 Thomas Garm Pedersen, Per Michael Johansen, Niels Christian Romer Holme *et al.*. Theoretical model of photoinduced anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyester [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(3): 1120~1129
- 15 Duanbin Luo, Weilong She, Shuizhu Wu *et al.*. All-optical switching effect based on azodye-doped polymer thin films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(4): 243~245
- 16 Luo Duanbin, Yan Kun, She Weilong *et al.*. All optical switch with response time in millisecond magnitude based on azo-doped polymer films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(1): 92~96 (in Chinese)  
罗锻斌,严 岷,余卫龙等. 毫秒有机聚合物薄膜全光开关[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1): 92~96
- 17 Luo Duanbin, She Weilong, Wu Shuizhu *et al.*. Influence of doping different azo chromophores on the all-optical switching effect of the polymer films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1073~1078 (in Chinese)  
罗锻斌,余卫龙,吴水珠等. 不同生色团对聚合物薄膜全光开关效应的影响[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1073~1078
- 18 L. Lamarre, C. S. P. Sung. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers [J]. *Macromolecules*, 1983, **16**(11): 1729~1736
- 19 R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire *et al.*. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly (methyl methacrylate) films[J]. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(2): 229~236
- 20 Yan Yuliang, Zhang Hongdong. *Monte Carlo Method in Polymer Science* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1993. 66~67 (in Chinese)  
杨玉良,张红东. 高分子科学中的 Monte Carlo 方法[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993. 66~67
- 21 K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi *et al.*. Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films[J]. *Polymer*, 2000, **41**: 3235~3242
- 22 J. W. Wu. Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**: 142~151
- 23 Fan Meigong *et al.*. *Basic Principal of Photochemistry and Photonic Material Science* [M]. Beijing: Science Press, 2001. 171~175 (in Chinese)  
樊美公等. 光化学基本原理与光子学材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 171~175