

## PHOTOINDUCED PHENOMENA AND MECHANISMS IN PHOTOCHROMIC MATERIALS♦

### PHENOMENES ET MECANISMES PHOTOINDUIT DANS LES MATERIAUX PHOTOCHROMIQUES

Ionica Ionita<sup>1,\*</sup> Ana-Maria Albu<sup>2</sup>, Cristiana Rădulescu<sup>1</sup>,  
Elena Irina Moater<sup>1</sup>

<sup>1</sup> "Valahia" University of Târgoviște, Faculty of Sciences, Department of  
Chemistry, 18-22 Unirii Blvd., Târgoviște, Romania

<sup>2</sup> "Politehnica" University of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and  
Materials Science, 149 Victoriei Blvd., Bucharest, Romania

\*Corresponding author: [ioana67@gmail.com](mailto:ioana67@gmail.com)

Received: 09/05/2008

Accepted after revision: 15/12/2008

**Abstract:** The incorporation of photochromic molecules by physical way (dissolution, dispersion) or chemical way (covalent bond) in organic chains (particularly polymers) or organic-inorganic hybrids leads to the development of a new class of materials, named photochromic materials. These photochromic materials have applications in the unconventional optic area, their properties being shaped with the help of light.

The properties' shaping doesn't referred merely to spectacular modifications of detected macroscopic color, but also and to same of series of microscopic properties which are variable in the course of these energetic transitions. In the application field based on photochromia, the most used photochromic

---

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

---

materials are the azo derivatives. The interest for this class of compounds is justified on a side through the thermal and chemical stability, the easiness of the azo sequences generation, as well as through versatility of this sequences at action of energetic stimuli.

**Keywords:** *photochromic polymer, azoic polymer, photoisomerization, amidic, imidic.*

## INTRODUCTION

L'incorporation des molécules photochromiques par voie physique (dissolution, dispersion) ou chimique (liaison covalente) dans les structures organiques (particulièrement des polymères) ou hybride organique – anorganique, a conduit au développement d'une nouvelle classe de matériaux a des applications dans le domaine d'optique non conventionnelle. C'est la classe de matériaux photochromiques; leurs propriétés peuvent être modelées à l'aide de lumière. La modélisation de propriétés n'implique seulement les spectaculaires changements de couleur, saisissable au niveau macroscopiques, mais aussi à une série de propriétés au niveau microscopiques, lesquelles souffrent des variations au cours de transition énergétiques [1-5].

Quoique les azoïques ont été depuis longues temps étudiée et applique, ils constituent encore un domaine captivant du point de vue théorique aussi que pour formuler des applications non conventionnelle commandé par voie photochimique. L'intérêt encore actuel pour cette classe de matériaux est justifié par la stabilité thermique, chimique, la facilité de génère ces séquences, aussi que par leurs versatilité à l'action des stimulus énergétiques. La dernière dizaine d'ânes du passe siècle se remarque par l'escalade des études dédiés à la synthèse et les applications de matériaux photochromiques de type azoïques. Une investigation exhaustive au niveau de la préparation aussi que du point de vue propriétés applicatives des ces matériaux a été réalisée par les groupes de recherche consacres [6, 7].

Comme on sait déjà, par voie synthétique s'obtienne d'habitude des matériaux caractérisées, isotropiques. L'isotropie signifie une homogénéité structurale – conformationnelle – énergétique dans toutes les directions du matériel. C'est-à-dire, le réponse d'un matériel isotrope à l'action d'un stress (sans tenir compte de sa nature) est le même, par rapport a la direction de mesuré. Un tel comportement est valable seulement dans la case que le stress n'induit pas des modifications interne d'ordre énergétique. Donc, l'anisotropie est le contraire: c'est à dire qu'existe des perturbations micromoléculaires d'ordre structural – conformationnelle – énergétique au moins d'une direction du matériel. Ainsi, les surprenantes conséquences d'ordre physique déterminé par la photoisomérisation de groupe azoïques inclût dans les polymères (soit par dopage, soit comme un séquence de chaîne de base, soit comme groupe pendant à chaîne de base) peuvent être expliqué a base d'une anisotropie photoinduite [1-5]. Par exemple, l'irradiation des molécules photochromiques avec lumière linaire polarisée détermine une suite de cycles de photoisomérisation  $E(anti) \rightarrow Z(sin) \rightarrow E(anti)$ . La conséquence au niveau microscopique est l'orientation des séquences azoïques perpendiculaire par la direction de polarisation de radiation excitante (figure 1). Donc, au niveau macroscopique on saisi une croissance d'absorption et d'indice de réfraction

sur la direction perpendiculaire à la direction de polarisation. L'irradiation ultérieure du matériel avec lumière non polarisée ou bien circulaire polarisante refait pratiquement le comportement isotrope antérieur à l'irradiation [6] – détende. Ce phénomène est très rapide aux milieux liquides, tandis que au niveau des matrices rigides il est aussi lent que la structure est plus tordue.

Donc, l'anisotropie photoinduite est défini et évaluée de deux manières:

a) soit par le paramètre d'ordre macroscopique,  $S$ , défini comme:

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2 A_{\perp}}$$

où:  $A_{\perp}$  et  $A_{\parallel}$  – représente absorbance dans la direction perpendiculaire et respective parallèle au direction de polarisation.

b) soit par biréfringence,  $\Delta n$ , défini comme:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

où:  $n_{\parallel}$ ,  $n_{\perp}$  – sont les indices de réfraction sur la direction parallèle et respective perpendiculaire sur la direction de polarisation.

Donc, à base de toutes les choses précisant jusqu'ici, peut être conclu que le rôle déterminant au niveau théorique et applicatif est due à la métastabilité énergétique d'isomère  $Z(sin)$ . Par exemple, pour les applications basent par une stabilité modulatrice d'alignement moléculaire de cristaux liquides s'utilise des matériaux avec stabilité temporelle forte d'isomère  $Z(sin)$  (holographie, stockage des dates par voie optique) pendant que pour le systèmes opérationnelles à base de biréfringence optique et du dichroïsme, s'utilise que des structures caractérise par la rapide réversibilité d'isomère  $Z(sin)$  en  $E(anti)$  [8].

En partant de résultats expérimentaux d'investigation cinétique d'isomérisation photochimique et de la réponse du matériel à l'action du stress radiative lumineux, Rau [9], propose une classification des azo-dérivées comparatif avec la réponse à l'action photoradiative, qui est la conséquence des transitions électroniques internes. Ainsi que peut être distinguer trois classes, leurs termes souffrent des processus d'isomérisation et photorientation. Leurs différenciation est déterminés par le réponse au stimule lumineux, donc pratique des modifications intrinsèque micromoléculaire à irradiation:

- "la classe des azobenzènes", caractérisé par une bande d'absorption relative faible dans UV,  $\pi-\pi^*$ , une bande d'absorption large dans le visible,  $n-\pi^*$ , et un temps de vie relative long pour l'isomère  $Z(sin)$  [9, 10] ;
- "la classe des amino-benzènes", ayant les bandes d'absorption larges tant en UV qu, en visible et le temps de vie très court pour isomère  $Z(sin)$  [9, 10] ;
- "la classe des pseudo-stilbènes", constitue par les azo - benzènes substitués avec les groupes donneur – accepteur. Cette classe est caractérisée par la superposition des absorptions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ . Par conséquence le temps de commutation est très court et est expliqué par le fait que la photo activation  $E(anti) \rightarrow Z(sin)$ , stimule simultanément l'inversion  $Z(sin) - E(anti)$ , qui se traduit expérimentale par une vitesse globale élevée [9, 10].

Telle matériaux sont utile dans les applications de type inscription – stockage dates, représentatif étant la fréquence des actes de transition  $Z(sin) - E(anti) // E(anti) - Z(sin)$  dans l'unité de temps.

La classe des amino-benzènes est une candidate important pour les applications basées par la variation directionnelle d'indice de réfraction (biréfringence). Limitative dans l'utilisation des ces matériaux est le bas niveau d'absorption au domaine bleu et vert.

La plus basse efficience de photo-orientation à l'utilisation d'excitation UV, s'enregistre au cas d'azo-benzènes [11]. L'induction photochimique de biréfringence pour cette classe implique l'utilisation des radiations stimulatrice pour le domaine des transitions  $n-\pi^*$  pour amorcer de relaxations  $Z(sin) - E(anti)$ . Dans l'absence des ceux, on a un très long temps de vie d'isomère  $Z(sin)$  et le rendement de photo-orientation diminue [12, 13].

Les essayes de comparer les trois classe non-conventionnelles d'azodérivées, pour mettre en évidence les particularités spécifiques montrent la complexité des phénomènes intrinsèques [13]. D'autre part l'essai de corroborer de propriétés spécifiques de la matrice polymère au celles des séquences azoïques relèvent l'inexistence de propriétés communes [14].

Pour développer les modèles théorique utilise pour l'explication de la dynamique d'orientation photoinduite en case des molécules azo - benzénique non interactives ont été proposer pour le processus de photoisomérisation, deux mécanismes complémentaires:

- le première, et aussi le plus simple mécanisme, explique le phénomène par la simple rotation des substituents de groupe azo, similaire à l'isomérisation des alcènes ;
- le deuxième mécanisme, qu'est responsable de la valeur de rendement de transition  $E(anti) \rightarrow Z(sin) \rightarrow E(anti)$ , impose une inversion au niveau d'une ou bien toute le deux atomes d'azote [15, 16].

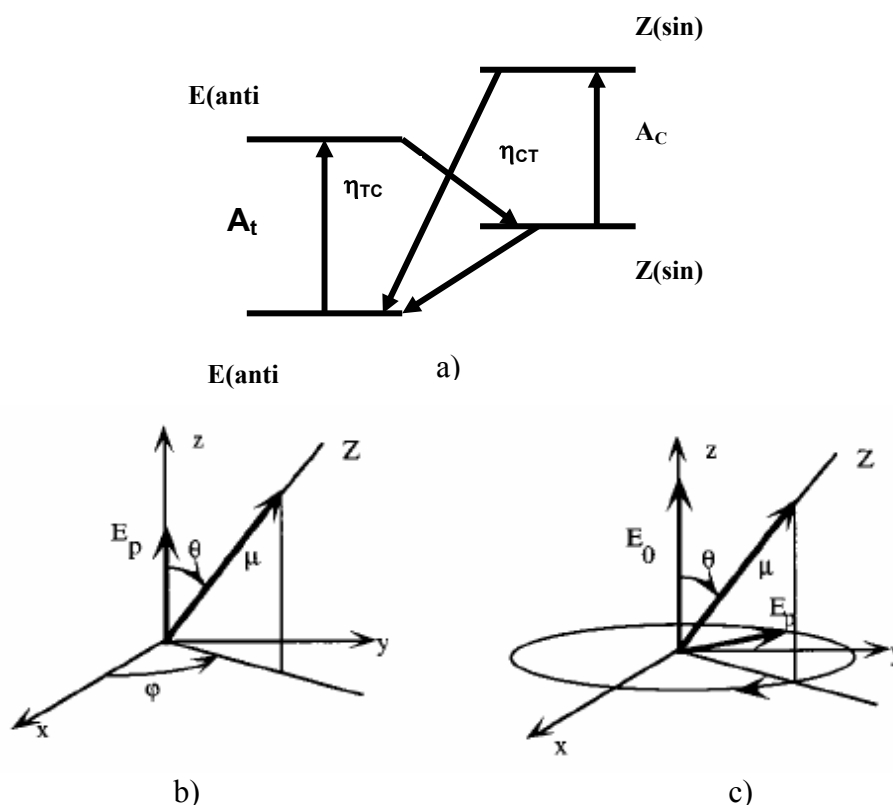
A base des ces mécanismes fondamentales, Dumont et ses collaborateurs [17 - 19] ont développé une model théorique pour l'interprétation de phénomène d'anisotropie photoinduite. Cela est basé sur la diagramme énergétique de photo-isomérisation d'azobenzènes, caractérisé de quatre états énergétiques: (1) l'état fondamentale  $E(anti)$  ( $t$ ) – le plus bas et le plus stable niveau énergétique, l'état excitée  $E(anti)$  ( $t^*$ ), l'état fondamentale  $Z(sin)$  ( $c$ ) et l'état excitée  $Z(sin)$  ( $c^*$ ).

Le modèle incluse les transitions optiques  $t \rightarrow t^*$  et  $c \rightarrow c^*$  aussi que la conversion  $c \rightarrow t$ ,  $t \rightarrow c$ , accompagnés par des re-orientations aléatoires des molécules. Ainsi, l'activation d'orientation moléculaire est préférentielle au niveau moléculaire dans la direction de la lumière polarisé. Par conséquence, les molécules adopte une distribution angulaire, traduise par une diminution de la densité moléculaire dans cette direction [19 - 21]. Aussi que la transcription mathématique considères trois processus statistiques: la destruction angulaire des interstice (DAG), le re-distribution angulaire (RA) et la diffusion de rotation (RD).

La photo-stimulation avec lumière linéaire polarisée actionne sur les molécules photochromes, caractérise par un moment de dipôle orienté parallèle par rapport a la direction de polarisation ( $\sim \cos^2\theta$ , figure 1b).

Une partie des molécules excitées au niveau  $t^*$  relaxe dans l'état fondamentale  $c$  (figure 1a), caractérisée d'un temps de vie très long. Par conséquence, une diminution de la densité zonale de population des molécules  $E(anti)$  se produit, enregistrée globale comme anisotropie. C'est, en essence, le mécanisme de destruction angulaire des interstices (DAG), qui, en fait, est la conséquence de la forte anisotropie de conformer

$E(anti)$ , ayant un moment dipolaire propre, orienté dans la direction d'axe moléculaire [16]. Si DAG est le seul processus qui se produit à la photo-stimulation, l'anisotropie s'éteint pendant la relaxation d'isomère  $Z(sin)$ .



**Figure 1.**

- a) La représentation schématique des niveaux modèle pour photoisomérisation des séquences azo- benzéniques:  $A_t$ ;  
 $A_c$  – l'absorptions spécifiques des transitions  $t \rightarrow t^*$  et  $c \rightarrow c^*$ ;  $\eta_{TC}$ ,  $\eta_{CT}$  – les rendements de conversion  $t \rightarrow c$  et respectivement  $c \rightarrow t$ ;  
b) la géométrie d'anisotropie photoinduite à l'excitation du champ électrique  $E_p$ , parallèle à l'axe  $z$ ;  
c) la géométrie d'anisotropie photoinduite à excitation avec le champ électrique orienté dans la plane  $xy$  ou circulaire polarise;  
 $\mu$  = le moment de dipôle de l'état moléculaire fondamentale;  
 $E_0$  = le champ électrique propre de molécule.

Au niveau temporel on remarque une grande stabilité d'anisotropie photoinduite pour matériaux polymériques dopées avec photochromes et pratiquement permanente au cas des matériaux avec les séquences photochromiques chimiquement liées [22]. Cet aspect peut être expliqué par les rotations moléculaires continues au temps des cycles de photo-isomérisations  $t \rightarrow c \rightarrow t$ . La redistribution angulaire (RA) est, probablement, un phénomène spontané pendant le temps de vie d'isomère  $Z(sin)$ . A l'absence de stimule externe, RA, est isotrope en respectant la direction initial des molécules dans la forme  $E(anti)$ . Après quelques cycles  $t \rightarrow c \rightarrow t$ , conséquence de la croissance de population

moléculaires dans la direction perpendiculaire de celle de polarisation, RA amplifie et transmet l'anisotropie créée par DAG. Au contraire, la diffusion de rotation (RD) est une rotation moléculaire, conséquence d'agitation thermique de type brownien, qui a la tendance de désorganiser l'orientation induite par le champ de stress externe.

Le modèle présenté décrit théoriques très bien les résultats expérimentaux obtenus au cas du dopage des polymères avec des composants azoïques. Les limites du modèle sont dues à l'impossibilité de préciser la phénoménologie qui caractérise les transformations des colorants azoïques par rapport aux voisinages et aux restrictions des conformations dictées de la nature de matrice polymère. Cet modèle ne peut pas expliquer, par exemple, les phénomènes impliqués dans les processus d'anisotropie photoinduite aux polymères ayant les séquences cristaux-liquide dans le chaîne de base. Dans cette case, l'essence d'apparition et de maintien d'anisotropie photoinduite ne peut pas être interprétée par la relaxation totale ( $c \rightarrow t$ ), étant nécessaire la maintien d'anisotropie un très long temps.

En partant des publications de Palto [23], le groupe de Pedersen [24] propose un modèle théorique qui paraît qu'explique les phénomènes plus complexes qu'apparaissent telles systèmes.

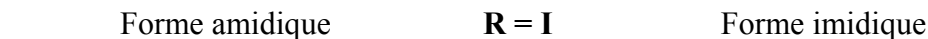
Le modelage phénoménologique, dans cet cas, part du considèrent d'existence d'une distribution des micro-domaines des molécules polaires. Celles-ci ont la tendance de s'arranger dans la position d'équilibre qui est définie par le directeur locale d'orientation du domaine. Ainsi que l'absorption sélective de lumière linéaire polarise au niveau d'une séquence de molécule azoïque change le champ local, en stimulant la tendance de rotation vers les positions d'équilibre énergétique des nouveaux domaines moléculaires apparus.

L'interprétation mathématique tient compte de la fonction de distribution thermique, les densités globales des conformers  $Z(sin)$  et  $E(anti)$ , et aussi que du coefficient d'absorption de la transition  $c \rightarrow t$ . La relaxation thermique  $c \rightarrow t$  ne s'inclut pas ici parce qu'il a une vitesse est très bas. Ainsi que les manifestations phénoménologiques ambiguës au modèle Dumont deviennent explicite comme par exemple le modalité de croissance de la biréfringence photoinduite par rapport à l'intensité de pompe radiative [17], aussi que la grande stabilité de cela, expliquée maintenant par la complète orientation des micro-domaines moléculaires gouvernée d'équilibre thermique.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

La transformation chimique des copolymères d'anhydride maléique implique deux stages: la formation d'acide amidique et l'imidization d'acide amidique [25].

Le dérivé amidique s'obtient par la réaction entre le copolymère et l'amine primaire (copolymère : amine = 1 : 1, molaire) en solution (utilisant comme solvant la diméthylformamide - DMF), à la température ambiante, pendant 2 heures. Consécutivement à l'acide amidique, la forme imidique s'obtient par sa déshydratation en présence du mélange d'anhydride acétique/acétate de sodium, à 60 °C pendant 5 heures (à voir le figure 2).



**Figure 2.** Les structures amidique et imidique pour les copolymères d'anhydride maleique

La déplacement bathochrome  $D\lambda_{m-p \text{ 1Ba}} = 25 \text{ nm}$  dans le cas 1Ba est expliqué par le grande volume atomique d'iode, qu'empêche stérique les transitions type  $\pi-\pi^*$  (Tableau 1).

**Tableau 1.** Les données d'absorption dans le domaine UV-VIS pour le colorant et le polymère modifié

<b>R</b>	<b><math>\lambda_1</math> col. (nm)</b>	<b><math>\lambda_2</math> col. (nm)</b>	<b><math>\epsilon_1</math> (l.mole<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\epsilon_2</math> (l.mole<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\lambda_1</math> copol. (nm)</b>	<b><math>\lambda_2</math> copol. (nm)</b>	<b>X*</b>	<b>Code**</b>
-I	267	406	6307	1141	270	381	0.6385	1Ba
					270	379	0.5802	1Bb

\* la fraction des séquences d'anhydride modifiées avec le photochrome, évaluée à base d'absorption spécifique pour le colorant et polymère modifié  $[X = A_{\text{colorant}} / (A_{\text{polymère}} + A_{\text{colorant}})]$  ;

\*\* a = amidique; b = imidique.

Les formes imidiques sont caractérisées, en général, par un déplacement bathochrome du deuxième maximum d'absorption, due, probablement, à la rigidité de la chaîne, conséquence de la fermeture du cycle imidique.

Les modifications qu'apparaissent au niveau de longueur d'onde sont la conséquence de la modification structurale de photochrome derrière de réaction de couplage avec le matériel polymère. Le polymère a, pratiquement, seulement le rôle de support pour les séquences chromophores.

Par conséquence, l'inclusion des molécules chromophores dans les structures polymères ne change pas les propriétés de base du chromophore (en principal de nature optique), mais elles sont augmentées par la croissance de la densité chromophore dans l'unité de volume.

Aussi que la spectroscopie UV-VIS, la spectroscopie IR offre des informations semi-quantitatives regardant la structure du matériel [26, 27].

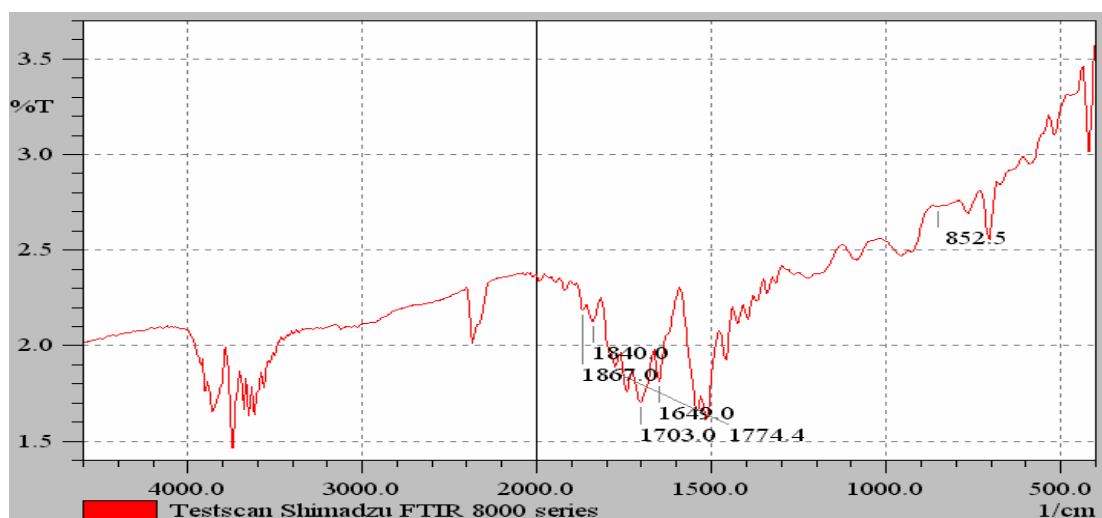


Figure 3. Le spectre IR de polymère 1Ba - forme amidique

Tableau 2. Les vibrations IR spécifiques aux groupes fonctionnels significatifs du polymère modifié avec du photochrome

Photochrome	1/cm		Polymère*			
			1Ba		1Bb	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\   \\ \text{O—NH—} \end{array}$	1655(I)	h A	1649	1,741 43,282	1633,5	1,798 27,73
	1550 (II)	h A	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{—HC—CH—} \\   \quad   \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	1782	h A	1743,5	1,755 36,993	1778,24	1,86 49,824
	1865	h A	-	-	1853,46	1,804 76,324
-COOH	1705	h A	1703	1,768 47,559	1720,3	1,828 105,31
$\begin{array}{c} \sim \text{CH—OCH}_2 \sim \end{array}$	1060-1150	h A	-	- -	-	- -
-CH <sub>2</sub> -	2925	h A	-	- -	-	- -

\* a – amique; b – imidique;

Analysant les données présentées dans le tableau 2 et la figure 2 ont remarqué facilement le grade de transformation d'AM ( $\nu_{\text{CO}} = 1782 \text{ cm}^{-1}$  et  $1865 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la séquence amidique par l'apparition du peak qui correspond à la bande amide I ( $1655 \text{ cm}^{-1}$ ) et



amide II ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) simultanément à l'apparition du peak de groupe  $\text{--COOH}$  ( $1705\text{ cm}^{-1}$ ). L'imidisation est démontrée par la diminution de peak spécifique d'acide amidique (tableau 2).

Le pourcentage d'isomère  $Z(\sin)$  augment, dans le case des formes amidique avec le volume de substituent (tableau 3). L'analyse des donnees experimentaux presente au tableau 3, on remarque:

-le déplacement du maximum d'absorption vers l'UV à la clôture de cycle imidique 1B:  $D\lambda_{a-b} = 42\text{ nm}$ .

- la modification du maximum d'absorption ultérieurement a l'irradiation (tableau 3:  $\pm D\lambda$ );

- le diminution monotone du pourcentage d'isomère  $Z(\sin)$  ultérieur d'irradiation. Le pourcentage d'isomère  $Z(\sin)$  est plus grand au cas des formes imidiques, en relevant l'empêchement stérique à la réversion  $Z(\sin) \text{--} E(\text{anti})$ , due à la rigidité de la chaîne, conséquence de la clôture de cycle imidique.

**Tableau 3.** Pourcentages  $Z(\sin)$  à différents temps d'irradiation

Support	R	Code*	% $\sin$				$\lambda_2$ (nm)	$\pm D\lambda^{**}$ (nm)
			inst.	a 2 h	a 5 h	a 24 h		
anhydride maléique - styrène	I	1Ba	36	8,8	8,5	10,8	421	-
		1Bb	38	49	36	18,5	379	(-) 37

\*a – amidique; b – imidique; \*\* (-) déplacement bathochrome;

La stabilité d'isomère  $Z(\sin)$  peut être augmentée par la modification structural (a→b) – conformationnelle du copolymère (anhydride maléique – styrène) et elle est affectée de la nature du substituant à la groupe chromogène. Le type de liaison pour la séquence chromogène détermine, aussi, la valeur du temps de vie: des grandes valeurs de  $t_{1/2}$  pour les polymère avec les séquences imidiques (tableau 4).

**Tableau 4.** Les donnees d'analyse cinétique pour la transition  $Z(\sin) \text{--} E(\text{anti})$

Support	R	Code*	$\lambda_{\max}$ (nm)	$t_{1/2}$
anhydride maléique - styrène	I	1Ba	379	97
		1Bb	383	97

\* a = amidique; b = imidique.

## CONCLUSIONS

Les formes imidiques sont caractérisées, en général, par un déplacement bathochrome du deuxième maximum d'absorption, conséquence d'augmentation de la rigidité de la chaîne par la clôture de cycle imidique.

Les donnees experimentales démontrent que les sensibles modifications qui se produisent au niveau de la valeur du longueur d'onde sont la conséquence de modification structurale de photochrome dans la fin de réaction de couplage avec matériel polymérique

Notre travail montre que l'inclusion des molécules chromophores dans les structures polymères n'embrasse pas les propriétés optiques du chromophore. Plus, ceux-ci augmentent au cas de la croissance de densité chromophore dans l'unité de volume [28].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Shinkai, S., Manabe, O.: *Top. Curr. Chem.*, **1984**, **121**, 67.
2. Kawai, S.H., Gilat, S.L., Lehn, J.-M.: *Journal Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1011.
3. Saika, T., Irie, M., Shimidzu, T., *Journal Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2123.
4. Irie, M.: *Adv. Polym. Sci.*, **1990**, **94**, 27.
5. Irie, M.: *Applied Photochromic Polymer Systems*, (McArdle, C.B., Ed.); Blackie, Glasgow, **1992**; 174.
6. Delaire, J.A., Rochon, P.: *Chem Rev.*, **2000**, **100**, 1817-1845.
7. Natansohn, A., Rochon, P.: *Chem Rev.*, **2002**, **102**, 4139-4175.
8. Ichimura, K., Hayaschi, Y., Akiyama, H., Ikeda, T., Ishizuki, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **63**, 449.
9. Ikimura, K., Morino, S.Y., Akiyama, H.: *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**, 921.
10. Natansohn, A., Rochon, P., Ho, M.-S., Barrett, C.: *Macromolecules*, **1995**, **28**, 4179.
11. Buffeteau, T., Lagugné Labarthe, F., Pezolet, P., Sourisseau, C.: *Macromolecules*, **2001**, **34**, 7514.
12. Ho, M.-S., Natansohn, A., Barrett, A., Rochon, P.: *Can. J. Chem.*, **1995**, **73**, 1773.
13. Ho, M.-S., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1996**, **29**, 44.
14. Loucif-Saïbi, R., Nakatani, K., Delaire, J.A., Dumont, M., Sekkat, Z.: *Chem. Mater.*, **1993**, **5**, 229.
15. Petersen, T.G., Ramanujam, P.S., Johansen, P.M., Hvilsted, S.: *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, **15**, 272.
16. Dumont, M., Sekkat, Z.: *Spie Proc.*, **1992**, **1774**, 188.
17. Dumont, M., Sekkat, Z., Loucif-Saïbi, R., Nakatani, K., Delaire, J.A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., B* **1993**, **5**, 395.
18. Sekkat, Z., Dumont, M.: *Synth. Met.*, **1993**, **54**, 373.
19. Jones, P., Darcy, P., Attard, G.S., Jones, W.J., Williams, G.: *Mol. Phys.*, **1989**, **67**, 1053.
20. Buffeteau, T., Pezolet, M.: *Appl. Spectrosc.*, **1996**, **50**, 948.
21. Lagugné Labarthe, F., Sourisseau, C.: *New. J. Chem.*, **1997**, **21**, 879-887.
22. Paltó, S.P., Blinov, L.M., Yudin, S.C., Grever, G., Schonhoff, M., Losche, M.: *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **202**, 308.
23. Petersen, T.G., Johansen, P.M., Holme, N.C.R.S., Ramanujam, P.S.: *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, **15**, 1120.
24. Todorov, T., Nikolova, L., Tomova, N.: *Appl. Opt.*, **1984**, **23**, 4309.
25. Ionita, I., Albu, A.-M., Tarabasanu-Mihaila, C., Badulescu, R., Radulescu, C.: *International Conference Polymeric Materials 2004*, 29.09-01.10 **2004**, Halle/Saale – Germany – ISBN 3-928466-68-2, PI40.
26. Moater, E.I., Olteanu, M., Ionita, I., Rădulescu C.: *Rev.Chim.*, **2005**, **56**(10), 1048-1051.
27. Moater, E.I., Olteanu, M., Rădulescu C., Ionita, I., *Rev.Chim.*, **2005**, **56**(11), 1160-1163.
28. Ionita, I., Albu, A.-M., Rădulescu, C., Hossu, A.-M, Moater, E.I.: *Scientific Study & Research*, **2006**, **VI**(1), 183-192.