

결사슬에 모노-아조벤젠기를 갖는 비선형 광학 폴리퀴논다이민의 합성과 성질에 관한 연구

이상배[†] · 양정성 · 박동규*

경남대학교 화학과, *경성대학교 화학과

(2000년 5월 29일 접수)

The Synthesis and Properties of Nonlinear Optical Polyquinonediimine Containing Mono-Azobenzene Group in the Side Chain

Sang Bae Lee[†], Jung Sung Yang, and Dong Kyu Park*

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Department of Chemistry, Kyungseong University, Pusan 608-736, Korea

[†]e-mail : sblee0093@hanmail.net

(Received May 29, 2000)

요약: 본 연구에서는 결사슬에 mono-azobenzene 그룹을 갖는 polyquinonediimine (PQDI)을 TiCl_4 존재 하에서 축합 중합법으로 합성하였다. 합성된 단량체와 고분자는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며, 특히 적외선 스펙트럼에 의하여 고분자의 특성 피크인 1625 cm^{-1} 부근에서 $>\text{C}=\text{N}$ 이중결합이 형성되었음을 보여 주었다. Mono-azobenzene이 양쪽 측쇄에 붙어있는 PQDI는 유전 상수가 작은 극성용매에는 극히 부분적으로 용해성을 가졌으며 비극성 용매에는 거의 녹지 않았으나 황산과 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 와 같은 강산에는 좋은 용해성을 보여주었다. GPC에 의한 분자량 분포는 1.74로 제법 넓은 분포를 가졌고, X-ray 분석으로부터 낮은 각도의 영역에서 부분적 결정성을 보였으며, 125°C 로 열처리 후에는 무정형 고분자임을 확인하였다. 고분자의 열 분석에 의하면, TGA 측정에서는 308°C 에서 분해온도가 나타나므로 열적으로 안정한 고분자임을 알 수 있으며, DSC에 의한 T_g 값은 125°C 이었고, mono-azobenzene이 유도체로 결합된 PQDI를 이 온도에서 분극 처리시킨 NLO-active한 PQDI의 SHG 값은 8.6 pm/V 값을 가졌고, 경시 안정성의 측정 결과 초기 상태에서는 서서히 감소하는 경향을 보이거나 100시간 후에는 안정성을 나타내었다.

ABSTRACT: Polyquinonediimines (PQDI) which have stable structure on heat and contains mono-azobenzene in the side chain were synthesized by means of condensation polymerization under TiCl_4 . The synthesized monomers and polymers were identified by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, and elementary analysis. Especially, PQDI was confirmed by the double-bonding peak of $>\text{C}=\text{N}$ appeared near 1625 cm^{-1} by means of FT-IR spectrum. PQDI containing mono-azobenzene group in both side chains was not soluble in non-polar solvents at all but partially soluble in the polar solvents having small dielectric constant, and dissolved in the strong acid such as sulfuric acid and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Molecular weight distribution of PQDI measured by GPC showed 1.74. It was confirmed through X-ray diffraction analysis that the polymer was partially crystalline at the low angle region, but amorphous after heat treatment at 125°C . The glass transition temperature (T_g) of synthesized polymer was measured as 125°C by differential scanning calorimetry. The SHG value for $\chi^{(2)}$ after poling at 125°C was 8.6 pm/V ($\lambda=1.542\text{ }\mu\text{m}$). The SHG value slowly decreased with time from the start but appeared temporal stability after 100 hours.

Keywords: nonlinear optical, polyquinonediimine, mono-azobenzene group, NLO-PQDI.

서 론

전자기술의 차세대는 광학기술의 시대이므로 이에 부합되는 수단으로써 빛을 이용하는 광회로에 관심이 높아지고 있다. 광특성인 고속성, 병렬성, 공간처리성, 공간결합성, 고밀도성 때문에 고속 대용량의 정보처리가 가능하다. 빛을 이용하는 여러 가지 광소자에서는 화합물의 비선형 효과를 이용하여 광의 속성인 광도, 파장, 진폭, 위상 등의 변화를 자유로이 제어할 수 있는 고성능 광학재료를 개발할 수 있는데, 현재 이러한 기술을 이용하여 광신호 처리, 광센서, 광통신 등의 분야에 활용되어 지고 있다. 특히, 그중에서 경제성 및 가공성이 뛰어난 광소자로서 유기 고분자 비선형 광학재료가 주목을 받고 있다.

본격적인 비선형 광학 연구는 1968년 Kurtz와 Perry에 의해 시료의 second harmonic generation (SHG) 효과에 대한 정량적인 실험 방법이 소개되면서 부터이다.^{1,2} 바로 이어 1971년에 Hauchecorne 등에 의해 대칭적 물질에서의 electric field induced second harmonic generation (EFISHG) 실험이 행하여졌다.³⁻⁶ 이후 비선형 광학효과에 대한 많은 논문이 발표되면서 1975년에 m-nitroaniline (MNA)의 분말상태에서의 실험이 진행되었다.⁷ Chemla (1975),⁸ Oudar (1977),⁹ Levine (1975)¹⁰ 등은 분자들의 기하학적 구조, 편극도, 전자의 비편재화와 전하이동 특성 등이 비선형 광학적 성질에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 연구하였으며,¹¹⁻¹⁸ 현재는 비선형성을 크게하기 위한 분자모델의 선정 및 응용 가능성에 대해 집중적으로 연구되고 있다.

고분자 물질은 가공성 이외에도 기계적 강도, 내열성, 박막형성의 용이성 등 여러 가지 장점을 가질 뿐 아니라 분극처리라는 공정에 의해 centrosymmetric한 분자들도 NLO-active하게 전환이 가능하기 때문에 물질 및 가공 조건 등을 임의로 조절 가능하다는 장점도 가지고 있다. 분극처리에 의한 비선형 광학 고분자계는 a) host-guest polymer (주인-손님계), b) side chain polymer (측쇄 고분자계), c) main chain polymer (주쇄 고분자계), d) crosslinking polymer (가교 고분자계)로 구별된다.

고분자 물질을 사용한 비선형 광학물질로서, polymeric solution (blend)은 단순히 고분자 매트릭스와

비선형 광학물질을 용액 또는 용융 상태에서 섞어 만든 것으로 분극처리 공정에 의해 비선형 광학성을 부여한 것이다. 이 방법은 쉽게 NLO-active한 시스템을 만들 수 있다는 장점이 있지만 고분자 매트릭스와 비선형 광학물질의 상호 용해도를 고려하여야 하며, 많은 경우 (거의 대부분) 유기물의 고분자 매트릭스에 의해 noncentrosymmetry하게 배열된 분자들이 (극성이 같은 쪽으로 분자들이 배열되어 있으므로 에너지적으로는 불안정한 상태이다.) 비교적 빠르게 centrosymmetry하게 재배열되는 경향이 있다. 즉, 경시 안정성 (temporal stability)이 나쁘다는 단점이 있다.

고농도의 NLO-active한 비선형 광학물질을 시스템에 도입하고, 광산란 현상이 없으며 또한 경시 안정성도 좋은 시스템을 개발하기 위한 방법으로서 비선형 광학물질 (유기물질)을 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 직접 도입하는 방법이 있다. 주쇄 고분자의 경우, 대부분의 NLO-active한 물질들이 방향족 그룹과 이중 결합으로 이루어져 있기 때문에, 분극처리에 의해 분자 배열이 일어날 경우 전체 고분자 주쇄가 배열되어야 한다는 어려움과 이에 따라 그 속도 또한 매우 느리다.

측쇄 고분자인 경우에는 분극처리에 의한 noncentrosymmetry한 배열이 비교적 용이하게 이루어지며 가공조건, 경시 안정성, 활성 비선형 광학물질의 농도 등을 조절할 수 있다는 장점도 갖추고 있다.

따라서, 본 연구에서는 측쇄 고분자 시스템을 사용한 비선형 광학물질에 대한 연구를 수행하였는데 분극처리시 배향의 문제점을 해결하기 위해 측쇄의 benzene을 mono-azobenzene으로 연결하여 비편재도를 증가시켰으며, 고분자 주쇄는 한쪽 방향으로 배향이 가능하리라고 생각되어지는 액정화합물인 polyquinonediimine을 합성하여 사용하였다.

실 험

시약 및 분석법. NLO-polyquinonediimine의 제조에 사용할 단량체를 합성하기 위한 시약들은 4-nitroaniline, sulfuric acid, sodium nitrite, sodium hydroxide, phenol 등이 있으며, phenol은 Junsei사

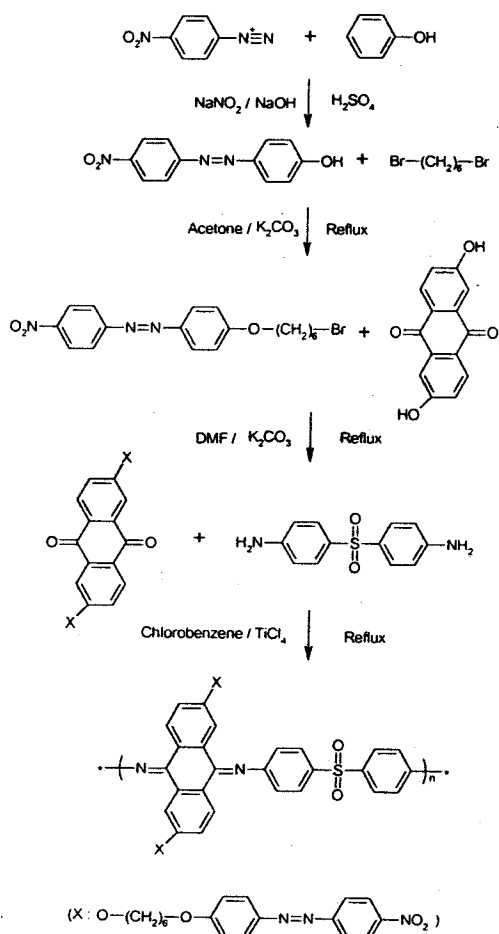
제품을 상온에서 고체를 형성하므로 녹여서 사용하였다.

또한 dibromohexane, acetone은 TCL사 제품을, anhydrous potassium carbonate는 Shimakyu사 제품을 데시케이터 속에 보관하여 사용하였다. Anthraflavic acid는 Aldrich사 제품을 사용하였고, potassium iodide, DMF는 Junsei사 제품을 사용하였으며, DMF는 molecular sieve내에서 수분을 제거하여 사용하였다.

NI,O-polyquinonediimine 합성에 사용된 aromatic diamine은 Fluka사의 4,4'-diamino-diphenylsulfon은 승화시켜 재결정하여 사용하였고, titanium tetrachloride는 Junsei사 제품으로 nitrogen gas를 주입하여 안정화시켜 사용하였으며, Dabco와 chlorobenzene은 각각 Aldrich사와 Katayama사 제품을 사용하였다. 그 외, 나머지 용매(hexane, chloroform, ethanol)는 HPLC용 특급 시약을 사용하였다. 분석에는 IR (Nicolet FT/IR-650), NMR (JEOL JUM-EX90A ¹H-NMR), UV-Vis (SHIMADZU UV-1601), X-ray (Rigaku D/MAX-III A), TGA-DTA (SHIMADZU DT-30A), GPC (Waters 746), DSC (PERKIN ELMER DSC-7), 원소분석 (PE 2400 Series II (CHNS/O analyzer))와 비선형 계수를 측정하기 위한 장치는 한국전자통신연구소에 설치되어 있는 것을 사용하였다. 단량체와 고분자의 합성 개략도는 다음의 Scheme 1과 같았다.

합성.

4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol의 합성. 4-Nitroaniline (13.813 g, 0.1 mole)을 50 mL conc. sulfuric acid와 50 mL H₂O에 녹였다. 여기에 sodium nitrite (6.9 g, 0.1 mole)를 50 mL H₂O에 완전히 녹여서 5 °C를 유지하면서 천천히 떨어뜨렸다. 차가워진 용액에 sodium hydroxide (4.0 g, 0.1 mole)와 phenol (9.4 g, 0.1 mole)을 100 mL H₂O에 완전히 녹여서 가했다. 이것을 실온에서 한시간 가량 반응시킨 후 침전물 생성이 확인되면 감압 여과하였다. 여과하여 생긴 침전물을 충분히 H₂O로 씻어낸 후 생성물을 ethanol과 H₂O의 부피비가 1:1인 용액으로 재결정시키면 고체인 4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol이 29%의 수율로 얻어졌다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3426 cm⁻¹ (-OH), 1503 cm⁻¹ & 1337 cm⁻¹ (-NO₂).



Scheme 1. Synthetic route of monomer and polymer.

[(4'-nitrophenyl)azo-4'-bromohexyloxy]phenyl의 합성. 4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol (2.43 g, 0.01 mole)을 환류 장치된 삼구 플라스크에 넣고, K₂CO₃ (1.52 g, 0.011 mole)을 80 mL acetone에 가하여 두 시간 동안 완전히 녹인 후 dibromohexane (24.40 g, 0.1 mole)을 아주 천천히 떨어뜨렸다. 65 °C를 유지하면서 24시간 동안 환류시킨 다음 냉각시킨 후 여과하여 감압 증발시켰다. 여기에 과량의 ethanol을 넣고 ice bath에서 20분 동안 교반시킨 후 여과하였다. 여과한 생성물을 ethanol과 약간의 acetone으로 열을 가하며 녹인 후 냉장고에 하루 보관하였다. 생성된 결정을 여과하고 건조시키면 [(4'-nitrophenyl)azo-4'-bromohexyloxy]phenyl이 50%의 수율로 얻

어졌다. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3103~2851 cm^{-1} (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1503 cm^{-1} & 1337 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$).

Anthraflavic acid의 Mono-azo 화합물 유도체 합성. Anthraflavic acid (0.2 g, 0.00082 mole)와 potassium carbonate (0.34 g, 0.00246 mole), 소량의 potassium iodide를 환류 장치에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 DMF에 완전히 녹였다. DMF를 충분히 녹인 [(4'-nitrophenyl)azo-4'-bromohexyloxy]phenyl (1.0 g, 0.00246 mole)을 위의 용액에 천천히 떨어뜨렸다. 온도를 160~170 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 24시간 환류시켰다. 반응이 완료되면 충분히 냉각시키고 감압 여과하였다. 생성물을 chloroform에 녹이고 여기에 과량의 hexane을 가하면 anthraflavic acid의 mono-azo 화합물 유도체가 24.5%의 수율로 얻어진다. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3103~2851 cm^{-1} (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1516 cm^{-1} & 1343 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1669 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ stretching).

Mono-azobenzene기를 갖는 NLO-polyquinonediimine의 합성. Diamine (0.11 g, 0.00045 mole)과 Dabco (0.3 g, 0.0027 mole)를 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 chlorobenzene 10 mL에 완전히 녹였다. 여기에 titanium tetrachloride (0.22 mL, 0.000675 mole)를 5 mL의 chlorobenzene에 완전히 녹인 용액을, nitrogen gas를 주입하면서 아주 천천히 떨어뜨렸다. 5 mL의 chlorobenzene으로 씻어 내리고, anthraflavic acid의 azo 화합물 유도체 (0.4 g, 0.00045 mole)를 가한 후 10 mL의 chlorobenzene으로 씻어 내렸다. 24시간 동안 140 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 환류시킨 후 여과된 filter cake는 뜨거운 chlorobenzene으로 씻어냈다. 여액과 filter cake로부터 씻어낸 용액을 감압 증발시키고 생성물을 chloroform으로 녹여서 hexane으로 재결정하였다. 재결정된 침전물은 여과하고 진공 건조시켜 확인하였다. Anal. Found: C(66.82), H(4.95), N(10.21), S(2.75), Calcd. C(67.50), H(4.93), N(10.16), S(2.91), FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3110~2866 cm^{-1} (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1516 cm^{-1} & 1343 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1622 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ stretching), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3$: ppm): 8.5~6.5 (aromatic C-H), 4.2 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 1.9 (alkyl $(\text{CH}_2)_5$).

결과 및 고찰

NLO-polyquinonediimine의 분자량 측정. 분자량 2000~20000을 갖는 polystyrene을 표준시약으로 사용하여 gel permeation chromatography (GPC)에 의한 NLO-polyquinonediimine의 분자량 측정결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보듯이 수평균분자량 ($\overline{M}_n$)이나 무게평균분자량 ($\overline{M}_w$)이 고분자로서는 큰 값이 아니며, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 의 값은 1.74로서 분자량이 제법 넓은 범위로 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 anthraquinone의 양쪽에 긴 사슬이 존재하기 때문에 입체 장애로 인하여 디아민 분자가 결합할 수 있는 기회가 적어지기 때문이며 반응시간을 보다 더 길게 한다면 현재의 분자량 보다 큰 고분자 물질이 얻어질 것으로 생각되어진다.

NLO-polyquinonediimine의 용해도. 합성된 NLO-polyquinonediimine을 스핀 코팅하기 위하여 상온에서 측정된 용해도 결과를 Table 2에 나타내었다.

유전상수 차이에 따른 NLO-polyquinonediimine의 용해도를 측정해본 결과 mono-azobenzene이 양

Table 1. Molecular Weight Distribution of NLO-Polyquinonediimine

polymer	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	molecular weight distribution ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)
NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene)	3480	6070	1.74

Table 2. Solubility of NLO-Polyquinonediimine

solvent	NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene)
water	--
methanol	--
acetone	+-
THF	+-
chlorobenzene	+-
CHCl_3	+-
toluene	--
cyclohexane	--
H_2SO_4	++
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	++

(++ : soluble, +- : partially soluble, -- : insoluble).

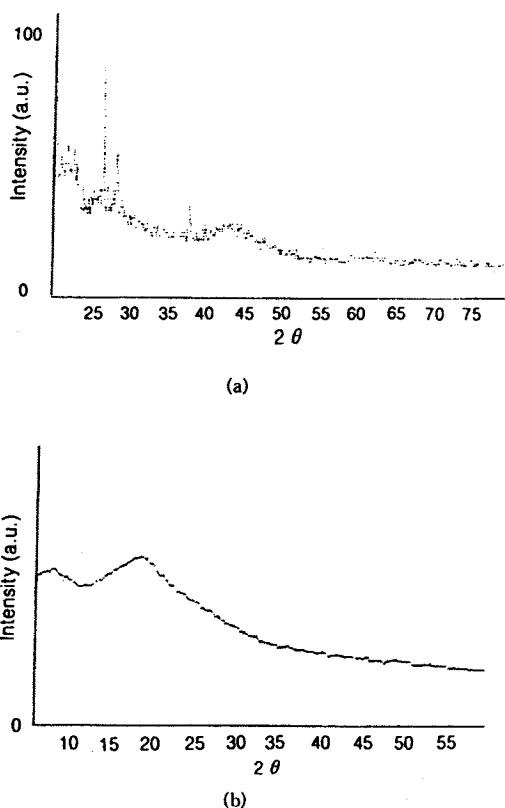


Figure 1. X-ray diffraction of (a) NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene) pristine and (b) after thermal treatment at 125 °C.

쪽 측쇄에 붙어 있는 polyquinonediimine은 toluene과 cyclohexane 같은 비극성 용매에는 거의 녹지 않으며, 유전 상수가 큰 water 및 methanol을 제외한 극성 용매에는 극히 부분적인 용해성을 나타내었다. 또한 H_2SO_4 과 CH_3SO_3H 와 같은 강산에는 좋은 용해성을 보여주었다. 이러한 사실은 양쪽 측쇄에 긴 사슬이 존재하기 때문에 입체 장애로 인하여 세그먼트 운동이 극히 제한되기 때문인 것으로 생각되어진다.

NLO-polyquinonediimine의 X-ray 및 UV-Vis 측정. Figure 1의 mono-azobenzene이 양쪽 측쇄에 붙어 있는 polyquinonediimine의 X-ray의 분석 결과에 의하면 낮은 각도의 영역 부분에서 결정성이 나타남을 알 수 있다. 이 사실은 측쇄에서 기인하는지 아니면 고분자 골격에 의한 것인지는 보다 더 깊이 있는 연구가 진행되어야 한다. 용해도 실험에서 보여

Table 3. Thermal Analysis of Polyquinonediimine

polymer	$T_d(^{\circ}C)^a$	$T_g(^{\circ}C)^a$
NLO-active polyquinonediimine (mono-azobenzene)	308	125

^a Heating rate 20 °C/min.

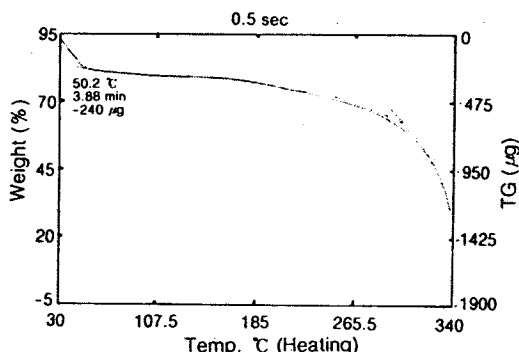


Figure 2. TGA thermogram of NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene).

주듯이, 주쇄의 양쪽에 mono-azobenzene이 측쇄에 붙어 있는 경우에는 보통 유기 용매에는 극히 녹지 않거나 THF, $CHCl_3$ 용매에는 일부 용해성을 보여 주었다. Mono-azobenzene의 경우, DSC를 사용하여 열적 성질을 조사해 본 결과 유리전이 온도(T_g)는 125 °C 부근에서 뚜렷이 나타남을 Figure 3에서 알 수 있다. 이 T_g 온도 이후에는 결정 영역이 사라지고 무정형 중합체가 나타남을 알 수 있다. 무정형 중합체는 noncentrosymmetric하게 배향시키기 위해서 분극처리라는 공정을 이용하였다.

NLO-polyquinonediimine의 열적 성질. 합성한 polyquinonediimine의 TGA와 DSC의 결과를 Table 3과 Figure 2와 Figure 3에 각각 나타내었다.

TGA의 분석 결과로부터 측쇄에 mono-azobenzene이 결합되어 있는 polyquinonediimine의 용융 온도는 308 °C 부근에서 분해가 시작되는 것으로 보아서 열적으로 안정한 고분자임을 확인할 수 있다. 또한 DSC 분석 결과 polyquinonediimine의 측쇄에 mono-azobenzene이 결합되어 있을 경우 T_g 는 125 °C에서 관찰할 수 있고 이 경우 용융점(T_m)은 나타나지 않았다. 2차 비선형 계수를 측정하기 위하여 기질 위에 고분자를 스핀 코팅시키고 T_g 온도에서 분

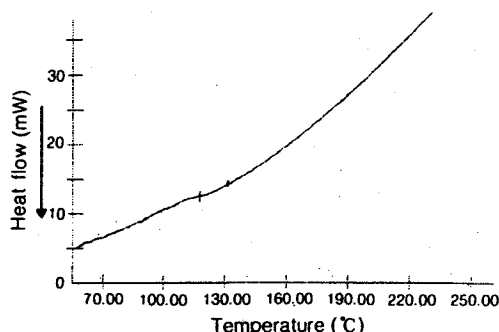


Figure 3. DSC thermogram of NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene).

Table 4. Second Order NLO Coefficient, $\chi^{(2)}$, of NLO-Polyquinonediimine Measured at 1.542 μm

NLO-polyquinonediimine (mono-azobenzene)	$\chi^{(2)}$ (pm/V)
	8.6

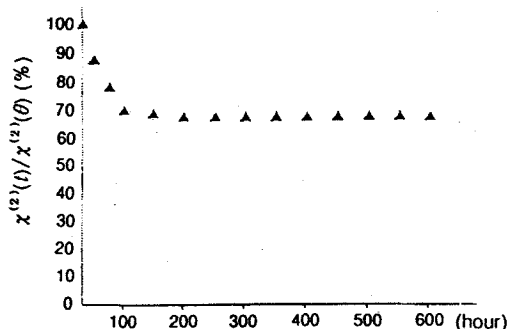


Figure 4. Temporal stability of poled polymer for SHG signal with mono-azobenzene subjected to heat treatment at 125 $^{\circ}\text{C}$.

극처리를 행하여 시료를 제작하였다. 분극처리 온도는 ITO 전극에 100 V/ μm 의 dc 전장하에서 분극되어졌다.

NLO-polyquinonediimine의 비선형 광학 특성 측정. 본 실험의 결과는 Table 4에 나타내었으며 SHG 측정은 1.064 μm 에서 θ switched Nd:YAG 레이저에 관련된 Raman shift를 이용하므로써 1.542 μm 에서 측정된 polyquinonediimine (mono-azobenzene)의 2차 비선형 계수값은 8.6 pm/V였다.

또한, Figure 4는 NLO-polyquinonediimine의 경시 안정성 측정결과를 나타내었으며, 초기상태에서는

NLO-polyquinonediimine의 응답 효과가 65%까지 감소하는 경향을 나타내지만, 100시간 후부터 SHG 신호는 안정하게 되는 경향을 나타내었다. 이러한 경향성은 alkyl group의 긴 side chain과 chromophore (-N=N-)의 결합이 고분자의 경시 안정성을 증가시킨다는 실험결과와¹⁹ 일치하였다.

결론

본 연구에서는 열 및 공기 중에서 안정한 구조를 가지며 결사술에 mono-azobenzene 그룹을 갖는 새로운 형태의 polyquinonediimine을 TiCl_4 존재 하에서 축합 중합법으로 합성하였다.

합성된 단량체와 고분자는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며 특히, 적외선 스펙트럼에 의하여 고분자의 특성 피크인 1625 cm^{-1} 부근에서 $>\text{C}=\text{N}$ 이중결합이 합성되었음을 보여 주었다.

Mono-azobenzene이 양쪽 측쇄에 붙어있는 PQDI는 유전상수가 작은 극성용매에는 극히 부분적으로 용해성을 가졌으나, 비극성 용매에는 거의 녹지 않았다. 이 사실은 양쪽 측쇄에 긴사슬이 존재하기 때문에 입체 장애로 인한 세그먼트 운동이 극히 제한되기 때문인 것으로 생각되어진다.

GPC에 의한 분자량 분포는 1.74로 제법 넓은 분포를 가졌으며, X-ray분석으로부터 mono-azobenzene이 결합된 PQDI는 낮은 각도의 영역에서 부분적 결정성을 보였으며, 125 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리 후에는 무정형 고분자임을 확인하였다.

고분자의 열분석에 의하면 DSC 및 TGA를 측정 한 결과, DSC에 의한 T_g 값이 125 $^{\circ}\text{C}$ 이며 TGA 측정에서는 308 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해온도가 나타나므로 열적으로 매우 안정한 고분자임이 확인되었다.

Mono-azobenzene이 유도체로 결합된 PQDI를 이 온도에서 분극처리시킨 NLO-active한 PQDI의 SHG값은 8.6 pm/V 값을 가졌고, 경시 안정성의 측정 결과 초기 상태에서는 서서히 감소하는 경향을 보이나 100시간 후에는 안정성을 나타내었다.

참고문헌

1. S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3797

- (1968).
2. S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3797 (1978).
3. D. S. Chemula and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecular and Crystals", p. 23, Academic Press, New York, 1987.
4. C. G. Bethea, *Appl. Opt.*, **14**, 1447 (1975).
5. K. D. Singer and A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, **75**, 35735 (1981).
6. G. R. Meredith, *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 48 (1982).
7. J. L. Oudar and D. S. Chemula, *Opt. Commun.*, **13**, 10 (1975).
8. D. S. Chemula, J. L. Oudar, and T. Jerphagnon, *Phys. Rev.*, **1312**, 4534 (1975).
9. J. L. Oudar and D. S. Chemula, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977).
10. B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **63**, 266 (1975).
11. D. M. Shin, K. H. Choi, D. Y. Kang, T. W. Kim, and D. H. Choi, *Synthetic metals*, **71**, 2093 (1995).
12. H. G. Noh, H. K. Shim, J. H. Chang, and J. I. Jin, *Macromolecules*, **30**, 1521 (1997).
13. Y. Chen, M. Rahman, T. Takahashi, B. Mandal, J. Lee, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Japanese J. Appl. Phys.*, **30**, 672 (1991).
14. K. G. Chittibabu, L. Li, and M. Kamath, *Chem. Matter.*, **6**, 475 (1994).
15. N. Tsutsumi, T. Mizutani, and W. Sakai, *Macromolecules*, **30**, 1637 (1997).
16. B. K. Mandal, J. C. Huang, J. Kumar, and S. K. Tripathy, U. S. Patent 7, 700261 (1993).
17. R. J. Jeng, Y. M. Chen, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *J. Macromol. Sci. Pure and Applied Chemistry*, **A29**, 1115 (1992).
18. J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, **67**, 446 (1977).
19. W. Xiaogong, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **30**, 219 (1997).