

결사슬에 디아조벤젠기를 갖는 비선형 광학 폴리퀴논다이민의 합성과 특성에 관한 연구

이상배[†] · 양정성 · 박동규*

경남대학교 화학과, *경성대학교 화학과

(2000년 12월 14일 접수)

Synthesis and Properties of Nonlinear Optical Polyquinonediimine Containing Di-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, Kyungsoo University, Pusan 608-736, Korea

[†]e-mail : sblee0093@hanmail.net

(Received December 14, 2000)

요약: 본 연구에서는 결사슬에 di-azobenzene 그룹을 갖는 polyquinonediimine (PQDI)을 $TiCl_4$ 존재 하에서 축합 중합법으로 합성하였다. 합성된 단량체와 고분자는 FT-IR과 1H -NMR로 확인하였으며, 특히 적외선 스펙트럼에 의하여 고분자의 특성 피크인 1625 cm^{-1} 부근에서 $>C=N$ 이중결합이 형성되었음을 보여 주었다. Di-azobenzene이 한쪽에 붙어있는 PQDI는 유전 상수가 큰 메탄올, 아세톤 및 비극성 용매에는 거의 녹지 않았으나, 유전 상수가 작은 극성 용매에는 아주 좋은 용해성을 보여주었다. GPC에 의한 분자량 분포는 1.38로 좁은 분포를 가졌고, X-ray 분석으로부터는 halo만 나타나기 때문에 열처리 없이 유리 전이온도 부근에서 분극처리를 행하여 SHG를 측정하였다. 고분자의 열 분석에 의하면, TGA 측정에서는 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해온도가 나타나므로, 열적으로 안정한 고분자임을 알 수 있으며, DSC에 의한 T_g 값은 $116\text{ }^\circ\text{C}$ 이었고, di-azobenzene이 결사슬로 결합된 PQDI의 SHG 값 $\chi^{(2)}$ 은 1.2 pm/V 값을 가졌고, 경시 안정성의 측정 결과 초기 상태에서는 약간의 SHG 감소를 가져왔으며, 20시간 후에는 안정성을 나타내었다.

ABSTRACT: Thermally stable polyquinonediimines (PQDI) containing di-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, 1H -NMR, and elemental analysis. Especially, the polymerization of PQDI was confirmed by the double-bonding peak of $>C=N$ appearing near 1625 cm^{-1} in FT-IR spectrum. PQDI with di-azobenzene group in one side chain was insoluble in methanol, acetone and non-polar solvents having big dielectric constant, but had good solubility in polar solvents having small dielectric constant. Molecular weight distribution of PQDI measured by GPC was 1.38. It was confirmed to be amorphous polymer through X-ray diffraction by the appearance of the halo in case of PQDI containing di-azobenzene in the side chain. The glass transition temperature (T_g) of synthesized polymer was measured to be $116\text{ }^\circ\text{C}$ by differential scanning calorimetry. The SHG value for $\chi^{(2)}$ was 1.2 pm/V ($\lambda=1.542\text{ }\mu\text{m}$). The SHG value slightly decreased in an early stage but showed temporal stability after 20 hours.

Keywords: nonlinear optical, polyquinonediimine, di-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, 그 중에서 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 크게 하기 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 물성 및 가공 조건 등을 임의로 조절 가능하다는 장점도 가지고 있다. 분극처리에 의한 비선형 광학 고분자 계는 a) host-guest polymer (주인-손님계), b) side chain polymer (측쇄 고분자계), c) main chain polymer (주쇄 고분자계), d) cross-linking 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 분자들 (극성이 같은 쪽으로 분자들이 배열되어 있으므로 에너지적으로는 불안정한 상태이다)이 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 di-azobenzene으로 연결하여 비편재도를 증가시켰으며, 고분자 주쇄는 한쪽 방향으로 배향이 가능하리라고 생각되어지는 액정 화합물인 polyquinonediimine을 합성하여 사용하였다.

실 험

시약 및 분석법. NLO-polyquinonediimine의 제조에 사용할 단량체를 합성하기 위한 시약들은 4-nitroaniline, 2-amino anthraquinone, sulfuric acid, sodium nitrite, sodium hydroxide, sodium acetate, sodium sulfate, phenol 등이 있으며, phenol

은 JUNSEI제로 상온에서 고체를 형성하므로 녹여서 사용하였다.

또한 dibromohexane, acetone은 TCL제를 anhydrous, potassium carbonate는 SHIMAKYU제로 데시케이트 속에 보관하여 사용하였다. DMF는 JUNSEI제로 molecular sieve내에서 수분을 제거하여 사용하였다.

NLO-polyquinonediimine 합성에 사용된 aromatic diamine은 KATAYAMA제인 *p*-phenylene diamine은 승화시켜 재결정하여 사용하였고, titanium tetrachloride는 JUNSEI제로 nitrogen gas를 주입하여 안정화시켜 사용하였으며, Dabco와 chlorobenzene은 각각 ALDRICH제와 KATAYAMA제를 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)), 비선형 광학 계수를 측정하기 위한 장치는 한국전자통신연구소에 설치되어 있는 것을 사용하였고, 단량체와 고분자의 합성 개략도는 다음의 Scheme 1과 같다.

합 성.

4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol의 합성: 4-Nitroaniline (13.813 g, 0.1 mole)을 50 mL conc. sulfuric acid와 10 mL H₂O에 녹인다. 여기에 sodium nitrite (6.9 g, 0.1 mole)를 50 mL H₂O에 완전히 녹여서 5 °C를 유지하면서 천천히 떨어뜨린다. 차가워진 용액에 sodium hydroxide (8.0 g, 0.2 mole)와 phenol (9.4 g, 0.1 mole)을 80 mL H₂O에 완전히 녹여서 가한다. 이것을 실온에서 한시간 가량 반응시킨 후 침전물 생성이 확인되면 감압 여과한다. 여과하여 생긴 침전물을 충분히 H₂O로 씻어낸 후 생성물을 ethanol과 H₂O의 부피비가 1:1인 용액으로 재결정시키면 고체인 4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol이 39%의 수율로 얻어졌다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3431 cm⁻¹ (-OH), 1513 cm⁻¹ & 1340 cm⁻¹ (-NO₂).

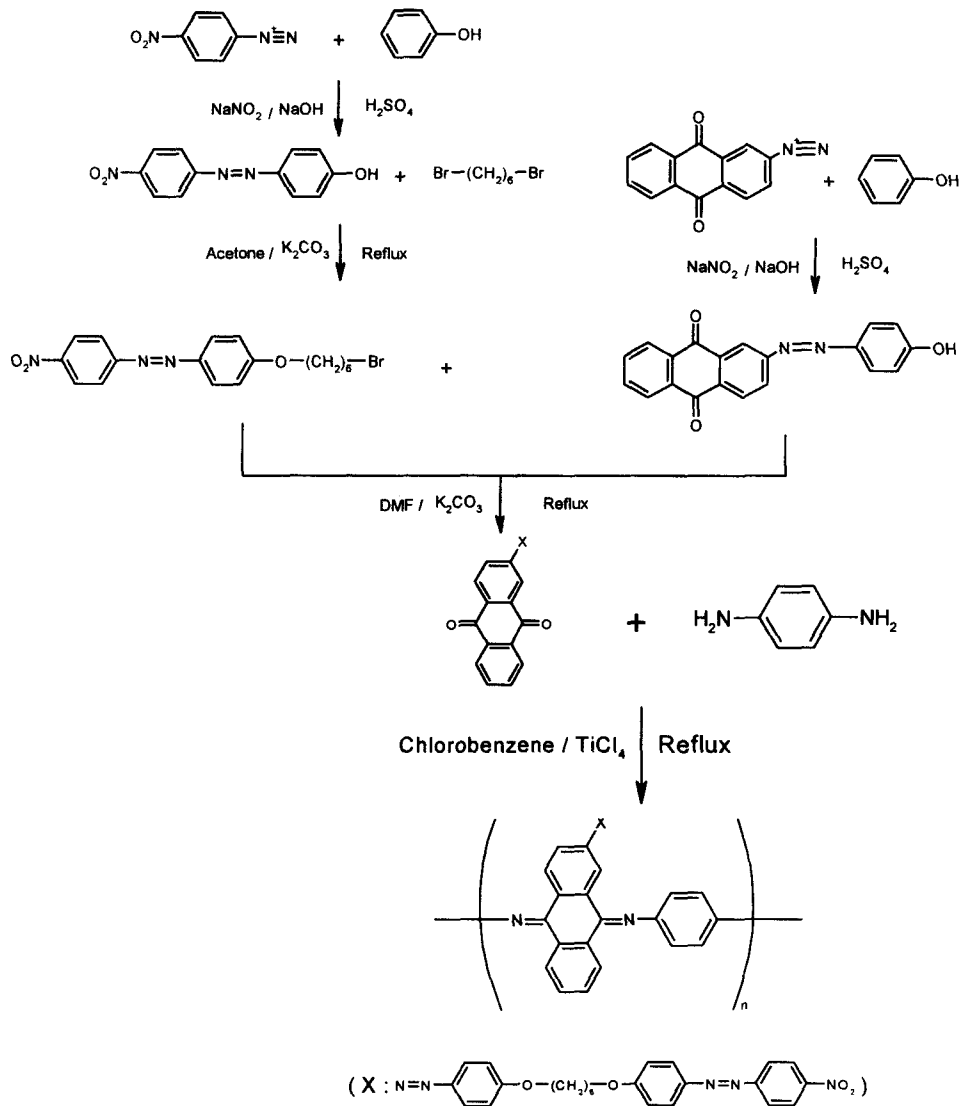
[(4'-nitrophenyl)azo-4'-bromohexyloxy]phenyl의

합 성: 4-[(4'-nitrophenyl)azo]phenol (5.0 g, 0.0205 mole)을 환류 장치된 삼구 플라스크에 넣고, K₂CO₃ (4.26 g, 0.0308 mole)을 100 mL acetone에 가하여 두 시간 동안 완전히 녹인 후 dibromohexane (25.08 g, 0.1028 mole)을 아주 천천히 떨어뜨린다. 70 °C를 유지하면서 24시간 동안 환류시킨 다음 냉각시킨 후 여과하여 감압 증발시킨다. 감압 증발을 시켜도 미량의 dibromohexane이 남아있으므로 진공 증류하여 제거시킨다. 생성물을 ethanol과 약간의 acetone으로 열을 가하며 녹인 후 냉장고에 하루 보관한다. 생성된 결정물 여과하고 진공 건조시키면 [(4'-nitrophenyl)azo-4'-bromohexyloxy]phenyl이 84%의 수율로 얻어졌다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3103~2851 cm⁻¹ (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1517 & 1337 cm⁻¹ (-NO₂).

2-(4-hydroxyphenylazo)anthraquinone의 합성: 2-Aminoanthraquinone (11.16 g, 0.05 mole)을 50 mL conc. sulfuric acid와 10 mL H₂O에 녹인다. 여기에 sodium nitrite (3.59 g, 0.052 mole)를 분말상태로 아주 천천히 떨어뜨리고 실온에서 두 시간동안 반응시킨다. 여기에 열음과 증류수가 혼합된 차가운 물을 500 mL 붓는다. 그리고, 포화된 sodium sulfate 수용액으로 diazonium sulfate를 씻고 감압 여과하여 얻어진 diazonium sulfate (filter cake)를 sodium hydroxide (4.0 g, 0.1 mole)와 phenol (4.7 g, 0.05 mole), sodium acetate (8.2 g, 0.1 mole)로 혼합한 용액을 세 시간 가량 교반을 시킨 후 소량의 HCl을 가하여 입자의 크기를 크게 한 후 감압 여과한 후 생긴 침전물을 충분한 H₂O로 씻어낸 후 다시 감압 여과시키면 2-(4-hydroxyphenylazo)anthraquinone이 80%의 수율로 얻어졌다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3361 cm⁻¹ (O-H), 1503 & 1330 cm⁻¹ (-NO₂), 1672 cm⁻¹ (C=O).

Anthraquinone의 Di-azo 화합물 유도체 합성: 2-(4-hydroxyphenylazo)anthraquinone (5.64 g, 0.0172 mole)과 [(4'-nitrophenyl)-azo-4'-bromohexyloxy]phenyl (6.98 g, 0.0172 mole)에 potassium carbonate (2.76 g, 0.02 mole)를 가하여 DMF속에서 온도를 90 °C로 유지하면서 24시간 환류시킨 다음 충분히 냉각시킨 후 감압 여과하여 생성물을 H₂O로 충분히 씻은 후 다시 감압하여 진공 건조시키면

결사슬에 디아조벤젠기를 갖는 비선형 광학 폴리퀴논다이민의 합성과 특성에 관한 연구



Scheme 1. Synthetic route of monomer and polymer.

anthraquinone의 di-azo 화합물 유도체가 62%의 수율로 얻어졌다. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3103 & 2851 cm^{-1} (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1520 & 1343 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1673 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ stretching).

Di-azobenzene기를 갖는 NLO-polyquinonediimine의 합성: Diamine (0.25 g, 0.0023 mole)과 Dabco (1.54 g, 0.0138 mole)를 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서

chlorobenzene 15 mL에 완전히 녹인다. 여기에 titanium tetrachloride (0.38 mL, 0.00344 mole)를 10 mL의 chlorobenzene에 가하여 만든 용액을, nitrogen gas를 주입하면서 천천히 떨어뜨린다. 10 mL의 chlorobenzene으로 씻어 내리고, anthraquinone의 azo 화합물 유도체 (1.0 g, 0.0015 mole)를 가한 후 15 mL의 chlorobenzene으로 씻어 내린다. 40시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 환류시킨 후

감압 여과한다. 여과한 용액을 감압 증발시키고 생성물을 chloroform으로 녹여서 hexane으로 재결정한다. 재결정된 침전물을 여과하고 진공 건조시켜 확인하였다. Anal. Found: C(71.39), H(4.85), N(13.25), Calcd. C(72.81), H(4.86), N(13.51), FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3110~2866 cm^{-1} (aromatic and aliphatic C-H stretching), 1520 & 1335 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$), 1617 cm^{-1} (C=N stretching), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 : ppm): 8.5 ~ 6.5 (aromatic C-H), 4.2 (O-CH_2), 1.9 (alkyl(CH_2)₅)

결과 및 고찰

NLO-Polyquinonediimine의 분자량 측정. 분자량 2000~20000을 갖는 polystyrene을 표준시약으로 사용하여 GPC에 의한 NLO-polyquinonediimine의 분자량 측정결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보듯이 수평균분자량 (\overline{M}_n)이나 무게평균분자량 (\overline{M}_w)은 비교적 큰 값을 가지고 있으며, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 의 값은 1.38로서 분자량이 좁은 범위로 분포되어 있음을 알 수 있다.

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

유전상수 차이에 따른 NLO-polyquinonediimine의 용해도를 측정해본 결과 di-azobenzene이 한쪽에 붙어 있는 polyquinonediimine (PQDI)은 유전상수가 큰 water를 비롯해서 methanol, acetone 및 비극성 용매인 cyclohexane에는 거의 녹지 않으나, 또 다른 극성 용매인 유전 상수가 작은 THF, chlorobenzene, CHCl_3 과 비극성 용매인 toluene 그리고 H_2SO_4 과 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 와 같은 강산에는 좋은 용해성을 보여주었다.

NLO-Polyquinonediimine의 X-ray 및 UV-Vis 측정. 용해도 실험에서 보여주듯이, 주쇄의 한 쪽에만 di-azobenzene이 측쇄에 붙어 있는 PQDI의 경우는 물을 제외한 일반적 유기 용매와 강산에는 아주 잘 용해되었다. Figure 1은 di-azobenzene이 한 쪽 측쇄에 치환된 PQDI의 X-ray의 분석 결과로써, 그들 고유로 가지는 무정형 hallow만 나타나기 때문에, 이 중합체는 무정형 고분자임을 알 수 있다. 이 무정형

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 (di-azobenzene)	9620	13270	1.38

Table 2. Solubility of NLO-Polyquinonediimine

solvent	NLO-polyquinonediimine (di-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).

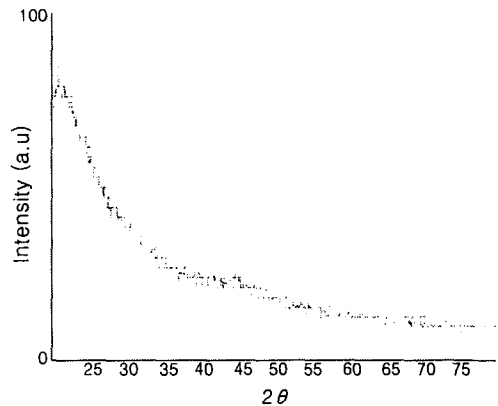


Figure 1. X-ray diffraction of NLO-polyquinonediimine (di-azobenzene).

고분자를 noncentrosymmetric하게 배향시키기 위해서 분극처리라는 공정을 이용하였다. Figure 2는 di-azobenzene이 측쇄에 붙어 있는 PQDI을 DMSO 1.25×10^{-4} mol에서 실험한 UV-Vis 스펙트럼을 보여준다. Amino-anthraquinone에 di-azobenzene linkage를 벤젠링 사이에 도입하여 비편재화도를 증가시키면 λ_{max} 값이 378 nm에서 charge transfer에

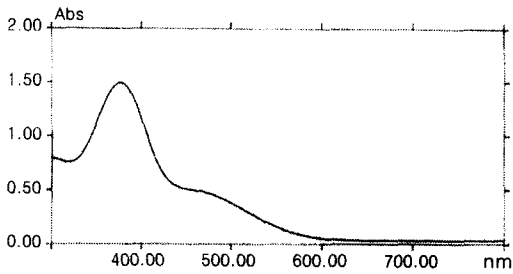


Figure 2. UV-Vis spectrum of NLO-polyquinonediimine (di-azobenzene).

Table 3. Thermal Analysis of PQDI

polymer	TGA (T_d , °C) ^a	DSC (T_g , °C) ^a
NLO-active polyquinonediimine (di-azobenzene)	280	116

^a Heating rate 20 °C/min.

의한 흡수 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한 absorption edge 값이 600 nm 이후에 긴 꼬리로 이어져 있는 것으로 보아서 주쇄는 π -전자의 비편재화도가 한층 증가되어졌음을 알 수 있으며, 또한 이 polyquinonediimine (di-azobenzene)의 비선형성을 측정하기 위해서는 absorption edge 값보다 두 배 큰 1200 nm 이상의 광원을 사용해야 됨을 알 수 있다.

NLO-Polyquinonediimine의 열적 성질. 합성한 PQDI의 TGA와 DSC의 결과를 Table 3과 Figure 3, Figure 4에 각각 나타내었다.

TGA의 분석 결과로부터 측쇄에 di-azobenzene이 결합되어 있는 PQDI의 용융 온도는 280 °C 부근에서 분해가 시작되었다. 또한 DSC 분석 결과 PQDI의 측쇄에 di-azobenzene이 결합되어 있을 경우 T_g 는 116 °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 분극처리를 행하여 시료를 제작하였다. 분극처리 온도는 116 °C에서 ITO전극에 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 이용함으로써 1.542

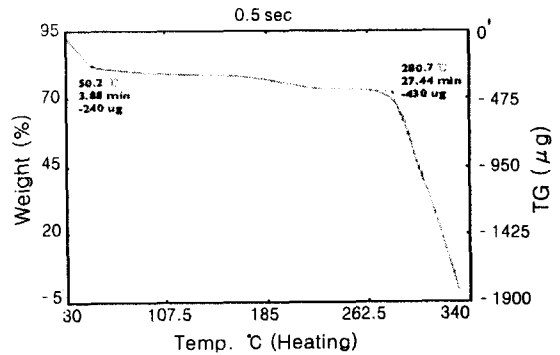


Figure 3. TGA thermogram of NLO-polyquinonediimine (di-azobenzene).

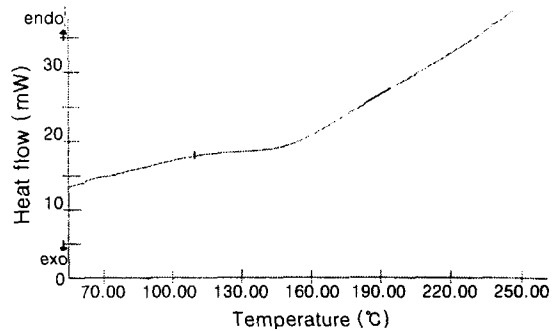


Figure 4. DSC thermogram of NLO-polyquinonediimine (di-azobenzene).

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

NLO-polyquinonediimine (di-azobenzene)	$\chi^{(2)}$ (pm/V)
	1.2

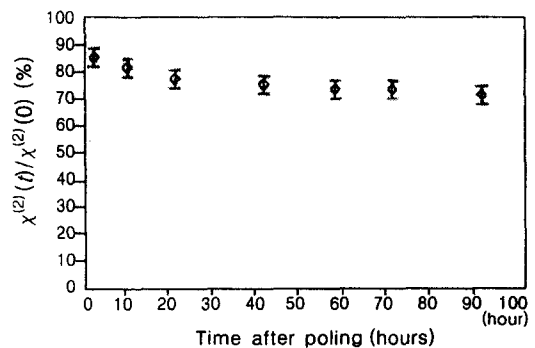


Figure 5. Temporal stability of the PQDI with di-azobenzene at the room temperature.

μm에서 측정된 polyquinonediimine (di-azobenzene)의 2차 비선형 계수값은 1.2 pm/V였다.

또한, Figure 5는 NLO-PQDI의 경시 안정성 측정결과를 나타내었으며, 초기상태에서는 약간의 경시 안정성 감소가 일어날 뿐, 20시간 후부터는 SHG의 감수율은 안정하게 되는 경향을 나타내었다. 이러한 경향성은 alkyl group의 긴 측쇄와 chromophore (-N=N-)의 결합이 고분자의 경시 안정성을 증가시킨다는 실험결과와¹⁹ 일치하였다.

결 론

본 연구에서는 열 및 공기 중에서 안정한 구조를 가지며 곁사슬에 di-azobenzene 그룹을 갖는 PQDI를 TiCl₄ 존재 하에서 축합 중합법으로 합성하였다.

합성된 단량체와 고분자는 FT-IR과 ¹H-NMR로 확인하였으며 특히, 적외선 스펙트럼에 의하여 고분자의 특성 피크인 1625 cm⁻¹ 부근에서 >C=N 이중결합이 합성되었음을 보여 주었다.

Di-azobenzene이 한 쪽에 붙어있는 PQDI는 유전상수가 큰 methanol, acetone 및 비극성 용매에는 거의 녹지 않았으나, 유전 상수가 작은 극성용매에는 아주 좋은 용해성을 나타내었다.

GPC에 의한 분자량 분포는 1.38로 좁은 분자량을 나타내었으며, X-ray분석으로부터 di-azobenzene이 결합된 PQDI는 무정형 halo만 나타나기 때문에 열처리 없이 유리 전이온도 부근에서 분극처리를 행하여 SHG를 측정하였다. Amino-anthraquinone에 di-azobenzene을 결합시켜 벤젠링 사이에 도입하여 비편재도를 증가시키면 absorption edge 값이 600 nm 이후까지 이어져 있는 것으로 봐서 π-전자의 비편재화도가 한층 증가되었음을 알 수 있다.

고분자의 열분석에 의하면, TGA를 측정한 결과, 280 °C에서 분해 온도가 나타나고 DSC에 의한 T_g 값은 116 °C이므로 열적으로 안정한 고분자임이 확인되었다.

Di-azobenzene이 곁사슬로 결합된 PQDI의 경우 SHG 값은 1.2 pm/V 값을 나타내었고, 경시 안정성의 측정 결과 초기 상태에서 약간의 SHG 감소를 가져왔으며, 20시간 후에는 안정성을 나타내었다.

참 고 문 헌

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).