

3차 비선형광학 고분자

이 광 섭 · 김 경 수

1. 서 론

광자공학 (photonics)은 전자를 정보운반체로 하는 전자공학에 비해 스위치, 게이트, 증폭기, 변조기, 집적회로 등의 소자에 광자를 이용하여 정보의 저장, 변환, 처리 등을 수행하고자 하는 미래의 기술이라 할 수 있다. 정보운반체를 전자에서 광자로 대신할 경우 빛의 주파수가 전자회로에서 사용할 수 있는 주파수보다 훨씬 많으므로 한 가닥의 광섬유를 통해 단일 레이저 광선에 수천 회선의 화상정보 또는 수백만 통신정보를 담아 주고 받을 수 있게 된다. 또한 빛에 의한 정보처리는 광스위치의 개폐기능을 가능케 하여 빛으로 운용되는 광컴퓨터의 탄생도 기대되며 완전 광통신, 실시간 홀로그래피 등으로 초고속화된 정보통신 시대를 열 수 있다. 광자공학이 과학자들 사이에 미래의 기술로 인식되게 된 핵심요인 중의 하나는 광소자의 building block으로 이용할 수 있는 물질의 비선형광학 현상이 발견됨에 기인한다. 현대 전자공학 기술이 반도체 재료 연구에 수 많은 노력을 필요로 하였듯이 광자공학의 발전도 비선형광학 재료 개발과 소자화에 집중적인 연구가 요구되며 그 성패가 광자공학 시대의 조기 도래에 큰 영향을 미치게 될 것이다.^{1,2}

본고에서는 비선형광학에 관한 간단한 이론적 배경과 3차 비선형광학 분야에서 유망한 소재로 고려되는 공액이중결합구조의 고분자 물질에 대해 간략히 다루기로 한다.

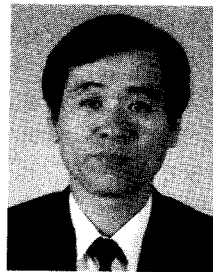
2. 물질의 비선형 광학 현상

비선형 광학현상은 물질을 통과하는 빛과 상호작용에 의해 물질 내부에 유발된 분극 (P)과 외부에서 가해 주는 전기장의 세기 (E)의 멱급수 형태로 식 (1)과 같이

표현된다.

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)} \cdot E^2(t) + \chi^{(3)} \cdot E^3(t) + \dots (1)$$

여기서 첫째 항의 $\chi^{(1)}$ 은 선형감수율로써 선형 분극을 나타내며 더 높은 차수의 감수율 $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 는 각각 2차와 3차 비선형 감수율을 나타내고 이들이 물질의 비선형성에 해당한다. 위의 식으로부터 전기장 E 가 주파수 ω 로 진동한다고 가정하면 2차항인 $\chi^{(2)}$ 에 의한 분극 성



이광섭

1972~ 한남대학교 화학과(학사)
1976
1978~ 고려대학교 화학과(석사)
1980
1981~ Freiburg대학교(독) 화학과
1984 (이학박사)
1985~ Max-Planck 고분자 연구소
1986 (Post-Doc.)
1987~ 한국화학연구소 선임연구원
1992
1990~ New York 주립대 화학과
1991 방문연구원
1992~
현재 한남대학교 고분자학과 부교수



김경수

1988~ 한남대학교 화학과(학사)
1995
1995~ 한남대학교 고분자학과(석사)
1997

The Third-Order Nonlinear Optical Polymers

한남대학교 고분자학과(Kwang-Sup Lee and Kyoung Soo Kim, Department of Macromolecular Science, Hannam University, Taejon 300-791, Korea)

분 ($P^{(2)}(t)_{NLO} = \chi^{(2)} \cdot E^2(t)$)의 진동 주파수는 2ω 가 되는데 이를 2차 조화파발생 (second harmonic generation; SHG)이라 한다. SHG의 효율은 $\chi^{(2)}$ 값의 크기 뿐만 아니라 물질의 굴절율과 상일치 (phase matching)에도 의존한다. 또한 전기장 E 에서 ω 의 진동수로 진행하는 빛의 상을 변화시킬 수 있는데 이를 전기광학 효과 또는 Pockels 효과라 하며 이는 DC 전기장에서 굴절율의 변화와 연관을 맺으며 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = r_{ijk} E_k \quad (2)$$

n : 굴절율, r : 전기광학계수

한편 전기장 E 가 ω_1 과 ω_2 의 진동수를 포함하고 있을 때 2차 비선형광학 효과에 의해 $\omega_1 - \omega_2$ 와 $\omega_1 + \omega_2$ 의 분극 성분의 형성을 기대할 수도 있다.

비슷한 방법으로 3차 비선형광학 성분은 다음의 식 (3)과 같이 나타낼 수 있는데 일반적으로 전기장 E 는 다양한 주파수 성분을 포함하고 있으므로 모든 주파수 성분을 고려할 때 식 (3)의 $P^{(3)}_{NLO}$ 는 매우 복잡한 형태로 기술되어진다.

$$P^{(3)}(t)_{NLO} = \chi^{(3)} \cdot E^3(t) \quad (3)$$

따라서 전기장의 파장을 식 (4)에 표현된 형태로 고정할 필요가 있고 이를 (3) 식에 대입하여 풀면 식 (5)가 얻어지고 이로부터 ω 의 주파수를 가진 빛이 3차 비선형광학 매질을 통과하면 주파수가 3ω 인 빛이 나올 수 있음을 알 수 있는데 이를 3차 조화파발생 (third harmonic generation; THG)이라 한다.

$$E(t) = E \cos \omega t \quad (4)$$

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4}\chi^{(3)} \cos 3\omega t + \frac{3}{4}\chi^{(3)} \cos \omega t \quad (5)$$

3차 비선형광학 물질에 의한 다른 광학현상으로는 빛의 세기에 따른 굴절율의 변화 현상이다. 이 현상을 Kerr 효과라 하는데 이에 대한 의미를 식 (6)에서 알 수 있는 바와같이 굴절율은 빛의 세기 I 와 비선형 굴절율 n_2 에 의존한다.

$$n = n(0) + n_2 I \quad (6)$$

I : light intensity

n_2 : nonlinear refractive index

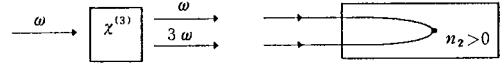


그림 1. THG and self-focusing derived from third order nonlinear optical effect.

이 식은 다시 굴절율 (n)과 유전율 (ϵ) 그리고 $\chi^{(3)}$ 의 관계로부터 식 (7)과 같이 나타낼 수 있으며 이는 3차 비선형 감수율 $\chi^{(3)}$ 에 의존함을 알 수 있다.

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n^2 \epsilon} \chi^{(3)} \quad (7)$$

물질의 서로 다른 점으로 입사하는 빛이 비선형광학 굴절율 (n_2)이 양 (positive)인 3차 비선형광학 물질을 통과하게 되면 물질이 마치 볼록렌즈와도 같은 역할을 하여 초점을 맺게 하고 빛의 세기에 따라 초점의 위치를 조절할 수 있게 되는데 이를 self-focusing이라 한다. 한편 3차 비선형광학 물질로 박막 대신 상당한 두께의 물질을 사용할 경우에는 물질의 굴절율 변화가 self-focusing과는 달리 단계적으로 변화되어 graded-index 도파로와 같은 역할을 할 수 있으며 이때 진행하는 빛을 spatial solitons이라 한다 (그림 1).

비선형 광학물질의 굴절율 변조는 신호를 전달하는 빛의 상변조를 일으키는 시간의 함수로서 역할을 할 수 있다. 비등방성 굴절율 변화를 "유발 복굴절"이라 하고 이는 서로 다른 분극을 가진 빛 성분들의 위상속도 (phase velocity)차를 일으켜 빛에 의한 빛의 조절이 가능하게 된다. 그림 2는 3차 비선형광학 물질인 poly(*p*-phenyl enevinylene)/솔-겔 실리카 복합체에 매우 짧고 강한 레이저 펄스를 주어 유도된 유발 복굴절을 이용한 all-optical Kerr gate를 도식화한 그림이다.

지금까지 언급한 물질의 비선형광학 특성 외에도 입사한 빛의 입사각과 관계없이 제자리로 반사되는 optical phase conjugation과 이를 이용한 빛의 저장과 복원 그리고 두 빛의 간섭작용에 의해 일어나는 물질내 optical grating의 생성과 four-wave mixing을 이용한 실시간 홀로그래피 등이 있다. 그림 3에는 optical Kerr effect에 의하여 조절되는 간단한 directional coupler의 구조를 실었다. 여기서 보면 한 도파로에 입사된 낮은 세기의 입사광이 다른 도파로로 옮겨가며 같은 도파로에는 높은 세기의 빛으로 유지됨을 볼 수 있다.

3. 제3차 비선형성의 측정

물질의 3차 비선형 계수 ($\chi^{(3)}$)값은 THG, degenerate

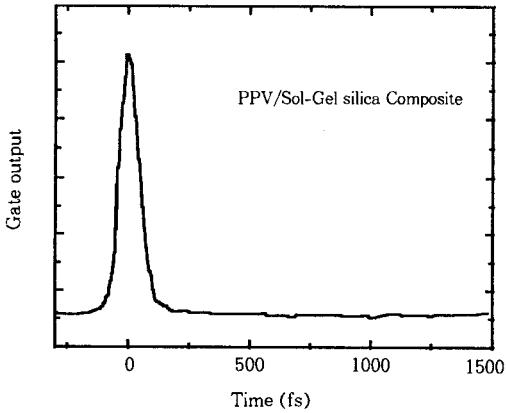
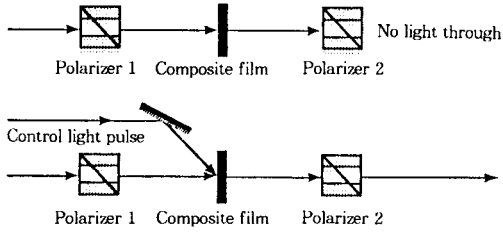


그림 2. A scheme of the action of an optical Kerr gate and the result of an investigation of opening and closing of the gate in a composite material obtained by sol-gel processing.³²

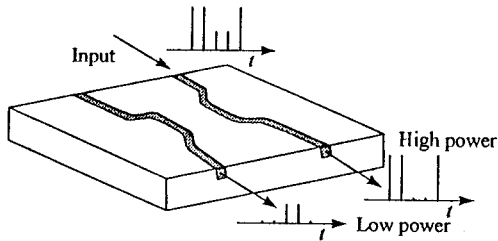


그림 3. A directional coupler controlled by the optical Kerr effect. An input beam of low power entering one waveguide is channeled into the other waveguide : a beam of high power remains in the same waveguide.

four wave mixing (DFWM), electric field induced second harmonic generation (EFISHG), surface plasmon waveguide coupling (SPWC), Kerr gate 등의 다양한 방법으로 측정이 가능하다. 이 중 널리 쓰이고 있는 THG 및 DFWM법에 대하여 간단히 언급하기로 한다.

3.1 THG법

3차 비선형 광학 물질, 특히 유기고분자 물질들은 UV 영역에서 강한 빛의 흡수를 보인다. 따라서 이들의 광학 비선형성의 평가에 앞서 어느 파장의 레이저를 사용할 것 인가를 고려하여야 한다. 일반적으로 THG 측정에는 기본 파장이 1.0642 μm 인 Q-switched Nd : YAG 레이저

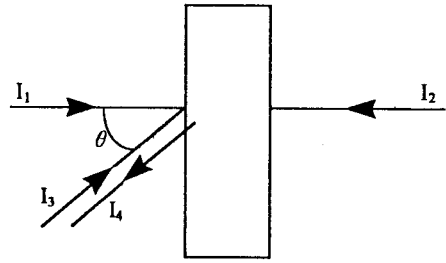


그림 4. Schematic representation of four wave mixing experiment beams I_1 , I_2 are pump, beam I_3 is probe and beam I_4 is signal.

를 사용하는데 이는 다시 수소 진공챔버를 거쳐 더 긴 파장인 1.907 μm 으로 Raman-Stokes 이동시켜 사용할 수 있다. 이 레이저 빔은 분리기를 거쳐 둘로 나뉘어지고 그 중 하나는 시료에서 THG를 얻어내고 다른 하나는 기준 시료인 유리를 통해서 THG를 생성하게 된다. 상일치가 되지 않은 THG의 측정에는 진행거리의 차이에 기인한 각도에 따른 Maker fringe 패턴을 얻어 조화길이 (coherence length) l_c 를 결정할 수 있다. 식 (8)은 인가한 빛의 세기와 상호작용길이가 같을 때 3차 조화파 신호 $I(3\omega)$ 의 비를 나타낸 것이다.

$$\frac{I(3\omega)_s}{I(3\omega)_{ref}} = \left[\frac{\chi_s^{(3)}}{\chi_{ref}^{(3)}} \right]^2 = \left[\frac{l_c^{ref}}{l_c^s} \right]^2 \quad (8)$$

s : sample, ref : reference

THG법은 비교적 간단하게 물질의 3차 비선형성을 평가할 수 있으며 공명 조건하의 여기상태로부터 발생하는 다른 동적 비선형성이나 비등방성 배향 효과 및 열효과로부터 오는 물질의 비선형성을 제거한 순수한 전기적 비선형성을 조사할 수 있는 장점이 있다. 그러나 THG법을 통해서서는 시간의 함수로서의 비선형성 응답에 관한 정보를 얻을 수 없다는 단점이 있다.

3.2 DFWM법

THG가 물질의 3차 비선형성에 관한 제한된 정보만을 제공하는 반면에 DFWM법을 통하여는 전기적 비선형성, 동적 공명 비선형성 그리고 응답시간 등의 다양한 정보를 얻을 수 있어 가장 널리 사용되고 있는 광학 비선형성의 평가방법이다. 그림 4와 같이 두 레이저 빔 I_1 과 I_2 가 서로 반대 방향에서 물질을 향해 입사될 때 각 θ 로 세 번째 빔, I_3 가 입사되면 I_3 의 optical phase conjugation 신호, I_4 가 식 (9)와 같이 나오게 된다.

$$I_4 = \left[\frac{24\pi^3 l \chi^{(3)}}{n^2 c \lambda_\omega} \right] I_1 I_2 I_3 \quad (9)$$

4. 제3차 비선형광학 고분자

3차 비선형광학 재료에 대한 초기의 연구에서는 유기 물과 무기물의 비선형성이 경쟁적으로 조사되어졌다. 이 중 무기물은 매우 높은 비선형성을 보이는 반면에 공명효과에 의해 입사한 레이저의 큰 흡수 손실을 초래한다. 그러나 유기물은 무기물이 공명조건 하에서 도달할 수 있는 3차 비선형 효과보다도 낮은 $\chi^{(3)}$ 값을 보이지만 순수한 전기적 비공명 3차 비선형 특성이라는 점에서 관심을 끌어들였다.

3차 비선형 유기재료로는 공액이중결합 구조의 중합체가 가장 유력한 후보로 고려되고 있는데 공액이중결합의 길이가 길수록 3차 비선형광학 특성은 어떤 분자내에서 큰 전자분포의 차이를 유발시켜 증가하게 된다. 이와 관련된 예를 그림 5에서 benzothiazole 유도체의 π -전자대 길이와 치환기 효과에 따른 3차 비선형 감수율의 변화로부터 확인할 수 있다.³

이와 같은 일련의 연구를 바탕으로 단량체와 올리고머의 구조로부터 적절한 합성방법을 통하여 3차 비선형광학 계수가 높은 고분자의 설계 및 합성이 가능하게 되었다. 그러나 π -전자공액 고분자들에 있어서의 3차 비선형광학 현상은 저분자량의 3차 비선형광학 물질들에서의 거동과 달리 명확하지 않다. π -전자공액 고분자들은 soliton, polaron, bipolaron이라는 새로운 여기자(exciton)를 형성하며 이 여기자가 고분자의 3차 비선형광학 특성의 크기와 거동에 가장 중요한 역할을 한다.

π -전자공액 고분자에서의 3차 비선형광학 메커니즘을 설명하기 위해서는 두 가지의 모델이 사용되는데 그 중 하나는 소위 phase space filling 현상으로 설명하는 것이다.⁴ 크게 보아 비선형성은 여기자들에 의한 상 공간의 채워짐에 기인하는 흡수 전이의 진동자 세기 감소로부터 발현된다고 생각해 볼 수 있는데 이러한 가정하에서 비선형성은 여기자의 공간적 크기에 의존하게 된다는 것이다. 또다른 메커니즘으로 soliton이나 polaron의 형성을 동반하는 일차원적인 사슬의 변형을 일으키는 진동자 세기 안에서의 실제적인 이동 효과로 보는 견해이다.^{5,6}

표 1에는 대표적인 3차 비선형 광학 고분자들의 구조와 이들의 $\chi^{(3)}$ 값을 나타내었다. 위에서 언급한 대로 아직까지 π -전자공액 고분자계에서의 3차 비선형성에 관한 정확한 메커니즘의 제시가 어려운 상태에서 이들 값을 절대적으로 비교한다는 것은 위험한 일인지도 모른다. 아래에 몇 가지 대표적인 3차 비선형광학 고분자에 대한 소개를 실었다.

4.1 폴리디아세틸렌

폴리디아세틸렌 (polydiacetylene : PDA)은 디아세틸렌의 단량체 상태에서 다양한 치환기의 도입이 가능하며, 특히 이들을 단결정으로 성장시켜 빛을 조사하면 거의 완전한 결정의 고분자를 생성시킬 수 있고 중합체 사슬방향과 평행 혹은 수직인 방향에서 비선형성을 측정하여 방향성에 따른 광학 효과를 이해하는데 기여할 수 있다.^{7,8,9} 중합반응을 거쳐 얻은 PDA 고분자 사슬에는 많은 π -전자가 비편재화되어 있어 제한된 공액결합 길이를 갖고 있는 단량체보다 매우 큰 광학 비선형성을 나타낸다. 예를 들면 단량체 5,7-dodecadiyne-1,12-diol과 poly(bisphenylurethane)의 경우 고분자의 $\chi^{(3)}$ 값이 단량체의 값

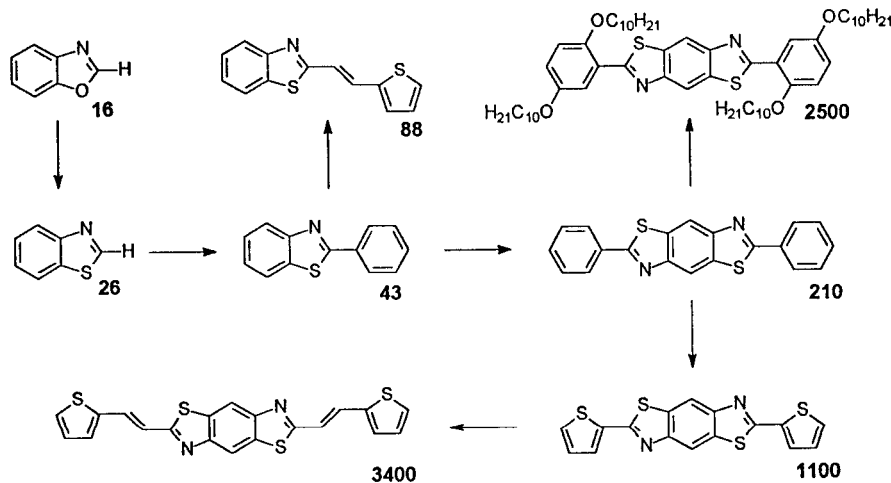


그림 5. Third-order nonlinear susceptibility (γ) depending on structural changes in benzothiazole model compounds. Corresponding γ values are listed below the structure; all values are multiplied by 10^{36} esu.

표 1. The $\chi^{(3)}$ Values of Some Inorganics and Polymers

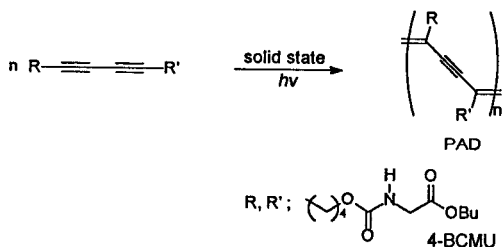
Systems	Structure	λ (μm)	$\chi^{(3)}$ (10^{-12}esu)	Ref.
GaAs		a	12	44
InSb		a	50	44
Poly(<i>p</i> -phenylenebis-benzothiazole)		0.602	~10	45
Poly(phenylacetylene)		0.602	50	45
Poly(<i>p</i> -phenylenevinylene)		0.602	~400	45
Polydiacetylene-PTS		0.602	160	10
	R, R':	1.890	850	10
Polythiophene		0.602	~10 ³	46
Ladder polymer		0.532	1,280	47
	R:			

^a Far from the bandgap.

보다 580배 이상이나 된다.

표 2에는 보고된 PDA들의 결정, 용액, 캐스트 필름, LB 필름 상에서 얻은 $\chi^{(3)}$ 값을 정리하였다. Sauteret¹⁰ 등은 poly[bis(*p*-toluenesulfonate)] (PTS)와 PDA 공중합체를 이용하여 처음으로 THG를 측정하였는데, 1.89 μm 에서 사슬방향으로 측정된 $\chi^{(3)}$ 값이 $8.5 \pm 5 \times 10^{-10}$ esu인 반면에, 수직방향에서는 10^{-11} esu의 값을 보인다고 보임을 보고하였다. 이는 일차원적인 공액 고분자에서 $\chi^{(3)}$ 특성의 가장 큰 성분은 π -전자가 비편재화되어 있는 고분자의 주사슬에 있다는 이론에 일치한다.¹¹

한편 Hermann과 Smith도¹² shear-growth 법으로 성장시킨 PDA-PTS 고분자 결정이 좋은 광품질을 가지면서 0.65 μm 에서 9×10^{-9} esu의 높은 $\chi^{(3)}$ 값을 보인다고 보고하였다. Prasad 등은 유기용매에 녹일 수 있는 PDA-BCMU를 이용하여 캐스트 필름과 LB 필름을 성

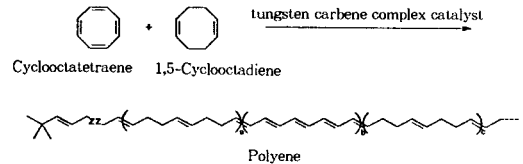


형하였으며, BCMU 단위에 일련의 치환체를 도입하여 치환기의 구조 개선에 의한 3차 비선형광학 특성의 변화에 대한 연구를 시도한 바 있다. 이 PDA-BCMU계열의 $\chi^{(3)}$ 값은 $4 \times 10^{-10} \sim 1.1 \times 10^{-9}$ esu로 보고되었다.¹³⁻¹⁶

4.2 폴리엔과 폴리아세틸렌

π -전자공액 고분자계에서 가장 간단한 화학적 구조를 갖고 있는 폴리아세틸렌 (polyacetylene : PA)과 폴리엔들은 단일결합-이중결합-단일결합으로 구성된 공액이중결합 구조의 고분자계이며, 이들은 시스 및 트랜스 구조의 변화에 따른 3차 비선형 광학 현상의 이론적 이해를 위해 모델 화합물로 이용되고 있다.

Perry 등은¹⁸ cyclooctatetraene과 1,5-cyclooctadiene을 혼합하여 tungsten carbene 착물 촉매를 이용한 개환중합방법으로 가용성의 고분자를 합성하였다. 특히 cyclooctatetraene 단량체의 조성을 1, 2, 3 등으로 달리하여 고분자내의 공액결합 길이를 5, 9, 12개 등으로 조절이 가능하였으며 cyclooctatetraene을 32%로 하였을 경우 $\chi^{(3)} = \sim 2.4 \times 10^{-12}$ esu이었다.



PA는 시스 및 트랜스형의 이성질체가 가능하며 낮은 온도에서 시스형으로 존재하는 PA를 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수시간 방치하면 트랜스형으로 전환된다. Sinclair 등은¹⁸ 형태 이성질체간의 비선형성을 1.06 μm 에서 측정된 결과 트랜스-PA의 $\chi^{(3)}$ 값이 4×10^{-10} esu로 시스-PA에 비해 15~20배 높은 값을 보임을 확인하였다. 한편 Prasad는¹⁹ PA 유도체인 poly(phenylacetylene)을 DFWM법으로 측정된 결과 약 10^{-11} esu로, 페닐그룹에 의한 π -전자공액 구조의 변형으로 순수한 PA의 $\chi^{(3)}$ 값보다는 작은 값을 보임을 확인하였다. PA계열의 고분자들은 상대적으로 높은 3차 비선형성을 보이는 반면에 공기중에서 쉽게 산화되어 안정성에 문제가 있다. Prasad 등은²⁰ PMMA-PA graft 공중합체를 합성하여 PA의 안정성과 가공성을 향상시키고 0.602 μm 에서 DFWM법으로 비선형성을 평가하여 약 10^{-10} esu의 $\chi^{(3)}$ 값을 보고

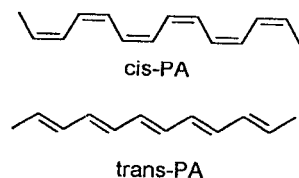


표 2. The $\chi^{(3)}$ Values of Some Dialkynes and Several PDAs

Materials	Abb. Name	Material Form	Measurement Technique	λ (μm)	$\chi^{(3)}$ (10^{-12} esu)	Ref.
Monomers						
		Solution	THG	1.064	0.11	48
		Solution	THG	1.064	1.8	48
		Solution	THG	1.907	0.225	48
		Crystal	THG	1.86	0.12	48
	TCDU					
Polymers						
	Poly-TCDU	Crystal	THG	2.62() 2.62(⊥)	37 ± 14 < 0.4	10
	Poly-PTS	Crystal	THG	2.62() 2.62(⊥)	160 ± 100 < 2	10
	Poly-PTS-12	Solution	DFWM	0.651	9,000	10
	Poly-4-BCMU	Cast film	DFWM	0.602	400	13
	Poly-15/8-acid	LB film	THG	1.06	30	14
	DAUH	Vac. deposited film	THG	1.90	14	50
	DFMP	Crystal	THG	1.83	24	51
	BTFP	Crystal	THG	1.83	280	51

하였다.

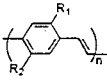
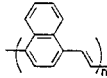
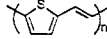
4.3 Poly(*p*-phenylenevinylene)과 Poly(2,5-thienylenevinylene)

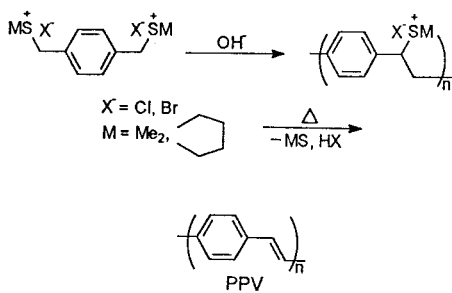
PA를 비롯한 많은 π -전자공액 고분자들이 불용성 화합물이라는 것은 가장 큰 단점이라 할 수 있다. 이를 극복하기 위한 방법으로는 고분자의 주사슬에 지방족 또는 극성 곁사슬을 도입하는 방법과 가용성 전구체 경로를 거쳐 열적 혹은 화학적 방법으로 최종 공액 고분자로 전환시키는 방법이 있다. 전구체 과정에 의해 얻을 수 있는 대표적인 π -전자공액 고분자는 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV), poly(2,5-thienylenevinylene) (PTV), poly(1,4-naphthalenevinylene) (PNV) 등의 유도체들이 있다. 이들은 bis(sulfonium) 염 형태의 단량체를 수용액 중에서 중합하여 고분자량의 전구체 (precursor)를 얻고 필

름 등으로 성형하여 열처리 과정을 거치면 최종 π -전자공액 고분자로 전환된다. 한편 이들은 전구체 상태에서 필름에 온도를 가하여 연신시켜 비등방성의 고분자를 얻을 수 있고 PDAs에서와 같이 방향성이 있는 $\chi^{(3)}$ 값을 나타낸다.

특히 이들 고분자 중에서 PPV는 아래의 전구체 경로를 거쳐 합성이 용이하고 전구체 상태에서의 안정성이 비교적 우수하며 단량체의 페닐렌 고리에 전자-주게 및 받게 치환기의 도입이 자유로와 최종 공액이중결합 고분자 골격의 전자 밀도의 조절이 가능하다. PPV의 페닐렌 고리에 전자-주게 치환기의 도입은 띠에너지 (band gap energy)를 감소시켜 3차 비선형 감수율 ($\chi^{(3)}$)을 증가하게 한다. 표 3은 PPV 고분자계에서 띠에너지와 $\chi^{(3)}$ 의 관계를 잘 보여주고 있다.

III. Band Gap Energy and $\chi^{(3)}$ Values of PPV, PPV Derivatives and Analogs

Material	Abb. Name	Bandgap (eV)	Measurement Technique	λ (μm)	$\chi^{(3)}$ (esu)	Remarks	Ref.
							
$R_1 = R_2; \text{H}$	PPV	2.5-2.7	THG	1.85	7.8×10^{-12}	Unoriented	21
			THG	1.06	7.5×10^{-11}	Unoriented	22
			THG	1.064	1.5×10^{-10}	Unoriented	40
			THG	1.064	3.5×10^{-11}	Stretch-oriented	52
			DFWM	0.602	4×10^{-10}	10:1 uniaxial film	24
$R_1; \text{OMe}$ $R_2; \text{H}$	M-PPV	2.30	—	—	—	—	53
$R_1; \text{Br}$ $R_2; \text{OMe}$	Br-PPV	2.26	DFWM	0.602	9×10^{-10}	Unoriented	25
$R_1; \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ $R_2; \text{OMe}$	BuM-PPV	2.19	DFWM	0.602	$\sim 10^{-9}$	Unoriented	26
$R_1 = R_2; \text{OMe}$	DM-PPV	2.12	DFWM	0.602	4×10^{-9}	6:1 uniaxial film	26
	PNA	2.05	—	—	—	—	54
	PTV	1.75	DFWM	0.602	$\sim 10^{-9}$	Unoriented	29



PPV에 대한 최초의 3차 비선형성 평가는 Kaino 등²¹ 의해 행해졌는데 이들은 1.85 μm 에서 $\chi^{(3)}$ 값을 7.8×10^{-12} esu로 조사하여 보고하였으나 파장이 길어질수록 $\chi^{(3)}$ 값은 작아지므로 절대적이라 할 수는 없다. 한편 Bradley와 Mori는²² PPV 전구체의 열제거 반응 조건을 달리하며 최종 공액 중합체의 공액결합 길이를 조절하여 $\chi^{(3)}$ 값을 측정 한 결과 공액결합 길이가 증가함에 따라 $\chi^{(3)}$ 값도 함께 증가함을 연구하여 $\chi^{(3)}$ 의 공액이중결합 의존성을 증명하였으며 이때 PPV로 완전히 전환된 시료의 THG에 의한 $\chi^{(3)}$ 값은 1.064 μm 에서 7.5×10^{-11} esu이었다. Bubeck 등은²³ tetramethylene sulfonium chloride 전구체를 사용하여 합성한 PPV의 3차 비선형성을 1.064 μm 에서 THG법에 의해 $\chi^{(3)} = \sim 2.4 \times 10^{-12}$ esu로 평가하여 보고하였다. Singh 등은²⁴ 순수한 PPV와 이를 10:1로 연신한 PPV 필름의 DFWM 실험을 통

하여 연신된 필름의 $\chi^{(3)}$ 값이 4.0×10^{-10} esu로 연신전의 값보다 수십배 증가하여 분자사슬의 배향이 3차 비선형 광학 특성을 증가시켰음을 확인하였다.

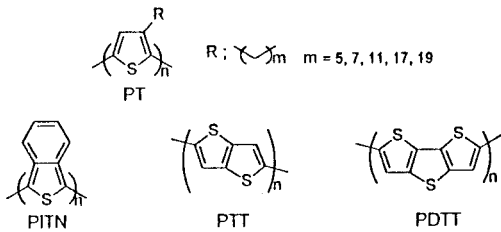
Jin 등은²⁵ PPV의 페닐렌 고리에 전자-주게 치환기를 도입하여 순수한 PPV보다 낮은 2.20~2.30 eV 정도의 띠틈에너지를 갖는 poly(2-bromo-5-methoxyphenylenevinylene) (BrM-PPV)과 poly(2-butoxy-5-methoxyphenylenevinylene) (BuM-PPV) 등의 PPV 계열 고분자 화합물을 합성하였고 Lee 등은²⁶ 이들의 비선형성을 0.602 μm 의 파장에서 DFWM법으로 조사하여 BrM-PPV의 경우 9×10^{-10} esu와 BuM-PPV의 경우 10^{-9} esu의 높은 $\chi^{(3)}$ 값을 얻어 PPV 전자구조의 개선으로 전혀 연신하지 않은 상태에서도 높은 비선형성을 나타낼 수 있음을 보고하였다. 2,5-Dimethoxy기가 치환된 PPV (DM-PPV)는 두 개의 전자-주게 치환기 효과로 인해 낮은 띠틈에너지 (2.12 eV)를 갖으며 6:1로 연신된 DM-PPV의 $\chi^{(3)}$ 값은 0.602 μm 에서 4×10^{-9} esu의 높은 광학 비선형성을 보이는 것으로 알려져 있다.²⁷

Kaino 등은²⁸ 띠틈에너지가 낮은 poly(2,5-thienylenevinylene) (PTV)의 비선형성을 조사한 결과 1.85 μm 에서 같은 조건하에서 합성되어 측정된 PPV (7.8×10^{-12} esu)보다 4배 이상 큰 값인 $\chi^{(3)} = 3.2 \times 10^{-11}$ esu의 값을 얻었다. 한편 Lee 등은²⁹ 연신하지 않은 PTV의 3차 비선형성을 0.62 μm 에서 DFWM법으로 조사한 결과 약 10^{-9} esu의 $\chi^{(3)}$ 값을 평가하여 보고하였다.

PPV의 3차 비선형광학 연구의 새로운 시각으로 광품질 개선에 관한 노력이 있었다. Wung 등은³⁰ 실리카 유리에 50% 무게비로 PPV를 도포하여 솔-젤 공정을 거쳐 균일한 박막을 얻고 열처리 하여 최종 PPV-실리카 유리 복합체 박막을 제조할 수 있었다. 이의 비선형광학 특성은 Pang 등에³¹ 의해 조사되었는데 이들은 그림 2의 optical Kerr gate를 이용하여 4.5×10^{-11} esu의 $\chi^{(3)}$ 값을 얻었다. Lee 등은³² BrM-PPV와 BuM-PPV를 이용하여 Pang과 동일한 방법으로 복합체 박막을 제조하고 이들의 3차 비선형광학 특성을 조사한 결과 실리카 매트릭스 안에서 고분자 사슬의 갇힘현상이 공액이중결합의 형성을 순수한 고분자에서 보다 짧아지게 할 수 있음을 제안하기도 하였다.

4.4 Polythiophene

Polythiophene (PT)은 낮은 띠에너지 (2 eV)와 공기 중에서의 안정성 그리고 고리의 3번 위치에 긴 유연기를 도입하여 가공성을 부여할 수 있어 섬유, 캐스트 필름, LB 배향막 등으로 성형이 가능하다.



잘 알려진 PT계 고분자로는 poly(3-hexylthiophene) (P3HT), poly(3-octylthiophene) (P3OT), poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT), poly(3-octadecylthiophene) (P3 ODT) 그리고 poly(3-eicosylthiophene) (P3ET) 등이 있다.

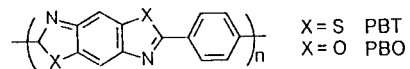
Prasad 등은³³ 전기화학적으로 합성된 PT를 0.602 μm 에서 공명 비선형성 조건인 DFWM법으로 조사하여 $\chi^{(3)} = \sim 4 \times 10^{-10}$ esu의 값을 얻었다. 여기서 비교적 낮은 띠 에너지를 갖는 PT에서 기대했던 것만큼 크지 않은 3차 비선형광학 특성을 보이는 이유를 도포효과라는 새로운 설명을 하기도 하였다. Singh 등은³⁴ poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT)의 비선형성을 같은 방법으로 조사하여 602 nm에서 3×10^{-10} esu, 590 nm에서 5×10^{-10} esu의 $\chi^{(3)}$ 값을 얻어 앞의 연구결과를 확인시켰다.

PT계열의 또 다른 고분자로 poly(isothianaphthalene) (PITN), polythieno(3,2-b)thiophene (PTT), polydithieno(3,2-b,2',3'-b)thiophene (PDTT) 등이 있는데, 이중 PITN은 매우 작은 띠에너지 (~ 1.0 eV)를 가지고 있지만 광품질이 매우 불량하여 자체로써 비선형 광학에 응용은 불가능하다 할 수 있다. 반면에 PTT와 PDTT

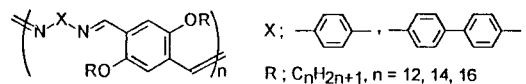
는^{35,36} PT보다 작은 띠에너지를 가지면서도 동시에 광품질이 매우 우수하여 0.53~0.63 μm 에서 DFWM법에 의해 $\sim 10^{-9}$ esu 정도의 $\chi^{(3)}$ 값을 얻어냈다.

4.5 막대형 경질 고분자

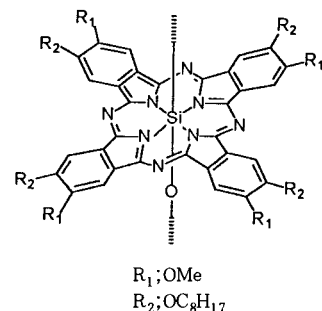
Poly-*p*-phenylenebenzobisthiazole (PBT)과 poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) 등과 같이 공액이중결합을 갖고 있는 방향족 헤테로고리 고분자들에서도 3차 비선형 특성의 발현을 기대할 수 있는데 이런 분류의 고분자들은 대단히 강한 기계적 강도와 환경적 안정성을 가지고 있으며 강한 레이저에도 손상없이 전달 수 있다는 장점을 가지고 있다. 실제로 Rao 등은³⁷ 배향된 비등방성의 PBT 필름을 0.605 μm 에서 DFWM법으로 비선형성을 조사하여 $\chi^{(3)} = \sim 10^{-11}$ esu의 값을 얻었다.



한편 고성능 고분자 재료인 전방향족 polyazomethine에서도 3차 비선형 광학 특성의 발현을 기대할 수 있으나 용매와 열에 대해 모두 가공성이 좋지 못하여 실제적인 응용에 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Lee 등은³⁸ 측사슬에 유연기를 도입하여 THF, toluene, CCl_4 에도 쉽게 녹을 수 있는 방향족 polyazomethine을 합성하고 0.602 μm 에서 DFWM법에 의해 3차 비선형 광학 특성을 조사한 결과 azomethine 연결부에 결합되어 있는 페닐기의 비평면성으로 인해 $\chi^{(3)} = \sim 10^{-12}$ esu의 비교적 작은 광학 비선형성을 보인다고 보고하였다.³⁹



Phthalocyaninatopolysiloxane은 인접한 두 탄소 분자간의 van der Waals' 거리 (~ 3.6 Å)보다도 더 짧은 Si-O-Si 결합 (3.33 Å)을 하고 있어 분자 사슬이 대단히 강직한 고분자이다. 그러나 Bubeck 등이⁴⁰ 대칭 혹은 비대칭의 긴 알록시 사슬을 도입한 가용성의 phthalocy-



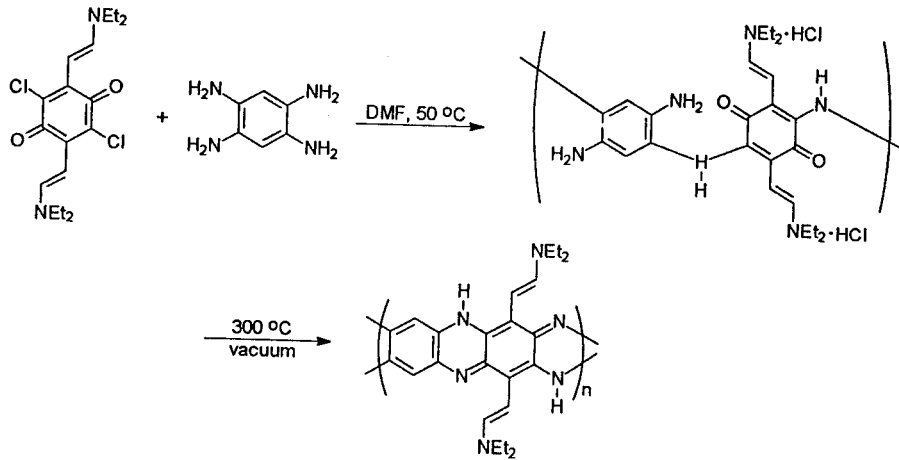


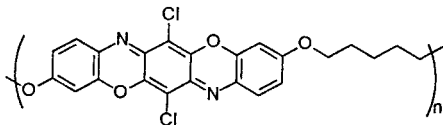
그림 6. Synthetic scheme to ladder polymer through the precursor route.

anine 고분자를 합성하고 이를 LB막으로 배향 성형하여 THG로부터 $\chi^{(3)} = \sim 10^{-12}$ esu의 값을 얻었다.

4.6 사다리형 고분자

사다리형의 고분자들은 사슬의 강직성으로부터 오는 열적 안정성과 높은 기계적 강도를 보이지만 앞절에서 보았던 고성능 고분자에 비해 용해도와 가공성 면에 있어서 더욱 제한적인 물질로 잘 알려져 있다. 그러나 이들에서도 고분자 주사술에 유연기를 도입하여 이웃한 고분자 주쇄의 π -전자구름간의 강한 van der Waals 상호 작용을 방해함으로써 용해도를 부여할 수 있으며 더욱이 이는 전구체 경로를 거칠 수도 있어 필름 형태로 성형 후 열처리 에 의해 완전한 고리를 갖춘 고분자로 전환시킬 수 있다. 그림 6은 3,6-disubstituted 2,5-dichloroquinone과 tetraaminobenzene을 이용하여 전구체 경로를 거치는 사다리 고분자의 합성경로이다.

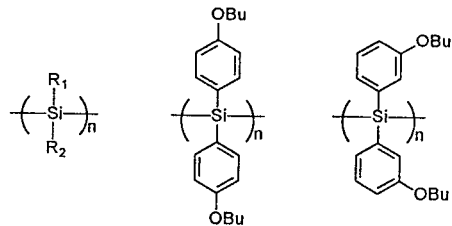
이렇게 해서 얻어진 고분자의 DFWM법에 의해 측정된 $\chi^{(3)}$ 값은 $0.532 \mu\text{m}$ 에서 1.6×10^{-9} esu이었다. 사다리형 고분자계에서 제한된 π -공액결합과 유연기를 갖고 있는 경우 $0.585 \mu\text{m}$ 에서 $\chi^{(3)} = 4.5 \times 10^{-7}$ esu의 높은 광학 비선형성을 보이는 경우도 보고된 바 있다.⁴¹



4.7 유기실란계 고분자

주사술에 비편재화되어 있는 π -전자가 없는 유기실란계 고분자들은 전형적인 비선형 광학 고분자는 아닐지라도 Si-Si 단일 결합 주사술에서 σ -전자들이 주사술을 따

라 비편재화되어 있어 광학 비선형성의 발현을 기대할 수 있다. 더욱이 이들은 가시광선 영역에서 매우 우수한 광 품질을 갖는 장점도 있다. 일반적으로 유기실란계 고분자는 아래와 같은 구조를 가지고 있으며 R_1 , R_2 에 다양한 치환기의 도입이 가능하여 T_g 및 용해도의 조절이 자유롭다. 그러나 지나치게 큰 치환기의 도입은 Si-Si 주사술의 회전운동을 방해하여 용해도가 나빠지게 되므로 주의 요한다.



Kajzar 등은⁴² R_1 과 R_2 에 각각 페닐기와 메틸기를 도입한 $[\text{PhMeSi}]_n$ 을 스펀 코팅하여 THG를 조사한 결과 $1.064 \mu\text{m}$ 의 파장에서 $\chi^{(3)} = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ esu의 값을 얻었다. Embs 등은⁴³ poly(bis-*p*-butoxyphenylsilane)과 poly(bis-*m*-butoxyphenylsilane)을 미시적 분자 배향을 유도한 LB 배향막으로 성형하여 배향방향과 그 수직방향에서의 광학 비선형성을 조사하였는데 고분자 주사술 방향으로 배향된 경우에서의 $\chi^{(3)}$ 값이 4.8×10^{-12} esu로 그 수직방향의 $\chi^{(3)}$ 값보다 5배 이상 큰 값을 보임으로 유기실란 고분자에서도 σ -전자들의 비편재화가 $\chi^{(3)}$ 에 기여함을 확인하였다.

5. 결 언

현재까지 다양한 고분자계에서 광학 비선형성을 평가한 결과 π -전자공액 고분자가 상대적으로 높은 3차 비선형 광학 특성을 보임과 동시에 가공성이 우수하고 구조의 변형이 용이하여 광소자의 기본재료로서 가장 유티한 후보라 할 수 있다. 그러나 이들을 이용한 완전 광소자의 개발까지는 아직 해결하여야 할 많은 필요조건들이 남아 있다. 그중 무엇보다도 중요한 문제는 π -전자공액 고분자의 공명 $\chi^{(3)}$ 값이 10^{-9} esu를 넘지 못하여 실제적 소자 응용에 필요한 $\chi^{(3)}$ 10^{-7} esu에 미치지 못하고 있으며 광손실이 크다는 문제점을 안고 있다. 이런 상황에서 최근 2차 비선형광학 고분자 재료를 이용한 전기광학 소자의 개발이 가시화 됨에 따라 많은 연구노력이 2차 광학 비선형성의 연구에 집중적으로 투입되어 상대적으로 3차 비선형광학 고분자 재료의 개발연구는 침체된 상태라 할 수 있다. 그러나 빛으로 모든 동작을 제어하는 3차 비선형광학 고분자 재료를 이용한 광소자의 개발이 미래의 초고속, 초고밀도 정보통신 시대에 미치는 영향을 생각해 볼 때 다소의 위험 부담을 감수하더라도 장기적인 연구과제로 3차 비선형광학 고분자의 광학 비선형성에 대한 깊이 있는 이해와 이를 바탕으로 단량체 분자설계를 통해 더 높은 $\chi^{(3)}$ 값을 갖는 고분자 물질의 개발노력이 요구된다.

참 고 문 헌

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymer", Wiley, New York, 1991.
2. K.-S. Lee, M. Samoc and P. N. Prasad, "Comprehensive Polymer Science; Polymers for Photonics Applications", S. L. Aggarwal and S. Russo, ed., 1st Supp. Vol., p. 407, Pergamon Press, Oxford, U. K., 1992.
3. P. N. Prasad and B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.*, **2**, 660 (1990).
4. B. I. Greene, J. Orenstein, R. R. Millard and L. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2750 (1987).
5. Y. Pang and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2201 (1990).
6. B. P. Singh, M. Samoc, H. S. Nalwa and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2756 (1990).
7. G. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **24**, 824 (1969).
8. V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.*, **63**, 91 (1984).
9. M. Schott and G. Wegner, in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", ed. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, vol. 2, p. 3, 1987.
10. C. Sauteret, J.-P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughman and P. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 956 (1976).
11. G. P. Agrawal, C. Cojan and C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*,

- 17, 776 (1978).
12. J. P. Hermann and P. W. Smith, Dig. Tech. Pap.-Int. Quantum Electron. Conf., 11th, p. 656, 1980.
13. D. N. Rao, P. Chopra, S. K. Ghosal, J. Swiatkiewicz and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **84**, 7049 (1986).
14. G. Berkovic, Y. R. Shen and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1897 (1987).
15. J. Bieganski, R. Burzynski, d. A. Cadenhead and P. N. Prasad, *Macromolecules*, **19**, 2457 (1986).
16. P. P. Ho, K. Dorsinville, N. L. Yang, G. Odian, G. Eichmann, T. Jimbo, Q. Z. Wang, g. C. Tang, N. D. Chen, W. K. Zou, Y. Li and R. R. Alfano, in "Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering on Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials, San Diego, 1986, ed. G. Khanarian, SPIE, Washington, p. 36, 1987.
17. S. R. Mardar, J. W. Perry, F. L. Klavetter and R. H. Grubbs, in "Proceedings of the Applied Solid State Chemistry Group of the Dalton Division of the Royal Society of Chemistry on Organic Materials for Nonlinear Optics, Oxford, 1988", ed. R. H. Hann and D. Bloor, The Royal Society of Chemistry, London, p. 288, 1989.
18. M Sinclair D. Moses, K. Akagi and A. J. Heeger, in "Proceedings of the Materials Research Society Symposium on Nonlinear Optical Properties of Polymers, Boston, 1987", ed. A. J. Heeger, J. Orenstein and D. R. Ulrich, The Materials Research Society, Pittsburgh, p. 205, 1988.
19. P. N. Prasad, *Thin Solid Films*, **152**, 275 (1987).
20. P. N. Prasad, J. Swiatkiewicz and J. Pfleger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 53 (1987).
21. T. Kaino, K.-I. Kubodera, S. Tomaru, T. Kurihara, S. Saito, T. Tsutsui and S. Tokito, *Electron Lett.*, **23**, 1095 (1987).
22. D. D. C. Bradley and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 174 (1989).
23. C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad and F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
24. B. P. Singh, P. N. Prasad and F. E. Karasz, *Polymer*, **29**, 1940 (1988).
25. J.-I. Jin, C. K. Park, H.-K. Shim and Y.-W. Park, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1205 (1989).
26. K.-S. Lee, C. J. Wung, P. N. Prasad, J.-C. Kim, J.-I. Jin, H.-K. Shim, *Polymer*, **33**, 4148 (1992).
27. J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, F. E. Karasz, M. A. Druy and P. Glatkowski, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 892 (1990).
28. T. Kaino, K. Kubodera, H. Kobayashi, T. Kurihara, S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito and H. Murata, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2002 (1988).
29. K.-S. Lee, H. M. Kim, C. J. Wung, and P. N. Prasad, *Synth. Meth.*, **55-57**, 3992 (1993).
30. C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad and F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
31. Y. Pang, M. Samoc and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **30**, 3810 (1991).
32. K.-S. Lee, C. J. Wung, P. N. Prasad, C. K. Park, H.-K. Shim and J.-I. Jin, "Frontiers of Polymer Research", ed. P. N. Prasad and J. K. Nigam, Plenum Press, New York, p. 173, 1991.

33. P. N. Prasad, J. Swiatkiewicz and J. Pflieger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 53 (1987).
34. B. P. Singh, M. Samoc, H. S. Nalwa and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2756 (1990).
35. P. B. Logsdon, J. Pflieger and P. N. Prasad, *Synth. Meth.*, **26**, 369 (1988).
36. L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, W. K. Zou, P. P. Ho, R. R. Alfano, R. Zamboni, R. Danieli, G. Ruani and C. Taliani, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 753 (1989).
37. D. N. Rao, J. Swiatkiewicz, P. Chopra, S. K. Ghoshal and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1187 (1986).
38. K.-S. Lee, J. C. Wong and J. C. Jung, *Makromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
39. K.-S. Lee and M. Samoc, *Polym. Commun.*, 1991, **32**, 361.
40. C. Bubeck, D. Neher, A. Kaltbeitzel, G. Duda, T. Arndt, T. Sauer and G. Wegner, in "Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers, Nice, 1988", ed. J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad and D. R. Ulrich, Kluwer, Dordrecht, p. 185, 1989.
41. L. Yu and L. R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8699 (1989).
42. F. Kajzar, J. Messier and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3040 (1986).
43. F. W. Embs, D. Neher, G. Wegner, R. D. Miller, R. Sooriyakumaran and C. G. Willson, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **31**, 298 (1990).
44. S. K. Kurtz, in "Treatise of Quantum Electrics", ed. H. Rabin and C. L. Tang, Academic Press, vol. 1, p. 210, 1975.
45. P. N. Prasad, in "Proceedings of the Applied Solid State Chemistry Group of the Dalton Division of the Royal Society of Chemistry on Organic Materials for Nonlinear Optics, Oxford, 1988", ed. R. A. Hann and D. Bloor, The Royal Society of Chemistry, London, p. 264, 1989.
46. P. N. Prasad, in "Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers, Nice, 1988", ed. J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad and D. R. Ulrich, Kluwer, Dordrecht, p. 351, 1989.
47. L. Yu and L. R. Dalton, *Synth. Meth.*, **29**, E463, 1989.
48. J. W. Perry, A. E. Stiegman, S. R. Marder and D. R. Coulter, in "Proceedings of the Applied Solid State Chemistry Group of the Dalton Division of the Royal Society of Chemistry on Organic Materials for Nonlinear Optics, Oxford, 1988", ed. R. A. Hann and D. Bloor, The Royal Society of Chemistry, London, p. 189, 1989.
49. F. Kajzar and J. Messier, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 1040 (1987).
50. S. Tomaru, K. Kubodera, S. Zembutsu, K. Takeda and M. Hasegawa, *Electron. Lett.*, 1987, **23**, 595 (1987).
51. H. Matsuda, S. Okada, H. Nakanishi, S. Takaragi and M. Kato, in "Proceedings of IUPAC International Symposium on Macromolecules, Kyoto, 1988", ed. The Society of Polymer Science (Japan), Kyoto, p. 579, 1988.
52. D. McBranch, M. Sinclair, A. J. Heeger, A. O. Patil, S. Shi, S. Askari and F. Wudl, *Synth. Meth.*, **29**, E85 (1989).
53. W. B. Liang, R. W. Lenz and F. E. Karasz, *J. Polym. Soc., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2867 (1990).
54. J. D. Stenger-Smith, T. Sauer and G. Wegner and R. W. Lenz, *Polymer*, **32**, 1632 (1990).