

비선형 광 결가지를 갖는 고분자계의 증대된 비선형 특성

이종하 · 이황운 · 원영희

아주대학교 물리학과

이석현

아주대학교 공업화학과

(1999년 9월 10일 받음, 2000년 1월 14일 수정본 받음)

순수 N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP)와 NPP를 결가지로 갖는 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 및 poly(p-phenylene terephthalates) (PPT) 고분자계의 제1차 초편극도 β 를 전기장 인가 제2고조파 발생(EFISHG)방법과 hyper-Rayleigh 산란(HRS)방법으로 측정하여 비교하였다. 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액속의 순수 NPP와 NPP-PMMA 경우, 두 방법으로 구한 β 측정값은 실험오차 이내에서 유사하였다. 그러나 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액속의 NPP-PPT 고분자 경우 β 측정 결과는 순수 NPP에 비하여 EFISHG에서는 9.7배 증대되고 HRS에서는 2.4배 증대되었다. 이 결과는 견고한 고분자 주사슬에 비선형 광 발색단을 결가지로 갖는 고분자계에서는 직류 전기장속에서 발색단들이 고분자 2차 비선형 특성에 상호 보강적으로 기여하여 극성 고분자 사슬에서와 같이 증대된 것으로 해석하였다.

I. 서 론

고분자 박막은 선형 및 비선형 광특성의 가변성이 좋고 반도체 제조기술을 직접 적용할 수 있기 때문에 전기광학 변조나 제2고조파 발생(second harmonic generation: SHG) 분야의 비선형 광학장치에 적합한 재료로 알려져있으며 이에 관한 기초연구 및 공학적 응용연구가 활발하게 진행되고 있다.^[1,2]

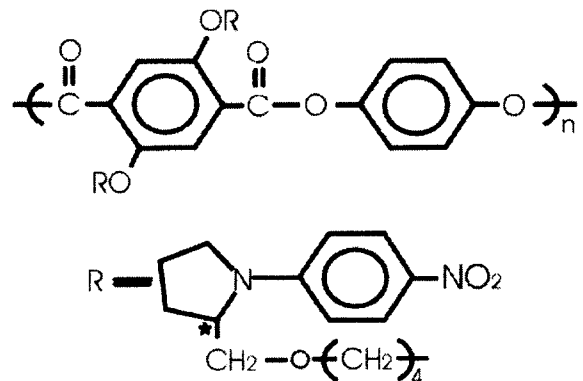
이 비선형 광학 고분자 박막 형성 방법으로 제1차 초편극도(first hyperpolarizability) β 가 큰 유기 분자를 고분자의 결가지에 부착시키거나 고분자망에 가교 결합시킨 후 중심 대칭인 유기 분자들의 배향 분포를 직류 전기장 인가로 비중심 대칭화시켜 제2고조파 발생 효과를 증대시키는 poling 방법^[3]이 주로 사용되고 있다. 또한 비중심 대칭으로 견고한 거대 고분자 주사슬에 비선형 광특성의 유기 분자를 결가지에 견고하게 부착시켜 획기적으로 증대된 β 값의 고분자 박막을 제작하는 방법도 알려져 있다.^[4]

최근 견고한 막대형 poly-p-(phenylene terephthalates) (PPT) 폴리에스테르 주사슬에 유연 격자인 폴리메틸렌기를 통하여 발색단 N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP)을 반복 단위수가 평균 10개인 중합체의 반복 단위당 2개씩 결합시켜 아래 그림과 같은 구조의 새로운 고분자계 NPP-PPT를 NPP 발색단 함유량 46 mol%로 합성하였다.^[5] 이 NPP-PPT를 스핀 도포로 제작한 박막을 corona poling한 결과 실험 SHG 계수 d_{33} 가 140 ± 40 pm/V로 유연한 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 고분자에 결가지로 NPP를 50 mol% 부착한 박막에서 얻은 65 pm/V 보다 크게 증대된 값을 얻었다.^[5,6]

모든 2차 비선형 광학 고분자계는 거시적 비중심 대칭 구조를 가져야 하며 비중심 대칭 분자나 이들의 집합체가 갖고있

는 2차 비선형 광특성 즉 제1차 초편극도 β 특성이 상호 보강되도록 배열 또는 재배열되어야 한다. 즉 이 분자들의 쌍극자 모멘트 μ 가 상호 반대 방향으로 쌍을 이루어 국소 대칭이 되지 않도록, 즉 거시적 비중심 대칭 구조의 배향도가 저하되지 않도록 배열시켜야 한다. 따라서 NPP-PPT 고분자계의 비선형 광특성 증대 원인을 규명하기 위하여 배향이 쉬운 용액 상태의 고분자계에서 발색단 유기 분자들의 배열과 비선형 특성의 상호관계를 탐구할 필요가 있다.

본 논문에서는 이 NPP-PPT의 증대된 비선형 특성과 견고한 막대형 고분자 주사슬 구조와의 상관관계를 알기 위하여 순수 용액속에 있는 발색단 NPP 유기 분자의 β 와 동일 용액속에서 이 NPP를 결가지로 갖는 고분자계 NPP-PPT 및 주사슬이 유연한 NPP-PMMA의 β 를 측정하여 고분자 구조가 발색단의 β 에 미치는 영향을 조사하였다. β 값은 hyper-Rayleigh 산란(HRS)방법^[7,8]과 전기장 인가 제2고조파 발생(electric-field-induced second harmonic generation: EFISHG)방법^[9-14]으로 측정하였다.



II. 실험

2.1. HRS 실험

HRS 이론은 Terhune,^[7] Cyvin,^[8] Bersohn^[9] 등이 발전시켰으며 현재 EFISHG와 함께 제1차 초편극도 β 의 측정기술로 개발되었다.^[10] HRS는 유도된 분자 쌍극자의 배향 요동 (orientational fluctuation) 때문에 등방성 매질에서 미시적으로 발생되는 분자 전자 포텐셜의 평균 비등방성에 기인된다.^[7] 이 HRS에서 측정되는 산란 제2고조파 세기 $I^{2\omega}$ 는 입사된 기본파 세기 I^ω 의 제곱에 비례하며 다음식으로 기술된다.^[10]

$$I^{2\omega} = GN \langle \beta_{HRS}^2 \rangle (I^\omega)^2 \quad (1)$$

여기서 N 은 산란 분자수의 밀도이고 G 는 국소장 인자와 장치에 관련된 인자이며 $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ 은 HRS에서 측정되는 제1차 초편극도 β_{HRS} 의 제곱을 분자 배향에 대하여 평균한 값이다. 식 (1)에서 β_{HRS} 의 절대값이 도출된다. HRS 실험에서는 일반적으로 직선 편광 기본파(예로 Z축 방향 편광)를 사용하고 빛살의 진행 방향과 90° 방향(Y축 방향)에서 산란 제2고조파를 측정한다. 이 경우 제2고조파의 Z성분 및 X성분은 각각 다음과 같다.^[9]

$$I_Z^{2\omega} = GN \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle (I^\omega)^2 \quad (2)$$

$$I_X^{2\omega} = GN \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle (I^\omega)^2 \quad (3)$$

따라서 비편광 검출계의 경우 측정되는 제2고조파 세기 $I^{2\omega}$ 는 식 (2)와 식 (3)의 합과 같다.

$$I^{2\omega} = GN [\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle] (I^\omega)^2 \quad (4)$$

여기서 X, Y, Z는 실험실 공간 고정 기준틀의 좌표축을 의미하며 기본파의 진행 방향은 X 방향이다. 유기 분자가 비대칭 비편재화(conjugated) π -전자계인 경우 분자 기준틀의 좌표축 u, v, w 성분중 β_{uvw} 가 주요값이 되기 때문에 $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ 은 주로 β_{www}^2 에 비례한다.^[11,12] 여기서 w 축은 분자 대칭축 방향이다.

또한 용매-용질 두 성분의 발색단 용액에서 선형 검출계로 측정되는 제2고조파 세기 $I^{2\omega}$ 는 식 (1)로부터 다음과 같이 표현된다.^[7]

$$I^{2\omega} = G [N_{sv} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{sv} + N_{sl} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{sl}] (I^\omega)^2 = G B^2 (I^\omega)^2 \quad (5)$$

여기서 $G B^2$ 은 2차항 계수이다. 첨자 sv 는 용매를, 첨자 sl 은 발색단 용질을 의미한다. 이 측정에서의 기본 가정은 묽은 용액이고, 굴절률과 용매 분자수의 밀도 N_v 가 발색단 분자수의 밀도 N_l 에 따라 크게 변하지 않는다고 본다. 일반적으로 HRS 측정은 묽은 용액에서 I^ω 에 따른 $I^{2\omega}$ 의 관계를 측정하고 $G B^2$ 를 N_{sl} 의 함수로 그리면 기울기가 a 이고 절편이 b 인 직선이 된다. 따라서

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{sl} = \left(\frac{a}{b}\right) N_{sv} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{sv} = \left(\frac{a}{b}\right) \frac{\rho_{sv} N_A}{M_{sv}} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{sv} \quad (6)$$

여기서 M 은 분자량이고 ρ 는 밀도이며 N_A 는 Avogadro수이다. 용매의 β_{HRS} 를 알면 이 값을 기준으로 발색단의 β_{HRS} 를 결정할 수 있다. 이와같은 내부 기준 방법은 사용상의 많은 어려움이 있기 때문에^[12,13] 외부 기준 방법이^[14,15]보다 신뢰성있는 방법으로 활용되고 있다. 이 방법은 $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_1$ 이 미지인 발색단이 녹아있는 일련의 묽은 용액에서 $I^{2\omega}$ 를 I^ω 의 함수로 측정하고 $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_2$ 가 알려진 기준 발색단이 녹아있는 일련의 묽은 용액에서 동일하게 측정한 후 발색단 분자수 밀도의 함수로 도표를 작성하면 a_2 를 기준으로 한 두 기울기의 비에서 발색단의 배향 평균 제1차 초편극도를 구하게 된다. 즉

$$\frac{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_1}{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_2} = \frac{a_1 f_2}{a_2 f_1} \quad (7)$$

여기서 국소장 인자 f 는 다음과 같다.^[16]

$$f = \left(\frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3}\right) \left(\frac{n_\omega^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{\epsilon(n_{2\omega}^2 + 2)}{n_{2\omega}^2 + 2\epsilon} \quad (8)$$

이며, $n_\omega(n_{2\omega})$ 는 기본파(제2고조파) 굴절률이며 ϵ 은 유전상수이다. 기준으로 사용되는 대표적 분자는 para-nitroaniline(PNA)이다.

본 논문에서 분자의 제1차 초편극도를 측정하기 위한 HRS 실험 장치는 일반적으로 사용되는 표준형으로^[10] 그림 1과 같다. 광원으로는 펄스 반복율 10 Hz, 펄스폭 7 ns이고 Q 스위칭되는 Nd:YAG 레이저를 사용하였으며 파장 1064 nm에서 최대 100 mJ 펄스를 사용하였다. 입사파 세기는 회전되는 반파장판과 Glan-Taylor 편광기의 결합 시스템으로 연속 제어하였다. 입사파 세기는 Laser Probe 8610으로 측정하였다. 입사광을 원통형 HRS 셀속의 액체 시료에 집속시켰으며 용액내 레이저 빛살의 세기에 의한 굴절률 변화를 줄이기 위하여 초

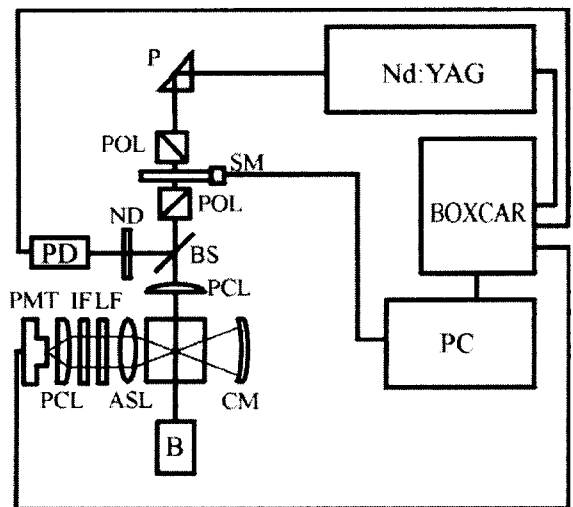


그림 1. Hyper-Rayleigh 산란 실험 장치도(P: prism, POL: polarizer, SM: step motor, PD: photo diode, IF: interference filter, LF: low pass filter, ND: natural density filter, PCL: plano-convex lens, CM: concave mirror, ASL: aspheric lens condenser, BS: beam splitter, B: beam dump).

점길이가 30 cm로 긴 렌즈를 사용하였다. 효율적 집속 광학계로 산란광을 집속한 후 낮은 파장 대역 통과필터 및 532 nm 간섭필터로 제2고조파 신호만 선별한 후 Hamamatsu R928 광전자 증배관(PMT)으로 검출하고 SR250 boxcar로 평균하여 제2고조파 신호 $I^{2\omega}$ 를 구한 후 전산 입력 시켰다. 이 산란 신호 측정계 반대편에 오목거울을 놓아 신호대 잡음비를 개선시켰다. 측정 data는 기본파 세기 I^{ω} 의 제곱과의 관계식에서 HRS 신호임을 확인하고 $I^{2\omega}$ 와 N_{sv} 의 비례 관계식 및 식 (6)에서 용질의 β 를 산출하였다.

2.2. EFISHG 실험

EFISHG의 원리와 측정 기법은 많은 논문에서 다루어 잘 알려져 있다.^[16,18-22] 따라서 본 논문에서는 본 실험에서의 측정과 직접 관련된 사항만 간단히 기술한다. EFISHG 실험에서는 주파수가 ω 인 기본파 $E(t) = E_{\omega} \cos \omega t$ 를 직류 전기장 E_c^0 인 방향인 z 방향으로 편광시켜 입사시키고, 등방성 매질의 대칭 특성 때문에 발생한 동일 방향 편광의 제2고조파를 측정한다. 등방성 시스템의 가장 낮은 차수 비선형 응답은 3차이므로 2ω 주파수의 비선형 분극은 다음과 같이 표현된다.^[19]

$$P_z^{2\omega} = \epsilon_0 \Gamma E_z^0 (E_z^{\omega})^2 \quad (9)$$

여기서 $\Gamma = 3\chi_{zzzz}^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$ 는 EFISHG의 3차 거시적 감수율로, 순수 용액에서 미시적 실효 제2차 초편극도 γ 와 다음 관계식을 만족한다.^[23]

$$\Gamma = Nf\gamma \quad (10)$$

여기서 N 은 단위 체적당 분자수이고 f 는 국소장 인자이다. 극성 용액의 경우 γ 는 다음과 같은 식으로 표현된다.^[16,21]

$$\gamma = \gamma^e + \frac{\mu_g \beta_z^{2\omega}}{5kT} \quad (11)$$

여기서 k 는 Boltzmann 상수이고, T 는 절대온도이다. μ_g 는 바닥 상태 분자의 쌍극자 모멘트로 z 축과 나란하게 선정된다. γ^e 는 전자적 성분의 고유 제2차 초편극도이다. 본 논문에서 사용되는 비편재화 분자의 경우 $\gamma^e \ll \gamma$ 이므로 γ^e 가 무시된다.^[16,22]

2성분 용액(용매와 용질)에서의 거시적 감수율 Γ_L 은 용질과 용매의 각 기여를 합한 다음 식과 같다.^[22]

$$\Gamma_L = N_{sv} f_{sv} \gamma_{sv} + N_{sl} f_{sl} \gamma_{sl} \quad (12)$$

거시적량인 감수율 Γ_L 과 국소장 인자 f 는 굴절률 및 유전상수와 관계되기 때문에 비선형 용매의 농도 함수가 된다. 그러나 용질-용매 및 용질-용질 상호 작용이 최소가 되도록 Singer와 Garito^[22]가 개발한 무한 희석 외삽방법을 사용하면 농도 의존 특성과 관련된 체계적 오류를 감소시킬 수 있다. 이 경우에는 유전상수, 비체적 및 혼합 용액 굴절률의 용질 농도 의존성이 무시된다. 따라서 발색단 물질의 제2차 초편극도 γ_{sl} 은 Lorentz 근사 국소장 인자를 사용하고 $n_{sv} = n_{\omega} \cong n_{2\omega}$ 로 보면 다음식으로 구해진다.^[23]

$$\gamma_{sl} = \frac{81 M_{sl} v_{sv}}{N_A (\epsilon_{sv} + 2)(n_{sv}^2 + 2)} \left[\left(\frac{\partial \Gamma_L}{\partial w} \right)_0 + \Gamma_{sv} \right] \quad (13)$$

여기서 w 는 용질의 무게비율($w = m_{sl}/(m_{sl} + m_{sv})$)이며 v 는 비체적(체적/질량)이다.

거시적 감수율 Γ_L 은 EFISHG 실험 측정 자료에서 산출된다. 췌기 방법의 EFISHG의 경우 측정되는 제2고조파 세기 $I_L^{2\omega}$ 는 Oudar^[16] 및 Bosshard 등^[23]이 도출한 다음식으로 표현된다.

$$I_L^{2\omega} = K \eta_L (T_{G/L} \Gamma_G l_c^G - T_{G/L} \Gamma_L l_c^L)^2 (E^0)^2 (I_L^{\omega})^2 f(l) \quad (14)$$

$$\eta_L = (I_{AG}^{\omega})^4 (I_{AG}^{2\omega})^2 = \left(\frac{1}{1 + n_G^{\omega}} \right)^4 \left(\frac{2n_G^{2\omega}}{1 + n_G^{2\omega}} \right)^2$$

$$T_{G/L} = \frac{n_G^{\omega} + n_G^L}{n_{2\omega}^{\omega} + n_{\omega}^{\omega}}, \quad T_{L/G} = \left(\frac{2n_{\omega}^G}{n_G^{\omega} + n_G^L} \right)^2$$

$$l_c^G = \frac{\lambda}{4(n_G^{2\omega} - n_G^{\omega})}, \quad l_c^L = \frac{\lambda}{4(n_L^{2\omega} - n_L^{\omega})}$$

이다. 여기서 λ 는 기본파 파장이고 K 는 비례상수이며 첨자 G 및 L 은 각각 유리 및 용액의 물리량을 의미한다. I_L^{ω} 는 입사 기본파의 세기이다. I_{AG} 및 I_{GA} 는 각각 공기/유리 및 유리/공기 경계면에서의 Fresnel 투과 인자이고, $T_{G/L}$ 및 $T_{L/G}$ 는 각각 유리/용액 및 용액/유리 경계면의 전자기적 경계조건에서 구해지는 계수이다. l_c 는 결맞음 길이 이고, l 은 용액속에서 기본파가 통과한 길이이다. 함수가 무시되는 경우 $f(l)$ 은 다음과 같다.

$$f(l) = \sin^2(\pi l / 2l_c^L) \quad (15)$$

기본 기준 췌기로는 d_{11} 이 주를 이루는 Y-cut 석영 결정 췌기를 사용한다. 췌기각이 매우 작은 석영 결정에서의 제2고조파 세기 $I_Q^{2\omega}$ 는

$$I_Q^{2\omega} = K \eta_Q \frac{d_{11}^2 (l_c^Q)^2}{n_Q^{\omega} + n_Q^{2\omega}} \sin^2 \left(\frac{\pi l}{2l_c^Q} \right) \quad (16)$$

$$\eta_Q = C \left(\frac{1}{1 + n_Q^{\omega}} \right)^4 \left(\frac{2n_Q^{2\omega}}{1 + n_Q^{2\omega}} \right)^2$$

여기서 C 는 경계조건으로 주어진 상수이고, $d_{11} = 0.3 \text{ pm/V}$ ^[24]은 석영결정의 비선형 광학 감수율이다. 첨자 Q 는 석영결정을 의미한다.

식 (14)와 (16)를 Maker부니 data에 맞추어 혼합 용액과 석영 결정의 결맞음 길이와 포락선 값을 각각 구하였다. 유리의 결맞음 길이와 3차 감수율은 별도의 실험 또는 알려진 자료를 사용하였다. 따라서 EFISHG에 사용되는 기본파 세기를 석영 결정 기준 측정시에도 동일하게 유지시키고 다음 식에서 Γ_L 를 구하였다.

$$\Gamma_L = \left(\frac{I_L^{2\omega} \eta_Q}{I_Q^{2\omega} \eta_L} \right)^{1/2} \frac{1}{(n_Q^{\omega} + n_Q^{2\omega}) T_L} \frac{d_{11} l_c^Q}{E_L^0 l_c^L} + \frac{T_{G/L} l_c^G}{T_L l_c^L} \Gamma_G \quad (17)$$

본 EFISHG 실험은 다음 절차로 수행하였다. 첫 단계로 석

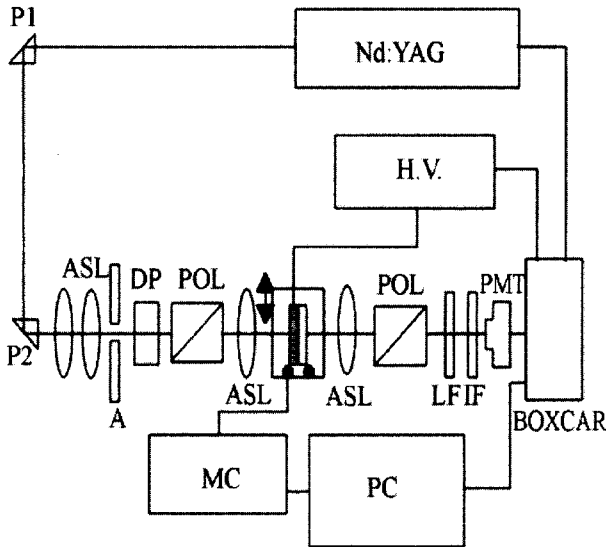


그림 2. EFISHG 측정 장치 개략도(HV: high voltage pulser, P: prism, ASL: aspheric lens condenser, A: aperture, DP: depolarizer, POL: polarizer, MC: motor controller, LF: low pass filter, IF: interference filter).

영 결정 썩기를 기준으로 측정된 용액의 Γ_L 을 식 (17)에서 구하여 기준 용액의 Γ_{RL} 로 하였다. 다음 단계로 발색단의 여러농도에서 제2고조파 세기와 기준 용액의 제2고조파 세기의 비를 측정하여 다음식에서 발색단의 Γ_L 를 구하였다.^[23]

$$\Gamma_L = \left[T_{GL} - T_{RL} \frac{E_{RL}^0}{E_L^0} \left(\frac{\Gamma_L^{2\omega}}{\Gamma_{RL}^{2\omega}} \right)^{1/2} \right] \frac{1}{T_L} \frac{I_c^G}{I_c^L} \Gamma_G + \frac{E_{RL}^0}{E_L^0} \left(\frac{\Gamma_L^{2\omega}}{\Gamma_{RL}^{2\omega}} \right)^{1/2} T_{RL} \frac{I_c^{RL}}{I_c^L} \Gamma_{RL} \quad (18)$$

여기서 첨자 RL은 기준 용액을 의미한다. 식 (13)에서 구한 γ_0 을 식 (11)에 대입하여 용질 분자 제1차 초편극도 β_c 값을 구하였다.

EFISHG 실험 장치의 개략도는 그림 2와 같다. 광원은 펄스 반복을 10 Hz, 펄스 폭 7 ns이고 Q스위칭된 Nd:YAG 레이저를 사용하였으며 사용 출력은 0.45 mJ, 파장 1064 nm에서 실험하였다.

전기장은 고전압 펄스 공급기 IRCO 10K-20을 사용하여 인가하였으며, 펄스 폭은 5 μ s, 사용 전압은 9 kV 즉 1.8 kV/mm였다. 이 고압 펄스를 입사 레이저와 동기시켰다. 시료를 Oriol stepper motor를 사용하여 ± 10 mm까지 10 μ m 간격으로 이동하였으며 출력 신호는 Hamamatsu R928 광전자 증배관으로 받아 SR250 boxcar averager로 신호 처리한 후 전산 입력시켰다. 용액의 유전상수 ϵ 및 발색단의 영구 쌍극자 모멘트 μ_g 는 알려진 값을 사용 하였으며 용액의 굴절률 n은 삼각형 셀 용액에서의 최소 편기법으로 측정하였다. Γ_L 을 측정하는 방법은 썩기형 Maker무늬 측정 방법과 거의 동일하고 차이점은 EFISHG셀의 세부 설계가 다를 뿐이다. 이 셀은 두 개의 BK7 유리판을 각도 α 가 1.7°의 썩기형 평면판이 되도록 고정시켜 액체용기를 만들고 스테인레스 전극판을 상하로

마주보도록 놓은 후 뒷 전극이 잠기도록 시료용액을 넣어 실험하였다. 1차 기준 시료로는 썩기각이 4.1°인 Y-cut quartz 썩기형 시료판을 사용하였다.

실험 결과의 Maker 무늬 data는 아래 함수에 최소자승법으로 맞추어져 해석하였다.

$$I^{2\omega} = A_1 \sin^2 \left[\left(\frac{\pi l}{2A_3} \right) + \left(\frac{A_4}{2} \right) \right] + A_2 \quad (19)$$

여기서 A_3 는 결맞음 길이 이고 A_4 계수는 위상 오프셋(offset)이며 A_2 는 무늬 최소치, A_1 은 무늬 진폭이다. l은 시료의 두께이다.

III. 실험결과 및 논의

NPP-PPT 및 NPP-PMMA 고분자계와 NPP 발색단의 β 값을 측정 비교하기 위하여 HRS 방법과 EFISHG 방법을 사용하였다. 용매로는 NPP-PPT 고분자계의 용해가 용이한 1,1,2,2-tetrachloroethane를 선정하였다. 용매에 따른 변화가 β 값 비교 측정에 미치는 오차를 제거하기 위하여 일련의 HRS 실험을 다음 절차로 수행 하였다. 첫 단계로 자료가 풍부한 par-nitroaniline(PNA)을 기준시료로 선정하고 이 PNA 와함께 본 실험의 주요 비선형 유기분자인 NPP에 대한 HRS 실험을 수행하였다. 알려진 chloroform($CHCl_3$)의 $\beta_{CHCl_3} = -0.49(0.05) \times 10^{-30} \text{ esu}^{[25]}$ 값을 사용하여 내부기준법으로 chloroform 용액에서의 β_{PNA} 와 β_{NPP} 를 구하고 보고된 자료와 비교하였다. 다음 단계에서는 chloroform 용액에서의 β_{NPP} 를 기준으로 한 외부기준법으로 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액에서의 NPP, PMMA, PPT, NPP-PMMA 및 NPP-PPT의 β 를 각각 구하였다. 순수 PMMA 및 PPT 고분자의 β 값은 실험 오차 범위에서 무시할 정도로 작았다.

그림 3은 NPP 및 NPP-PPT를 NPP 무게비로 0.1% 녹인 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액의 흡수 스펙트럼이며, 흡수 최대

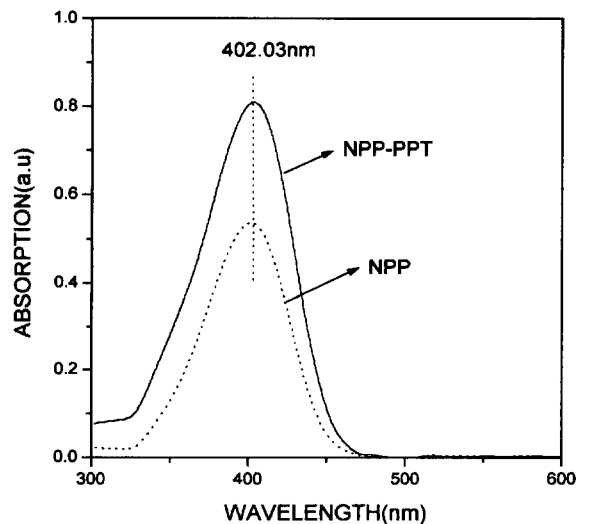


그림 3. 1,1,2,2-tetrachloroethane에 용해된 NPP 및 NPP-PPT의 흡수 스펙트럼.

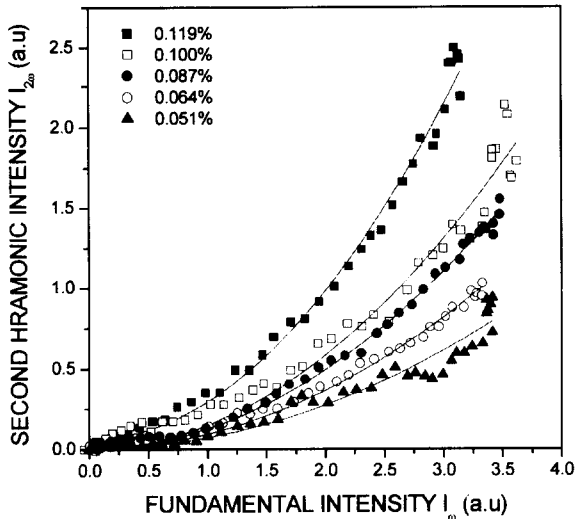


그림 4. 293K 온도에서 NPP 분자수에 따른 1,1,2,2-tetrachloroethane에 용해된 NPP-PPT의 hyper-Rayleigh 산란 제2고조파 세기. 실선은 맞춤 곡선임.

파장 λ_{max} 는 402.0 nm로 동일하였으며 두 경우 모두 532 nm 파장에서의 흡수 계수는 실험 오차 범위에서 무시할 수 있었다.

그림 4는 입사 레이저 빛살 세기(1064 nm) I^{ω} 의 함수로 측정된 HRS 제2고조파 세기 $I^{2\omega}$ 를 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액에 용해된 NPP-PPT 용액에서 여러 가지 NPP 농도에 따라 측정된 결과로 식 (5)의 2차 관계식 $I^{2\omega} = G B^2 (I^{\omega})^2$ 을 만족함을 보여주고 있다. 이 맞춤 곡선으로부터 2차항 계수 $G B^2$ 을 분자수 밀도 N_d 의 함수로 다시 나타내고 선형으로 맞춤하여

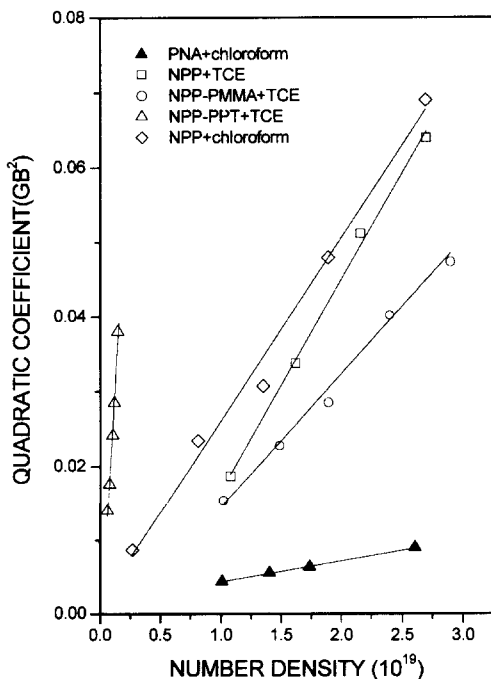


그림 5. 용매-용질 2성분계에서 용질 분자수에 따른 2차 계수 $G B^2$ 의 변화. 그림의 TCE는 1,1,2,2-tetrachloroethane임.

표 1. 파장 1064 nm에서 HRS 방법과 EFISHG 방법으로 측정된 제1차 초편극도

용질	용매	$\mu_k(D)$	β_z^{EFISHG}	β^{HRS}
PNA	dioxane	7.0	15	
		7.0 ^[26]	16.3 ^[26]	
	chloroform			21
				23(3) ^[10]
NPP	TCE**	7.0	10.4	
	dioxane	7.3	33	
	chloroform	7.3	30	54
		7.3 ^[27]	45(9) ^[27]	
TCE	7.3	30	48	
NPP-PMMA	TCE	7.3	28	33
NPP-PPT	TCE	7.3	292	116

* β 단위는 10^{-30} esu임.

**TCE는 1,1,2,2-tetrachloroethane임.

실선으로 표시한 결과가 그림 5의 Δ 표시 직선이다. 일련의 모든 HRS 실험을 절차에 따라 수행하고 그 결과를 그림 5에 모았다. 그림 5의 실선들에서 식 (6) 또는 식 (7)로 구한 β^{HRS} 값을 표 1에 수록하였다.

용매에 따른 변화가 β 값 비교 측정에 미치는 오차를 제거하기 위하여 EFISHG 실험을 다음 절차로 수행하였다. 첫 단계로 비극성 용매인 1,4-dioxane 및 극성 용매인 chloroform 용액에서 PNA와 NPP의 β_z 를 각각 구하고 보고된 값과 비교하였다. 다음 1,1,2,2-tetrachloroethane 용매에서 PNA, NPP, PMMA, PPT, NPP-PMMA 및 NPP-PPT에 대한 각각의 β_z^{EFISHG} 를 구하여 표 1에 수록하였다. 순수 PMMA 및 PPT 고분자만의 경우 EFISHG 효과는 실험 오차 이내에서 무시할 정도이기 때문에 표 1에서 제외 시켰다.

그림 6은 Y-cut quartz 췌기와 1,1,2,2-tetrachloroethane 용

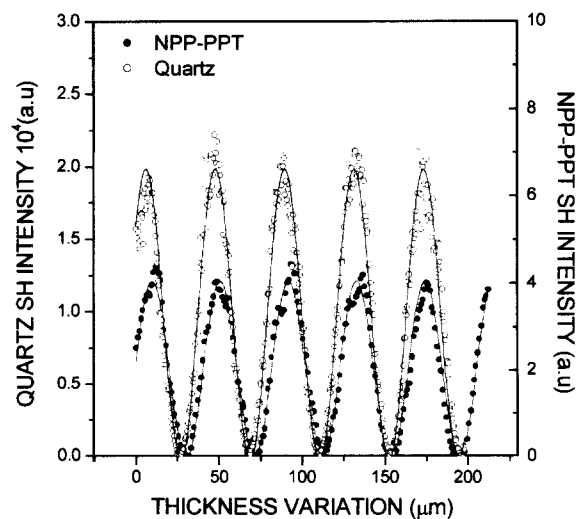


그림 6. 파장 1064nm에서 석영 결정과 NPP 0.1%로 1,1,2,2-tetrachloroethane에 용해된 NPP-PPT에 대한 EFISHG 측정 결과. 실선은 이론식에 맞춤한 곡선임.

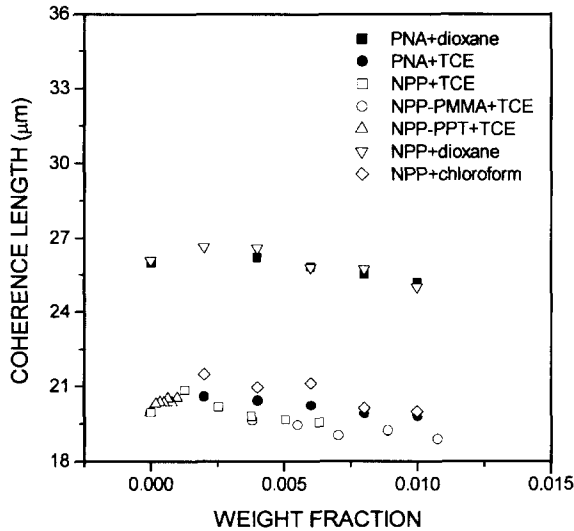


그림 7. 1064 nm 파장에서 dioxane 및 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) 용매에 용해된 PNA 및 NPP의 EFISHG 결맞음 길이 l_c . 정확도는 2%임.

매에서 무게비 0.1%의 NPP를 녹인 NPP-PPT 용액으로 수행한 EFISHG 측정 결과의 한 예이다. 곡선은 식 (19) 형태에 최소자승법으로 맞춘 해석 함수이며 이 곡선들로부터 l_c 와 Γ_L 를 각각 식 (14) 및 식 (18)에서 계산하였다. 모든 시료에서 용질 농도 변화에 따른 결맞음 길이 l_c 와 3차거시적 감수율 Γ_L 값을 구한 결과를 그림 7 및 그림 8에 나타내었다. 그림 8의 직선기울기와 식 (11)에서 β_c^{EFISHG} 를 구하여 표 1

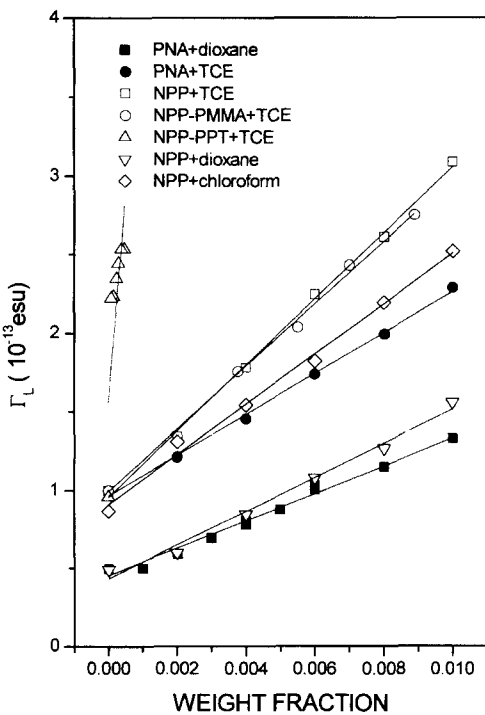


그림 8. 1064 nm 파장에서 dioxane 및 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)에 용해된 PNA 및 NPP의 EFISHG 거시적 감수율 Γ_L . 정확도는 10%임.

에 β^{HRS} 와 함께 수록하였다.

표 1은 PNA 및 NPP의 유기 시료와 NPP-PMMA 및 NPP-PPT의 고분자 시료에서 제1차 초편극도 β 를 HRS 및 EFISHG 방법으로 구한 결과를 종합한 것이다. HRS 경우 PNA에 대하여 알려진 결과와 비교하면 대체로 일치한 결과로 나타났으며, 본 HRS 실험 장치의 성능을 확인할 수 있었다. EFISHG 경우 NPP에 대하여 보고된 45×10^{-30} esu^[27]는 $d_{11} = 0.5$ pm/V로 계산된 결과이기 때문에 본 실험에서 사용한 $d_{11} = 0.3$ pm/V로 환산하면 27×10^{-30} esu가 되어 본 실험 결과의 30×10^{-30} esu와 일치함을 알 수 있었다.

NPP의 β^{HRS} 값은 알려진 자료가 없어 직접 비교가 어렵지만 β_c^{EFISHG} 값과 비교하면 합리적 결과로 사료된다. 특히 1,1,2,2-tetrachloroethane의 용매속에서 NPP-PMMA 고분자계 β 는 순수 NPP에 비하여 약간 낮은 값임에 반하여 NPP-PPT 고분자계의 β 는 HRS에서 순수 NPP β^{HRS} 의 2.4배로 증대되고 EFISHG에서는 순수 NPP의 β_c^{EFISHG} 의 9.7배로 증대 되었으며 이 결과는 고분자계 구조에서 주사슬의 견고성과 유연격자로 부착된 NPP들이 하나의 집합체를 구성하여 상호 보강적으로 기여한 결과로 사료된다. 이와 같은 근거는 Willand와 Williams^[28]가 제안한 극성 고분자 사슬의 비선형 광특성 증대 모형에 따른 다음과 같은 해석이 가능하기 때문이다. 즉 이 모형에서 2차 비선형 감수율 $\chi^{(2)}$ 의 증대 인자 F는

$$F = \frac{\chi^{(2)}(\text{polymer})}{\chi^{(2)}(\text{monomer})} = N(\langle \cos \phi \rangle)^2 \cos \Psi_\mu \cos \Psi_\beta \quad (20)$$

로 주어진다. 여기서 N은 고분자 막대에 부착된 발색단 수이고, ϕ 는 고분자 막대와 발색단 배향축 사이의 각이며 Ψ_μ 및 Ψ_β 는 각각 μ 벡터 및 β 벡터와 발색단 배향축과의 사잇각이다. $\langle \cos \phi \rangle$ 은 고분자 사슬 기준틀에 대한 평균을 나타낸다. NPP-PPT 고분자계는 견고한 막대형 방향족 폴리에스테르 주사슬 속에 있는 중합체의 반복 단위당 2개씩 NPP 발색단이 유연격자로 부착되어 있으며 반복 단위수가 평균 10개이기 때문에 외부 전기장 속에서는 고분자 막대 방향으로 20개 NPP 발색단의 배향축에 나란하게 μ 와 β 가 정렬된다고 보면 EFISHG에서 증대 인자는 최대 20이 된다. 본 모형에서 순수 PMMA 및 PPT 고분자는 구조상 비극성이므로 본 HRS 및 EFISHG 실험 결과 및 이미 보고된 자료^[4,29]를 고려하면 NPP 발색단과 고분자와의 비선형 광학적 상호 작용은 무시할 정도로 작은 것으로 볼 수 있다. 따라서 이 NPP-PPT 실험 결과는 HRS 경우 주사슬에 부착된 NPP의 유연격자 자유도 때문에 β^{HRS} 가 순수 NPP 경우 보다 2.4배 정도 증대되었지만 EFISHG의 경우에는 외부 전기장의 영향으로 극성 고분자 구조로 변형되어 획기적으로 9.7배나 증대된 것으로 해석된다. 이 결과는 참고문헌 [6]에서 NPP-PPT 고분자 박막을 강력하게 corona poling 시킬 때 d_{33} 가 순수 NPP만을 고려하여 계산한 값보다 10배가 증대된 결과 및 박막 표면과 수직 방향으로 배향된 domain 형성이 비선형 특성 증대에 기여했다는 결론과도 부합된다.

IV. 결 론

본 연구에서 비선형 광학 효과가 매우 큰 순수 NPP 유기 분자와 NPP를 결가지로 갖는 NPP-PPT 및 NPP-PMMA 고분자계의 제1차 초편극도 β 를 전기장 인가 제2고조파 발생 (EFISHG)방법과 hyper-Rayleigh 산란 방법으로 측정하여 비교하였다. 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액속에서 주사슬이 유연한 NPP-PMMA 고분자계는 순수 NPP와 유사한 결과인 반면 주사슬이 견고한 NPP-PPT 고분자계는 순수 NPP에 비하여 HRS에서는 48×10^{-30} esu에서 116×10^{-30} esu로 2.4배 증대되고 EFISHG에서는 30×10^{-30} esu에서 292×10^{-30} esu로 9.7배 증대되었다.

NPP-PPT 고분자계의 경우 β 측정 결과 EFISHG에서 HRS보다 2.5배 더욱 증대된 원인은 견고한 고분자 주사슬에 비선형 광 발색단을 결가지로 갖는 고분자계 발색단들이 직류 전기장 속에서 고분자 2차 비선형 특성에 보다 상호 보강적으로 기여한 것으로 극성 고분자 사슬 모형에 준하여 해석하였다. NPP-PMMA 고분자계의 경우 β 가 순수 NPP와 유사한 것은 NPP 발색단이 유연한 주사슬에 결가지로 부착되어 고분자 점성에 의한 자유도 저하 이외에는 비선형 특성이 분자 구조와 무관하기 때문으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 1997년 학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

[1] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1991).
 [2] D. S. Chemla and J. Zyss, eds., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, Inc. Orlando, 1987).
 [3] D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **94**, 31 (1994).
 [4] M. Kauranen, T. Verbiest, C. Boutton, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte and A. Persoons, *Science*, **270**, 966 (1995).
 [5] S. H. Lee, K. C. Lim, J. T. Jeon, S. J. Song, *Bull. Korean*

Chem. Soc. **17**, 11 (1996).
 [6] S. H. Lee, Y. K. Kim, and Y. H. Won, *Macromolecules*, **32**, 342 (1999).
 [7] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 681 (1965).
 [8] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **43**, 4083 (1965).
 [9] R. Bersohn, Y. H. Pao, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* **45**, 3184 (1966).
 [10] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2980 (1991).
 [11] J. Zyss and I. Ledoux, *Chem. Rev.* **94**, 77 (1994).
 [12] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1445 (1996).
 [13] S. Stadler, G. Bourhill, C. Brauchle, *J. Phys. Chem.* **100**, 6927 (1996).
 [14] A. M. Pauley, H. W. Guan, C. H. Wang, A. K. Y. Jen, *Chem. Phys.* **104**, 7821 (1996).
 [15] T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, and A. Persoons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, part 1, 6074 (1996).
 [16] J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.* **67**, 446 (1977).
 [17] K. Clays and A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3285, (1992).
 [18] J. L. Ouder and H. Le Person, *Opt. Commun.* **15**, 258 (1976).
 [19] I. Ledoux and J. Zyss, *Chem. Phys.* **73**, 203 (1982).
 [20] B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **63**, 2666 (1975).
 [21] C. G. Bethea, *Appl. Opt.* **14**, 1447 (1975).
 [22] K. D. Singer and A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **75**, 3572 (1981).
 [23] Ch. Bosshard, G. Kn pfe, P. Pr tre, and P. G nter, *J. Appl. Phys.* **71**, 1594 (1992).
 [24] D. A. Roberts, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-28**, 2057 (1992).
 [25] F. Kazjar, I. Ledoux, and J. Zyss, *Phys. Rev.* **A36**, 2210 (1987).
 [26] M. St helin, D. M. Burland, and J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 245 (1992).
 [27] M. Barzoukas, P. Fremaux, D. Josse, F. Kajzar and J. Zyss, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **109**, 171 (1988).
 [28] C. S. Willand and D. J. Williams, *Phys. Chem.* **91**, 1304 (1987).
 [29] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 968 (1987).

Enhanced nonlinearity of nonlinear optical side-chain polymers

Jong-Ha Lee, Hwang-Un Lee and Young-Hee Won

Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

Suck-Hyun Lee

Department of Applied Chemistry Ajou, University, Suwon 442-749, Korea

(Received September 10, 1999, Revised manuscript received January 14, 2000)

Comparisons are made between the first hyperpolarizability β of pure N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP) and poly (methyl metacrylate) (PMMA) or poly-p-(phenylene terephthalates) (PPT) with NPP side group determined with two different methods, electric-field-induced second-harmonic generation (EFISHG) and hyper-Rayleigh scattering (HRS) methods. Both techniques yield the same values within the experimental errors for pure NPP and NPP-PMMA in 1,1,2,2-tetrachloroethane solution. But the measured results of NPP-PPT polymer in 1,1,2,2-tetrachloroethane solution are showing that the first hyperpolarizability was enhanced with an enhancement of a factor 9.7 in EFISHG and a factor 2.4 in HRS relative to pure NPP. These results indicate that nonlinear optical chromophores organized as side groups of polymers with a rigid backbone contribute coherently to the second-order nonlinear response of the polymer in the dc electric field as polar polymer chains.