

フォトリフラクティブ材料：有機材料の特性

和田 達夫

有機化合物に光誘起屈折率変化を与えるものとして光異性化、光二量化、光重合、フォトクロミック反応などの光化学反応が知られている。しかし、これらは光吸収・励起による化学反応を経由するために、高速応答が期待できない。三次の非線形光学効果である光カー効果では電子分極による超高速応答が期待される。種々の主鎖型共役ポリマーが検討されているが、低出力の駆動レーザーで実用的な屈折率変化を与える材料がまだ開発されていないのが現状である¹⁾。一方、数 mW のレーザー光源で屈折率変化 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ が発現可能であるフォトリフラクティブ効果は光導電性を有し、かつポッケルス効果を示す材料に限られている。本稿では有機フォトリフラクティブ材料として多成分系材料をとり上げ、有機材料の特長について明らかにしたい。さらに化学修飾による多機能性を高度に利用したモノリシックフォトリフラクティブ材料についても言及する。

1. 多成分系有機フォトリフラクティブ材料

1.1 電荷移動型単結晶

有機化合物において、フォトリフラクティブ効果が最初に確認されたのは第二高調波発生 (SHG) 結晶の 2-シクロオクチルアミノ-5-ニトロピリジン (COANP) にテトラシアノキノジメタン (TCNQ) をドーブした電荷移動型単結晶であった²⁾。図 1 に種々の有機フォトリフラクティブ材料³⁾ および図 2 に観測波長領域をまとめる。COANP は点群 $mm2$ に属し、 $d_{32}=32$ pm/V、 d_{33}

$=13.7$ pm/V であり、TCNQ を 0.1 wt% 程度ドーブすることにより 700 nm 付近に電荷移動に基づく新たな吸収ピークがみられ、この波長領域で顕著な光導電性が観測されている。電界強度 0.53 kV/cm で 200 W/cm² の照射時の光導電率は 2×10^{-13} S/cm であり、暗導電率より 1 桁増加した。フォトリフラクティブ効果は Kr^+ レーザーを用いたホログラムあるいは二光波混合により確認されている。光強度 1.1 W/cm² でのグレーティングの書き込み時間は 20~100 分であり、回折効率は 0.1% であった。

1.2 多成分系フォトリフラクティブポリマー

1.2.1 ポーリング

有機材料の場合には無機強誘電性結晶に比べて桁違いの小さな誘電率を有するため、大きな性能指数や高速応答が期待されている。特に、大面積の薄膜作成が容易なポリマー材料がフォトリフラクティブ効果を示すと、種々の応用展開が期待できる。また、無機結晶のフォトリフラクティブ効果がバンド構造に依存するのに対して、図 2 に示すように有機材料では色素によって応答波長領域を制御できる。

非晶質ポリマー、例えば、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に双極子を有する色素 (ドナー (D)・アクセプター (A) 置換共役系色素) を分散あるいは側鎖、主鎖に含む系では、ガラス転移点温度 (T_g) 以上で回転可能な分子やセグメントの双極子を電場配向させ、電場印加下で冷却することにより配向を凍結できる (図 3)⁴⁾。このポーリングでは電場は通常膜厚方向に印加される (図 4, z 方向)。そのため、光波混合の実験では図 4 に示すように試料を入射光に対して傾けた配置がとられる。このポールドポリマーにフォトリフラクティブ効果

Photorefractive materials: properties of organic materials (1996 年 4 月 16 日受理)
Tatsuo WADA 理化学研究所国際フロンティアナノ有機フォトニクス (〒351-01 和光市広沢 2-1)

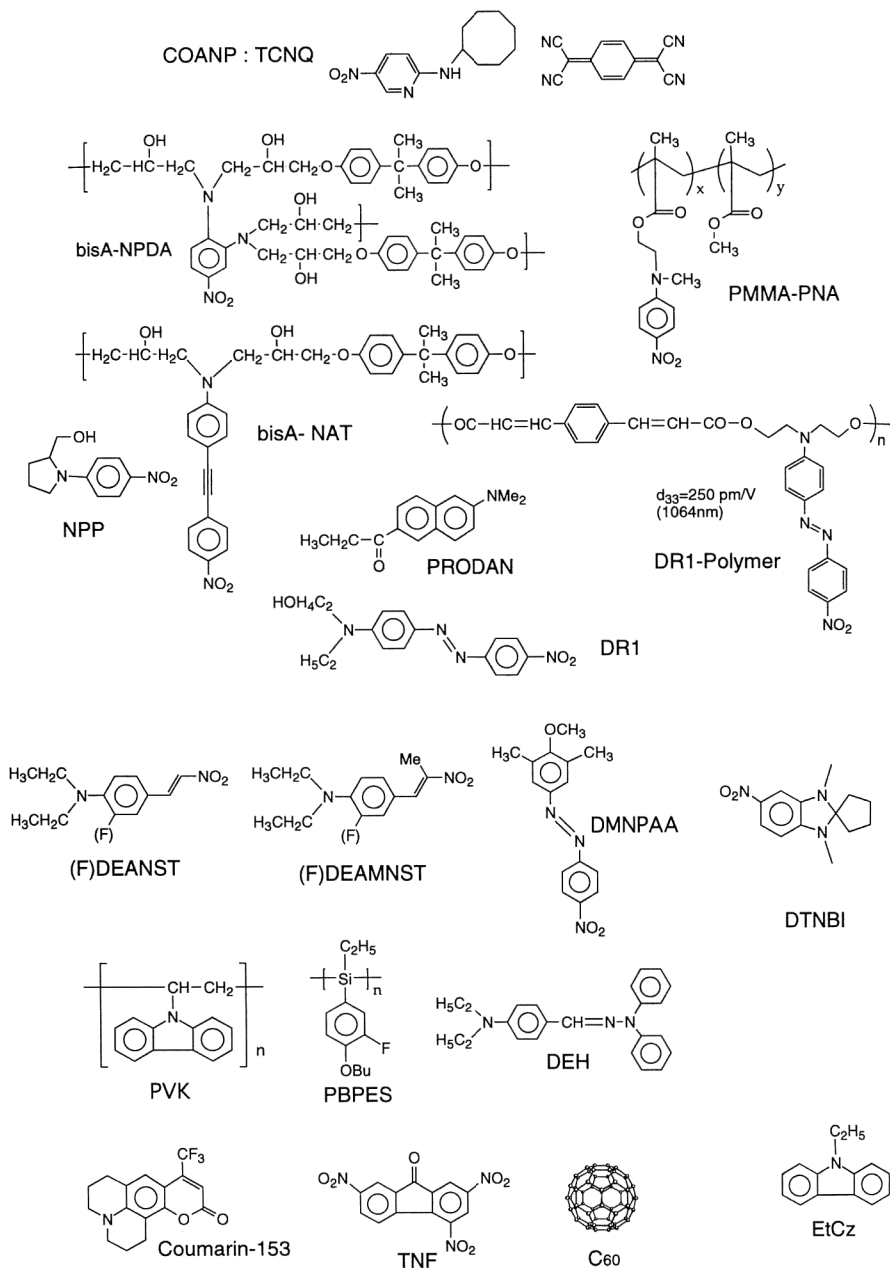


図1 種々の有機フォトリフラクティブ関連化合物。

を発現させるためには、光導電性を付与することがさらに必要である。

1.2.2 ポールドポリマー

ポールドポリマーとして当初検討されたのは、二次非線形光学色素を液晶ポリマーに分散させた分散型液晶や側鎖に導入した液晶ポリマーであった。このような液晶の高配向場を利用しなくても、PMMAに二次非線形形光

学色素のDR1を分散させ、ポーリングによって二次非線形光学応答を付与できることが見いだされ、飛躍的に研究が盛んになった。しかし、この低分子分散系においては永久双極子の電場配向が時間とともに緩和する。緩和の抑制を目指し、高い T_g を有するような側鎖型ポリマーや電場配向を化学的に凍結するためのエポキシなどの架橋性ポリマーが開発された。しかし、ガラス状ポリ

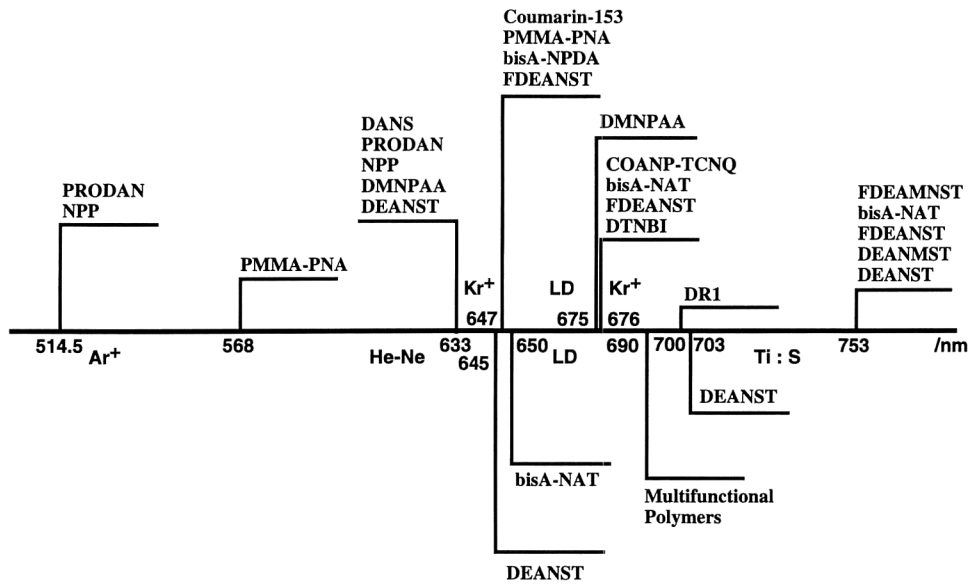


図2 フォトリフラクティブ効果が観測されている発色団と波長領域。

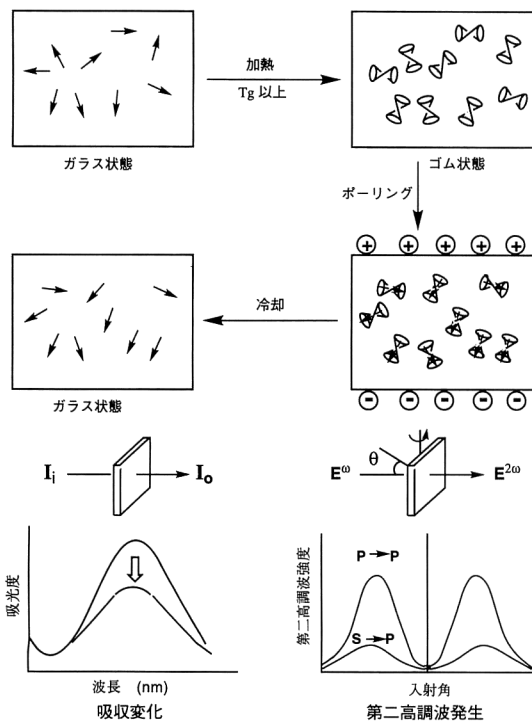


図3 非晶質ポリマーのポーリング。

マーに比べ架橋による局所的な不均一構造による光散乱が大きく、光導波路等への応用が困難であることがわかってきた。最近ではポリイミドの前駆体ポリマーをマト

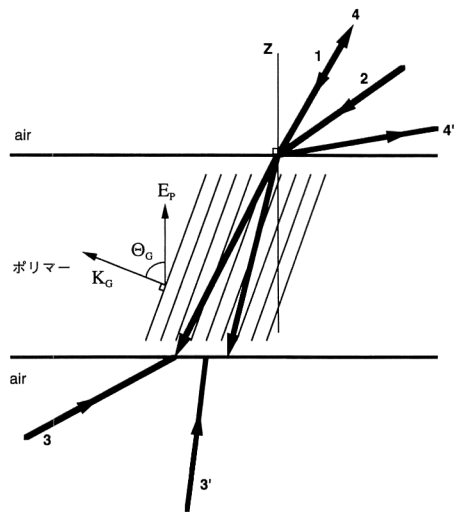


図4 フォトリフラクティブポリマーにおける四光波混合の配置 (E_p ポーリング電場, K_G グレーティングの波数ベクトル)。

リックスに用いて、高温でイミド化の熱処理に耐えうる非線形光学色素との組合せにより、熱安定性に優れたポールドポリマーが開発されている。また、非線形光学色素が頭尾型に主鎖に組み込まれた主鎖型ポリマーも合成されているが、比較的小さなユニットが回転する側鎖型ポリマーや低分子分散系とは異なり、主鎖の電場配向の困難さが問題として残っている。現在、DR1を含む図

表1 多成分系材料のフォトリフラクティブ特性.

フォトリフラクティブポリマー			λ (nm)	α (cm^{-1})	η (%) ($E_p \text{ V}/\mu\text{m}$)	τ (s) ($I \text{ W}/\text{cm}^2$)	Γ (cm^{-1}) ($E_p \text{ V}/\mu\text{m}$)	文献
ポールドポリマー	ホール輸送剤	増感剤						
bisA-NPDA	DEH	—	647	1.0	5×10^{-5} (12.5)	100 (13)	0.33 (11)	6)
PMMA-PNA	DEH	—	647	1.1	4.9×10^{-6} (11)	7 (1)	0.11 (11)	7)
PMMA-PNA	DEH	C_{60}	647	3.4	4.8×10^{-5} (11)	0.25 (1)	0.6 (11)	8)
二次非線形光学色素	光導電性ポリマー	増感剤						
FDEANST	PVK	TNF	647	32	8.5×10^{-3} (40)	0.075 (1)	11.0 (40)	9)
FDEAMNST	PBPES	C_{60}	753	1	1.1×10^{-4} (16)	0.04 (1)	1.7 (16)	10)

観測波長 λ とその吸収係数 α , ポーリング電場 E_p での四光波混合の回折効率 η , 光強度 I での応答速度 τ とポーリング電場 E_p での二光波結合利得 Γ .

表2 DMNPAA : PVK : TNF : EtCz 系の組成比とフォトリフラクティブ特性.

DMNPAA : PVK : TNF : EtCz				η (%) ($I \text{ mW}/\text{cm}^2$)	E ($\text{V}/\mu\text{m}$)	Γ (cm^{-1}) ($I \text{ mW}/\text{cm}^2$)	E ($\text{V}/\mu\text{m}$)	α (cm^{-1})	Δn
25	50	1	25	6 (125)	40	6 (15)	—	20	—
40	40	1	20	5 → 34 (125 → 2000)	40	30 (15)	40	24	—
50	39	1	10	—	80	— (850)	80	—	0.0057
50	33	1	16	86 (1000)	61	— (1000)	90	13	0.007

光強度 I , ポーリング電場 E_p での四光波混合の回折効率 η , ポーリング電場 E_p での二光波結合利得 Γ と吸収係数 α および屈折率変化 Δn .

1 のポリマーで 1064 nm の第二高調波発生による $d_{33} = 250 \text{ pm}/\text{V}$ の値が報告されている⁹⁾.

1.2.3 フォトリフラクティブポリマー

ポリマーで最初にフォトリフラクティブ効果が報告されたのはビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル (bisA), 4-ニトロ-1, 2-フェニレンジアミン (NPDA) 系のポールドポリマーにヒドラゾン誘導体 (DEH) などのホール移動剤の添加によって光導電性を付与した多成分系ポリマーであった⁶⁾. これは架橋反応によってその電場配向の緩和が抑制された安定なポールドポリマーである. さらに, 非架橋性の側鎖型ポリマー PMMA-PNA⁷⁾ の利用や, 光キャリア発生を増感剤として C_{60} ⁸⁾, TNF などの添加によって応答速度は向上した (表1). しかし, 誘電率の小さなポリマーでの高速応答が期待されたにもかかわらず, 初期の多成分系ポリマーでは高速応答や大きな回折効率など有機材料としての利点が発揮できなかった. 一方, 低分子の二次非線形光学色素を増感剤を含む電荷移動型光導電性ポリマーに添加することにより, 応答速度, 回折効率, 二光波結合利得

において大幅な向上がみられた (表1)^{9,10)}. アリゾナ大のグループはさらに可塑剤の *N*-ethylcarbazole (EtCz) を加え, ガラス転移温度を室温以下にすることにより回折効率 100% のフォトリフラクティブ効果を見いだした¹¹⁾. 表2に示すように各機能色素の組成比によって, フォトリフラクティブ特性が異なることがわかる. また, これらの低 T_g フォトリフラクティブポリマー材料は常に外部電場の印加を必要とし, その特性は外部電場に大きく依存する.

2. 多成分系材料の特徴

このように大きな回折効率が報告されている多成分系材料の特徴について, 光導電性および配向による屈折率変化の強調 (orientational enhancement) をとり上げ, その問題点や特長を明らかにする.

2.1 非晶質ポリマーの光導電性

非晶質光導電性ポリマーのキャリア輸送過程は各活性サイト間のトラップおよび脱トラップを繰り返すポッピングにより記述される. そのため, ドリフト移動度は

強い電場依存性を示し、キャリアー移動を担う活性サイトの間隔および波動関数の重なりがその移動度に大きく影響を与えることが知られている。PVK-TNF などでは、電荷移動錯体の形成がキャリアー発生効率の増大に非常に効果があることが知られている。しかし、イオン化ポテンシャルの異なる色素の混在はホールや電子の輸送において深いトラップとしてはたらく場合もある。キャリアー発生色素とキャリアー輸送を担う色素が異なる機能分離型においては、励起後の増感色素にキャリアー輸送色素から効率よく電子注入が起きる必要がある、この注入効率向上のために各色素のイオン化ポテンシャルなどのエネルギー準位を最適化する必要がある。一方、電荷移動型錯体における光キャリアー発生過程は光励起後のイオン対が熱的あるいは外部電場によって解離する Onsager 理論によってよく説明できる。この光キャリアー発生の量子収率自身も大きな電場依存性を有することが広く知られている。このように、低 T_g 材料における外部電場印加はポーリングだけでなく光キャリアー発生効率および移動度の増大にも大いに役立っている。非晶質光導電性ポリマーの光起電力 (外部電場=0) は一般に小さく、多くの場合にはトラップサイトが支配的なキャリアー輸送過程が律速になっていると考えられている¹²⁾。

二光波結合のキャリアー発生制限モデルによるとその応答速度は次式で表される。

$$\left(\frac{\Gamma}{t}\right) = \left(\frac{e}{h\nu}\right) \left(\frac{A}{\lambda}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right) I \left(\frac{n^3 \gamma_e}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right) (a\phi)$$

ここで、 r_e は有効ポッケルス定数、 ϕ はキャリアー発生量子収率である。

図5に示すように PMMA-PNA : DEH に 0.2 wt% の C_{60} の添加によって応答速度は増大し、キャリアー発

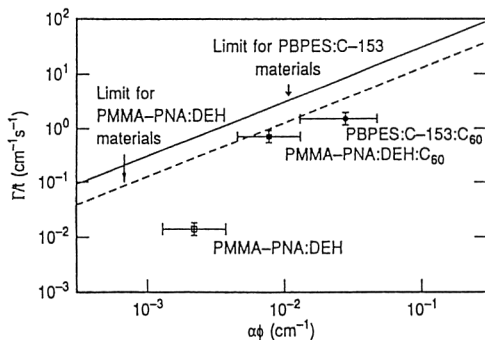


図5 フォトリフラクティブポリマーの格子形成速度 Γ/t とキャリアー発生効率依存性。直線および波線はキャリアー発生制限モデルによる理論値。

生制限モデルの理論値に近づく。PMMA-PNA : DEH に比べ 2~3 桁大きなドリフト移動度を有するシラン系ポリマー (PBPEs) の場合ではその応答速度はキャリアー発生制限モデルの理論値よりはるかに小さい。この多成分系ではキャリアー移動度が応答速度の律速ではなく、キャリアー発生や有効なトラップが応答速度を決めていると考えられている¹⁰⁾。

2.2 配向による屈折率変化の強調

DMNPAA : PVK : TNF : EtCz などの低 T_g 材料系では低分子の非線形光学色素は室温でも回転可能である。二光束干渉によって形成された空間電場に従い、非線形光学色素は局所的に配向する (図6, $E_p=0$)。外部電場印加の場合にはバイアス電場によって一方向に配向が揃う。DMNPAA などでは、二次分子超分極率テンソルは対角成分が支配的であり、そのベクトルは永久双極子モーメントと平行である。このような異方性の高い一次元的な DA 置換共役分子の電場配向によって誘起される複屈折率が屈折率変化のグレーティングの形成に寄与し、大きな回折効率を与える。この配向による屈折率変化の強調¹³⁾ において、その周期は図6に示すよう

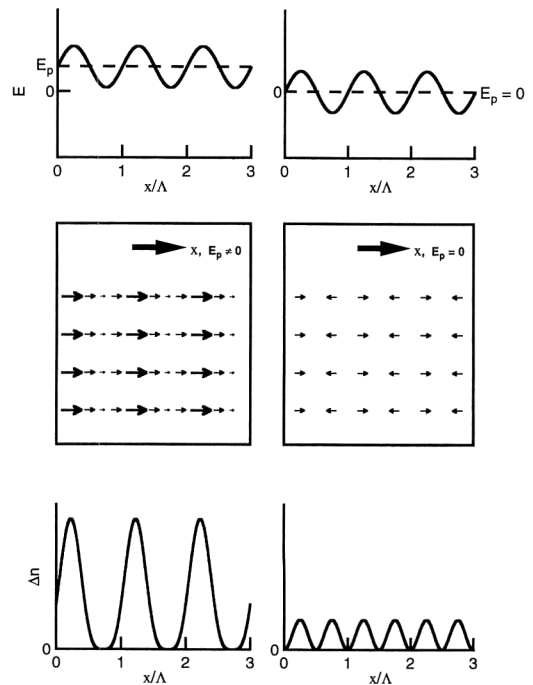


図6 Orientational enhancement. ポーリング電場 E_p での空間電場分布 (上段), 非線形光学色素の永久双極子の配向 (\rightarrow の大きさは相対的な配向度) (中段), 屈折率変化の空間分布 (下段)。

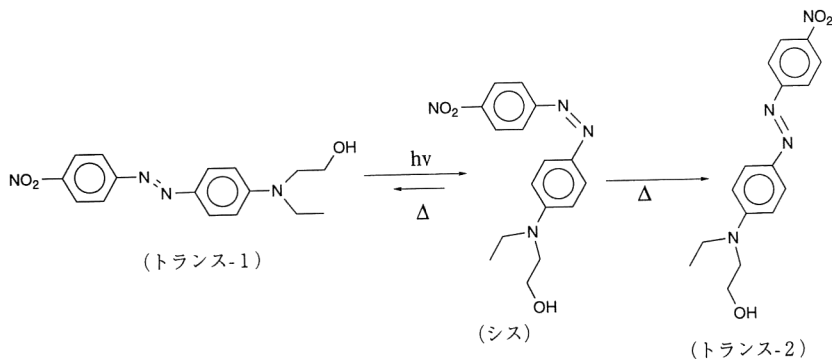


図7 アゾ色素の光・熱異性化と光配向。

に $E_p=0$ の場合と異なる。PVK:FDEANST:TNF系における四光波混合で得られる大きな回折効率は、通常のフォトリフラクティブ機構では説明できない。単純なポッケルス効果に基づく理論値より1桁以上大きな回折効率 (η_s で10倍, η_p では30倍) のグレーティング波数ベクトル (K_G) 依存性は、配向による屈折率変化の強調を考慮することにより実験値をよく説明できる。また、回折効率の読出し光の偏光依存性 η_p/η_s は次式で与えられる。

$$\left(\frac{\eta_p}{\eta_s}\right)_{\text{simple EO}} = \cos^2(\theta_2 - \theta_1) \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin(\theta_1 + \theta_2) \tan \theta_G + \left(\frac{\gamma_{33}}{\gamma_{13}}\right) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \right]^2$$

ここで、 θ_1 および θ_2 は図4におけるビーム1, 2の入射角度を表す。色素分子の回転運動が室温で抑制されている架橋ポールドポリマー bisA-NPDA:DEH や部分架橋ポールドポリマー bisA-NAT:DEH では η_p/η_s はそれぞれ 6 ± 2 と 9.5 ± 1.5 であり、単純なポッケルス効果によって説明できる。一方、低 T_g 材料系では $\eta_p/\eta_s = 25 \pm 6$ でほぼ K_G に依存せず、配向による屈折率変化の強調を考慮した理論値に近い。このように低 T_g 多成分系では配向による屈折率変化の強調によって大きな回折効率を得られることが特徴である。

また、DR1などに代表されるアゾ色素などでは光異性化反応により、フォトクロミズムが起きることが広く知られている(図7, トランス-1→シス)。偏光定常照射によって、光異性化とその逆反応の熱異性化反応により、励起偏光に直交する配向成分が選択的に得られることがある(図7, シス→トランス-2)¹⁴⁾。この光異性化によって、等方性媒体に光誘起二色性や複屈折を与えることができ、電場配向の場合と同様に屈折率変化の空間分布がさらに強調される。

3. 相分離・結晶化の問題

多成分系材料においてそのフォトリフラクティブ特性を向上させるためには、効率よく空間電場を形成し、かつ大きなポッケルス定数を有することが必要となる。そのためには個々の機能を担う色素の濃度を増大させる必要がある。しかし、多成分系では相分離や結晶化によって各色素の高濃度化に限界がある。実際、IBMのグループはアリゾナ大と同一組成の50%DMNPAA:33%PVK:1%TNF:16%EtCz 試料について、既報に従って試料を調整しても、冷却後直ちに結晶化が起きることを指摘している¹⁵⁾。試料調整の条件を詳細に検討した結果、PVKの分子量分布や、加熱・加圧法などの成膜条件の違いにより、結晶化は冷却後2時間~1か月で起きることを報告している。比較的結晶化しにくい膜を与える条件として低分子量のPVKを用い、 CHCl_3 に溶解後、溶媒除去、乾燥粉碎し155°Cにて500 psiで加熱・加圧後ITO基板の間に160°Cで挟み込む方法を提唱している。

4. モノリシックフォトリフラクティブ材料

有機化合物の多機能性を高度に利用し、単一成分の色素が光導電性および二次的非線形光学応答を示すなら、多成分系にみられる相分離の問題や複雑なキャリア輸送過程などの問題を生じない。

4.1 多機能性ポリマー

単一成分でのフォトリフラクティブ効果の発現を目指した材料として2つのアプローチがある。ひとつは、個々の機能を組み込んだ多機能性ポリマー、もうひとつは多機能性色素である。図8のような各機能を組み込んだポリマーが合成、開発されている¹⁶⁾。しかし、この場合にはポリマー主鎖の役割は材料に機械的強度を与え、成膜性の付与にすぎない。ポリマーでは重合反応により

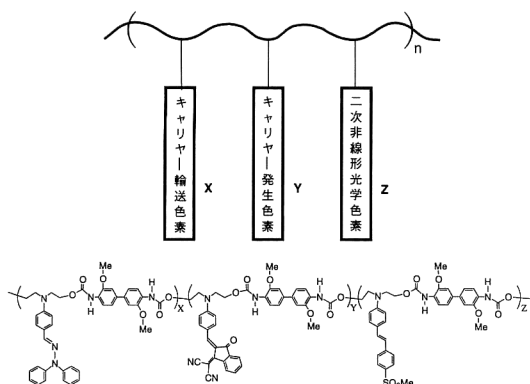


図8 フォトリフラクティブ多機能性ポリマー。

導入できる官能基に制約があり、機能部位の構造を変化させることが難しい。また、共重合体では各モノマーの反応性が異なり、個々の構成要素の組成を調節するのも困難である。すなわち、材料の融通性に乏しい。重合反応によって得られたポリマーは分子量分布を有し、電場配向に大きな影響を与える自由体積のサイズや数などにも分布を有する。すなわち、本質的に不均一構造を有する。このような問題を解決する材料として機能化オリゴマーが挙げられる。

4.2 多機能性色素

低分子の単結晶では分子は細密充填しており安定な構造をとるが、分子性結晶ではその機械的強度や成膜性などの作業性に乏しい。オリゴマーはその化学構造が低分子と同様に一義的に決められ、分子量も単分散である。このオリゴマーの物性はポリマーおよび低分子の利点を兼ね備えることが可能である。筆者は、基本構成単位としてアクセプターを導入したカルバゾールに注目した。光導電性材料、特にホール輸送剤として非常に広く知られているカルバゾールはジフェニルアミンと等電子構造を有しているため、アミノ基からパラ位である3, 6位にアクセプターを導入することによって、新たな分子内電荷移動遷移や誘起される永久双極子モーメントが増大する¹⁷⁾。導入するアクセプターの電子親和力に従い、二次非線形光学応答の分子的な起源である分子超分極率の大きさ、あるいは永久双極子モーメントベクトルとのなす角を制御することが可能である。このカルバゾールを用いたオリゴマーとして頭尾鎖状、環状オリゴマーや、星状の dendrimer、あるいは高度に分岐したオリゴマーなどが合成されている¹⁸⁾。このようなオリゴマーでは分子レベルでそのサイズや形態などが制御可能である。Dendrimerはコアに少なくとも3つ以上の反応活

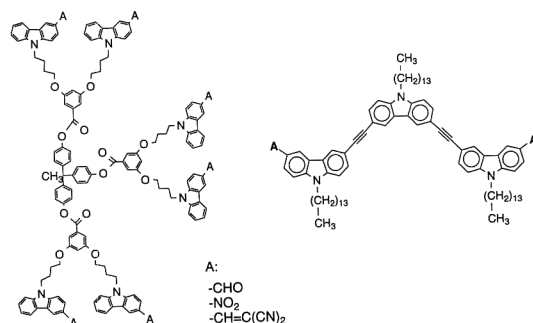


図9 フォトリフラクティブ多機能性色素。

表3 カリバゾールフォトリフラクティブ材料のフォトリフラクティブ特性の比較(二光波結合利得 Γ と位相シフト ϕ)。

	T_g (°C)	Γ (cm ⁻¹)	ϕ (deg)
Monolithic PR materials oligomers			
Cz trimer (CN) ₂	30	1	70
Cz trimer (NO ₂)	20	34	25
Cz dendrimer (CN) ₂	80		90
Multi-component materials			
MNA:PVK:EtCz:TNF (30:43:26:1)			8
Cz trimer (CN) ₂ : Cz trimer (CHO)	15	54	50

性部位を有し、世代に従って、分子サイズは段階的に大きくなる。また、同世代の鎖状オリゴマーと比較して、末端の数がきわめて多いことが特長である。この末端に光電子機能を有する色素を導入することによって従来の低分子色素と異なる機能化 dendrimer が得られる。高度に成長した dendrimer ではその分子サイズが100 オングストローム以上にもおよび、ナノメートルサイズの分子としてその光電子物性は興味深い。

図9のアクセプターを導入したカルバゾール基を末端に有する dendrimer やカルバゾールオリゴマーは固体でガラス転移を示し、溶液からのスピコートにより分子固体薄膜を作成できる。 T_g 以上でポーリング可能であり、1064 nm での d_{33} は 50 pm/V が得られている。光導波路における二光波結合により非対称なエネルギー交換が確認され、その位相シフトは 90°であった¹⁹⁾。このように、機能化 dendrimer やオリゴマーを用いてモノリシックフォトリフラクティブ材料を形成できる。表3に示すように、多成分およびモノリシックとも低 T_g 材料系では大きな利得が得られているものの、位相シフトは 90°より小さい。

二次非線形光学色素の場合には分子レベルで非線形性の解明が進んでおり、最適な分子設計によって分子超分極率の増大が図られている。一方、有機材料に特有なフォトリラクティブ効果の発現には多機能な材料の開発が不可欠である。多機能性色素のDTNBI (図1) では二準位トラップによるホログラムの非破壊読出しも検討されており²⁰⁾、個々の応用に適する多機能性色素の開発が望まれる。

文 献

- 1) J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx and A. Persoons: "Third-order nonlinear optical responses in organic materials: theoretical and experimental aspects," *Chem. Rev.*, **94** (1994) 243-278.
- 2) K. Sutter, J. Hulliger and P. Günter: "Photorefractive effects observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane," *Solid State Commun.*, **74** (1990) 867-870.
- 3) W. E. Moerner and S. M. Silence: "Polymeric photorefractive materials," *Chem. Rev.*, **94** (1994) 127-155.
- 4) 和田達夫: "電界処理", 光・電子機能有機材料ハンドブック, 堀江一之, 谷口彬雄編 (朝倉書店, 東京, 1995) pp. 155-159; 和田達夫, 雀部博之: "電場配向ポリマーとその応用", *光学*, **21** (1992) 275-281.
- 5) L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel and C. Xu: "Polymeric electro-optic modulators: materials synthesis and processing," *Adv. Mater.*, **7** (1995) 519-540.
- 6) S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg and W. E. Moerner: "Observation of the photorefractive effect in a polymer," *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1846-1849.
- 7) S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund and W. E. Moerner: "Subsecond grating growth in a photorefractive polymer," *Opt. Lett.*, **17** (1992) 1107-1109.
- 8) S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott and W. E. Moerner: " C_{60} sensitization of a photorefractive polymer," *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 2967-2969.
- 9) M. C. J. M. Donckers, S. M. Silence, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner and R. J. Twieg: "Net two-beam-coupling gain in a polymeric photorefractive material," *Opt. Lett.*, **18** (1993) 1044-1046.
- 10) S. M. Silence, J. C. Scott, F. Hache, E. J. Ginsburg, P. K. Jenkner, R. D. Miller, R. J. Twieg and W. E. Moerner: "Poly(silane)-based high-mobility photorefractive polymers," *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **10** (1993) 2306-2312.
- 11) K. Meerholz, B. L. Volodin, S. B. Kippelen and N. Peyghambarian: "A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%," *Nature*, **371** (1994) 497-500.
- 12) J. Mort and G. Pister: "Photoelectronic properties of photoconducting polymers," *Electronic Properties of Polymers* (Wiley-Interscience Publ., New York, 1982) pp. 215-265.
- 13) W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklund: "Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers," *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **11** (1994) 320-330.
- 14) C. Jones and S. Day: "Shedding light on alignment," *Nature*, **351** (1991) 15-16.
- 15) C. Poga, D. M. Burland, T. Hanemann, Y. Jia, C. R. Moylan, J. J. Stankus, R. J. Twieg and W. E. Moerner: "Photorefractivity in new organic polymeric materials," *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2526** (1995) 82-93.
- 16) L. Yu, W. Chan, Z. Bao and S. X. F. Cao: "Synthesis and physical measurements of a photorefractive polymer," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1735-1737.
- 17) T. Wada, Y. D. Zhang, Y. S. Choi and H. Sasabe: "Photoconductive crystals for nonlinear optics: Molecular design and crystal structure," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26** (1993) B 221-B 224.
- 18) T. Wada, Y. Zhang, L. Wang and H. Sasabe: "Carbazole oligomers for nonlinear optics," *Nonlinear Opt.*, **9** (1995) 267-274.
- 19) T. Wada, L. Wang, Y. Zhang, M. Tian and H. Sasabe: "Multifunctional chromophores for monolithic photorefractive materials," *Nonlinear Opt.*, **15** (1996) 103-110.
- 20) S. M. Silence, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund and W. E. Moerner: "Quasinondestructive readout in a photorefractive polymer," *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 2047-2050.