



INSTYTUT TECHNOLOGII ORGANICZNEJ I TWORZYW SZTUCZNYCH
POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Mgr inż. Ewelina Ortyl

PRACA DOKTORSKA

**ZJAWISKA FOTOCHROMOWE W
WYBRANYCH POLIMERACH**

Promotor: Prof. Stanisław Kucharski

WROCLAW 2005

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| WPROWADZENIE..... | 3 |
| STRESZCZENIE..... | 6 |
| I WSTĘP TEORETYCZNY | |
| 1 PODSTAWY HOLOGRAFII..... | 9 |
| 1.1 Rejestracja hologramu..... | 9 |
| 1.2 Zagadnienie grubości hologramów..... | 11 |
| 1.3 Organiczne materiały do holograficznego zapisu informacji..... | 11 |
| 2 FOTOCHROMIZM..... | 13 |
| 2.1 Podział organicznych związków fotochromowych..... | 14 |
| 2.1.1 Tautomeria..... | 14 |
| 2.1.2 Izomeryzacja <i>trans-cis</i> | 14 |
| 2.1.3 Zamknięcie lub otwarcie pierścienia..... | 15 |
| 2.2 Wybrane zagadnienia dotyczące azobenzenu..... | 17 |
| 2.2.1 Mechanizm izomeryzacji <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego..... | 17 |
| 2.2.2 Podział związków zawierających ugrupowanie azobenzenowe..... | 19 |
| 2.2.3 Izomeryzacja w polimerze..... | 20 |
| 2.2.4 Reorientacja ugrupowania azobenzenowego..... | 21 |
| 2.3 Tworzenie siatki dyfrakcyjnej w polimerach azobenzenowych..... | 24 |
| 2.4 Mechanizmy powstawania siatki dyfrakcyjnej..... | 26 |
| 2.4.1 Gradient ciśnienia..... | 26 |
| 2.4.2 Model gradientu siły elektrycznej..... | 27 |
| 2.4.3 Model dyfuzyjny..... | 28 |
| 2.4.4 Model lepkiego przepływu masy..... | 28 |
| 2.4.5 Model gradientu przenikalności dielektrycznej..... | 29 |
| 2.4.6 Teoria pola średniego..... | 29 |
| 2.5 Przegląd polimerów azobenzenowych..... | 30 |
| 2.5.1 Polimery z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu głównym..... | 30 |
| 2.5.1 Polimery z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu bocznym..... | 31 |
| 3 NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE..... | 34 |
| 3.1 Cząsteczki o właściwościach nieliniowo-optycznych..... | 36 |
| 3.1.1 Azobenzeny w optyce nieliniowej..... | 38 |
| 3.1.2 Inne chromofory w optyce nieliniowej..... | 39 |
| 3.2 Niecentrosymetryczność układów makroskopowych..... | 39 |
| 3.2.1 Polaryzacja w polu elektrycznym..... | 40 |
| 3.2.2 Polaryzacja wspomagana światłem..... | 42 |
| 3.2.3 Polaryzacja metodą optyczną..... | 44 |
| 4 OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE..... | 46 |
| 4.1 Podział metod obliczeniowych..... | 46 |
| 4.2 Bazy funkcyjne..... | 48 |
| 5 CEL I ZAKRES PRACY..... | 49 |

II BADANIA WŁASNE

| | | |
|--------|--|-----|
| 6 | MATERIAŁY I METODY | 50 |
| 6.1 | Charakterystyka surowców | 50 |
| 6.2 | Przepisy preparatywne | 53 |
| 6.2.1 | Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych | 53 |
| 6.2.2 | Synteza homopolimerów metakrylowych | 58 |
| 6.2.3 | Synteza kopolimerów metakrylowych | 59 |
| 6.2.4 | Synteza poliuretanów chromoforowych | 61 |
| 6.3 | Metody pomiarów | 66 |
| 6.3.1 | Charakterystyka produktów syntez | 66 |
| 6.3.2 | Pomiary generacji fotoprądu | 67 |
| 6.3.3 | Pomiary elipsometryczne | 67 |
| 6.3.4 | Zapis siatki dyfrakcyjnej | 67 |
| 6.3.5 | Polaryzacja chromoforów metodą optyczną | 70 |
| 6.3.6 | Zdjęcia AFM | 71 |
| 6.3.7 | Sposoby przygotowywania próbek | 71 |
| 6.4 | Obliczenia kwantowo-chemiczne | 72 |
| 7 | WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA | 73 |
| 7.1 | Obliczenia <i>ab initio</i> | 74 |
| 7.2 | Symulacja widm UV-VIS | 78 |
| 7.3 | Obliczenia zmiany współczynnika załamania światła | 81 |
| 7.4 | Synteza i charakterystyka produktów | 83 |
| 7.4.1 | Synteza monomerów metakrylowych | 83 |
| 7.4.2 | Synteza polimerów metakrylowych | 89 |
| 7.4.3 | Synteza poliuretanów chromoforowych | 91 |
| 7.5 | Izomeryzacja <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego w polimerach | 96 |
| 7.6 | Modulacja współczynnika załamania światła w filmach polimerowych | 99 |
| 7.7 | Kinetyka zmiany współczynnika załamania światła | 102 |
| 7.8 | Modulacja współczynnika załamania światła w układach składających się z chromoforów dwojakiego rodzaju | 107 |
| 7.8.1 | Wytypowanie chromoforów na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych | 107 |
| 7.8.2 | Widma UV-VIS układów złożonych z chromoforów dwojakiego rodzaju | 111 |
| 7.8.3 | Zmiana współczynnika załamania światła na drodze otwarcia-zamknięcia pierścienia i w układach mieszanych | 114 |
| 7.9 | Orientacja chromoforów metodą optyczną | 117 |
| 7.10 | Zapis siatki dyfrakcyjnej | 122 |
| 7.10.1 | Wydajność dyfrakcji | 122 |
| 7.10.2 | Zdjęcia powierzchni siatek dyfrakcyjnych | 125 |
| 7.10.3 | Tworzenie heksagonalnych struktur | 127 |
| 7.11 | Badania dodatkowe | 129 |
| 7.11.1 | Warstwy Langmuira-Blodgett – izotermy π - σ | 129 |
| 7.11.2 | Generacja fotoprądu | 131 |
| 8 | WNIOSKI | 136 |
| 9 | LITERATURA | 140 |

WPROWADZENIE

Obserwowany w ostatnich latach niezwykle dynamiczny rozwój optoelektroniki i optyki nieliniowej wiąże się z gwałtownym wzrostem zapotrzebowania na magazynowanie, przekazywanie i przetwarzanie informacji. Aby sprostać wciąż rosnącym wymaganiom powstają nowe generacje procesorów o coraz to większej mocy obliczeniowej, wydajniejsze i pojemniejsze magnetyczne dyski twarde.

Decydującą zaletą optycznego zapisu informacji na płytach CD i DVD jest ich duża pojemność oraz bardzo niska cena przy stosunkowo szybkim dostępie do informacji. Niemniej jednak nośniki optyczne, pomimo bardzo dynamicznego rozwoju, są znacznie mniej wydajne od magnetycznych dysków twardych. Współczesne komputery realizują odczyt, zapis i przetwarzanie informacji szeregowo, co znacznie zawęża możliwości zwiększenia wydajności. Pamięci masowe ewoluują w kierunku zwiększenia gęstości zapisu (wzrost pojemności zapisu informacji) oraz zwiększania obrotów dysków magnetycznych lub optycznych (wzrost szybkości odczytu i zapisu informacji) do wartości nawet kilkudziesięciu tysięcy obrotów na minutę. Wraz ze zwiększaniem obrotów znacznie zwiększa się wydzielanie ciepła, które może doprowadzić do zniszczenia zapisanej informacji, rośnie moment pędu (minimalny nie zrównoważony moment pędu przy tak wysokich obrotach doprowadza do drgań, które uniemożliwiają lub ograniczają odczyt i zapis informacji a nawet mogą zniszczyć nośnik). Także układy scalone oparte na krzemie zbliżają się coraz bardziej do szczytowej fazy ewolucji. Miniaturyzacja tranzystorów pozwala na większe upakowanie ich w jednostce objętości, a co ważniejsze cały układ może dzięki temu funkcjonować przy niższym napięciu. Mniejsze wydzielanie ciepła podczas pracy umożliwia zwiększenie częstotliwości taktowania bez termicznych zaburzeń struktury wewnętrznej procesorów, co zwiększa znacznie ich wydajność. Granice miniaturyzacji układów wyznacza zasięg oddziaływań elektrostatycznych elektronów. W przypadku zbyt dużego zbliżenia do siebie elementów przewodzących następuje ich elektrostatyczne blokowanie, co wiąże się z opóźnieniem propagacji sygnału taktującego (ten problem wystąpił już w procesorach z rdzeniem Northwood Intela, gdzie opóźnienie wynosiło nawet do 10% czasu trwania jednego cyklu zegara taktującego). Jedynym rozwiązaniem jest wtedy zmiana architektury procesora, albo np. jego zdublowanie (zarówno firma AMD jak i Intel deklarują rozpoczęcie produkcji procesorów wyposażonych w dwa

rdzenie już w 2005r.) lub zwiększenie napięcia zasilania, celem zrównoważenia dodatkowego oporu, co jednak powoduje znacznie większe wydzielanie ciepła i skutkuje zaburzeniami struktury wewnętrznej.

Układy holograficzne łączą w sobie trzy zalety: dużą pojemność nośnika, błyskawiczny dostęp do informacji i przede wszystkim równoległy (a więc wielopotokowy) zapis i odczyt informacji. Przygotowanie napędu CD – ROM do odczytu płyt holograficznych nie stanowi problemu technicznego. Jedynym istniejącym obecnie problemem wprowadzenia technologii holograficznego zapisu informacji jest znalezienie odpowiedniego tworzywa do skonstruowania nośnika holograficznego, które musi charakteryzować się wysoką czułością optyczną, dużą zdolnością do tworzenia hologramów, dużą rozdzielczością oraz trwałością. Jednoczesne spełnienie wszystkich czterech warunków kwalifikuje dane tworzywo jako materiał do produkcji nośników holograficznych jednokrotnego zapisu. W nieco dalszej przyszłości można spodziewać się całkowitego wyparcia z rynku twardych dysków magnetycznych przez ich odpowiedniki holograficzne, a nawet powstanie dynamicznych pamięci holograficznych i procesorów optycznych.

Potencjalne możliwości komputera holograficznego są przynajmniej o sześć rzędów wielkości razy większe od współczesnych komputerów, zarówno pod względem ilości zmagazynowanej informacji, szybkości jej zapisu, odczytu i przetwarzania, gdyż już w obecnych czasach istnieją nośniki holograficzne o rozdzielczości ok. miliona punktów na jeden obszar odczytu. Oznacza to 10^6 – potokowy odczyt informacji, co w porównaniu z jednopotokowym odczytem ze współczesnych nośników dobitnie świadczy o potędze holograficznych metod zapisu i odczytu informacji.

Realizowanych jest obecnie wiele projektów badawczych związanych z holograficznymi nośnikami pamięci. Do firm, które intensywnie zajmują się tym zagadnieniem zaliczyć należy: Aprilis, IBM (która zajmuje się pamięciami holograficznymi już od ok. 30 lat) oraz InPhase. Szczegółowe informacje dotyczące materiałów zastosowanych do opracowania nośników przez poszczególne firmy są zazwyczaj strzeżone tajemnicą. Wiadomo, że zaprezentowany przez firmę InPhase w kwietniu 2003r. nośnik Tapestry tworzą dwa składniki, dające się polimeryzować niezależnie od siebie. Poza tym firma prowadzi testy nośnika wielokrotnego zapisu.

Duże nadzieje pod tym względem wiąże się z polimerami fotochromowymi. Oprócz niskiego kosztu produkcji charakteryzują się łatwością przetwarzania i modyfikowania właściwości w zależności od potrzeb, a ponadto tworzą cienkie

transparentne warstwy na różnorodnych podłożach. Kluczową kwestią jest jednak dobór właściwego ugrupowania chromoforowego, charakteryzującego się możliwie szybkimi i odwracalnymi zmianami właściwości pod wpływem światła, zachodzącymi z wysoką wydajnością kwantową.

STRESZCZENIE

Prowadzone obecnie na całym świecie badania dotyczące wdrożenia technik holograficznych i zastosowania ich w masowo wytwarzanych urządzeniach pamięci dotyczą w dużym stopniu poszukiwań odpowiednich nośników. Wśród materiałów, mogących znaleźć zastosowanie w holograficznym zapisie informacji, interesującą grupę stanowią polimery fotochromowe, a w szczególności polimery zawierające ugrupowanie azobenzenowe.

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań dotyczących syntezy i właściwości polimetakrylanów i poliuretanów chromoforowych. Przeprowadzone badania miały na celu ocenę właściwości fotochromowych otrzymanych materiałów również pod kątem ich potencjalnych zastosowań w optycznym zapisie informacji.

Na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych dokonano wyboru ugrupowań chromoforowych. Przeprowadzone obliczenia dla cząsteczek izolowanych i w rozpuszczalniku metodami *ab initio* i semiempirycznymi dla formy *trans* i *cis* chromoforu wykazały, że proponowane chromofory charakteryzują się dużymi zmianami momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności. Stwierdzono ponadto, że wprowadzenie dłuższego łącznika pomiędzy atomem azotu a ugrupowaniem metakrylowym zwiększyło różnice pomiędzy momentem dipolowym, polaryzowalnością i hiperpolaryzowalnością formy *trans* i *cis* chromoforu. Obliczono także różnice energii potencjalnej pomiędzy izomerami, które dla zaproponowanych monomerów wahały się w granicach ok. 64-100 kJ/mol.

Symulacja widm UV-VIS metodami semiempirycznymi pozwoliła na obliczenie maksimum absorpcji obu izomerów *trans* i *cis*, zarówno dla cząsteczek izolowanych jak i w rozpuszczalniku, a następnie porównanie ich z danymi eksperymentalnymi.

Uzyskane wyniki obliczeń pozwoliły ponadto na określenie zmiany współczynnika załamania światła związanej z izomeryzacją *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w badanych chromoforach.

Przeprowadzono syntezę polimerów chromoforowych zawierających w łańcuchu bocznym ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną wybranych sulfonamidów: sulfizomidyny, sulfametoksazolu i sulfatiazolu. Stanowią one alternatywę dla powszechnie stosowanych dotychczas w układach polimerowych pochodnych p-nitroaniliny. Polimery metakrylowe otrzymano na drodze polimeryzacji

lub kopolimeryzacji rodnikowej chromoforowych monomerów metakrylowych z komonomerami: metakrylanem butylu lub akrylane izooktylu. W wyniku poliaddycji diizocyjanianów: heksametylenu, difenylometanu lub toluenu i N,N'-dietanoloaniliny otrzymano polimery uretanowe, które następnie funkcjonalizowano na drodze sprzęgania z solami diazoniowymi wymienionych wcześniej sulfonamidów, otrzymując materiały o różnym stężeniu grup chromoforowych.

Uzyskane produkty badano metodami spektroskopowymi (^1H NMR, UV-VIS), a w przypadku polimerów wyznaczano średni ciężar cząsteczkowy i temperaturę zeszklenia.

Na podstawie widm UV-VIS stwierdzono, iż maksimum absorpcji otrzymanych polimerów przypada w zakresie 440-460 nm, zaś izomeryzacja *trans-cis* z większą wydajnością przebiega w kopolimerach niż w homopolimerach. Dalsze badania dowiodły także, iż otrzymane chromofory zdolne są do reorientacji pod wpływem światła spolaryzowanego.

Szczególnie interesującą właściwością materiałów, zawierających ugrupowania azobenzenowe jest zmiana współczynnika załamania światła. Pomiaru modulacji współczynnika załamania światła, związanej z izomeryzacją *trans-cis*, w otrzymanych polimerach wykonano metodą elipsometryczną. Zmiany mieściły się w granicach 0,003-0,02 i zależne były od ilości grup chromoforowych. Kinetykę tych zmian opisano za pomocą funkcji wykładniczych.

Na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych i symulacji widm UV-VIS wytypowano ponadto chromofory zdolne do reakcji zamknięcia-otwarcia pierścienia pod wpływem światła, a następnie zastosowano je do otrzymania układów złożonych z chromoforów dwojakiego rodzaju: azobenzenu i spirobenzopiranu. Zwiększyło to zmianę współczynnika załamania światła nawet do 0,13.

Ponieważ otrzymane polimery chromoforowe charakteryzują się również właściwościami nieliniowo-optycznymi poddano je orientacji metodą optyczną w celu uporządkowania chromoforów i uzyskania materiału makroskopowo niecentrosymetrycznego, zdolnego do generacji drugiej harmonicznej. Zbadano zależność podatności nieliniowej od struktury, wykazując, że stabilność podatności nieliniowej w otrzymanych polimerach, zawierających ugrupowania heterocykliczne, jest znacznie większa niż w pochodnych p-nitroaniliny.

Otrzymane polimery fotochromowe zdolne były do tworzenia siatki dyfrakcyjnej, co potwierdziły zdjęcia powierzchni badanych filmów polimerowych, wykonane techniką mikroskopii sił atomowych.

Dodatkowe badania, przeprowadzone dla otrzymanych polimerów, wykazały zdolność polimetakrylanów do tworzenia monowarstw na powierzchni wody oraz do generacji fotoprądu w układzie trzech elektrod. Najwyższe wartości generowanego fotoprądu (180 nA) uzyskano dla poliuretanu zawierającego ugrupowanie tiazolowe w łańcuchu bocznym. Wielkość generowanego fotoprądu zależała od stopnia podstawienia grup chromoforowych w poliuretanie i była wyższa dla większego stężenia chromoforu.

1 PODSTAWY HOLOGRAFII

Holografia optyczna to technika rejestracji i odtwarzania trójwymiarowych rozkładów amplitudowo-fazowych, czyli zarówno amplitudy jak i fazy fali świetlnej [1].

W tym celu w procesie zapisu wykorzystuje się interferencję fali rozproszonej poprzez dany przedmiot, zwanej falą (lub wiązką) przedmiotową, i spójnej z nią fali niezaburzonej, określonej jako wiązka odniesienia. Wynik interferencji rejestrowany jest w materiale holograficznym.

Powstały hologram to swojego rodzaju siatka dyfrakcyjna, która w odróżnieniu od fotografii, zawiera pełną informację o przedmiocie. Proces rekonstrukcji odbywa się przez oświetlenie hologramu wiązką monochromatycznego światła spójnego. W wyniku ugięcia światła na strukturze hologramu odtwarzana zostaje fala przedmiotowa.

Powszechnie przyjmuje się, że zasadą holografii jako rejestracji i rekonstrukcji powierzchni falowych opracował Gabor [2] w 1948 roku, w toku prac mających na celu zwiększenie zdolności rozdzielczej mikroskopu elektronowego. Jednakże już 28 lat wcześniej polski naukowiec Mieczysław Wolfke [3] podał analogiczną do gaborowskiej koncepcję dwustopniowego procesu odwzorowania. Rzeczywisty rozwój technik holograficznych rozpoczął się jednak dopiero po zbudowaniu w 1960 roku pierwszego lasera przez Leitha i Upatnienksa [4]

Holografia wydaje się obecnie najbardziej obiecującym sposobem na zwiększenie gęstości zapisu informacji jak i zapisu obiektów trójwymiarowych.

1.1 Rejestracja hologramu

Metody rejestracji hologramu opierają się na zjawisku interferencji światła. Dwie fale elektromagnetyczne A i B o intensywnościach odpowiednio I_A i I_B oraz wektorach falowych k_A i k_B , które przecinają się w materiale pod kątem θ , wytwarzają w materiale siatkę dyfrakcyjną, której wektor falowy \underline{q} można zapisać:

$$\underline{q} = \pm(k_A + k_B) \quad (1.1)$$

Period powstałej siatki dyfrakcyjnej Λ (lub inaczej okres przestrzenny), który jest odległością między sąsiadującymi płaszczyznami prążków interferencyjnych, można zapisać równaniem:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q} \quad q = |\underline{q}| \quad (1.2)$$

Period siatki zależy od kąta pomiędzy wiązkami zapisującymi, dla małych kątów wyrazić go można następującym równaniem:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad (1.3)$$

gdzie: λ jest długością fali w materiale i jest równa: $\lambda = \lambda_0/n_0$ (λ_0 – długość fali odtwarzającej w powietrzu, n_0 – średni współczynnik załamania w materiale), θ jest kątem pomiędzy wiązkami.

Dla małych kątów ($\theta \ll 1$) otrzymujemy:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{n_0 \theta} \quad (1.4)$$

Zaś najmniejszy period siatki wynosi:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2n_0} \quad (1.5)$$

co ma miejsce, gdy fala przedmiotowa i odniesienia padają z przeciwnych stron na warstwę ośrodka rejestrującego, wówczas kąt zawarty między nimi może osiągać wartość: $\theta = 180^\circ$.

Zapis siatki dyfrakcyjnej (hologramu) w materiale następuje poprzez zmianę jego właściwości. W zależności od indukowanych zmian wyróżnia się hologramy amplitudowe bądź fazowe. Z pierwszym przypadkiem mamy do czynienia, gdy następują zmiany absorpcji materiału (modulowana jest amplituda fali), z drugim natomiast gdy zmianie ulega współczynnik załamania światła (modulowana jest wówczas faza fali). W rzeczywistości nie istnieją siatki wyłącznie amplitudowe, czy też wyłącznie fazowe. Najczęściej obydwa te parametry są niezerowe, a zapis hologramu

jest połączeniem obu tych zmian. Powstałe siatki natomiast określane są jako amplitudowo-fazowe.

1.2 Zagadnienie grubości hologramów [5]

Podział hologramów na cienkie (płaskie) i grube (objętościowe) opiera się na parametrze Q , który został zdefiniowany w 1966 roku przez Kleina, a wyraża się wzorem:

$$Q = \frac{2\pi\lambda d_0}{n_0\Lambda^2} \quad (1.6)$$

gdzie d_0 jest grubością warstwy materiału.

Do hologramów płaskich zaliczamy te, dla których parametr Q przyjmuje małe wartości, najczęściej $Q \ll 1$. Amplitudy ugiętych wiązek określone są wówczas przez funkcje Bessela. Siatki tego typu znane są obecnie w literaturze jako siatki Ramana-Natha. Natomiast objętościowymi nazywamy hologramy o dużych wartościach parametru Q ($Q \gg 1$). Istnieje wówczas tylko jedna ugięta wiązka o znaczącej intensywności, do wyznaczenia której stosuje się metodę Bragga.

Pomimo takich określeń, kryterium parametru Q nie zawsze jest trafne. Doświadczenia pokazały, że w pewnych warunkach można uzyskać kilka rzędów ugięcia z siatek holograficznych nawet przy stosunkowo dużych wartościach parametru Q . Według teorii fal sprzężonych hologramy uznawane są za grube przy spełnieniu warunku $Q \geq 10$.

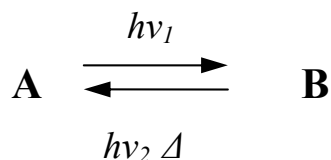
1.3 Organiczne materiały do holograficznego zapisu informacji

Poszukiwania odpowiednich światłoczułych materiałów organicznych do holograficznego zapisu informacji są w ostatnich latach priorytetem wielu grup badawczych na całym świecie. Idealnym materiałem holograficznym byłby taki materiał, który charakteryzowałby się jednocześnie wysoką zdolnością rozdzielczą, wysoką czułością, dużą wydajnością dyfrakcyjną. Dodatkowo, w zależności od konkretnych zastosowań, materiał powinien wykazywać odwracalność zapisu (nośniki wielokrotnego zapisu – odczytu, czy dynamiczna holografia) lub wręcz przeciwnie –

dużą trwałość zapisu, umożliwiając przechowywanie informacji przez długi okres czasu. W kręgu zainteresowań znalazły się m.in. polimery fotorefraktywne, materiały ciekłokrystaliczne, fotopolimery oraz polimery fotochromowe. Efekt fotorefraktywny, który jest dominującym efektem w powstawaniu siatki w polimerach fotorefraktywnych [6], polega na przestrzennej modulacji współczynnika załamania światła wywołanej zmianą rozkładu ładunków. Może być obserwowany jedynie w materiałach, które wykazują przewodnictwo i w których następuje zmiana współczynnika załamania światła pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Rejestrację hologramu uzyskać można również poprzez ogrzewanie ciekłych kryształów przez światło lub też uzyskać zmianę współczynnika załamania światła przez fotoindukowaną anizotropię. Materiały oparte na ciekłych kryształach wydają się być obiecujące zwłaszcza w holografii w czasie rzeczywistym [7]. Mechanizm powstawania siatek dyfrakcyjnych w polimerach fotochromowych oparty jest na zmianach właściwości odpowiednich grup aktywnych pod wpływem światła. Zjawiskom fotochromowym poświęcono kolejny rozdział pracy.

2 FOTOCHROMIZM

Fotochromizm zdefiniować można jako zdolność substancji do zmiany właściwości pod wpływem światła, związaną z przejściem jednej formy związku w inną, co zilustrować można następująco:



gdzie **A** i **B** są dwoma różnymi formami tego samego związku. Przejście formy **A** do **B** następuje pod wpływem naświetlania ($h\nu_1$) światłem z zakresu ultrafioletu, widzialnego lub podczerwieni. Natomiast powrót do wyjściowej formy **A** zachodzi zazwyczaj spontanicznie: w ciemności, pod wpływem temperatury (Δ) lub pod wpływem naświetlania światłem o innej długości fali ($h\nu_2$).

Związki fotochromowe nazwać można także binarnymi, ponieważ posiadają dwa stany energetycznie stabilne.

Zjawisko fotochromizmu znane jest już od ubiegłego stulecia, jednakże w ostatnich czasach zyskało na popularności ze względu na możliwość praktycznego zastosowania w optycznym zapisie i przetwarzaniu informacji [8]. Oprócz zmiany widma absorpcyjnego, dwie formy związku fotochromowego różni szereg właściwości, takich jak:

- współczynnik załamania światła
- podatność dielektryczna
- potencjał oksydacyjno-redukcyjny
- moment dipolowy
- polaryzowalność
- hiperpolaryzowalność.

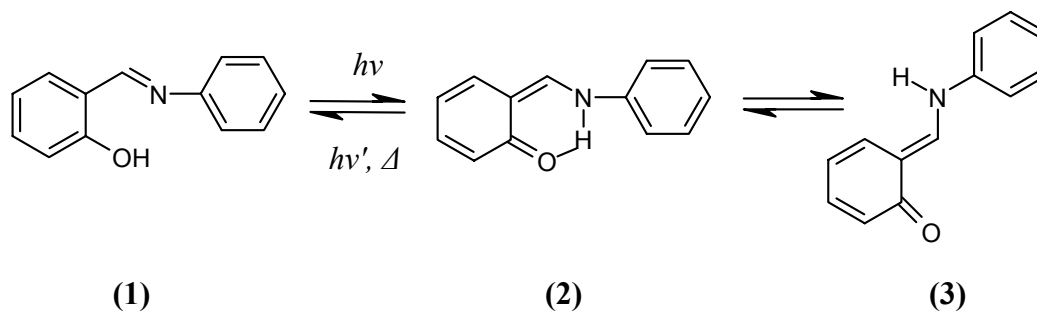
Jednakże, aby materiały fotochromowe mogły znaleźć szerokie zastosowanie w optycznym zapisie informacji muszą spełnić szereg wymagań. Przede wszystkim obie formy fotochromowe powinny być stabilne termicznie i możliwe do detekcji, a przy tym nie powinny ulegać fotochemicznej degradacji w procesach wielokrotnego zapisu i odczytu. Poza tym powinny charakteryzować się możliwie szybkim czasem odpowiedzi i wysoką wydajnością kwantową przejścia z jednej formy w drugą.

2.1 Podział organicznych związków fotochromowych

Ze względu na mechanizm reakcji chemicznej, zachodzącej pod wpływem światła, organiczne związki fotochromowe podzielić można na kilka grup. Poniżej podano przykłady reakcji chemicznych prowadzących do zmiany struktury i właściwości związków fotochromowych wraz z konkretnymi przykładami.

2.1.1 Tautomeria

Fotochromizm związany jest w tym przypadku z przeniesieniem atomu wodoru [9]. Do intensywnie badanych chromoforów tego typu zaliczyć należy przedstawione na poniższym rysunku salicylideno-aniliny. Pod wpływem naświetlania światłem z zakresu UV (365 nm) zachodzi protonotropowe przegrupowanie z formy **(1)** do **(2)** (**Rys.1**).



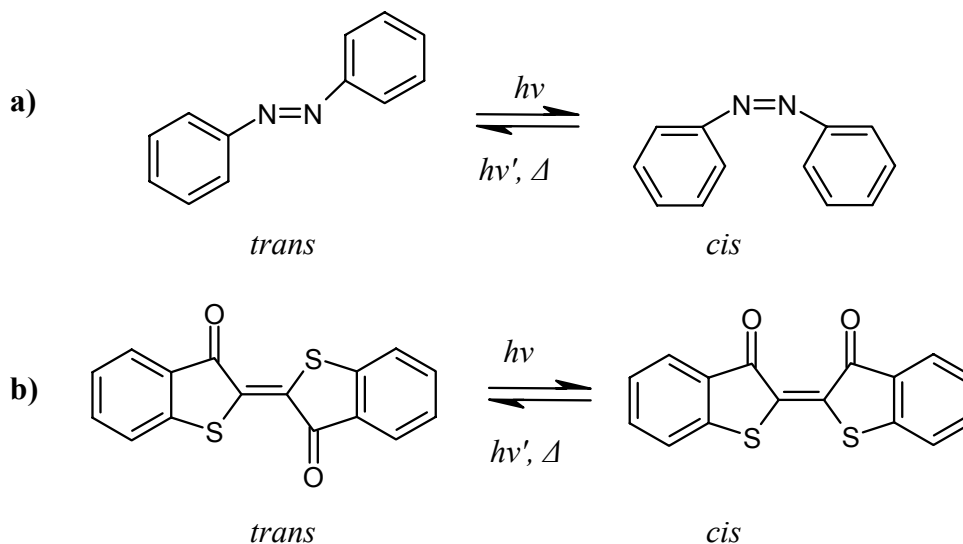
Rys. 1 Przeniesienie atomu wodoru pod wpływem światła

Wyjściowa forma enolowa **(1)**, która jest koloru jasno żółtego, przechodzi w formę ketonową **(2)** – czerwonawą lub brązową, która występować może w dwóch formach: formie *cis*-ketonowej z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym **(2)** lub obróconej formie *trans*-ketonowej **(3)**. Forma *cis*-ketonowa jest termicznie niestabilna.

2.1.2 Izomeryzacja *trans-cis*

Dobrze poznanymi cząsteczkami, ulegającymi fotoindukowanej izomeryzacji *trans-cis* są stilbeny [10]. Forma *cis* stilbenu jest termicznie niestabilna i w ciemności powraca do wyjściowej formy *trans*. Dla większości stilbenów termiczna bariera aktywacji wynosi ok. 154 kJ/mol [11].

Szczególnie interesującą grupą związków ulegających izomeryzacji *trans*–*cis* są azobenzeny, o których będzie mowa w dalszej części pracy. Występują w dwóch formach: bardziej stabilnej formie *trans* (E) i mniej stabilnej *cis* (Z). Reakcja powrotna *cis*–*trans* zachodzi na drodze termicznej bądź pod wpływem naświetlania z zakresu widzialnego.



Rys. 2 Przykłady izomeryzacji *trans*-*cis*

Przedstawiony na powyższym rysunku (**Rys.2a**) izomer *trans* azobenzenu posiada dwa maksima absorpcji przy 314 i 440 nm, natomiast izomer *cis* przy: 280 i 430 nm. Wprowadzenie do cząsteczki podstawników elektronodonorowych (np. grupy metoksylovej) powoduje przesunięcie maksimum absorpcji do zakresu widzialnego.

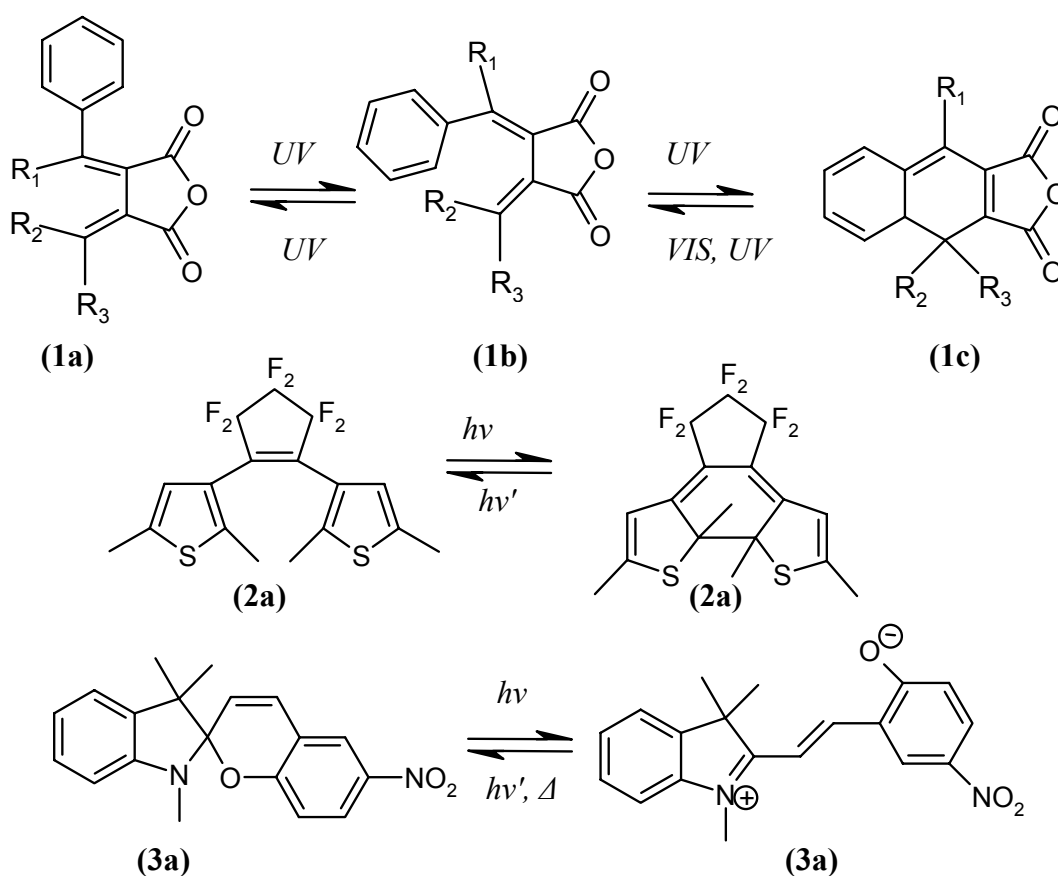
Oprócz stilbenu i azobenzenu zjawisko izomeryzacji *trans*-*cis* obserwuje się także w przypadku tioindyga, którego strukturę przedstawiono na **Rys. 2b**.

2.1.3 Zamknięcie lub otwarcie pierścienia

Inną przemianą, indukowaną za pomocą światła, której ulegają przedstawione na poniższym rysunku cząsteczki (**Rys.3**), jest reakcja zamknięcia bądź otwarcia pierścienia. Zaliczyć do nich można: fulgidy (**1a**) [12,13], diaryloeteny (**2a**) [12,14] i spirobenzopirany (**3a**) [12,15]. Podczas naświetlania światłem z zakresu UV bezbarwny izomer (**1b**) przechodzi w barwny izomer (**1c**) (forma-C). Naświetlanie światłem UV formy E prowadzić może również do izomeryzacji *cis*-*trans* i powstania formy Z (**1a**).

Przedstawiona na poniższym rysunku forma-C (**1c**) jest termicznie niestabilna, jednakże przez wprowadzenie odpowiednich podstawników można uzyskać układ stabilny.

Diaryloeteny należą do grupy związków, w których pod wpływem naświetlania światłem w zakresie UV następuje wewnątrzcząsteczkowa reakcja zamknięcia pierścienia [14]. Powstała barwna forma (**2b**) jest termicznie stabilna, a reakcja otwarcia pierścienia indukowana jest za pomocą światła z zakresu widzialnego. Do najważniejszych zalet tego typu chromoforów zaliczyć należy, oprócz wymienionej stabilności termicznej, dużą wytrzymałość na zmęczenie przy wielu cyklach. Niektóre z diaryloetenów ulegają reakcjom fotochemicznym także w formie krystalicznej [14].



Rys. 3 Przykłady reakcji zamknięcia-otwarcia pierścienia w fotochromowych związkach organicznych

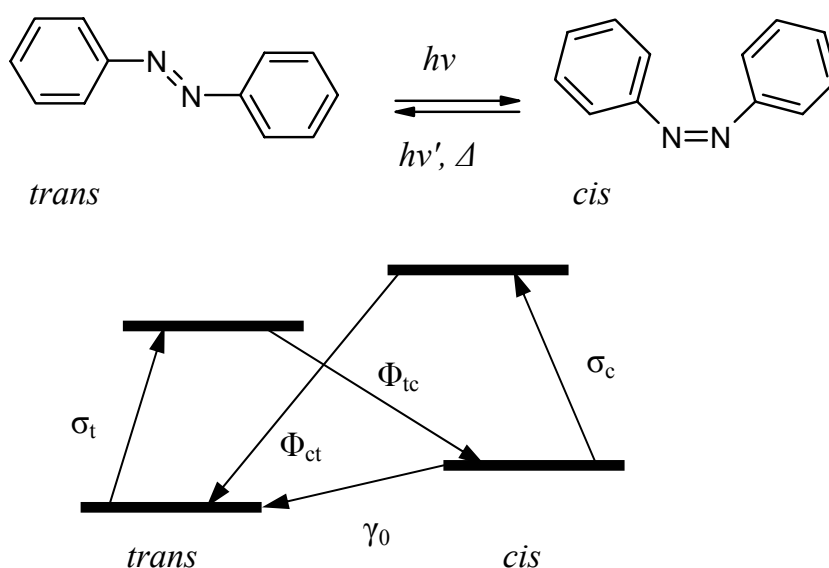
Naświetlanie bezbarwnej formy wyjściowej spirobenzopiranu światłem z zakresu UV powoduje heterolityczne zerwanie wiązania węgiel-tlen, prowadzące do wytworzenia barwnej formy otwartej związku, zwanej merocyjaniną [15,16].

Pierścień piranowy, którym najczęściej jest 2H-1-benzopiran lub naftopiran, zastąpiony może być także innym pierścieniem heterocyklicznym takim jak: indol, benzotiazol, benzoksazol, naftopiran [12,13,17]. Do wad zaliczyć należy niską stabilność termiczną merocyjaniny, a także uboczne reakcje fotooksydacji [18,19]. Pomimo tego spirobenzopirany są intensywnie badane pod kątem zastosowań w holograficznym zapisie informacji [20]. Wykazują także właściwości NLO, o czym będzie mowa w dalszej części pracy.

2.2 Wybrane zagadnienia dotyczące azobenzenu

2.2.1 Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego

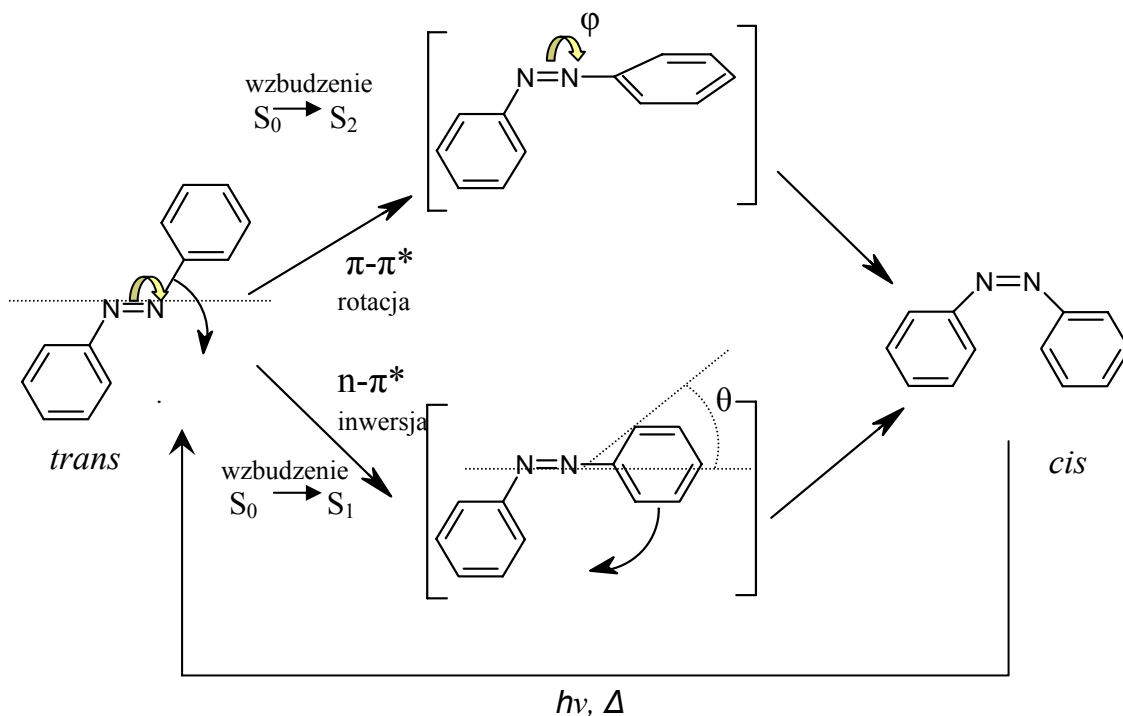
Jak już wcześniej wspomniano azobenzen występuje w postaci dwóch izomerów geometrycznych: *trans* i *cis*. Forma *trans* azobenzenu jest o ok. 50 kJ/mol bardziej stabilna od formy *cis*. Na **Rys.4** przedstawiono prosty model stanów energetycznych cząsteczki azobenzenu. σ_t i σ_c na **Rys.4** oznaczają przejścia w wyniku absorpcji fotonu przez cząsteczkę odpowiednio w formie *trans* i *cis*, γ_0 oznacza szybkość termicznej relaksacji, która jest równa odwrotności czasu trwania formy *cis*, natomiast Φ_{ct} i Φ_{tc} odpowiadają wydajnościom kwantowym fotoizomeryzacji, odpowiednio, z formy *cis* do *trans* i z *trans* do *cis* [21].



Rys. 4 Model stanów energetycznych cząsteczki azobenzenu

Azobenzen posiada wolną parę elektronów na atomie azotu, dlatego też oprócz przejścia elektronowego $\pi-\pi^*$ obserwowane jest także przejście $n-\pi^*$, co odróżnia izomeryzację azobenzenu i stilbenu.

W zależności od długości fali, która powoduje wzbudzenie możliwe są dwie drogi, według których następuje izomeryzacja *trans-cis* (Rys.5) [22,23]. Chociaż obie prowadzą do tej samej formy związku, ich mechanizm jest zupełnie inny.



Rys. 5 Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego

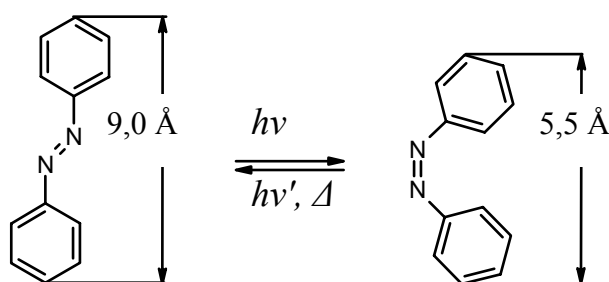
Pierwszy z proponowanych mechanizmów, związany ze wzbudzeniem S_0-S_2 , zakłada, iż następuje rotacja wokół podwójnego wiązania $-N=N-$, co jest wynikiem wysokoenergetycznego przejścia $\pi-\pi^*$, podobnego do tego, jakie obserwuje się w przypadku stilbenu.

Drugi z mechanizmów, zaproponowany później, związany jest ze wzbudzeniem S_0-S_1 . Następstwem tego wzbudzenia jest przejście $n-\pi^*$ na drodze płaskiej inwersji przy jednym z atomów azotu.

Obecnie uważa się, że mechanizm związany z inwersją preferowany jest dla termicznej izomeryzacji ugrupowania azobenzenowego, natomiast oba mechanizmy są możliwe w przypadku fotoizomeryzacji [24]. Ze względu jednak na przeszkody

steryczne, jakie napotyka cząsteczka przy płaskiej inwersji, bardziej prawdopodobny wydaje się być mechanizm rotacji.

Następstwem fotoindukowanej izomeryzacji *trans-cis* są stosunkowo duże zmiany geometryczne cząsteczki, a co za tym idzie również zmiany momentu dipolowego. Przejście cząsteczki z izomeru *trans* do *cis* pociąga za sobą zmniejszenie odległości pomiędzy atomami węgla w pozycji para w stosunku do atomów azotu z ok. 9,0 Å do 5,5 Å (**Rys.6**).



Rys. 6 Zmiana długości cząsteczki azobenzenu w wyniku izomeryzacji *trans-cis*

Przejściu temu towarzyszy zmiana momentu dipolowego, który dla formy *cis* wynosi 3,0 D [25]. Wartość momentu dipolowego i jego zmiana silnie zależą od rodzaju podstawników, np. dla cząsteczki DR1 (której strukturę przedstawiono na **Rys. 14b**) wartość momentu dipolowego dla formy *trans* wynosi 8,6 D, natomiast 6,3 D dla izomeru *cis* [26].

2.2.2 Podział związków zawierających ugrupowanie azobenzenowe

Zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Rau [22], wśród związków azobenzenowych wyróżnić można trzy grupy, odmienne pod względem stanów energetycznych przejść $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$:

- związki typu azobenzenu:** charakteryzuje je niska intensywność pasma absorpcji w zakresie widzialnym (przejście $n-\pi^*$) i duża intensywność pasma w zakresie UV (przejście $\pi-\pi^*$). W przypadku związków tego typu możliwe jest wyizolowanie izomeru *cis* ze względu na stosunkowo powolną reizomeryzację termiczną *cis-trans*. Nie posiadają podstawników polarnych.
- związki typu aminoazobenzenu:** w cząsteczce tego typu związków występuje podstawnik aminowy. W związku z tym moment dipolowy aminoazobenzenu

jest większy od azobenzenu. Większa jest w przypadku tej grupy także szybkość termicznej reizomeryzacji *cis-trans*. Maksima absorpcji związane z przejściami $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$ położone są na widmie blisko siebie.

- c) **związki typu „pseudo-stilbenu”**: związki tego typu wykazują podobieństwo izomeryzacji do stilbenu. Wysokoenergetyczne przejście $\pi-\pi^*$ nakłada się z przejściem $n-\pi^*$ o niskiej energii, co prowadzi do występowania intensywnego i symetrycznego maksimum absorpcji dla izomeru *trans*. Zjawisko nakładania się stanów energetycznych przejść skutkować może możliwością wzbudzenia i izomeryzacją *trans-cis* i *cis-trans* tą samą długością fali. Związki tego typu posiadają podstawniki zarówno elektronodonorowe jak i elektronoakceptorowe, stąd charakteryzują się dużym momentem dipolowym. Termiczna reizomeryzacja *cis-trans*, podobnie jak w przypadku aminoazobenzenów, jest stosunkowo szybka.

Do grupy „pseudo-stilbenów” zaliczyć należy znane z literatury i szeroko stosowane w różnych układach polimerowych chromofory: DR-1 czy DR-19, zawierające w pozycji para podstawnik nitrowy, a także otrzymane monomery metakrylowe, będące tematem niniejszej rozprawy.

2.2.3 Izomeryzacja w polimerze

Podstawową różnicą pomiędzy reakcjami izomeryzacji w roztworze i matrycy polimerowej jest znaczne zmniejszenie ruchliwości molekuł w polimerze. Uważa się, że każda izomeryzacja w matrycy polimerowej wymaga obecności pewnej lokalnej objętości swobodnej w sąsiedztwie chromoforu [24]. Objętość swobodną potrzebną do izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego określić można jako objętość zagarnianą przez powierzchnię van der Waalsa grup przemieszczających się podczas fotoizomeryzacji [27].

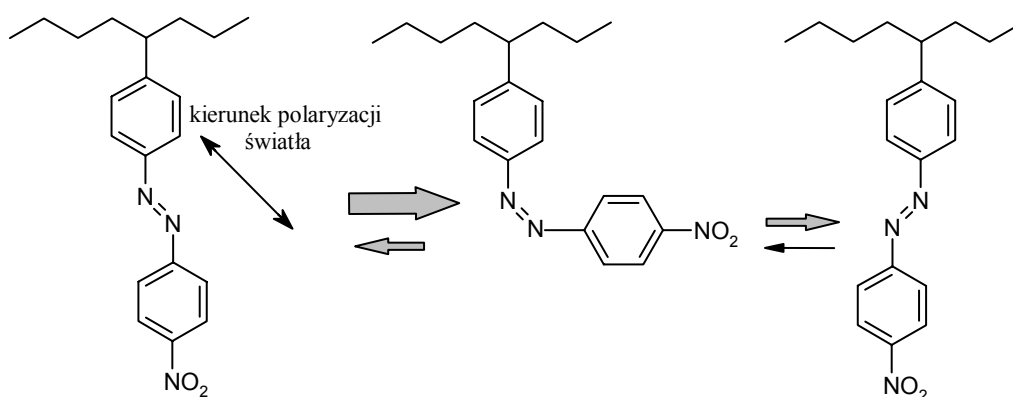
Victor i Torkelson [28,29] obliczyli objętość swobodną dla cząsteczek azobenzenu, stilbenu oraz ich pochodnych w polistyrenie. Objętość tą podzielili na dwie składowe: objętość związaną ze skręceniem pierścienia fenyloвого oraz objętość zagarnianą przez powierzchnię obejmującą grubość i długość pierścienia fenyloвого i założyli ich addytywność. Wyznaczona w ten sposób dla azobenzenu dodatkowa objętość potrzebna do izomeryzacji, zachodzącej na drodze inwersji wynosiła 127 \AA^3 .

Obliczenia Sunga i pozostałych [30] wskazują, że minimalna objętość swobodna potrzebna do izomeryzacji grup azobenzenowych w polimerze (w tym przypadku polistyrenie) na drodze rotacji, jako dominującym mechanizmie, wynosi ok. $0,38 \text{ nm}^3$, co jest równe objętości kuli o promieniu $4,5 \text{ \AA}$.

Kinetyka izomeryzacji w roztworze i matrycy polimerowej jest również odmienna. W roztworze przebiega ona zgodnie z kinetyką reakcji I rzędu. W polimerze natomiast proces izomeryzacji podzielić można na dwa etapy: pierwszy tak szybki jak w roztworach rozcieńczonych, przechodzący następnie w proces wolniejszy, związany z ilością miejsc, których objętość swobodna jest większa od objętości potrzebnej do izomeryzacji ugrupowania azobenzenowego [30-33]. Odstępstwa od kinetyki reakcji I rzędu obserwowano także dla termicznej reizomeryzacji *cis-trans* [25].

2.2.4 Reorientacja ugrupowania azobenzenowego

Naświetlanie materiału polimerowego zawierającego ugrupowanie azobenzenowe może prowadzić do powstania w tym filmie anizotropii lub jednoosiowej orientacji grup chromoforowych. Mechanizm zjawiska przedstawiono na **Rys.7**.



Rys. 7 Mechanizm orientacji ugrupowania azobenzenowego pod wpływem światła spolaryzowanego

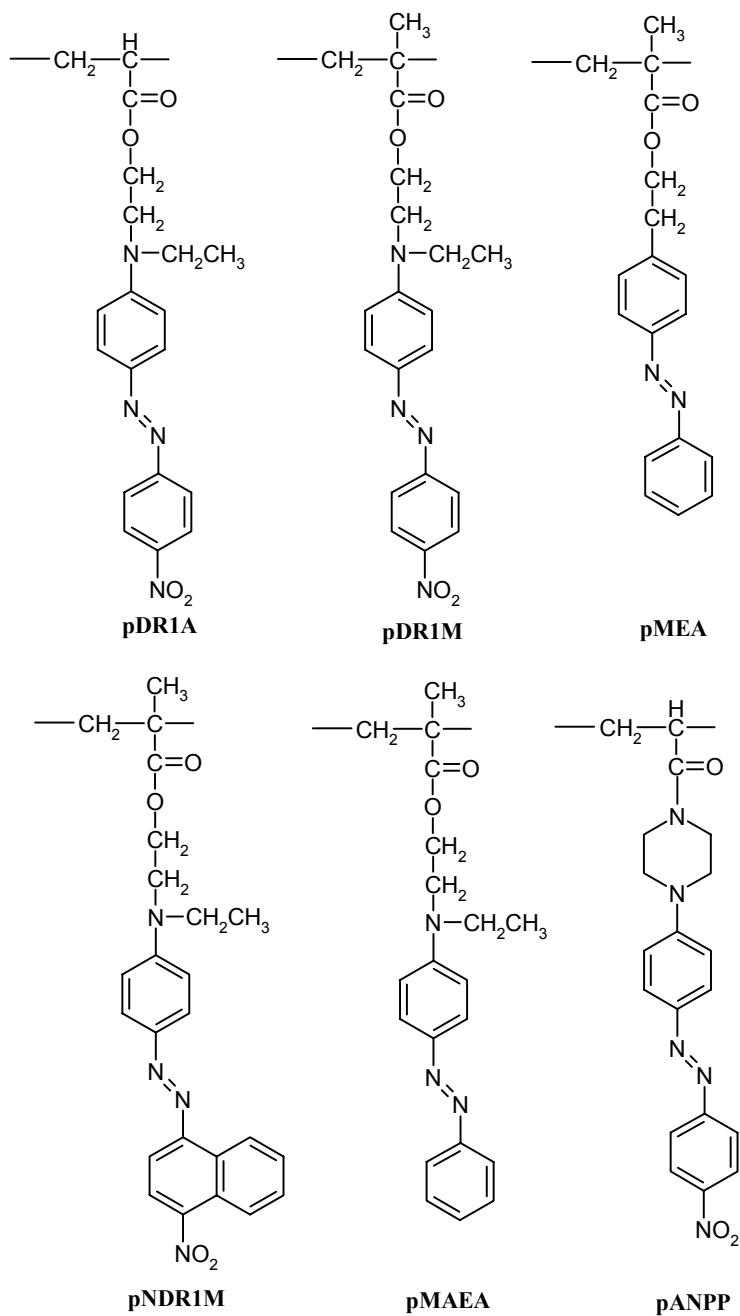
W wypadku, gdy film polimerowy, zawierający ugrupowania azobenzenowe, przyłączone do łańcucha polimerowego w postaci grup bocznych, naświetlony zostaje światłem liniowo spolaryzowanym dochodzi do selektywnego wzbudzenia grup azobenzenowych [21,34]. Podczas działania światła spolaryzowanego prawdopodobieństwo izomeryzacji *trans-cis* jest największe dla cząsteczek, których

wektor momentu dipolowego jest zorientowany równoległe do kierunku polaryzacji padającego światła. Natomiast te grupy, których wektor momentu dipolowego zorientowany będzie prostopadle do kierunku polaryzacji światła – pozostaną obojętne. Powstały izomer *cis* może powrócić do formy *trans* (w przypadku, gdy absorbuje on w zakresie stosowanego światła), przy czym może odtworzyć stan wyjściowy lub też wytworzyć odwróconą formę izomeru *trans*, która jest w stosunku do formy wyjściowej obrócona o 90°. Taki izomer absorbuje znacznie mniej światła niż wyjściowy, ponieważ wektor jego momentu dipolowego skierowany jest prawie prostopadle do kierunku padającego światła.

Konsekwencją opisanych zjawisk jest powstanie w filmie polimerowym anizotropowych domen, o większym stężeniu jednego z izomerów [35,36]. Tak długo jak film polimerowy naświetlany jest światłem spolaryzowanym, ilość grup azobenzenowych położonych prostopadle do kierunku polaryzacji światła rośnie, aż do osiągnięcia pewnego ustalonego stężenia. Ten stan zaburzony może zostać przez naświetlanie filmu polimerowego światłem spolaryzowanym kołowo, które nie faworyzuje żadnego z położen i w wyniku działania którego wzbudzeniu ulegają wszystkie grupy azobenzenowe.

Ze względu na potencjalne możliwości zastosowania tego zjawiska w holograficznym zapisie informacji Natansohn i współpracownicy [37] szczegółowo badali wpływ różnych czynników na reorientację grup azobenzenowych w polimerach, których wybrane struktury przedstawiono na **Rys.8**.

Zauważyli, że jednym z najbardziej istotnych parametrów determinujących szybkość i stabilność fotoindukowanej orientacji jest temperatura zeszklenia polimeru: im wyższa T_g polimeru, tym ruchliwość grup azobenzenowych w temperaturze pokojowej jest mniejsza. Tak więc polimery o stosunkowo wysokiej T_g charakteryzują się wolniejszą orientacją, ale z drugiej strony lepszą stabilnością powstałej anizotropii po zakończeniu naświetlania. Spośród polimerów zawierających ugrupowania azobenzenowe o różnej polarności, najlepszymi okazały się te, o budowie *pseudostilbenu*, zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Rau [22] – polimer **pDR1M** i **pDR1A** na **Rys.8**. Umożliwiają one stosowanie światła o bardzo małej mocy, a bliskie położenie maksimów absorpcji izomerów *cis* i *trans* pozwala na fotoizomeryzację *cis-trans* i *trans-cis* [38].



Rys. 8 Struktury polimerów azobenzenowych badanych przez Natansohn i pozostałych [37]

Objętość grup bocznych ma natomiast wpływ raczej na szybkość powstawania anizotropii [39]: w przypadku polimeru **pNDR1M** proces orientacji był wolniejszy niż dla **pDR1M** (Rys.8).

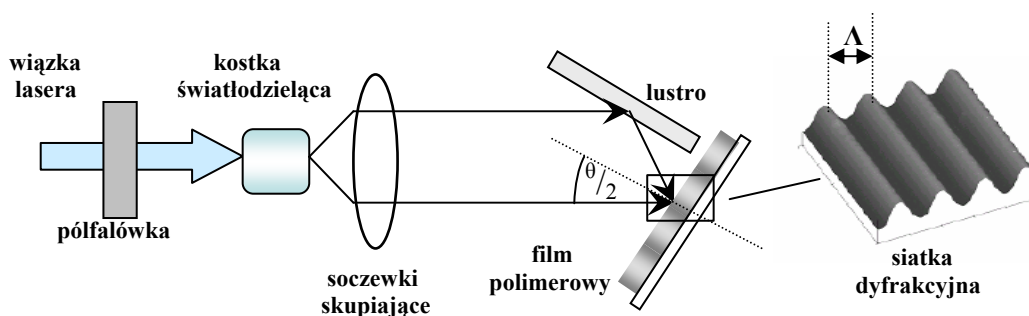
Bezpośrednio związany z ruchliwością grup azobenzenowych wydaje się być rodzaj łącznika, za pośrednictwem którego grupa ta przyłączona jest do łańcucha głównego polimeru. Meng, Natansohn i Rochon [40] zbadali polimery o różnym

łączniku, co pozwoliło stwierdzić, iż szybkość orientacji jest znacznie wolniejsza w przypadku polimeru o sztywnym łączniku, ale jednocześnie stabilniejsza.

Do innych parametrów, wpływających na stopień orientacji, zaliczyli także stężenie grup azobenzenowych oraz wpływ grup sąsiednich.

2.3 Tworzenie siatki dyfrakcyjnej w polimerach azobenzenowych

Zjawisko tworzenia siatki dyfrakcyjnej (z ang. Surface Relief Grating – SRG), po raz pierwszy zaobserwowane i opublikowane zostało w 1995 r. niezależnie od siebie przez dwie grupy badawcze [41,42]. Mechanizm powstawania sinusoidalnych odkształceń powierzchni filmu polimerowego, związanych z przemieszczeniem łańcuchów polimerowych poniżej jego temperatury zeszklenia, nie jest do końca poznany. Proponowane mechanizmy przedstawione zostaną natomiast w dalszej części pracy. Podstawowym warunkiem jest jednak obecność ugrupowań azobenzenowych, zaś usunięcie powstałej siatki dyfrakcyjnej możliwe jest poprzez ogrzanie polimeru powyżej jego temperatury zeszklenia. Schemat typowego układu do zapisu siatki dyfrakcyjnej przedstawiono na **Rys.9**. Stosowana zwykle długość fali wiązki laserowej wynosi 488 lub 514 nm, co odpowiada maksimum absorpcji materiału. Chociaż większość z opisanych w literaturze siatek dyfrakcyjnych zapisywana była w filmach polimerowych otrzymywanych metodą „spin-coating”, możliwe jest również tworzenie tego typu struktur w filmach Langmuira-Blodgett [43].

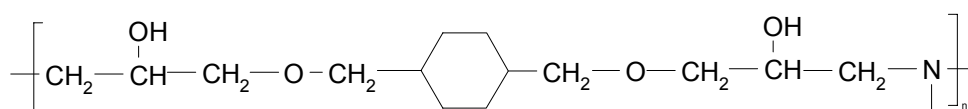


Rys. 9 Schemat układu do zapisu siatki dyfrakcyjnej w polimerze:

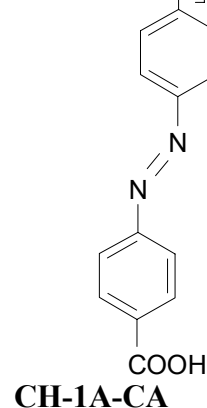
Δ -period siatki, $\theta/2$ - połowa kąta pomiędzy wiązkami

Tripathy i Kumar [44] badali tworzenie się siatki dyfrakcyjnej w polimerach zawierających różne ugrupowania boczne. Nie stwierdzili powstawania sinusoidalnych struktur w przypadku polimerów, które zawierały w łańcuchu bocznym ugrupowania typu stilbenu, difenyłu czy iminy. Fakt ten tłumaczyli większą objętością swobodną potrzebną do izomeryzacji stilbenu ($\sim 224 \text{ \AA}$) w porównaniu do azobenzenu ($\sim 127 \text{ \AA}$) [28,29], a ponadto chromofory typu stilbenu nie wykazują fotoindukowanej orientacji. Spostrzeżenia, że kluczowym parametrem jest obecność ugrupowania azobenzenowego, potwierdziły badania Barretta i pozostałych [45], którzy badali polimer, zawierający barwnik rodaminę 6G, który absorbuje w zakresie padającego światła, ale nie ulega izomeryzacji. Do istotnych parametrów warunkujących tworzenie siatki dyfrakcyjnej zaliczyć należy także średni ciężar cząsteczkowy polimeru: stopień odkształcenia powierzchni jest mniejszy w przypadku polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych, co Barret i wsp. tłumaczyli wzrostem lepkości układu [45]. Z kolei autorzy pracy [46] zauważyli, że formowanie siatki dyfrakcyjnej w funkcjonalizowanych polimerach azobenzenowych o dużym ciężarze cząsteczkowym ($> 500000 \text{ g/mol}$) jest podobne do tego w polimerach o $M_w < 5000 \text{ g/mol}$, jednakże mniej wydajne z powodu splątania łańcuchów.

Tabela 1. Zależność głębokości modulacji powierzchni od polaryzacji wiązek lasera dla polimeru CH-1A-CA (długość fali lasera 488 nm, moc 50 mW/cm², grubość filmu polimerowego 0,7 μm [46].



| <i>Polaryzacja wiązek piszących</i> | <i>Głębokość modulacji powierzchni [nm]</i> |
|-------------------------------------|---|
| s : s | <10 |
| s : p | <20 |
| p : p | 50 |
| +45° : +45° | <10 |
| +45° : -45° | 120 |
| RCP : RCP * | <10 |
| RCP : LCP | 250 |



* RPC i LPC – polaryzacja kołowa, odpowiednio prawo i lewo

Liczne badania potwierdziły również, że obecność w materiale ugrupowań chromoforowych typu „*pseudostilbenu*”, chociaż nie jest warunkiem koniecznym to jednak w dużej mierze sprzyja tworzeniu siatki dyfrakcyjnej [46].

Oprócz właściwości samego materiału tworzenie siatki dyfrakcyjnej w dużej mierze zależy od geometrii układu, polaryzacji wiązek piszących lasera [47,48] oraz ich intensywności. Wpływ tych parametrów zestawiony został w pracy [49].

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepsze rezultaty uzyskuje się dla kombinacji wiązek spolaryzowanych kołowo: RCP i LCP (Tabela 1). Głębokość modulacji powierzchni była w tym przypadku największa.

W przypadku zastosowania wiązek lasera o dużej mocy mogą zacząć odgrywać rolę efekty termiczne bądź fototermiczne związane ze wzrostem temperatury w filmie polimerowym. Prowadzić to może nawet do sieciowania w polimerze i usunięcia powstałej siatki.

Natomiast kąt pomiędzy wiązkami lasera (θ) na **Rys.9** odgrywa decydującą rolę jeśli chodzi o period powstałej siatki dyfrakcyjnej Λ , zgodnie z równaniem **(1.3)**. Generalnie, im mniejszy kąt θ , tym stała siatki większa.

2.4 Mechanizmy powstawania siatki dyfrakcyjnej

Proponowanych jest kilka modeli teoretycznych, które próbują wyjaśnić mechanizm powstawania sinusoidalnych odkształceń powierzchni filmu polimerowego, zawierającego ugrupowania azobenzenowe [49,50]. Modele te składają się generalnie z dwóch części: pierwsza z nich próbuje znaleźć źródło wewnętrznej siły napędowej, która powoduje transport materiału wewnątrz filmu, druga natomiast opisuje sam przepływ materiału wynikający z działania tej siły.

2.4.1 Gradient ciśnienia

Zaproponowany przez Barretta i współpracowników [45,51] mechanizm związany jest z gradientem ciśnienia wewnątrz filmu polimerowego. Opiera się na twierdzeniu, że objętość swobodna potrzebna do izomeryzacji ugrupowania

azobenzenowego prowadzi do wytworzenia lokalnego ciśnienia w miejscach o wysokiej intensywności światła, proporcjonalnie do jej intensywności.

Pod wpływem naświetlania ugrupowanie azobenzenowe ulega izomeryzacji *trans-cis*, zmieniając rozmiar i kształt przestrzeni swobodnej otaczającej każdą z grup chromoforowych. Niewystarczająca objętość dla tych zmian prowadzi do wytworzenia ciśnienia w rejonach o dużej intensywności światła. Obszary o większym stopniu izomeryzacji *trans-cis-trans* tworzą się obok tych o niższym stopniu izomeryzacji co powoduje wytworzenie gradientu ciśnienia. Możliwym następstwem jest lepkosprężysty przepływ materiału do obszarów o niższym ciśnieniu, prowadząc do wytworzenia sinusoidalnej siatki dyfrakcyjnej. Przepływ ten opisany został przez Barretta za pomocą równań Naviera-Stokesa dla przepływu lamilarnego.

Gradient intensywności światła, wytwarza więc odpowiedni gradient ciśnienia, który jest siłą napędową tworzenia się siatki dyfrakcyjnej. Teoria ta nie uwzględnia wpływu różnej polaryzacji wiązek lasera, przewiduje jednak, że piki na siatce dyfrakcyjnej odpowiadają obszarom nie naświetlonym.

2.4.2 Model gradientu siły elektrycznej

Mechanizm ten zaproponowany został przez Kumara i pozostałych [52]. Model zakłada, że pole elektryczne padającej na film polimerowy wiązki światła prowadzi do polaryzacji materiału, której wielkość związana jest zarówno z intensywnością światła, jak i podatnością w określonym punkcie. Gradient siły w czasie zapisać można równaniem:

$$f(r) = \langle [P(r,t) \cdot \nabla] E(r,t) \rangle = \langle [\varepsilon_0 \chi E(r,t) \cdot \nabla] E(r,t) \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi' E(r) \cdot \nabla E(r) \quad (2.1)$$

gdzie: $P(r,t)$ – polaryzacja, $E(r,t)$ – optyczne pole elektryczne, $\langle \rangle$ oznacza wartość średnią w czasie, ε_0 – przenikalność dielektryczna w próżni, χ' – optycznie indukowane zmiany podatności w filmie polimerowym.

Zgodnie z tym modelem tworzenie siatki dyfrakcyjnej w materiale związane jest z przestrzennymi zmianami podatności w materiale, wartością pola elektrycznego oraz jego gradientem. Warto zwrócić uwagę, że teoria uwzględnia zależność powstałej siatki od wszystkich kombinacji polaryzacji światła, stwierdzoną eksperymentalnie. Obecność ugrupowania azobenzenowego w tym przypadku jest konieczna z dwóch powodów:

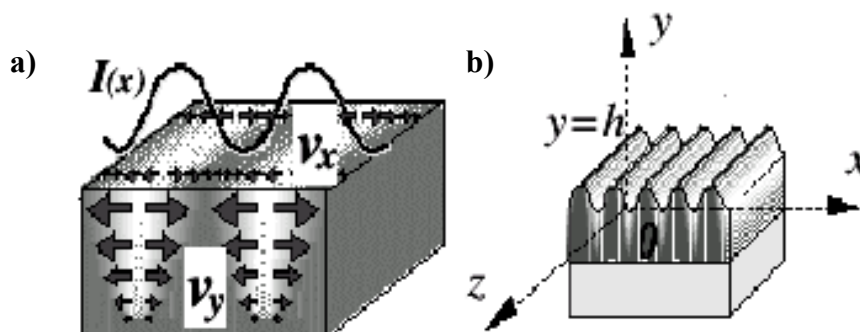
wywołana światłem orientacja azobenzenu powoduje zmianę podatności materiału, a fotoindukowana plastyfikacja zwiększa mobilność materiału poniżej temperatury zeszklenia

2.4.3 Model dyfuzyjny

Proponowany przez Lefina, Fiorini i Nunziego [53] model sugeruje, że cząsteczki ulegające izomeryzacji podlegają izotropowemu przemieszczeniu dyfuzyjnemu w kierunku, który jest równoległy do kierunku polaryzacji wiązki piszącej lasera. Model bardzo dobrze tłumaczy zależność od polaryzacji światła, obserwowaną w filmach polimerowych, zawierających ugrupowania azobenzenowe, a także przewiduje, że materiał dyfunduje z obszarów o dużej intensywności światła.

2.4.4 Model lepkiego przepływu masy

Model ten zakłada, że podczas naświetlania polimer zachowuje się jak płyn lepki i dozwolony jest przepływ lamilarny. Dynamika formowania siatki dyfrakcyjnej opisana jest funkcją zależną od grubości filmu polimerowego (**Rys.10**). Szybkość transportu masy w górnej warstwie (v_x) jest większa niż dla warstw znajdujących się głębiej w objętości próbki (v_y) i wynosi zero na powierzchni podłoża [49,54].



Rys. 10 Schemat modelu proponowanego przez Fukudę i Sumaru [54]: a) szybkość transportu masy w poszczególnych warstwach filmu polimerowego, b) układ współrzędnych dla modelu

Model uwzględnia zależność fotoindukowanych sił napędu i szybkości tworzenia siatki na powierzchni od głębokości filmu, nie tłumaczy jednak ich źródła.

2.4.5 Teoria gradientu przenikalności dielektrycznej

Mechanizm zakłada, że podczas naświetlania generowana jest przestrzenna modulacja współczynnika załamania światła. Zmiana n odpowiada sinusoidalnym zmianom przenikalności ε na powierzchni [55]. Siła napędowa procesu formowania siatki jest proporcjonalna do kwadratu pola elektrycznego i do gradientu przenikalności elektrycznej:

$$\vec{f} = -\frac{\varepsilon_0}{2} \vec{E}^2 \nabla_{\varepsilon} \quad (2.2)$$

Materiał jest przemieszczany z obszarów o dużym gradiencie przenikalności, czyli z obszarów naświetlonych. Ponieważ wszystkie układy charakteryzujące się zmianą współczynnika załamania światła powinny wykazywać możliwość występowania takiej siły, mechanizm ten nie wydaje się być ograniczony tylko do układów azobenzenowych. Jakkolwiek jednak opisywane zmiany powierzchni obserwowano dotychczas jedynie w materiałach zawierających ugrupowanie azobenzenowe.

2.4.6 Teoria pola średniego

W modelu zaproponowanym przez Ramanujama i Hvilsteda [56] każdy chromofor narażony jest na potencjał pochodzący z dipoli wszystkich pozostałych chromoforów. Pod wpływem naświetlania chromofory w każdym danym punkcie będą orientowane równolegle do polaryzacji światła. Pole średnie, które generują będzie zmierzało do orientacji pozostałych chromoforów w tym samym kierunku. Mechanizm uwzględnia szczególne właściwości ugrupowania azobenzenowego w wyjaśnieniu fotoindukowanej orientacji oraz wpływ polaryzacji padającego światła [57]. Przewiduje także, że materiał gromadził się będzie w obszarach o dużej intensywności światła, co ma miejsce w przypadkach, gdy obserwuje się odwrócenie faz, zazwyczaj w układach cieklokryształicznych.

Przedstawione modele wciąż ewoluują, a także pojawiają się nowe, w miarę przybywania nowych danych eksperymentalnych. W chwili obecnej najbardziej prawdopodobny wydaje się model zaproponowany przez Kumara, ze względu na dużą zgodność z danymi eksperymentalnymi.

W specyficznych warunkach zapisu siatki zaobserwowano tworzenie się struktur o podwójonej periodowości [58,59]. Mechaniczny model bazujący na statystycznej reorientacji łańcuchów bocznych w polimerach na drodze powtarzających się cykli izomeryzacji *trans-cis-trans* pozwala na teoretyczny opis tego zjawiska [60].

2.5 Przegląd polimerów azobenzenowych

Najprostszym rodzajem polimerowego materiału chromoforowego jest układ typu „gość-gospodarz” (z ang. guest-host), w którym cząsteczki chromoforu rozmieszczone są w matrycy polimerowej. Układy tego rodzaju nie są jednak preferowane do zapisu siatek dyfrakcyjnych, ponieważ nie ma w nich miejsca migracja łańcuchów polimerowych, która odpowiada za głębokość modulacji powierzchni.

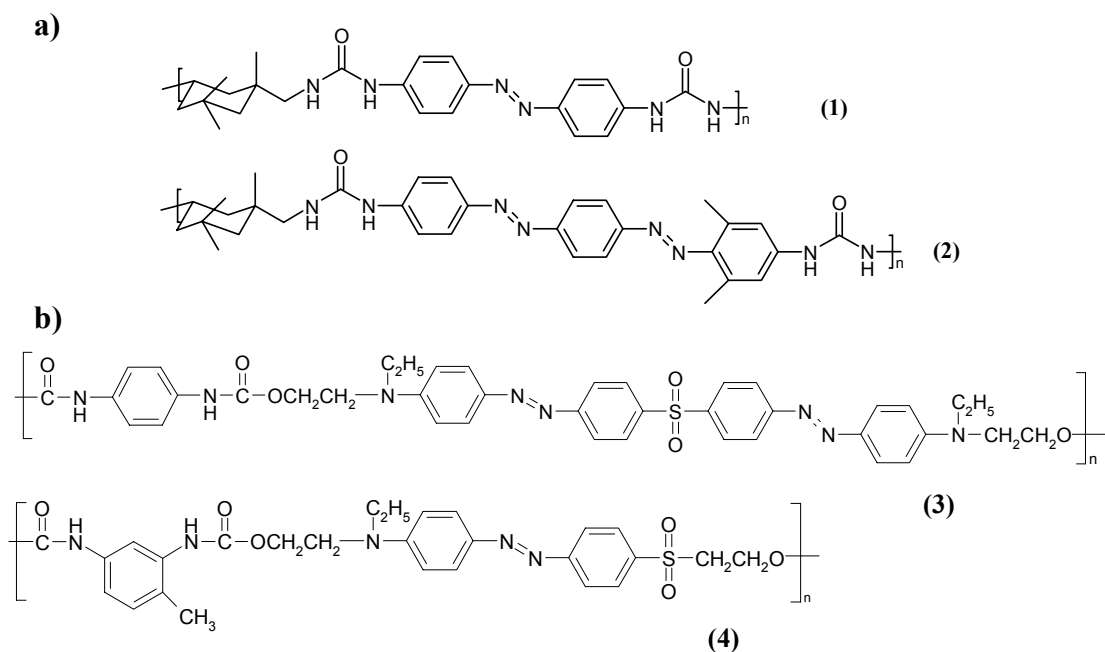
Większość z materiałów fotochromowych zdolnych do zapisu siatki dyfrakcyjnej to polimery zawierające ugrupowanie azobenzenowe wbudowane w główny łańcuch polimerowy (z ang. main-chain polymers) lub przyłączone do łańcucha głównego w postaci ugrupowań bocznych (z ang. side-chain polymers).

2.5.1 Polimery z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu głównym

Chociaż zdecydowaną większość polimerów, zdolnych do tworzenia siatek dyfrakcyjnych stanowią polimery z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu bocznym, to jednak SRG możliwe jest także w polimerach z wbudowanym chromoforem azobenzenowym w łańcuch główny.

Na drodze polikondensacji diizocyjanianu izoforonu i odpowiednich diamin Lee i pozostali [61] otrzymali polimery, których struktury przedstawiono na **Rys.11a**. Uzyskana głębokość modulacji po 30 min. wynosiła 44 nm. Wydajność dyfrakcji i głębokość modulacji, a także szybkość powstawania siatki dla przedstawionych polimerów była znacznie mniejsza niż ta uzyskana w tych samych warunkach w przypadku polimerów zawierających podobne grupy chromoforowe, przyłączone jednak w postaci grup bocznych [46]. Spowodowane to mogło być większą sztywnością

łańcucha głównego i mniejszą ruchliwością grup azobenzenowych, związanych z łańcuchem polimerowym z obu stron.



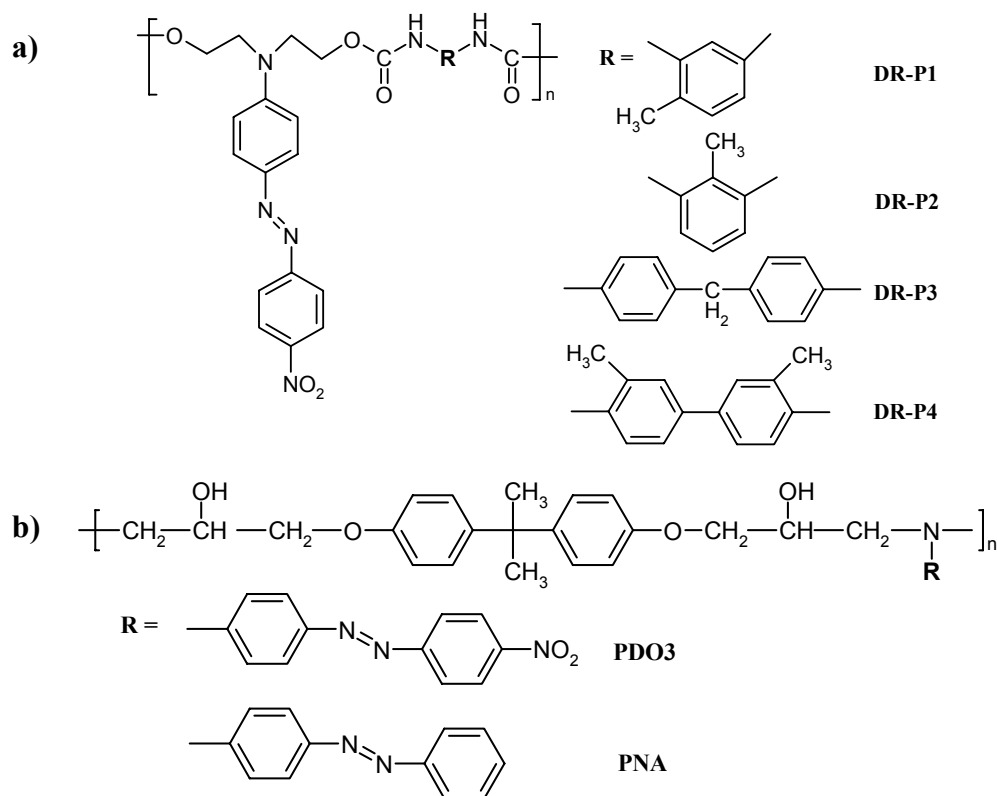
Rys. 11 Schemat polimerów zawierających ugrupowania azobenzenowe w łańcuchu głównym

Wu, Natansohn i Rochon [62] opisali syntezę i zapis siatki dyfrakcyjnej w poliuretanach o strukturze przedstawionej na **Rys.11b** i o stosunkowo wysokich temperaturach zeszklenia 144-182°C. Zaobserwowali wydajność dyfrakcji porównywalną z polimerami typu „side-chain”, a głębokość modulacji w zależności od polimeru wynosiła od 250 do 300 nm. Fakt uzyskania wyższych wydajności dyfrakcji w porównaniu z polimerami opisanymi przez Lee tłumaczyli obecnością podstawników typu donor-akceptor. Autorzy zbadali również trwałość otrzymanych siatek. Okazało się, że ogrzewanie ich przez 90 min. w temperaturze o 15 °C wyższej od temperatury zeszklenia powodowało jedynie częściowe wymazanie struktur na powierzchni.

2.5.2 Polimery z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu bocznym

Wśród polimerów azobenzenowych bardzo obszerną grupę stanowią polimetakrylany i poliakrylany oraz ich kopolimery. Szereg tego typu materiałów otrzymano i zbadano w zespole Natansohn. Ich wybrane struktury przedstawiono na **Rys.8**.

Kim i pozostali [63,64] otrzymali na drodze poliaddycji DR-19 i odpowiednich diizocyjanianów poliuretany (**Rys.12a**), zawierające w łańcuchu bocznym ugrupowanie azobenzenowe z podstawnikiem nitrowym w pozycji para w stosunku do wiązania azowego. Zbadali wpływ struktury diizocyjanianu na wydajność dyfrakcji, która wynosiła 0,25 % i 0,4 % odpowiednio dla **DR-P1** i **DR-P2**.



Rys. 12 Struktury wybranych polimerów z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu bocznym

Liczną grupę polimerów epoksydowych syntezowano zarówno na drodze polimeryzacji monomerów chromoforowych [65] (**Rys.12b**), jak i funkcjonalizacji niechromoforowych polimerów wyjściowych [66,67]. Autorzy otrzymali materiały chromoforowe zawierające w łańcuchu bocznym różnego rodzaju podstawniki w pozycji para w stosunku do wiązania azowego: karboksylowy, tricyjanowinyłowy, nitrowy oraz chromofory składające się z dwóch a nawet trzech ugrupowań azobenzenowych. Zauważyli zależność zarówno wydajności dyfrakcji, jak i głębokości modulacji powierzchni od struktury przyłączonego chromoforu [49]. I tak: polimery zawierające pochodne 4-(4-karboksyfenyloazo)aniliny wykazywały duże wydajności dyfrakcji i dużą modulację powierzchni, natomiast dla polimerów z chromoforami typu:

4-(2-sulfo-4-nitrofenyloazo)aniliny i 4-pirydyloazoaniliny wydajność dyfrakcji była mała.

Znane są w literaturze także poliamidy z jednym lub dwoma ugrupowaniami azobenzenowymi w łańcuchu bocznym, tworzące siatki dyfrakcyjne [68].

Wśród polimerów zdolnych do tworzenia siatek dyfrakcyjnych liczną grupę stanowią także materiały ciekłokrystaliczne zawierające ugrupowanie azobenzenowe [69-72].

Zdecydowana jednak większość znanych obecnie polimerów z przyłączonym do łańcucha głównego chromoforem azobenzenowym zawiera pochodne nitrowe.

3 NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE

Nieliniowe zjawiska optyczne związane są z odpowiedzią ośrodka materialnego na zmiany wywołane obecnością dwóch lub więcej pól elektrycznych.

Natężenie promieniowania konieczne do wystąpienia zjawisk nieliniowych można ustalić porównując wartości pola elektrycznego fali promieniowania i elektrycznego pola wewnętrznego, jakie działa na elektrony zewnętrzne atomów tworzących ośrodek materialny. Pole wewnętrzne jest rzędu 10^{11} V/m, co odpowiada gęstości mocy 10^{19} W/m² [73].

Działanie pola elektrycznego lub fali elektromagnetycznej na cząsteczkę dielektryka powoduje jej polaryzację, zmieniając rozkład elektronów, co prowadzi do powstania indukowanego momentu dipolowego.

Gdy na materiał działa fala światła widzialnego, którego natężenie jest stosunkowo słabe, zachodzące w materiale przemieszczenia ładunków są niewielkie. Indukowana przez nie polaryzacja (P) jest wówczas liniową funkcją natężenia (E) tego pola i wyraża się wzorem:

$$P = \chi^{(1)} E \quad (3.1)$$

gdzie $\chi^{(1)}$ nazywana jest polaryzowalnością lub podatnością pierwszego rzędu.

Natomiast w przypadku gdy, zastosowane zostanie intensywne źródło światła, jakim jest laser, równanie (3.1) nie jest spełnione. Wytworzone przez lasery wiązki świetlne o olbrzymiej intensywności niosą pola elektryczne (sięgające $10^5 - 10^8$ V/cm) dorównujące natężeniom pól elektrycznych panujących w materiale.

Działanie tak intensywnego pola prowadzi do znacznego przesunięcia ładunków elektrycznych w obrębie cząsteczki, co prowadzi do jej polaryzacji, która jednak nie jest już liniową funkcją natężenia przyłożonego pola, ale opisana może zostać następującym wzorem [74,75]:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (3.2)$$

Nieliniowe podatności drugiego ($\chi^{(2)}$) i trzeciego ($\chi^{(3)}$) rzędu, nazywane też pierwszą i drugą hiperpolaryzowalnością, są odpowiednio tensorami trzecio- i czwartorzędownymi. Nieliniowe podatności optyczne wyższych rzędów ($\chi^{(n)}$), tak samo jak liniowa podatność optyczna ($\chi^{(1)}$), określone są przez fizyczne własności ośrodków materialnych.

Jeśli rozpatrzmy nieliniowe oddziaływanie fali elektromagnetycznej z materiałą na poziomie cząsteczki, to indukowany moment dipolowy molekuly (zdefiniowany w dwóch osiach związanych z cząsteczką) zapisać można równaniem [76]:

$$\mu_i = \alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (3.3)$$

gdzie $\alpha_{ij}^{(1)}$, $\beta_{ijk}^{(2)}$, $\gamma_{ijkl}^{(3)}$, są odpowiednio tensorami polaryzowalności molekularnej, polaryzowalności drugiego rzędu (hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu) oraz polaryzowalności trzeciego rzędu (hiperpolaryzowalności drugiego rzędu), a E_j , E_k , E_l to składowe lokalnego pola elektrycznego.

Za drugorzędowe efekty nieliniowe odpowiedzialna jest hiperpolaryzowalność molekularna β , będąca tensorem trzeciego rzędu. W przypadku cząsteczek centrosymetrycznych składowe tensora β są tożsamościowo równe zero.

Do najczęściej wykorzystywanych drugorzędowych procesów optycznych należą: generacja drugiej harmonicznej, elektrooptyczny efekt Pockelsa, czyszczenie (prostowanie) optyczne i generacja częstości sumacyjnej (Tabela 2) [75].

Tabela 2 . Ważniejsze drugorzędowe procesy optyczne.

| Hiperpolaryzowalność ^{a)} | Proces optyczny | Oznaczenie ^{b)} |
|---|------------------------------------|--------------------------|
| $\beta (-2\omega; \omega, \omega)$ | Generacja drugiej harmonicznej | SHG |
| $\beta (-\omega; \omega, 0)$ | Elektrooptyczny efekt Pockelsa | EOPE |
| $\beta (0; -\omega, \omega)$ | Czyszczenie (prostowanie) optyczne | OR |
| $\beta (-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ | Generacja częstości sumacyjnej | SFG |

^{a)} w opisie przyjęto stosowaną w optyce nieliniowej konwencję, że częstości kołowe (ω) fal wychodzących z ośrodka (cząsteczki) oznacza się znakiem minus, a częstości kołowe fal wchodzących przyjmuje się jako dodatnie

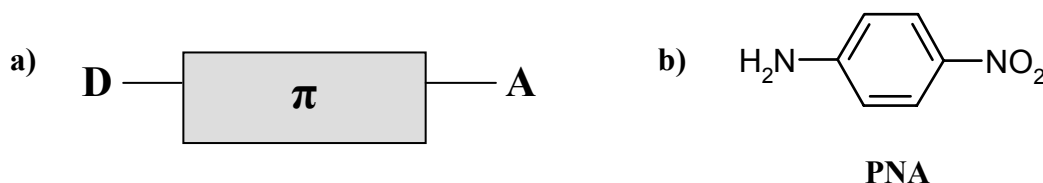
^{b)} skróty nazw pochodzą z języka angielskiego: SHG – Second Harmonic Generation, EOPE – Electrooptic Pockels Effect, OR – Optical Rectification, SFG – Sum Frequency Generation

3.1 Cząsteczki o właściwościach nieliniowo-optycznych

Podstawowym warunkiem otrzymania organicznego materiału o właściwościach nieliniowo-optycznych jest wprowadzenie odpowiedniego ugrupowania, które w przypadku polimerów wnosi ponad 90% wkładu w otrzymywaną wartość β [77,78].

W terminologii dotyczącej optyki nieliniowej do określania cząsteczki lub jej fragmentu odpowiedzialnego za wykazywane właściwości nieliniowe używa się najczęściej pojęcia chromofor lub chromofor NLO.

Aby cząsteczka związku organicznego mogła być zastosowana do otrzymania materiału nieliniowo-optycznego musi na poziomie molekularnym spełnić szereg wymagań, związanych z różnicą energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym, siłą oscylatora dla przejścia ze stanu podstawowego do wzbudzonego, czy różnicą momentu dipolowego pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym. Wymagania te najlepiej spełniają cząsteczki typu „push-pull”, których schemat budowy przedstawiono na **Rys. 13a**



Rys. 13 a) Schemat budowy cząsteczki typu $\text{D}\pi\text{A}$; **b)** struktura p-nitroaniliny

Zawierają one na jednym końcu podstawniki elektronoakceptorowe (A), na drugim zaś elektronodonorowe (D). Ugrupowania te połączone są ze sobą za pośrednictwem układu sprzężonych wiązań podwójnych typu π . Cząsteczki tego typu często w skrócie oznaczane są symbolem $\text{D}\pi\text{A}$. Budowa taka zapewnia dobry transport ładunku pomiędzy grupami elektronodonorową i elektronoakceptorową, co przekłada się na wysoką wartość momentu dipolowego [79-81]. Najprostszym przykładem tego typu cząsteczek jest przedstawiona na **Rys. 13b** p-nitroanilina (PNA) [82].

Takie zabiegi jak: przyłączenie do benzenu silnych donorowych i akceptorowych podstawników w pozycji para bądź zmiana długości sprzężonych wiązań π w istotny sposób przyczynia się do zwiększenia nieliniowości optycznej cząsteczki [83].

Pierwszy sposób znany jest jako model dwóch poziomów Oudara i Chemla [84]. Model ten zakłada, że elektronowe właściwości molekuly są zdeterminowane przez jej stan podstawowy i najniżej leżący stan wzbudzony, związany z wewnątrz molekularnym przeniesieniem ładunku CT. Zgodnie z tym modelem wartość hiperpolaryzowalności β cząsteczki zwiększa się wraz ze wzrostem różnicy momentu dipolowego pomiędzy fazą podstawową i wzbudzoną cząsteczki oraz wzrostem siły oscylatora:

$$\beta_{CT}^0 = \frac{3(\mu_e - \mu_g)\mu_t^2}{2\varepsilon_0 h^2 c^2 \nu_t^2} \quad (3.4)$$

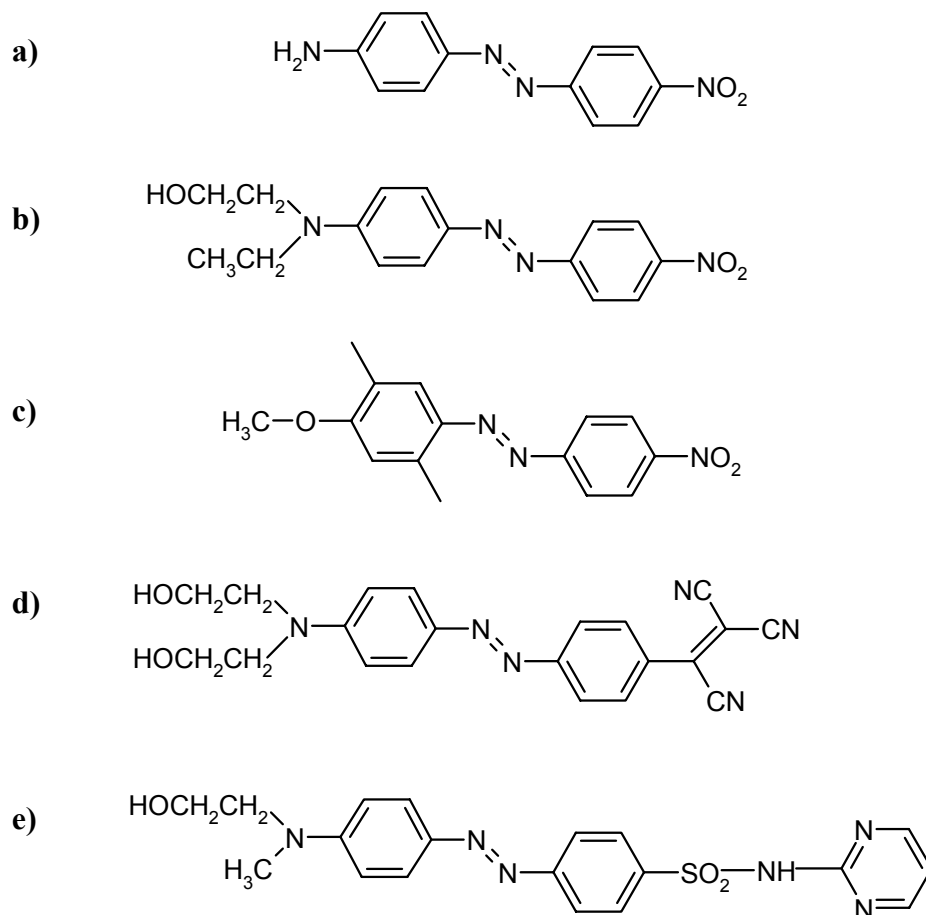
gdzie: μ_g i μ_e to odpowiednio momenty dipolowe w stanie podstawowym i wzbudzonym, μ_t to moment dipolowy przejścia pomiędzy tymi stanami, ε_0 – przenikalność dielektryczna w próżni, h – stała Plancka, ν_t – częstotliwość przejścia pomiędzy stanem podstawowym a pierwszym stanem wzbudzonym.

Tak więc poprzez przyłączenie z jednej strony cząsteczki silnych ugrupowań elektronoakceptorowych, takich jak: nitrowe, tricyjanowinyłowe, sulfonyłowe, a z drugiej elektrondonorowych, do których należy np. ugrupowanie aminowe (zwłaszcza aminy trzeciorzędowe), można warunek ten spełnić [81,85-88].

Druga wymieniona metoda, znana jako model EIF (ang. Equivalent Internal Field), polega na zwiększeniu wartości β poprzez zwiększenie liczby sprzężonych wiązań podwójnych (L), co wyrażone jest zależnością: $\beta \sim L^3$ [89]. Przyłączanie jednak do cząsteczki dodatkowych ugrupowań zwiększających długość sprzężenia, oprócz korzystnego wpływu na pierwszą hiperpolaryzowalność, powoduje jednocześnie wzrost objętości cząsteczki. Następstwem tego jest zmniejszenie ilości cząsteczek przypadających na jednostkę objętości, co może mieć niekorzystny wpływ na makroskopową podatność nieliniową materiału.

3.1.1 Azobenzeny w optyce nieliniowej

Chromofory azobenzenowe, oprócz omawianych wcześniej właściwości fotochromowych, wykazują także właściwości nieliniowo-optyczne. Wprowadzenie bowiem odpowiednich podstawników pozwala na uzyskanie struktury cząsteczki o wymaganym charakterze $D\pi A$, a tym samym spełnić wymagania stawiane chromoforom NLO.



Rys. 14 Chromofory azobenzenowe stosowane do otrzymywania organicznych materiałów NLO

Na **Rys. 14** przedstawiono wybrane chromofory nieliniowo-optyczne oparte na ugrupowaniach azobenzenowych, charakteryzujące się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej drugiego rzędu. Stosowane są do otrzymywania układów polimerowych, zarówno typu „gość-gospodarz” [90,91], usieciowanych [92,93], czy też wprowadzane są do łańcuchów polimerowych w postaci ugrupowań bocznych [94-99].

Ugrupowania azobenzenowe są szczególnie interesujące, jeśli chodzi o ich zastosowanie w układach nieliniowo-optycznych z kilku względów: charakteryzują się dużą różnicą momentu dipolowego pomiędzy formą *trans* i *cis* oraz wysokimi wartościami hiperpolaryzowalności β . Wprowadzenie odpowiednich podstawników prowadzi ponadto do otrzymania struktur amfifilowych, zdolnych do tworzenia niecentrosymetrycznych filmów Langmuira-Blodgett, charakteryzujących się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej [100-103].

3.1.2 Inne chromofory w optyce nieliniowej

Właściwości nieliniowo-optyczne wykazują również cząsteczki, których fotochromizm wynika z otwarcia bądź zamknięcia pierścienia (**Rys. 3**).

Obserwacja nieliniowych efektów drugiego rzędu możliwa jest w przypadku takich chromoforów jak: diaryloeteny czy spirobenzopirany [26,104].

Stosunkowo duża zmiana momentu dipolowego jest następstwem przejścia spirobenzopiranu z formy bezbarwnej w barwną. Moment dipolowy powstałej merocyjaniny jest na tyle duży, że możliwa staje się polaryzacja grup w polu elektrycznym (metodą PAP) i generacja drugiej harmonicznej [105]. Zaobserwowano także tworzenie krystalicznych struktur wielkości ok. 40 nm podczas naświetlania filmu polimerowego, zawierającego cząsteczki spirobenzopiranu, które to struktury odpowiedzialne były za niecentrosymetryczną orientację w materiale.

Również w przypadku tego typu chromoforów możliwe jest zwiększenie ich właściwości nieliniowo-optycznych poprzez wprowadzenie odpowiednich ugrupowań typu „push-pull” [26].

3.2 Niecentrosymetryczność układów makroskopowych

Aby możliwa była obserwacja drugorzędowych efektów nieliniowo-optycznych materiał musi być makroskopowo niecentrosymetryczny. W większości bowiem przypadków organicznych materiałów entropia układu prowadzi do przypadkowej orientacji poszczególnych momentów dipolowych, konsekwencją czego wypadkowy moment dipolowy materiału (polaryzacja materiału) jest równa zeru.

Cząsteczki o właściwościach nieliniowo-optycznych, będące strukturami typu $D\pi A$, pozbawione są środka symetrii. Stąd ich odpowiednia orientacja, tak aby momenty dipolowe były w przybliżeniu jednakowo skierowane, prowadzi do makroskopowej niecentrosymetryczności układu [91,94,106].

Makroskopową podatność nieliniową drugiego rzędu opisać można wyrażeniem:

$$\chi^{(2)}_{IJK} = N_s \Sigma F(\Theta_{ijk}, IJK) f(n_D) > \beta_{ijk} \quad (3.5)$$

gdzie N_s jest to liczba cząsteczek w jednostce objętości, a funkcje $F(\Theta_{ijk}, IJK)$ i $f(n_D)$ wyrażają, odpowiednio, sposób przeliczania koordynat cząsteczkowych w doświadczalne oraz wpływ lokalnego pola.

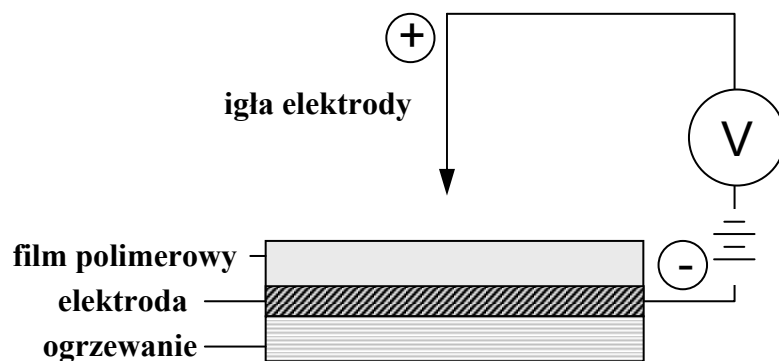
Trwałość otrzymanych struktur może być różna i zależy zarówno od właściwości materiału jak i zastosowanej metody.

Poniżej przedstawiono wybrane metody polaryzacji prowadzące do uzyskania materiałów niecentrosymetrycznych.

3.2.1 Polaryzacja w polu elektrycznym

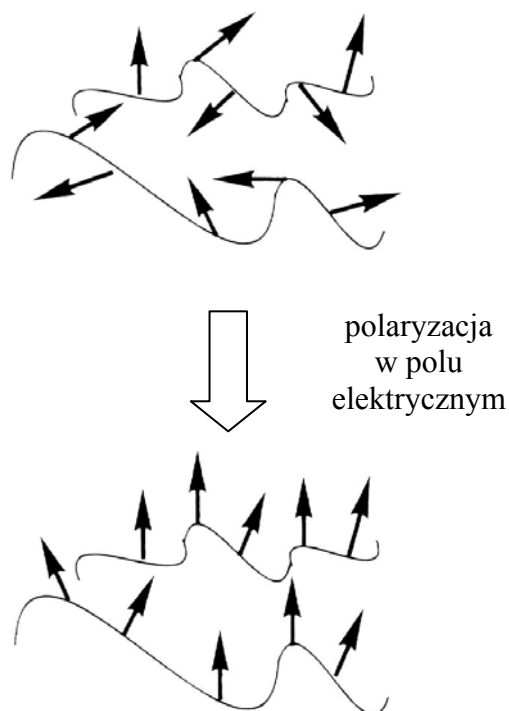
W metodzie tej stan uporządkowania w materiale osiąga się poprzez działanie pola elektrycznego. Na **Rys. 15** przedstawiono schemat typowego układu do polaryzacji w polu elektrycznym.

Cienki film polimerowy, ogrzany do temperatury zbliżonej do temperatury zeszklenia polimeru lub powyżej tej temperatury, poddaje się działaniu silnego pola elektrycznego przez okres czasu od kilku minut do 60 minut. Następnie materiał chłodzi się do temperatury pokojowej (zwykle jest to temperatura poniżej T_g) i wyłącza pole elektryczne, co powoduje „zamrożenie” powstałej orientacji, gdyż w temperaturze poniżej T_g ruchliwość cząsteczek jest znacznie ograniczona.



Rys. 15 Schemat układu do polaryzacji w polu elektrycznym

Pole elektryczne przyłożone może być poprzez umieszczenie filmu na uziemionym przewodniku i wykorzystanie wyładowania koronowego (jak przedstawiono na **Rys. 15**) lub też przez kontakt polimeru z dwoma naładowanymi elektrodami [74,91].



Rys. 16 Orientacja chromoforów w polu elektrycznym

Indukowana podatność nieliniowa jest proporcjonalna do $\mu E/kT$, gdzie μ jest momentem dipolowym chromoforu w stanie podstawowym, E – natężeniem pola elektrycznego, k – stałą Boltzmanna, a T – temperaturą prowadzenia procesu. Dla tego

układu zdefiniować można parametr uporządkowania Φ , który przyjmuje wartość 0 dla układu całkowicie nieuporządkowanego i 1 dla układu, w którym wszystkie chromofory zorientowane są w tym samym kierunku [94].

Pod wpływem działania sił pola elektrycznego zmienia się również widmo absorpcji niektórych chromoforów oraz współczynnik załamania światła, co jest bardzo wyraźne np. w przypadku chromoforów zawierających ugrupowanie azobenzenowe [91]. Ponieważ zmiany te bezpośrednio związane są z orientacją chromoforów, mogą służyć do określania stopnia orientacji. Wyznaczony na podstawie tych metod tuż po zakończeniu procesu polaryzacji stopień orientacji w układzie typu „gość-gospodarz”, zawierającym DR1 wynosił 0,2-0,3 [107,108].

Zaletą metody jest niewątpliwie jej prostota w zastosowaniu do cienkich filmów polimerowych. Do wad natomiast zaliczyć należy: konieczność prowadzenia procesu w wysokich temperaturach, zjawisko ponownej relaksacji materiału czy chemiczną modyfikację powierzchni (tworzenie się warstwy oksydacyjnej, czemu przeciwdziała się przez nanoszenie specjalnej warstwy ochronnej) [106].

Innym problemem może okazać się wysoka temperatura: w przypadku bowiem polimerów charakteryzujących się wysoką wartością T_g może okazać się, że temperatura zeszklenia polimeru jest wyższa od temperatury rozkładu chromoforu, a w przypadku gdy chromofory nie są przyłączone za pomocą wiązania do polimeru mogą ulegać sublimacji. Barry i Soane [109] opisali sposób polaryzacji w polu elektrycznym w temperaturze poniżej T_g , co było możliwe dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia dwutlenku węgla (rzędu 500 psi).

W celu wyeliminowania tych problemów oraz zwiększenia orientacji dipoli stosuje się więc, oprócz opisanej powyżej, różne modyfikacje tej metody.

3.2.3 Polaryzacja wspomagana światłem

Jedną z modyfikacji polaryzacji w polu elektrycznym jest polaryzacja wspomagana światłem (z ang. PAP- photo-assisted poling). W metodzie tej, zamiast ogrzewania polimeru powyżej temperatury zeszklenia w celu zwiększenia mobilności dipoli w klasycznej polaryzacji w polu elektrycznym, stosuje się naświetlanie [110,111]. Warunkiem zastosowania tej metody jest zdolność cząsteczek do izomeryzacji *trans-cis-trans*, jak to ma miejsce np. w przypadku azobenzenu. Fotoizomeryzacja odgrywa tutaj istotną rolę w zwiększeniu ruchliwości chromoforów

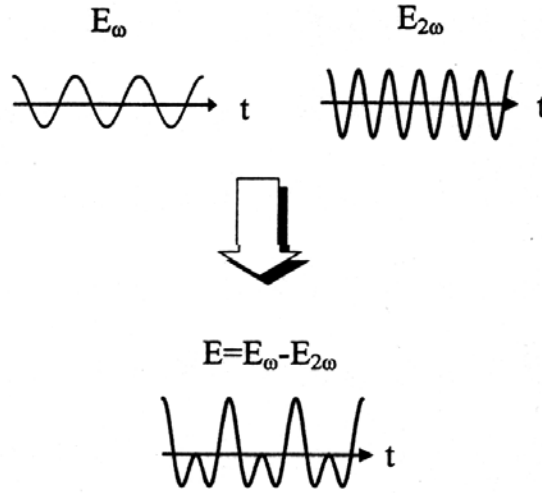
poniżej temperatury zeszklenia i pozwala na ich orientację wzdłuż przyłożonego pola elektrycznego.

W przypadku działania pola elektrycznego na materiał zawierający DR1 zaobserwowano, iż orientacja chromoforów stosunkowo szybko osiąga stan ustalony. Jednakże poddanie takiego układu dodatkowo działaniu światła spolaryzowanego znacznie zwiększa jego niecentrosymetryczność. Po wyłączeniu światła, następuje relaksacja indukowanej orientacji, przy czym jej końcowa wartość pozostaje znacznie wyższa niż ta, uzyskana początkowo w obecności jedynie pola elektrycznego. Niewątpliwą wadą metody jest jednak nietrwałość uzyskanej orientacji chromoforów – po wyłączeniu pola elektrycznego zostaje ona bowiem praktycznie całkowicie utracona. Poza tym nie może być stosowana do orientacji chromoforów w polimerach charakteryzujących się bardzo wysoką temperaturą zeszklenia, np. poliimidów, posiadających dodatkowo pierścienie aromatyczne w łańcuchach bocznych, za względu na dużą sztywność całego układu [112,113].

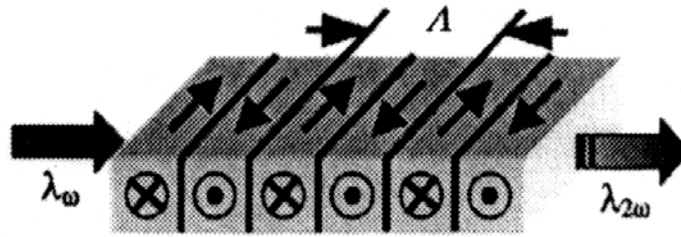
Pomimo wad pozostaje jednak popularna, ponieważ jest prostą metodą pozwalającą na zwiększenie wydajności polaryzacji pod wpływem pola elektrycznego, zwłaszcza w materiałach zawierających chromofory typu DR1.

3.2.3 Polaryzacja metodą optyczną

W metodzie tej (z ang. AOP – all-optical poling) orientacja chromoforów w materiale uzyskiwana jest za pomocą statycznego pola elektrycznego, pochodzącego od dwóch fal: podstawowej (ω) i jej drugiej harmonicznej (2ω) [114,115]. Kombinacja między wiązką podstawową i jej drugą harmoniczną wytwarzają razem kierunkowe pole elektryczne zgodnie ze schematem przedstawionym na **Rys. 17** [116]. Wynikiem działania fal na materiał jest powstanie w nim dopasowanych fazowo periodycznych struktur wzdłuż propagacji fali (**Rys. 18**) [117,118].



Rys. 17 Schematyczny opis fizycznego pochodzenia fotoindukowanej orientacji w metodzie AOP



Rys. 18 Schemat okresowych struktur tworzących się w filmie polimerowym (Λ jest okresem odwróconych domen)

Stopień powstałej orientacji ocenia się natomiast na podstawie intensywności generowanego sygnału drugiej harmonicznej, co teoretycznie zapisać można równaniem [115]:

$$I_{2\omega}^{SHG}(z=l) = \|E^{SHG}(z=l)\|^2 = \frac{\omega^2 d_{eff}^2 l^2}{4n^2 c^2 10^{OD}} I_\omega^2 \left[1 + \sin^2 c^2 \left(2\pi \frac{l}{l_c} \right) + 2 \sin c \left(2\pi \frac{l}{l_c} \right) \cos \left(2\Delta\phi + 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \right] \quad (3.6)$$

gdzie: $d_{eff} = \chi_{eff}^{(2)} / 2$; l jest grubością filmu polimerowego; l_c – droga optyczna ($\Delta k l_c = 2\pi$); OD – gęstość optyczna przy długości fali 2ω , a $\text{sinc}x = (\text{sin}x)/x$.

Dla grubych filmów polimerowych, dla których $l \gg l_c$, sygnał SHG opisać można następującą zależnością:

$$I_{2\omega}^{SHG} = \frac{\omega^2 d_{eff}^2}{4n^2 c^2 10^{OD}} I_{\omega}^2 l^2 \quad (3.7)$$

Stopień uzyskanej tą metodą podatności nieliniowej drugiego rzędu dla materiałów zawierających ugrupowanie azobenzenowe jest porównywalny z tym, otrzymanym przy zastosowaniu polaryzacji za pomocą pola elektrycznego [115].

Chociaż proces AOP prowadzi się zazwyczaj w temperaturze pokojowej, w pracy [119] zauważono, iż zwiększenie temperatury dodatnio wpływa na wielkość generowanego sygnału drugiej harmonicznej. Tłumaczono to tym, że orientacja chromoforów (od której zależy SHG) związana jest z objętością swobodną w polimerze i jest tym łatwiejsza, im wyższa temperatura próbki. Jednakże nowsze doniesienia wskazują raczej na zależność generowanego sygnału od częstotliwości powtarzania lasera impulsowego użytego w procesie zapisu orientacji [120], a także wskazują, że w wyższej temperaturze może zachodzić szybsza relaksacja zorientowanych chromoforów i zmniejszenie indukowanej $\chi^{(2)}$ [121,122]. Znaczne zwiększenie stabilności uzyskano natomiast dzięki usieciowaniu zorientowanego materiału [123].

Zaletą metody AOP jest również możliwość jej zastosowania do pozbawienia centrosymetryczności materiałów, które nie mogły być użyte w metodzie, która stosuje pole elektryczne, ze względu na swoją budowę jonową lub pozbawionych momentu dipolowego. Ponadto dodatkową zaletą jest możliwość jej zastosowania do optycznego zapisu i przetwarzania informacji [124].

Oprócz przedstawionych metod do sposobów orientacji chromoforów azobenzenowych zaliczyć należy również opisane w rozdziale pracy zjawisko orientacji pod wpływem działania światła spolaryzowanego.

4 OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE

W przypadku projektowania organicznych materiałów nieliniowo-optycznych jednym z decydujących elementów jest odpowiedni dobór ugrupowań aktywnych i ich wzajemne rozmieszczenie w strukturze chemicznej związku. Obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają ocenić właściwości nieliniowo-optyczne związku jeszcze przed jego syntezą, a także umożliwiają poznanie wpływu elektronowej budowy cząsteczki lub jej poszczególnych fragmentów na obserwowane właściwości NLO [79,125,126]. Tym samym, obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają w znacznym stopniu na zaoszczędzenie czasu i środków potrzebnych do otrzymania nieliniowo-optycznych materiałów organicznych o możliwie najlepszych właściwościach.

4.1 Podział metod obliczeniowych

Obliczeniowe metody chemii kwantowej stosowane są do wyznaczania energii cząsteczek, parametrów geometrycznych, a więc długości wiązań, kątów walencyjnych i kątów torsyjnych, stałych siłowych, momentów dipolowych, czy rozkładów gęstości elektronowej w cząsteczkach [127].

Spośród stosowanych metod obliczeniowych wyróżnić można:

- Metody oparte o mechanikę molekularną (MM), w których na podstawie klasycznych praw fizyki przewidywana jest struktura i właściwości cząsteczek składających się nawet z kilkunastu tysięcy atomów [128,129]
- Metody struktury elektronowej, stosujące prawa fizyki kwantowej zamiast praw fizyki klasycznej. Metody te podzielić można następująco:

- a) **metody semiempiryczne** [130], wykorzystujące do obliczeń dodatkowo dane doświadczalne. Metody te posiadają szereg ograniczeń i na ogół nie są stosowane do rozwiązywania problemów związanych z wiązaniami wodorowymi i stanami przejściowymi. Spośród metod semiempirycznych, w których korzysta się z przybliżenia powłok walencyjnych można wymienić następujące: NDDO (ang. Neglect of Diatomic Differential Overlap), INDO

(ang. Intermediate Neglect of Differential Overlap), CNDO (ang. Complete Neglect of Differential Overlap) [131].

- b) **metody *ab initio***, w których wszystkie obliczenia wykonywane są bez wprowadzania danych doświadczalnych [132-134]. Klasyczną metodą obliczeń *ab initio* jest metoda samouzgodnionego pola Hartree-Focka (HF) [135], która może być również sprzężona z korelacją ruchu elektronów w metodzie MP2. Punktem wyjściowym są równania Hartree-Focka wyprowadzone z równania Schrödingera i wartości kilku stałych uniwersalnych; prędkości światła, masy i ładunku elektronu, stałej Plancka. W przybliżeniu HF zanedbuje się tzw. dynamiczną korelację elektronów: zgodnie z teorią HF prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie objętości nie zależy od aktualnego rozmieszczenia pozostałych elektronów. Błąd ten korygowany może być przy pomocy różnych metod np.: perturbacyjnej metody Møllera-Plesseta (MP), metody wzajemnego mieszania konfiguracji (ang. configuration interaction - CI), czy metody sprzężonych skupisk (ang. coupled cluster - CC). Dokładność otrzymanych obliczeń w dużej mierze uzależniona jest od zastosowanej bazy orbitali atomowych. W celu otrzymania dokładniejszych wyników obliczeń należy stosować bazy rozszerzone, tzn. takie, które uwzględniają również orbitale nieobsadzone o wyższych liczbach kwantowych oraz uwzględniające polaryzację orbitali atomowych [127]. Ponieważ jednak metody *ab initio* wymagają dużej mocy obliczeniowej komputerów, a czas obliczeń wydłuża się wraz z rozmiarem zastosowanej bazy, istnieje konieczność kompromisu pomiędzy dokładnością obliczeń, a czasem ich trwania.
- c) **metody oparte na teorii funkcjonałów gęstości** (ang. Density Functional Theory - DFT), uwzględniające energię korelacji elektronów. Parametry uzyskane na drodze tych obliczeń odznaczają się większą dokładnością w porównaniu z metodami opartymi na teorii HF. Najczęściej stosowanymi metodami DFT opartymi na funkcjonale skorygowanego gradientu gęstości elektronowej są metody zaproponowane przez Becke [136] oraz Lee, Yang i Parra [137], określane jako BLYP.

4.2 Bazy funkcyjne

Rezultaty uzyskane w wyniku obliczeń *ab initio* zależą w dużym stopniu od wyboru bazy funkcyjnej, która jest matematyczną reprezentacją orbitali molekularnych w cząsteczce. Baza funkcyjna może być interpretowana jako ograniczenie każdego elektronu do określonego obszaru przestrzeni.

Większa baza funkcyjna w mniejszym stopniu ogranicza elektron i dokładniej przybliża orbitale molekularne. Równocześnie należy mieć na uwadze wielkość rozpatrywanej cząsteczki oraz moc obliczeniową komputera [127].

Najmniejsza baza funkcyjna tzw. minimalna (STO-3G) składa się tylko z orbitali, które są obsadzone w stanach podstawowych atomów [138]. Aby powiększyć bazę funkcyjną należy zwiększyć liczbę funkcji podstawowych każdego atomu.

Bazy z rozszerzonymi funkcjami walencyjnymi (split valence): 3-21G, 6-31G, 6-311G, w których oprócz orbitali obsadzonych w stanach podstawowych, uwzględniają orbitale wyższych głównych liczb kwantowych, pozwalają na zmianę rozmiaru orbitali.

Natomiast bazy ulepszone poprzez uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych na atomach drugiego i wyższych okresów: 6-31G* i 6-31G** umożliwiają zmiany kształtu orbitali i mogą być stosowane dla układów o średniej wielkości.

W przypadku obliczeń prowadzonych dla systemów, gdzie elektrony znajdują się dość daleko od jądra, np. dla cząsteczek z wolną parą elektronową, anionów, układów z wiązaniem wodorowym, wprowadza się dodatkowo funkcje dyfuzyjne. Do baz dyfuzyjnych należą: 6-31G+G* (dodawana dla atomów ciężkich) i 6-31++G* (dodawana dla atomów wodoru) [127, 139-142].

Rozszerzone bazy funkcyjne stosuje się zwykle do obliczeń prowadzonych dla małych cząsteczek, ze względu na duże wymagania sprzętowe.

Jakość uzyskiwanych rezultatów na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych wciąż rośnie, a otrzymywane dane pozwalają na wyjaśnienie wielu wyników badań eksperymentalnych, a także przewidywać nowe, interesujące właściwości materiałów organicznych jeszcze przed ich syntezą.

5 CEL PRACY

Celem niniejszej pracy była synteza i ocena właściwości fotochromowych nowych monomerów i polimerów: polimetakrylanów i poliuretanów zawierających w łańcuchu bocznym ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną sulfonamidów: sulfizomidyny, sulfametoksazolu lub sulfatiazolu.

Zakres pracy obejmował:

- obliczenia kwantowo-chemiczne, mające na celu wytypowanie struktur o właściwościach fotochromowych i nieliniowo-optycznych
- przeprowadzenie syntez chromoforowych monomerów metakrylowych, a następnie polimerów metakrylowych oraz poliuretanów zawierających ugrupowania chromoforowe w łańcuchu bocznym
- charakterystykę produktów syntez: wyznaczenie średniego ciężaru cząsteczkowego, temperatury zeszklenia polimerów oraz określenie właściwości spektralnych w zakresie UV-VIS
- zbadanie właściwości fotochromowych otrzymanych polimerów, takich jak: izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego i zmiana współczynnika załamania światła
- ocenę zdolności tworzenia siatki dyfrakcyjnej w otrzymanych polimerach fotochromowych
- zbadanie efektu nieliniowo-optycznego (generowanie drugiej harmonicznej) uzyskanego na drodze wymuszonej orientacji grup chromoforowych metodą optyczną.

6 MATERIAŁY I METODY

6.1 Charakterystyka surowców

Tabela 3. Charakterystyka użytych surowców.

| <i>Surowiec</i> | <i>Czystość</i> | <i>Właściwości</i> | <i>Producent</i> |
|---|-----------------|--|------------------|
| Akrylan izooktylu | | ciecz M = 184,25 T _w = 125/22mm d = 0,880 | Aldrich |
| Metakrylan butylu | 99% | ciecz M = 142,20 T _w = 160-163 | Aldrich |
| Bezwodnik kwasu metakrylowego | 94% | ciecz M = 154,17 T _w = 80 | Aldrich |
| N-metyloanilina | cz. | ciecz M = 107,16 T _w = 196 d = 0,989 | Reachim USSR |
| γ-Butyrolakton | cz. | ciecz bezbarwna M = 86,09 T _w = 204 d = 1,1254 | Sigma |
| Chlorohydryna etylenowa (2-chloroetanol) | cz. | ciecz bezbarwna M = 80,51 T _w = 127-129 d = 1,202 | Synchemika |
| Chlorohydryna propylenowa (3-chloro-1-propanol) | 98% | ciecz bezbarwna M = 94,54 T _w = 160-162 d = 1,131 | Aldrich |
| 2-(2-Chloroetoksy)etanol | 99% | ciecz bezbarwna M = 124,57 T _w = 79-81/5mm d = 1,180 | Aldrich |
| 2-[2-(2-Chloroetoksy)-etoksy]etanol | 98% | ciecz bezbarwna M = 168,62 T _w = 117-120/5mm d = 1,160 | Aldricha |
| 2-Metoksyetanol | cz. | ciecz bezbarwna M = 76,10 T _w = 124,5 d = 0,96 | Aldrich |

| <i>Surowiec</i> | <i>Czystość</i> | <i>Właściwości</i> | <i>Producent</i> |
|--|-----------------|--|------------------|
| 1,1'-Azobisisobutyronitryl (AIBN) | cz.d.a | ciało stałe M = 164,21 T _t = 102-105 | Fluka |
| Kwas amidosulfonowy NH ₃ SO ₃ | cz. | ciało stałe M = 97,09 T _t = 200 | POCh Gliwice |
| Azotyn sodowy NaNO ₂ | cz. | ciało stałe M = 69,00 T _t = 271 | POCh Gliwice |
| Bezwodny octan sodu | | ciało stałe M = 82,04 T _t = 324 (rozkł.) | POCh Gliwice |
| 4-Dimetyloaminopirydyna | 99% | ciało stałe M = 122,17 T _t = 108-114 | Aldrich |
| 4-Metoksyfenol | 99% | ciało stałe M = 124,14 T _t = 55-57 | Aldrich |
| 4-Nitroanilina | 98% | żółty proszek M = 138,13 T _t = 149-151 | Aldrich |
| Sulfizomidyna | 98% | ciało stałe M = 278,34 T _t = 242-243 | Aldrich |
| Sulfametoksazol | 98% | ciało stałe M = 267,31 | Aldrich |
| Sulfatiazol | 98% | ciało stałe M = 255,32 T _t = 200-202 | Aldrich |
| Dilaurynian dibutylocynku | 95% | ciecz M = 631,56 d = 1,066 | Aldrich |
| N,N'-di-(2-hydroksyetylo)anilina | 97% | ciało stałe M = 181,24 T _t = 56-58 | Aldrich |
| 4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI) | 98% | ciało stałe M = 250,26 T _t = 42-44 T _w = 200/5 mm | Aldrich |
| 1,6-Diizocyjanian heksametylenu (HDI) | | ciecz M = 168,20 T _w = 255 d = 1,040 | Aldrich |
| 2,4-Diizocyjanian toluenu (TDI) | 98% | ciało stałe M = 174,16 T _t = 20-22 T _w = 120/5 mm | Aldrich |

| <i>Surowiec</i> | <i>Czystość</i> | <i>Właściwości</i> | <i>Producent</i> |
|---|---------------------|---|------------------|
| DMSO – d ₆ | 99,9% 1% v/v TMS | ciecz M = 84,18 T _w = 55/5 mm d = 1,190 | Aldrich |
| Kopolimer metakrylan metylu-co-metakrylan butylu | | ciało stałe M _w ~ 75000 d = 1,150 | Aldrich |
| 6-Nitro-1',3',3'-trimetylospiro[2H-1-benzopirany-2,2'-indolina] | 98% | ciało stałe M = 322,37 T _t = 179-180 | Aldrich |
| 1',3'-Dihydro-8-metoksy-1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopirany-2,2'-(2H)-indol] | 97% | ciało stałe M = 352,39 T _t = 159-162 | Aldrich |
| 1,3-Dihydro-1,3,3-trimetylospiro[2H-indol-2,3'-[3H]naftaleno[2,1-b][1,4]oksazyna] | | ciało stałe M = 328,42 T _t = 128-130 | Aldrich |
| 1,3-Dihydro-1,3,3-trimetylospiro-[2H-indol-2,3'-[3H]fenantreno-[9,10-b][1,4]oksazyna] | | ciało stałe M = 378,48 T _t = 193-195 | Aldrich |

Skróty stosowane w tabeli:

M – masa molowa [g/mol]

T_t – temperatura topnienia [°C]

T_w – temperatura wrzenia [°C]

d – gęstość [g/cm³]

cz. – czysty

cz.d.a. – czysty do analiz

Pozostałe surowce, rozpuszczalniki, środki suszące i inne pospolite odczynniki (NaHCO₃, Na₂SO₄, KOH, kwas solny lodowaty kwas octowy, etanol, metanol, acetonitryl, tetrahydrofuran (THF), sulfotlenek dimetylowy (DMSO), N,N'-dimetyloformamid (DMF) o czystości cz. lub cz.d.a. pochodziły z POCh Gliwice.

6.2 Przepisy preparatywne

6.2.1 Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych.

6.2.1.1 Synteza 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (1a)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z opisem literaturowym [143]. Kolejne etapy syntezy przedstawiono na **Rys.19**.

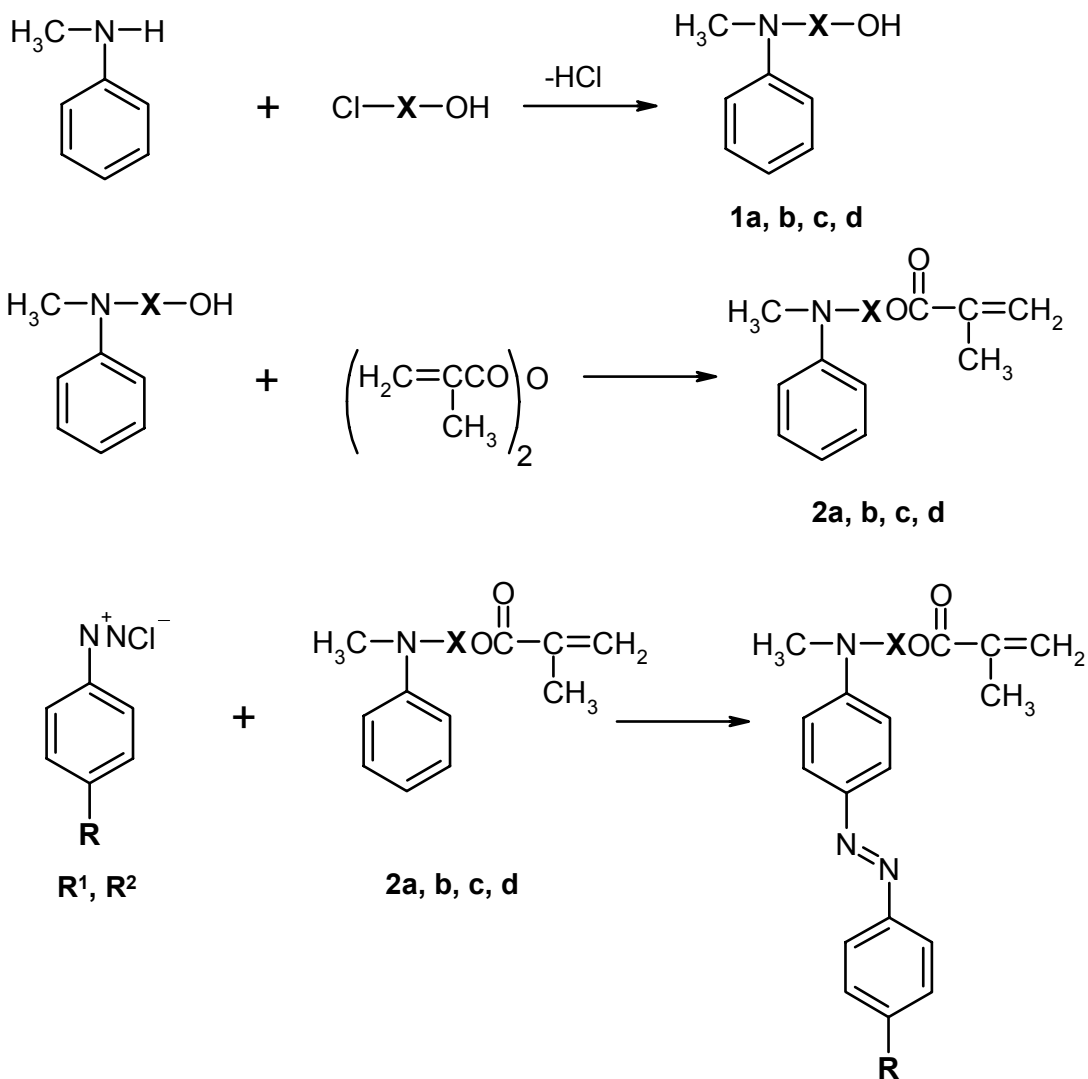
W kolbie okrągłodennej umieszczono 1,0 mol (80,5 g) chlorohydryny etylenowej i 200 ml wody. Mieszaninę zobojętniono za pomocą 0,5 molowego roztworu wodnego NaOH. Następnie dodano 1,1 mola (117,9 g) N-metyloaniliny i 2,0 g KJ i całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 25 godz. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono 120 cm³ 40% roztworu wodnego NaOH i ogrzewano jeszcze przez 0,5 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę rozdzielono w rozdzielaczu. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym KOH, a następnie poddano destylacji frakcyjnej z użyciem krótkiej kolumny destylacyjnej Vigreux. Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 70%.

6.2.1.2 Synteza 3-[metylo(fenylo)amino]propanolu (1b)

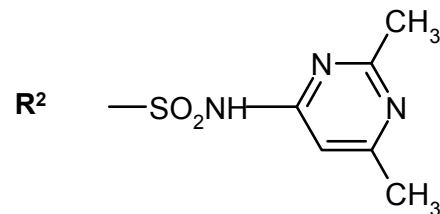
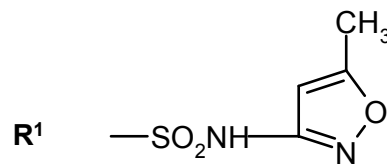
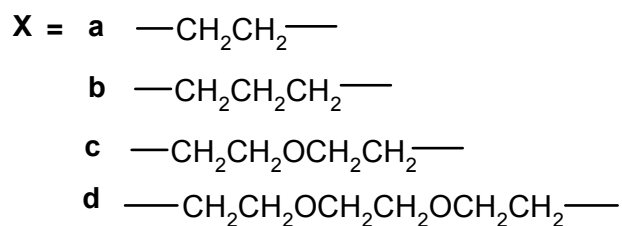
Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.1. W miejsce chlorohydryny etylenowej zastosowano chlorohydrynę propylenową. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 36 godz. Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 65%.

6.2.1.3 Synteza 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanolu (1c)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.1. W miejsce chlorohydryny etylenowej zastosowano 2-(2-chloroetoksy)etanol. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 31,5 godz. Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 61%.



| <i>Symbol</i> | <i>X</i> | <i>R</i> |
|---------------|----------|----------------|
| MET-1 | a | R ¹ |
| MET-2 | b | R ¹ |
| MET-3 | c | R ¹ |
| IZO-1 | a | R ² |
| IZO-2 | b | R ² |
| IZO-3 | c | R ² |



Rys. 19 Schemat reakcji otrzymywania chromoforowych monomerów metakrylowych.

6.2.1.4 Synteza 2-(2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etoksy)etanolu (1d)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.1. W miejsce chlorohydryny etylenowej zastosowano 2-[2-(2-chloroetoksy)etoksy]etanol. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 31,5 godz. Właściwy produkt otrzymano z 63% wydajnością.

6.2.1.5 Synteza 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (2a)

2-[metylo(fenylo)amino]etanol (**1a**), (0,17 mola, 25,7 g), 4-dimetyloaminopirydynę (2,1 g), i 4-metoksyfenol (0,1 g) rozpuszczono w 84 cm³ bezwodnej pirydyny. Następnie porcjami dodano bezwodnik kwasu metakrylowego (0,22 mola, 34,0 g). Kolbę i chłodnicę przedmuchano azotem i mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 15 min. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w 100 cm³ octanu etylu i dodano 0,1 g 4-metoksyfenolu. Mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i przemywano kilkakrotnie 0,1 molowym roztworem NaHCO₃ i na koniec wodą. Zebraną fazę organiczną suszono nad bezwodnym Na₂SO₄ przez 12 godz. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano na wyparce rotacyjnej. Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 87%.

6.2.1.6 Synteza 3-[metylo(fenylo)amino]propylo 2-metakrylanu (2b)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.5. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 3-[metylo(fenylo)amino]propanol (**1b**), (0,17 mola, 28,1 g). Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 79%.

6.2.1.7 Synteza 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etylo 2-metakrylanu (2c)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.5. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanol (**1c**) (0,17 mola, 33,2 g). Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 77%.

6.2.1.8 Synteza 2-(2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etoksy)etylo 2-metakrylanu (2d)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.5. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 2-[2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etoksy]etanol (**1d**) (0,17 mola, 40,7 g). Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 78%.

6.2.1.9 Synteza 2-{{4-[(E)-(4-{{(2,6-dimetylo-pirymidyn-4-yl)amino}sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo}(metylo)amino]etylo 2-metakrylanu (IZO-1)

Mieszaninę 0,036 mola (10,0 g) sulfizomidyny i 18 cm³ stężonego HCl mieszano i ogrzewano do temperatury ok. 50-60 °C. Następnie dodano 80 cm³ wody i 118 cm³ lodowatego kwasu octowego. Całość ochłodzono do temperatury 0-5 °C i dodawano małymi porcjami roztwór NaNO₂ (0,043 mola w 7 cm³ wody) tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie wzrosła powyżej 5 °C. Po 20 min. od zakończenia dodawania NaNO₂ usuwano nadmiar kwasu azotowego III za pomocą nasyconego roztworu wodnego kwasu amidosulfonowego, sprawdzając obecność HNO₂ papierkiem jodoskrobiowym. Po usunięciu nadmiaru kwasu azotowego III do mieszaniny wlewano, jednocześnie mieszając, ochłodzony do temperatury 0-5 °C roztwór 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) (0,046 mola) w 150 cm³ 2-metoksyetanolu. Następnie dodawano 0,57 mola bezwodnego octanu sodu, dokładnie mieszano i pozostawiano w łaźni z lodem na kilka godzin. Po tym czasie otrzymaną mieszaninę reakcyjną rozcieńczano trzykrotnie wodą. Wytrącony barwny osad odsączano na lejku ze spiekim, przemywano kilkakrotnie wodą i suszono w temperaturze 50-60 °C. Produkt (otrzymany z wydajnością 96 %) oczyszczano przez krystalizację z DMF. Temperatura topnienia wynosiła 184,5-188 °C.

6.2.1.10 Synteza 3-{{4-[(E)-(4-{{(2,6-dimetylo-pirymidyn-4-yl)amino}sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo}(metylo)amino]propylo 2-metakrylanu (IZO-2)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 3-[metylo(fenylo)amino]propylo 2-metakrylan (**2b**). Barwny produkt otrzymano z wydajnością 98 %. Temperatura topnienia wynosiła 175-178 °C.

6.2.1.11 Synteza 2-{2-[4-(E)-(4-[(2,6-dimetylo-pirydyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo}(metylo)amino]etoksy]etylo 2-metakrylanu (IZO-3)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etylo 2-metakrylan (**2c**). Wydajność otrzymanego barwnego produktu wynosiła 98 %. Temperatura topnienia wynosiła 128-130 °C.

6.2.1.12 Synteza 2-{2-[4-(E)-(4-[(2,6-dimetylo-pirydyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo}(metylo)amino]etoksy]etylo 2-metakrylanu (IZO-4)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 2-(2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etoksy)etylo 2-metakrylan (**2d**).

6.2.1.13 Synteza 2-(metylo{4-(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)etylo 2-metakrylanu (MET-1)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w [143]. Barwny produkt otrzymano z wydajnością 88 %. Temperatura topnienia wynosiła 175-176 °C.

6.2.1.14 Synteza 3-(metylo{4-(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)propylo 2-metakrylanu (MET-2)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9. W miejsce sulfizomidyny użyto sulfametoksazol, a w miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 3-[metylo(fenylo)amino]propylo 2-metakrylan (**2b**). Otrzymano barwny produkt z wydajnością 98 %. Temperatura topnienia wynosiła 122-124 °C.

6.2.1.15 Synteza 2-[2-(metylo{4-(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)etoksy]etylo 2-metakrylanu (MET-3)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9.

W miejsce sulfizomidyny użyto sulfametoksazol, a w miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etylo 2-metakrylan (**2c**). Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 93 %. Temperatura topnienia wynosiła 107-110 °C.

6.2.1.16 Synteza 2-{2-[2-(metylo{4-[(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)etoksy]etoksy}etylo 2-metakrylanu (MET-4)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.9.

W miejsce sulfizomidyny użyto sulfametoksazol, a w miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) użyto 2-(2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etoksy)etylo 2-metakrylan (**2d**).

6.2.2 Synteza homopolimerów metakrylowych

6.2.2.1 Synteza homopolimeru PIZO-3

W kolbie okrągłodennej umieszczono 5,0 g monomeru chromoforowego **IZO-3** oraz 0,5 g inicjatora – azoizobutyronitrylu (AIBN). Z kolby usuwano powietrze, przedmuchując ją przez kilka minut azotem. Następnie dodano 30,0 cm³ świeżo przygotowanej mieszaniny rozpuszczalników THF: γ -butyrolakton (7:3), ogrzewano do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 72 godz. Po tym czasie zawartość kolby wylewano do wody i pozostawiano na kilka tygodni zmieniając co jakiś czas wodę. Gdy osad stwardniał, odlewano wodę, osad suszono na powietrzu, rozdrabniano, a następnie suszono w suszarce, w temperaturze ok. 50 °C. Homopolimer otrzymano z wydajnością 97 %.

6.2.2.2 Synteza homopolimeru PMET-4

Polimeryzację przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.2.1, stosując jednak 5,0 g monomeru **MET-4** zamiast monomeru **IZO-3**. Polimer otrzymano z 91 % wydajnością.

6.2.3 Synteza kopolimerów metakrylowych.

Kopolimery, których struktury przedstawiono na **Rys.20**, otrzymywano na drodze kopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej według następującej procedury:

W kolbie okrągłodennej umieszczano odpowiednie ilości monomerów oraz inicjatora AIBN (1,1'-azobisisobutyronitryl) w ilości 10% wag. w stosunku do monomerów i usuwano z niej powietrze przedmuchując kolbę azotem przez kilka minut. Następnie dodawano 30,0 cm³ mieszaniny rozpuszczalników THF: γ -butyrolakton (7:3), ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 72 godz. Po tym czasie zawartość kolby wylewano do zlewki z wodą i pozostawiano na kilka tygodni zmieniając co jakiś czas wodę. Gdy osad stwardniał, odlewano wodę, osad suszono na powietrzu, rozdrabniano, a następnie suszono w suszarce, w temperaturze ok. 50 °C.

Stosunki wagowe komonomerów użytych do reakcji, wydajności oraz nazwy otrzymanych kopolimerów zestawiono w Tabelach 4 i 5.

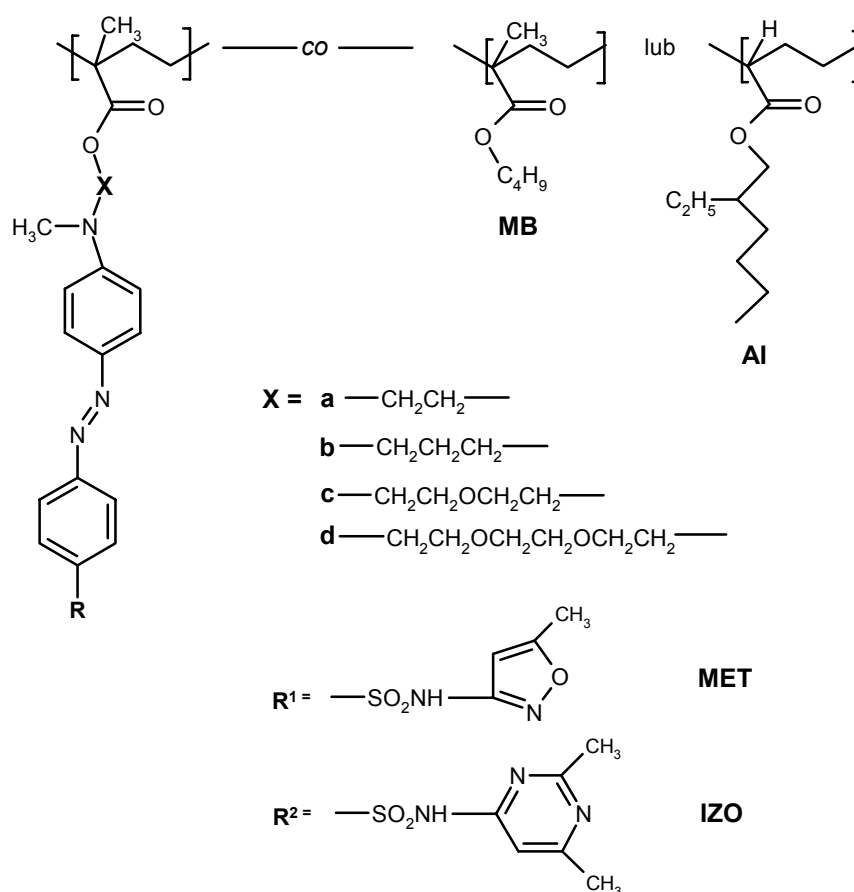
Uwagi:

1. Przed przystąpieniem do procesu kopolimeryzacji z handlowego metakrylanu butylu i akrylanu izooktylu usuwano inhibitor według następującej procedury [144]:

W rozdzielaczu umieszczano równe części komonomeru i 10% roztworu wodnego NaOH. Całość wytrząsano, a następnie usuwano cięższą fazę wodną. Procedurę powtarzano do momentu, gdy roztwór NaOH nie ulegał zabarwieniu. Następnie komonomer przemywano kilkakrotnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu ekstraktu wodnego (pH sprawdzano za pomocą papierka uniwersalnego) i suszono przez jedną dobę nad bezwodnym siarczanem sodu (ok. 100 g Na₂SO₄ na 1 dm³ komonomeru).

2. THF użyty do reakcji suszono nad sitami molekularnymi 4Å.

3. Mieszaninę rozpuszczalników THF: γ -butyrolakton sporządzano bezpośrednio przed syntezą.



Rys.20 Struktury otrzymanych polimerów metakrylowych.

Tabela 4. Warunki procesu kopolimeryzacji monomerów chromoforowych z metakrylanem butylu (MB).

| Nazwa użytego monomeru chromoforowego | Nazwa polimeru | m_{ch}^* [g] | m_{MB}^* [g] | m_{ch}/m_{MB} [% wag.] | Wydajność [%] |
|---------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|
| IZO-1 | IZO-1/20MB | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 91 |
| | IZO-1/50MB | 2,5 | 2,5 | 50/50 | 90 |
| | IZO-1/80MB | 1,0 | 4,0 | 20/80 | - |
| IZO-2 | IZO-2/20MB | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 98 |
| IZO-3 | IZO-3/20MB | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 88 |
| | IZO-3/50MB | 2,5 | 2,5 | 50/50 | 82 |
| MET-2 | MET-2/20MB | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 87 |
| MET-3 | MET-3/20MB | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 75 |

* użyte oznaczenia:

 m_{ch} – masa monomeru chromoforowego m_{MB} – masa metakrylanu butylu

Tabela 5. Warunki procesu kopolimeryzacji monomerów chromoforowych z akrylanem izooktylu (AI).

| Nazwa użytego monomeru chromoforowego | Nazwa polimeru | m_{ch} * [g] | m_{MB} * [g] | m_{ch}/m_{MB} [% wag.] | Wydajność [%] |
|---------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|
| IZO-1 | IZO-1/20AI | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 93 |
| | IZO-1/80AI | 1,0 | 4,0 | 20/80 | - |
| IZO-2 | IZO-2/20AI | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 96 |
| IZO-3 | IZO-3/20AI | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 89 |
| MET-2 | MET-2/20AI | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 87 |
| MET-3 | MET-3/20AI | 4,0 | 1,0 | 80/20 | 79 |

* użyte oznaczenia:

m_{ch} – masa monomeru chromoforowego

m_{MB} – masa akrylanu izooktylu

6.2.4 Synteza poliuretanów chromoforowych (Rys.21)

6.2.4.1 Synteza poliuretanu PU - poliaddycja N,N'-di-(2-hydroksyetylo)anliny i 4,4'-diizocyjanianu difenyłu (MDI)

W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 2,16 g (0,012 mola) N,N'-di-(2-hydroksyetylo)anliny w 30,0 cm³ DMF. Następnie dodawano 2,96 g (0,012 mola) 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i ok. 0,1 cm³ dilaurynianu dibutylocynku jako katalizatora i mieszano w atmosferze azotu, w temperaturze 60 °C przez 4 godz. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewano do metanolu. Wytrącony produkt w postaci białego osadu odsączono, przemywając kilkakrotnie metanolem i wodą.

6.2.4.2 Synteza poliuretanu PUa - poliaddycja N,N'-di-(2-hydroksyetylo)anliny i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu (HDI)

Syntezę prowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.4.1, stosując w miejsce 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) 0,012 mola 1,6-diizocyjanianu heksametylenu (HDI).

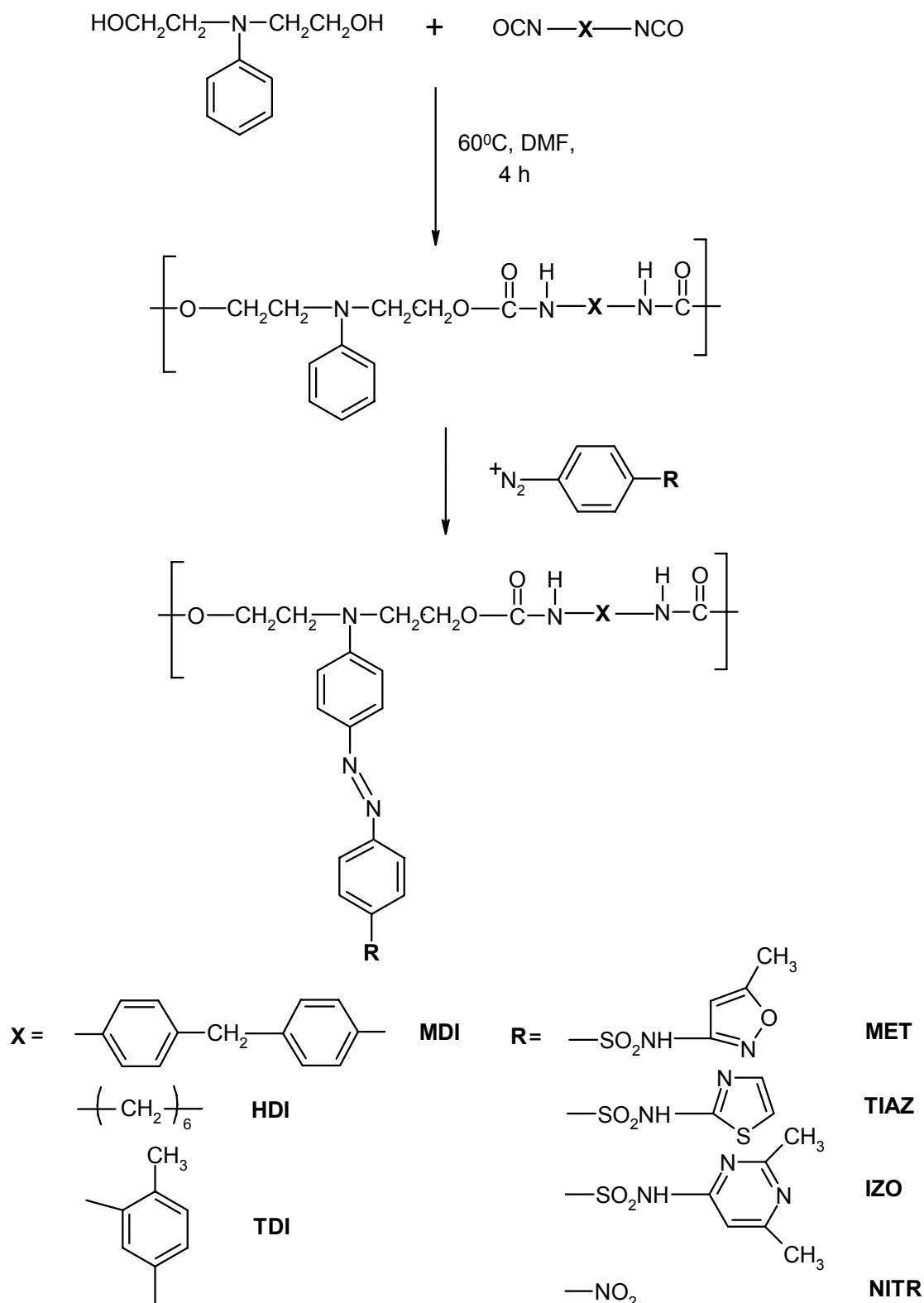
6.2.4.3 Synteza poliuretanu PUb - poliaddycja N,N'-di-(2-hydroksyetylo)anliny i 2,4-diizocyjanianu toluenu (TDI)

Syntezę prowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.4.1, stosując w miejsce 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) 0,012 mola 2,4-diizocyjanianu toluenu (TDI).

6.2.4.4 Synteza poliuretanu chromoforowego PU-IZO/1

Mieszaninę 1,32 g (0,005 mola) sulfizomidyny i 1,3 cm³ stężonego kwasu solnego mieszając ogrzewano do temperatury ok. 55 °C. Następnie dodano 9,3 cm³ wody i 13,9 cm³ lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę ochłodzono w łaźni z lodem do temperatury poniżej 5 °C i małymi porcjami dodawano roztwór NaNO₂ (0,37 g) tak, aby temperatura mieszaniny nie wzrosła powyżej 5 °C. Po 20 min. od dodania ostatniej porcji NaNO₂ nadmiar kwasu azotowego III usuwano za pomocą nasyconego roztworu kwasu amidosulfonowego, sprawdzając obecność HNO₂ papierkiem jodoskrobiowym. Równolegle w drugiej zlewce rozpuszczono 2,0 g (0,005 mola) poliuretanu PU w 40,0 cm³ 2-metoksyetanolu i ochłodzono do temperatury poniżej 5 °C. Oziębiony roztwór małymi porcjami wlewano do mieszaniny reakcyjnej, całość dokładnie mieszano i dodawano 4,6 g bezwodnego octanu sodu. Po dokładnym wymieszaniu pozostawiano na kilkanaście godzin w łaźni lodowej. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano kilkakrotnie wodą. Wytrącony osad odsączano, przemywając wodą. Otrzymany barwny produkt oczyszczano przez rozpuszczenie w DMF i ponowne wytrącenie z etanolu.

Syntezy pozostałych poliuretanów chromoforowych: PU-MET/1, PU-TIAZ/1 i PU-NITR/1 przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym dla PU-IZO/1 stosując jednak w miejsce sulfizomidyny odpowiednio: 1,36g (0,005 mola) sulfametoksazolu, 1,28g (0,005 mola) sulfatiazolu lub 0,69g (0,005 mola) p-nitroaniliny.



Rys.21 Schemat otrzymywania poliuretanów.

6.2.4.5 Synteza poliuretanu chromoforowego PU-IZO/2

Mieszaninę 0,69 g (0,0025 mola) sulfizomidyny i 0,65 cm³ stężonego kwasu solnego mieszając ogrzewano do temperatury ok. 55 °C. Następnie dodano 4,6 cm³ wody i 7,0 cm³ lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę ochłodzono w łaźni z lodem do temperatury poniżej 5 °C i małymi porcjami dodawano roztwór NaNO₂ (0,2 g) tak aby temperatura mieszaniny nie wzrosła powyżej 5 °C. Po 20 min. od dodania ostatniej porcji NaNO₂ nadmiar kwasu azotowego III usuwano za pomocą nasyconego roztworu kwasu amidosulfonowego, sprawdzając obecność HNO₂ papierkiem jodoskrobiowym. Równolegle w drugiej zlewce rozpuszczono 2,0 g (0,005 mola) poliuretanu PU w 40,0 cm³ 2-metoksyetanolu i ochłodzono do temperatury poniżej 5 °C. Oziębiony roztwór małymi porcjami wlewano do mieszaniny reakcyjnej, całość dokładnie mieszano i dodawano 3,5 g bezwodnego octanu sodu. Po dokładnym wymieszaniu pozostawiano na kilkanaście godzin w łaźni lodowej. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano kilkakrotnie wodą. Wytrącony osad odsączano, przemywając wodą. Otrzymany barwny produkt oczyszczano przez rozpuszczenie w DMF i ponowne wytrącenie z etanolu.

6.2.4.6 Synteza poliuretanu chromoforowego PU-IZO/3

Mieszaninę 0,28 g (0,001 mola) sulfizomidyny i 0,28 cm³ stężonego kwasu solnego mieszając ogrzewano do temperatury ok. 55 °C. Następnie dodano 2,0 cm³ wody i 2,9 cm³ lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę ochłodzono w łaźni z lodem do temperatury poniżej 5 °C i małymi porcjami dodawano roztwór NaNO₂ (0,086 g) tak, aby temperatura mieszaniny nie wzrosła powyżej 5 °C. Po 20 min. od dodania ostatniej porcji NaNO₂ nadmiar kwasu azotowego III usuwano za pomocą nasyconego roztworu kwasu amidosulfonowego, sprawdzając obecność HNO₂ papierkiem jodoskrobiowym.

Równolegle w drugiej zlewce rozpuszczono 2,0 g (0,005 mola) poliuretanu PU w 40,0 cm³ 2-metoksyetanolu i ochłodzono do temperatury poniżej 5 °C. Oziębiony roztwór małymi porcjami wlewano do mieszaniny reakcyjnej. Całość dokładnie mieszano i dodawano 3,5 g bezwodnego octanu sodu. Po dokładnym wymieszaniu pozostawiano na kilkanaście godzin w łaźni lodowej. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano kilkakrotnie wodą. Wytrącony osad odsączano, przemywając wodą.

Otrzymany barwny produkt oczyszczano przez rozpuszczenie w DMF i ponowne wytrącenie z etanolu.

Syntezy pozostałych poliuretanów chromoforowych: **PU-MET/3**, **PU-TIAZ/3** i **PU-NITR/3** przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym dla **PU-IZO/3** stosując jednak w miejsce sulfizomidyny odpowiednio: 0,27g (0,001 mola) sulfametoksazolu, 0,26g (0,001 mola) sulfatiazolu lub 0,14g (0,001 mola) p-nitroaniliny.

6.2.4.7 Synteza poliuretanów chromoforowych PUa-IZO/1 i PUB-IZO/1

Syntezę przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.4.4 stosując zamiast **PU** odpowiednio niechromoforowy polimer **PUa** dla **PUa-IZO/1** lub **PUB** dla **PUB-IZO/1**.

6.2.4.8 Synteza poliuretanu chromoforowego PUa-NITR/1 i PUa-MET/1

Syntezę przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.4.4 stosując zamiast polimeru **PU** polimer **PUa**, natomiast w miejsce sulfizomidyny p-nitroanilinę dla **PUa-NITR/1** lub sulfametoksazol dla **PUa-MET/1**.

6.3 Metody pomiarów

6.3.1 Charakterystyka produktów syntezy

Syntezowane związki charakteryzowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR i UV-VIS. Produkty polimeryzacji i kopolimeryzacji charakteryzowano ponadto poprzez wyznaczenie ich ciężarów cząsteczkowych i temperatur zeszklenia.

- a) Widma ^1H NMR rejestrowane były za pomocą aparatu Bruker AMX 300 MHz. Do pomiaru używano roztworów w DMSO- d_6 lub CDCl_3 stosując TMS jako wzorzec.
- b) Widma UV-VIS rejestrowane były za pomocą aparatu Diode Array Hewlett Packard Spectrophotometer 8452A. Pomiary wykonywano dla związków w roztworach (stosowane rozpuszczalniki: DMSO, acetonitryl; kuwety kwarcowe o grubości 1,0 cm) oraz naniesionych metodą "spin-coating" na płytki szklane.
- c) Temperatury topnienia oczyszczonych monomerów mierzono za pomocą stolika Boetiusa. Użyty termometr pozwalał na odczyt temperatury z dokładnością do 0,5 °C.
- d) Średni ciężar cząsteczkowy homopolimerów i kopolimerów metakrylowych wyznaczono metodą chromatografii żelowej (GPC) przy użyciu chromatografu składającego się z: kolumny Waters 917, detektora RIDK-102, rejestratora APEX ver. 3,1. Fazę mobilną (γ -butyrolakton) pompowano z natężeniem 0,4 cm^3/min . Kolumnę kalibrowano za pomocą wzorców styrenowych.
Oznaczenia średniego ciężaru cząsteczkowego poliuretanów wykonano za pomocą aparatu Spectra Physics 8800 metodą GPC w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran. Średnie ciężary cząsteczkowe badanych poliuretanów oraz ich współczynniki dyspersji wyznaczono w oparciu o kalibrację wykonaną dla wąskich standardów polistyrenowych.
- e) Temperaturę zeszklenia polimetakrylanów wyznaczono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy pomocy mikrokalorymetru skaningowego firmy METTLER TOLEDO, przy szybkości ogrzewania 20 °C/min.

Temperaturę zeszklenia poliuretanów wyznaczono w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze metodą DSC przy pomocy mikrokalorymetru skaningowego DuPont 1090, przy szybkości ogrzewania 10 °C/min.

- f) Izotermy π - σ wyznaczono za pomocą dwubarierowej wagi Langmuira własnej konstrukcji wyposażonej w czujnik NIMA PS4. Do pomiarów stosowano roztwory związków w mieszaninie rozpuszczalników CHCl_3 :DMSO (98:2). Na powierzchnię wody наносzono 20-30 μl roztworu. Po 30 min. potrzebnych na odparowanie rozpuszczalnika, uruchamiano bariery, których prędkość przesuwania wynosiła 5 mm/min. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

6.3.2 Pomiary generacji fotoprądu

Wielkość generowanego fotoprądu określona została w układzie trzech elektrod własnej konstrukcji. Układ składał się z następujących elementów: multimetr 1906 Computing Multimeter (TTI), woltomierz typu Metex, naczynko szklane wypełnione elektrolitem (0,5 M KCl), kalomelowa elektroda odniesienia, drut platynowy (anoda). Elektrode roboczą stanowiła płytka szklana pokryta warstwą przewodzącą ITO (tlenki indowo-cynowe) z naniesioną warstwą polimeru. Próbkę o powierzchni ok. 1 cm^2 naświetlano światłem białym o mocy ok. 20 mW cm^{-2} . Sposób przygotowywania próbek przedstawiono w punkcie 6.3.7.

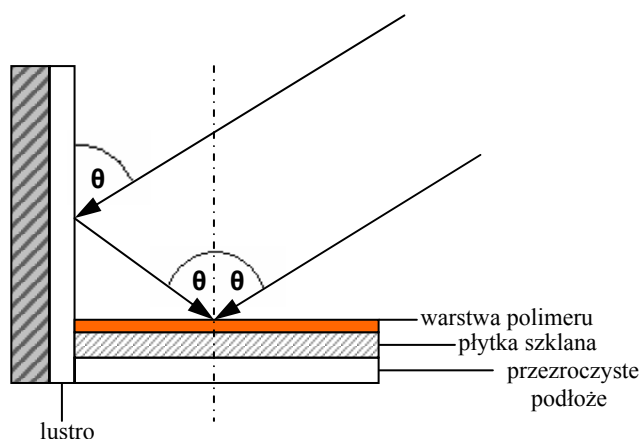
6.3.3 Pomiary elipsometryczne

Pomiary grubości filmów polimerowych oraz zmiany współczynnika załamania światła wykonano przy pomocy elipsometru Ellipsometer EL X-O2C, DRE-Dr, Ellipsometerbau GmbH (Germany). Pomiary przeprowadzono przy liniowo spolaryzowanej wiązce światła padającego o długości 632 nm i mocy 3 mW. Kąt padania wiązki 70°. Sposób przygotowywania próbek opisano w punkcie 6.3.7.

6.3.4 Zapis siatki dyfrakcyjnej

Zapisu siatki dyfrakcyjnej dokonano metodą mieszania dwóch fal, przy użyciu układów pomiarowych przedstawionych na **Rys.22** i **Rys.23**.

6.3.4.1 Zapis siatki dyfrakcyjnej z zastosowaniem lustra Lloyd [145]

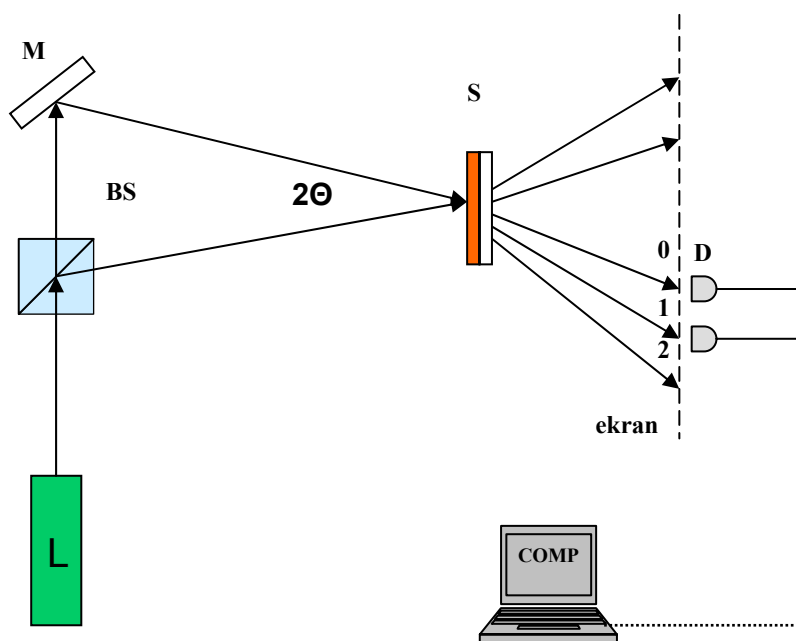


Rys. 22 Schemat układu zastosowanego do zapisu siatki dyfrakcyjnej (ang. Lloyd-mirror)

Do zapisu siatki zastosowano laser Ar o mocy 400 mW/cm^2 , impulsowy, $\lambda=488 \text{ nm}$ lub $\lambda=514,5 \text{ nm}$, polaryzacja p lub kołowa. Pomiary wykonano w Laboratoire des Propriétés optiques des Matériaux at Applications (POMA), Université d'Angers we Francji.

6.3.4.2 Zapis siatki dyfrakcyjnej i pomiar wydajności dyfrakcji

Układ eksperymentalny zdegenerowanego mieszania dwóch fal jest klasycznym układem do zapisu hologramów. Dwie fale wychodzące z jednego źródła przecinają się w materiale pod kątem 2θ . W wyniku interferencji w obrębie próbki powstaje



Rys. 23 Schemat układu pomiarowego zastosowanego do pomiaru wydajności dyfrakcji.

modulacja intensywności światła. Następstwem tej modulacji jest powstanie siatki dyfrakcyjnej, na której następuje ugięcie światła (obserwowana na ekranie jako plamki dyfrakcyjne kolejnych rzędów). Schemat układu pomiarowego przedstawia **Rys.23**.

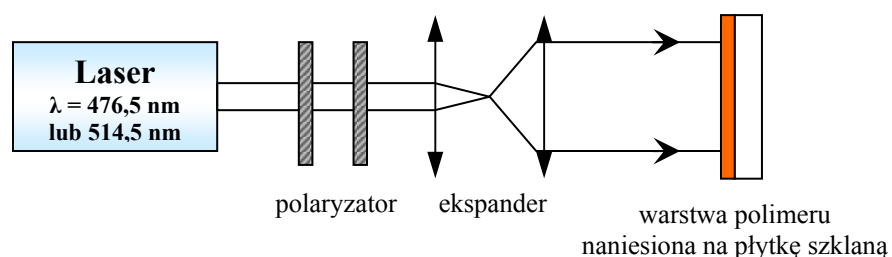
Wydajność dyfrakcji η określono mierząc stosunek intensywności sygnału dyfrakcyjnego pierwszego rzędu do intensywności światła przechodzącego.

Wiązkę światła laserowego o długości fali $\lambda=532$ nm podzielono na kostce światłodzielną (BS) na dwa promienie o mocy 10 mW każdy i polaryzacji p. Kąt pomiędzy promieniami lasera wynosił $7,7^\circ$. Intensywność sygnału dyfrakcyjnego pierwszego rzędu rejestrowano za pomocą fotopowielacza Hamamatsu sprzężonego z komputerem PC.

Układ eksperymentalny umieszczony był na stole optycznym z pneumatyczną stabilizacją, której zadaniem było wyeliminowanie drgań elementów optycznych.

6.3.4.3 Zapis struktur heksagonalnych w filmie polimerowym

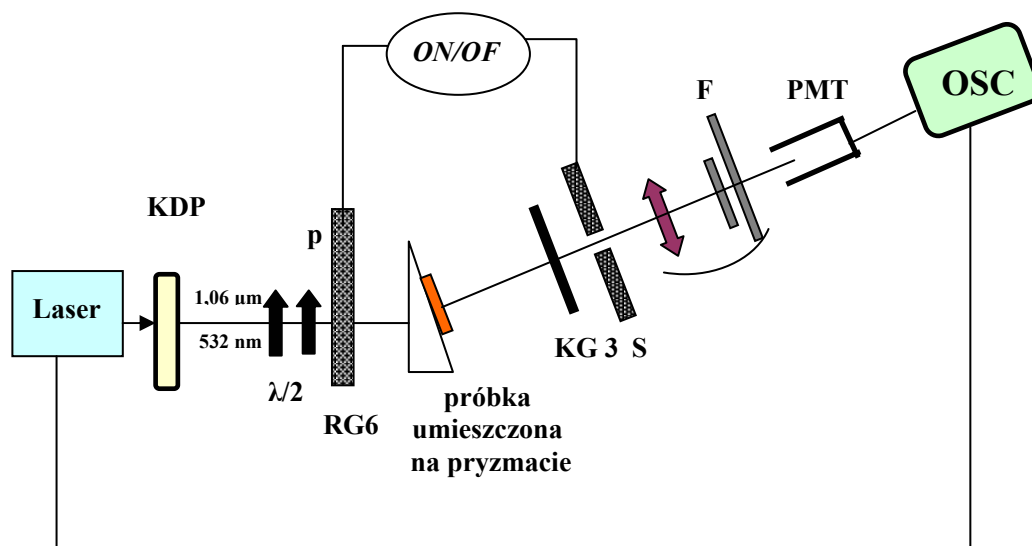
Pod wpływem naświetlania filmu polimerowego zawierającego ugrupowania azobenzenowe pojedynczą wiązką lasera, skierowaną prostopadle do powierzchni próbki, w materiale, w pewnych warunkach, tworzą się charakterystyczne heksagonalne struktury [146]. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na **Rys.24**. Jako źródło światła użyto lasera Ar o mocy $400\text{mW}/\text{cm}^2$ i długości fali $\lambda=476,5$ nm lub $\lambda=514,5\text{nm}$ i polaryzacji p. Pomiary wykonano w Laboratoire POMA, Universite d'Angers we Francji



Rys. 24 Schemat układu pomiarowego z jedną wiązką laserową.

6.3.5 Polaryzacja chromoforów metodą optyczną (AOP)

Polaryzację metodą optyczną i generację drugiej harmonicznej badano w Laboratoire POMA, Université d'Angers we Francji. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na Rys. 25.



Rys. 25 Schemat układu pomiarowego zastosowanego do SHG: Laser - Nd:YAG, laser impulsowy (YG 580, Quantel) dostarczający 7 ns impulsów o długości 1064 nm z częstotliwością 10 Hz, moc lasera: 10 mJ i 3 μ J odpowiednio dla długości 1064 nm i 532 nm; **KDP** (KH_2PO_4) – kryształ pozwalający na częściowe podwojenie częstości fali wyjściowej; $\lambda/2$ – półfalówka dla częstości 1,06 μm ; **p** - polaryzator (polaryzacja liniowa p); **RG630** – filtr, blokujący wiązkę lasera o długości 532 nm; **KG3** – filtr, nie przepuszczający ciepła; **S** – filtr blokujący wiązkę lasera o długości 2ω , zsynchronizowany z filtrem RG630; **F** – filtr częściowo blokujący wiązkę o długości 532 nm; **PMT** – fotopowielacz; **OSC** – oscyloskop; pryzmat: kąt ostry $21,6^\circ$.

Eksperyment składał się z dwóch faz: zapisu i odczytu. Faza pierwsza to zapis: na próbkę skierowane są wówczas obie wiązki laserowe o częstościach ω i 2ω . Wiązkę podstawową, przechodzącą przez próbkę, blokowano za pomocą filtra KG3, umieszczonego za pryzmatem i próbką, który przepuszczał jedynie wiązkę SH. Faza druga natomiast to odczyt. Sygnał SH mierzono za pomocą fotopowielacza. Wiązkę 2ω blokowano za pomocą filtra RG630 o grubości 3 mm, przepuszczającego natomiast wiązkę o częstości ω .

Wiązka podstawowa pełniła w układzie rolę zarówno wiązki zapisującej jak i odczytującej, podczas gdy wiązka SH używana była jedynie jako wiązka pisząca.

Zastosowanie pryzmatu pozwala na uniknięcie wpływu różnicy faz ($\Delta\Phi$) pomiędzy wiązkami zapisującymi na wartość generowanego sygnału [147].

6.3.6 Zdjęcia AFM (ang. Atomic Force Microscopy)

Topografię filmów polimerowych badano przy użyciu mikroskopii sił atomowych (DME 4000,) stosując mod kontaktowy. Używano ostrzy Si₃N₄. Prędkość skanowania wynosiła 2 linie/s, a pomiary wykonywano w warunkach otoczenia.

6.3.7 Sposoby przygotowywania próbek

Do badań optycznych, widm UV-VIS, pomiarów generacji fotoprądu, pomiarów elipsometrycznych i generacji drugiej harmonicznej stosowano cienkie warstwy polimerowe. Próbki przygotowywano metodą spin-coating z roztworów 2-10% wag. w THF lub 2-metoksyetanolu. W przypadku badań wydajności dyfrakcji filmy polimerowe wykonywano poprzez wylewanie roztworu na odpowiednio przygotowane płytki szklane. W przypadku badań elipsometrycznych stosowano płytki zmatowione, do generacji fotoprądu płytki szklane pokryte warstwą przewodzącą ITO, w pozostałych przypadkach zaś szkiełka mikroskopowe. Wszystkie płytki szklane przed użyciem myte były w łaźni ultradźwiękowej w roztworze detergentu, następnie w wodzie destylowanej i na koniec w acetonie cz.d.a. Roztwory polimerów, w razie potrzeby, filtrowane były przez filtry membranowe Millipore 0,45 μm. Płytki z naniesioną warstwą polimeru suszono w suszarce laboratoryjnej, a następnie w eksykatorze próżniowym. W przypadku warstw otrzymywanych przez wylewanie pierwszy etap suszenia prowadzono pod przykryciem, aby nie dopuścić do zbyt gwałtownego odparowywania rozpuszczalnika.

6.4 Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo – Superkomputerowym we Wrocławiu wykorzystując oprogramowanie GAUSSIAN 98 [148], INDO1/S (będące częścią pakietu MSI Zindo) oraz programu Cerius2.

Obliczenia obejmowały:

- a) optymalizację geometrii poszczególnych struktur metodami *ab initio* przy wykorzystaniu programu GAUSSIAN 98. Obliczenia prowadzono przy użyciu bazy funkcyjnej RHF/3-21g (ang. restricted Hartree-Fock)
- b) obliczenia własności nieliniowo-optycznych drugiego rzędu przy użyciu programu GAUSSIAN 98 i bazy funkcyjnej RHF/3-21g. Obliczenia wykonano dla cząsteczek izolowanych. Jako wynik obliczeń uzyskiwano sześć składowych wektora polaryzowalności i dziesięć składowych pierwszej hiperpolaryzowalności β . Na podstawie tych wartości obliczano polaryzowalność α i hiperpolaryzowalność β^0 zgodnie z wzorami (6.1) i (6.2), odpowiednio:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6.1)$$

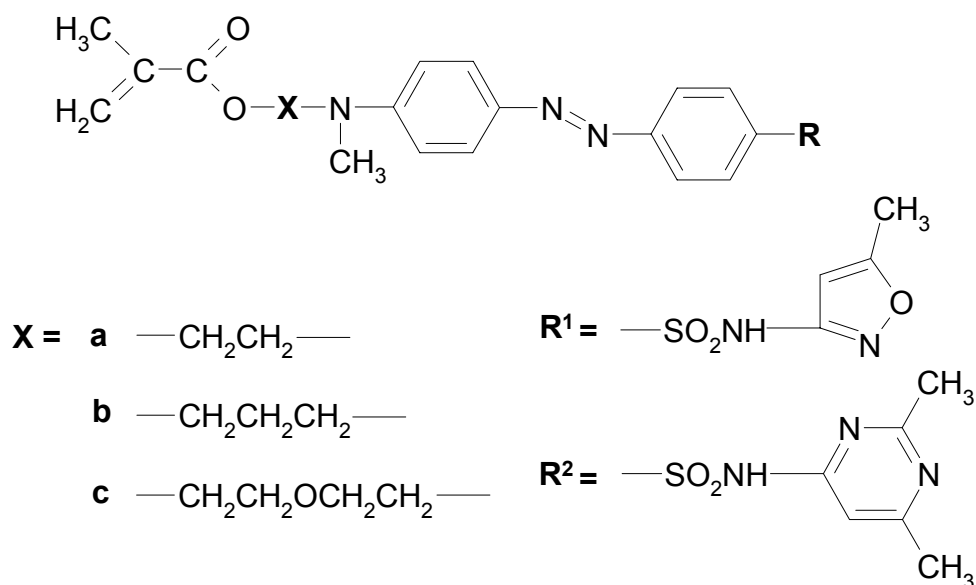
$$\beta^0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (6.2)$$

- c) obliczenia objętości zajmowanej przez izolowaną cząsteczkę przeprowadzone za pomocą programu Cerius2
- d) symulacje widm UV-VIS przeprowadzone metodami semiempirycznymi INDO1/S [149-151] przy użyciu programu Argus.

W przypadkach b), c) i d) do obliczeń używano struktur w minimum energii potencjalnej.

7 WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Pierwszym etapem badań, mających na celu wytypowanie struktur o jak najlepszych właściwościach fotochromowych i nieliniowo-optycznych, było przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych dla szeregu monomerów, pochodnych wybranych sulfonoamidów: sulfizomidyny i sulfametoksazolu. Struktury monomerów metakrylowych, dla których przeprowadzono obliczenia przedstawiono na Rys.26.



| <i>Symbol monomeru</i> | <i>X</i> | <i>R</i> |
|------------------------|----------|----------|
| MET-1 | a | R^1 |
| MET-2 | b | R^1 |
| MET-3 | c | R^1 |
| IZO-1 | a | R^2 |
| IZO-2 | b | R^2 |
| IZO-3 | c | R^2 |

Rys. 26 Wzory strukturalne monomerów metakrylowych dla których przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne

7.1 Obliczenia *ab initio*

Podczas optymalizacji geometrii struktur oraz do obliczania w następnej kolejności właściwości nieliniowych drugiego rzędu za pomocą programu GAUSSIAN stosowano procedurę RHF oraz bazę funkcyjną 3-21g. Wykonanie obliczeń metodą Hartree-Focka (HF), rezygnacja z korelacji ruchu elektronów oraz wybór małej bazy funkcyjnej podyktowane były koniecznością kompromisu pomiędzy dokładnością obliczeń, czasem ich trwania oraz wcześniejszymi doświadczeniami związanymi z obliczeniami kwantowo-chemicznymi dla związków o zbliżonej strukturze chemicznej [86,152]. Dowiodły one bowiem, że zastosowanie następnej z kolei bazy funkcyjnej 6-31g znacznie wydłuża czas obliczeń nie wpływając znacząco na dokładność uzyskiwanych wartości β .

Do obliczeń wybrano monomery metakrylowe, zawierające ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną dwóch sulfonoamidów: sulfizomidyny i sulfametoksazolu. Taki wybór podyktowany był wcześniejszymi doniesieniami o dobrych właściwościach nieliniowo-optycznych monomerów, zawierających w swojej strukturze podstawniki heterocykliczne, będące pochodnymi innych sulfonoamidów: sulfadiazyny i sulfatiazolu [85,153]. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, iż monomery te charakteryzują się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowych, które kilkukrotnie przewyższają odpowiednie wartości uzyskane dla p-nitroaniliny, swego wzorca – odnośnika dla oceny właściwości nieliniowo-optycznych pozostałych materiałów. W pracy [153] zauważono również, że o ile bezpośrednie sąsiedztwo ugrupowania karbonylowego w stosunku do atomu azotu wywiera niekorzystny wpływ na jego elektronodonorowe właściwości, o tyle oddzielenie jej za pośrednictwem dwóch grup metylenowych problem ten wyeliminowało. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń dla struktur, w których grupa metakrylowa jest oddzielona od atomu azotu za pośrednictwem grupy etylenowej oraz struktur, w których długość łącznika została zwiększona do trzech grup metylenowych, a także takich, w których do łącznika wprowadzony został atom tlenu w postaci łańcucha dioksyetylenowego. Ugrupowanie metakrylowe zostało wybrane ze względu na zdolność do reakcji polimeryzacji.

Wybrane do obliczeń związki zdolne są do izomeryzacji *trans-cis* podczas naświetlania światłem z zakresu widzialnego. Przeprowadzone obliczenia kwantowo-

chemiczne dla izolowanych cząsteczek miały również na celu dokładniejsze poznanie różnic pomiędzy izomerami *trans* i *cis* oraz wpływu struktury chromoforu na te różnice. Obliczenia te mogą być szczególnie przydatne, zwłaszcza, w sytuacji gdy mamy do czynienia z mieszaniną izomerów *trans* i *cis* [143].

Dla przedstawionych na **Rys.26** struktur monomerów chromoforowych obliczono zmianę momentu dipolowego, polaryzowalności, pierwszej hiperpolaryzowalności i energii potencjalnej podczas izomeryzacji *trans-cis*. Obliczone wartości dla cząsteczek izolowanych przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Momenty dipolowe, polaryzowalności, pierwsze hiperpolaryzowalności oraz różnice energii potencjalnej (ΔE) pomiędzy formami *trans* i *cis* obliczone przy użyciu programu GAUSSIAN.

| <i>Monomer</i> | $\mu / 10^{-30} [C m]$ | | $\alpha / 10^{-40} [C^2 m^2/J]$ | | $\beta^0 / 10^{-50} [C^3 m^3/J^2]$ | | ΔE [kJ/mol] |
|----------------|------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|------------------------|
| | <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>cis</i> | <i>trans</i> | |
| IZO-1 | 27,84 | 34,10 | 47,98 | 52,33 | 3,77 | 15,14 | 64,27 |
| IZO-2 | 17,53 | 35,29 | 48,80 | 55,25 | 1,44 | 18,29 | 92,18 ^{a)} |
| IZO-3 | 13,28 | 34,65 | 50,52 | 57,48 | 1,26 | 19,54 | 104,61 ^{b)} |
| MET-1 | 18,43 | 34,06 | 44,96 | 48,87 | 5,17 | 16,18 | 81,23 |
| MET-2 | 14,14 | 29,31 | 46,06 | 51,66 | 3,88 | 19,85 | 81,58 |
| MET-3 | 12,43 | 30,77 | 46,65 | 53,65 | 0,90 | 18,86 | 92,45 |

^{a)} B3LYP/6-31g: $\Delta E = 88,19$ kJ/mol

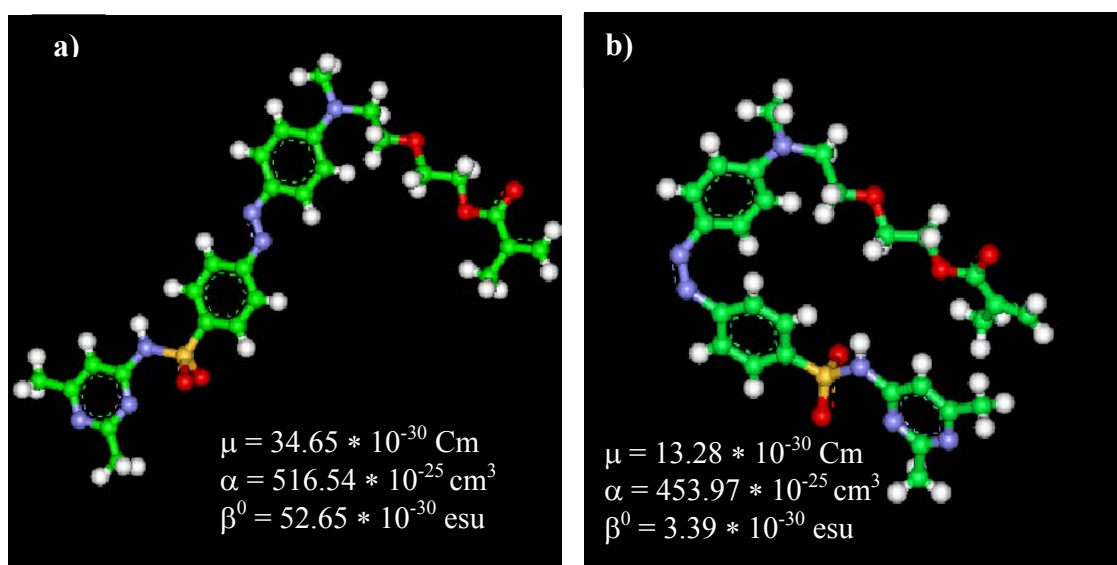
^{b)} B3LYP/6-31g*: $\Delta E = 99,89$ kJ/mol

Dla wszystkich badanych monomerów wartości momentów dipolowych i polaryzowalności były wyższe dla formy *trans*. Różnica pomiędzy momentem dipolowym formy *trans* i *cis* zwiększała się wraz ze wzrostem długości łącznika alifatycznego pomiędzy atomem azotu a ugrupowaniem metakrylowym. Dla

monomerów **MET-1** i **IZO-1** różnica ta była najmniejsza ($6,26 \cdot 10^{-30}$ C·m dla **IZO-1**). Natomiast wartość momentu dipolowego formy *cis* dla izomeru **IZO-2**, który w swojej strukturze zawiera jedną grupę metylenową w łączniku więcej niż **IZO-1**, była już około o połowę mniejsza niż dla formy *trans* i wynosiła $17,53 \cdot 10^{-30}$ C·m. Największą różnicę zaobserwowano w przypadku monomeru **IZO-3**, charakteryzującego się najdłuższym łącznikiem pośród badanych związków.

Analogiczną tendencję wykazały monomery, zawierające pierścień metyloizoksazolowy: wraz ze wzrostem długości łącznika różnice momentów dipolowych były większe.

W obydwu seriach monomerów zmiany polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności wywołane przez izomeryzację *trans-cis* były wyraźnie zależne od długości łańcucha X: im dłuższy ten łańcuch tym różnice pomiędzy formami *trans* i *cis* większe. W przypadku monomeru **IZO-1** różnica polaryzowalności wynosiła $4,35 \cdot 10^{-40}$ C²m²/J, a dla monomeru **IZO-3** już $6,96 \cdot 10^{-40}$ C²m²/J. Jeszcze większe różnice zaobserwowano pomiędzy obliczonymi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności: dla monomeru **IZO-1** różnica ta wynosiła $11,37 \cdot 10^{-50}$ C³m³/J², natomiast dla związku **IZO-3** – $18,28 \cdot 10^{-50}$ C³m³/J². Strukturę formy *trans* i *cis* monomeru **IZO-3** w minimum energii potencjalnej wraz z obliczonymi wartościami momentów dipolowych, polaryzowalności α i β^0 przedstawiono na **Rys.27**.



Rys. 27 Struktura monomeru **IZO-3** w minimum energii potencjalnej:

a) forma *trans*, b) forma *cis*

W Tabeli 6 zestawiono również różnice energii potencjalnej, ΔE , pomiędzy izomerami *trans* i *cis*. Podobnie jak w przypadku pozostałych wielkości również w tym przypadku różnice te zwiększają się wraz ze wzrostem długości łącznika pomiędzy atomem azotu a grupą metakrylową monomeru. Dla monomerów **IZO-2** i **IZO-3** różnica ta była jednak zaskakująco wysoka i wynosiła odpowiednio (92,18 kJ/mol i 104,61 kJ/mol), dlatego też powtórzono obliczenia stosując wyższą bazę funkcyjną B3LYP/6-31g. Przypuszczano bowiem, że zastosowana do obliczeń baza 3-21g okazała się niewystarczająca, aby uzyskać dobrą optymalizację geometryczną tej struktury. Uzyskane wyniki potwierdziły te przypuszczenia i obliczone, z zastosowaniem wyższych baz funkcyjnych, różnice energii dla tych dwóch monomerów wynosiły odpowiednio dla monomeru **IZO-2** - 88,19 kJ/mol, a dla **IZO-3** - 99,89 kJ/mol. Przyczyny tak stosunkowo wysokich wartości upatrywać można w strukturze ugrupowania heterocyklicznego: dwie grupy metylowe w pierścieniu pirymidynowym mogą stanowić przeszkodę steryczną w przypadku izomerów *cis*, kiedy zbliża się on w kierunku ugrupowania metakrylowego. Przemawiał by za tym również fakt, że czas potrzebny na obliczenie minimum energii potencjalnej dla danej cząsteczki był, dłuższy dla izomerów *cis*.

Porównując natomiast uzyskane wyniki obliczeń ΔE z uzyskanymi wcześniej wartościami różnicy energii potencjalnej pomiędzy izomerami *trans* i *cis* dla innej serii monomerów, pochodnych p-nitroaniliny, tiazolu i diazyny [143], zauważyć można, iż mieszczą się one w tym samym zakresie.

Podsumowując, stwierdzić można że różnice momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności pomiędzy izomerami *trans* i *cis* dla badanych monomerów zależą raczej od długości łącznika alkilowego **X** niż od rodzaju pierścienia heterocyklicznego **R**. Z jednej strony fotoindukowane zmiany w materiale były największe dla cząsteczek zawierających w swojej budowie najdłuższy łącznik, a więc z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań najkorzystniejsze, z drugiej jednak strony energia potrzebna do tej przemiany była również największa.

2.2 Symulacja widm UV-VIS

Symulacja widm metodami semiempirycznymi w przypadku badanych monomerów jest szczególnie przydatna i pozwala na dokładniejsze poznanie zmian zachodzących w badanych materiałach pod wpływem światła.

Metoda INDO1/S pozwala nie tylko na symulację właściwości nieliniowo-optycznych, ale również znajduje zastosowanie do badania zachowania związków w zakresie UV. Ponieważ możliwe jest przeprowadzenie obliczeń dla cząsteczek zarówno w stanie izolowanym jak i w dowolnym rozpuszczalniku, umożliwia to następnie porównanie widm zmierzonych z obliczonymi.

Do symulacji widm używano zoptymalizowanych wcześniej za pomocą programu GAUSSIAN struktur monomerów. Przyjmując oddziaływania stanów singletowych wybrano obszar pomiędzy następującymi orbitalami: HOMO-30 do LUMO+30, uzyskując w efekcie 900 możliwych konfiguracji. Generowano 20 stanów elektronowych. Pierwszy stan singletowy z siłą oscylatora $f > 0$ przyjmowano jako dominujący i odpowiedzialny za przejście $\pi - \pi^*$. Na podstawie otrzymanych danych sporządzono zależność: siła oscylatora od długości fali.

Tabela 7. Wartości λ_{max} formy *trans* i *cis* badanych monomerów obliczone dla cząsteczek izolowanych.

| <i>Monomer</i> | <i>Forma cis</i> | | <i>Forma trans</i> | |
|----------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | λ_{max} [nm] | <i>Siła oscylatora</i> | λ_{max} [nm] | <i>Siła oscylatora</i> |
| IZO-1 | 359,1 | 0,465 | 396,8 | 0,939 |
| IZO-2 | 356,5 | 0,217 | 399,2 | 0,982 |
| IZO-3 | 347,2 | 0,197 | 400,0 | 0,977 |
| MET-1 | 363,6 | 0,450 | 400,8 | 0,936 |
| MET-2 | 369,7 | 0,365 | 403,2 | 0,962 |
| MET-3 | 355,2 | 0,186 | 401,6 | 0,962 |

Wyniki obliczeń dla czystych form *trans* i *cis* cząsteczek monomerów w stanie izolowanym zestawiono w Tabeli 7.

Obliczone maksimum absorpcji formy *trans* badanych chromoforów mieściło się w zakresie 396,8 - 403,2 nm, natomiast czystej formy *cis* w zakresie 347,2 - 369,7 nm. Zarówno dla formy *cis* jak i *trans* (w obu przypadkach: cząsteczek izolowanych i w rozpuszczalniku) obserwowano drugie maksimum absorpcji przy ok. 250 – 260 nm.

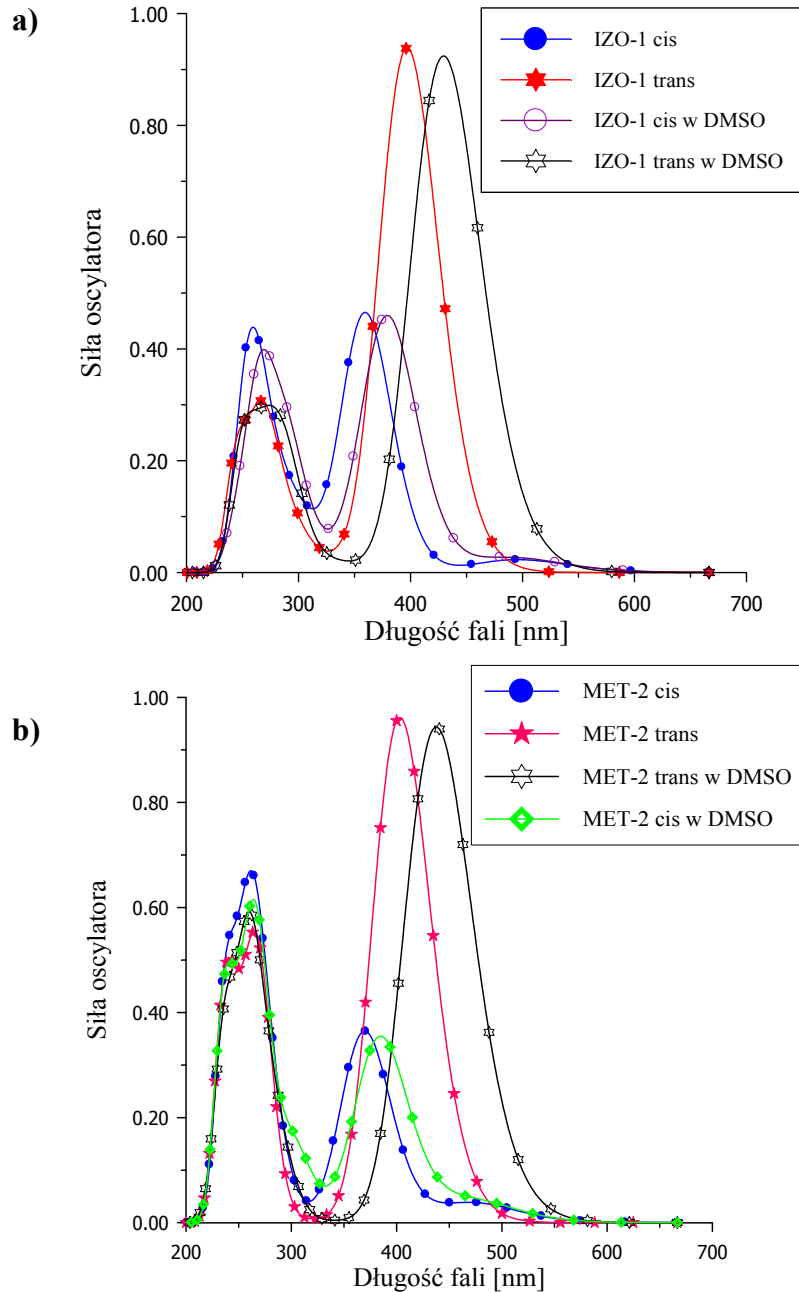
Wpływ rozpuszczalnika na położenie maksimum absorpcji obliczono, stosując metodę samouzgodnionego oddziaływania pola – SCRF (ang. self-consistent reaction field). Jako rozpuszczalnik wybrano DMSO, kierując się wcześniejszymi doniesieniami o dobrej rozpuszczalności tego typu monomerów w tym rozpuszczalniku [143]. Pozwoliło to na porównanie widm obliczonych ze zmierzonymi (Tabela 8). Potrzebny do obliczeń promień sferycznej wnęki dla cząsteczki w rozpuszczalniku otrzymano w wyniku optymalizacji za pomocą programu GAUSSIAN.

Tabela 8. Wartości λ_{max} formy *trans* i *cis* badanych monomerów obliczone dla cząsteczek w DMSO i zmierzone dla roztworów.

| <i>Monomer</i> | <i>Forma cis</i> w DMSO | | <i>Forma trans</i> w DMSO | | λ_{max} zmierzone w DMSO |
|----------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| | λ_{max} [nm] | <i>Siła oscylatora</i> | λ_{max} [nm] | <i>Siła oscylatora</i> | |
| IZO-1 | 379,5 | 0,460 | 429,2 | 0,924 | 440 |
| IZO-2 | 361,0 | 0,211 | 445,4 | 0,957 | 446 |
| IZO-3 | 355,2 | 0,191 | 433,8 | 0,955 | 450 |
| MET-1 | 381,7 | 0,4385 | 446,4 | 0,922 | 450 |
| MET-2 | 384,6 | 0,355 | 437,6 | 0,944 | 454 |
| MET-3 | 365,0 | 0,182 | 431,0 | 0,945 | 460 |

Porównując wartości λ_{max} obliczone dla formy *trans* i zmierzone dla roztworu monomerów w rozpuszczalniku stwierdzić można, iż wykazują one dobrą zgodność – różnica wynosi średnio ok. 13 nm, przy czym w najlepszym przypadku mieści się ona w granicach 1 – 4 nm (odpowiednio **IZO-2** i **MET-1**), w najgorszym zaś 17 – 29 nm (odpowiednio dla **IZO-3**, **MET-2** i **MET-3**). Rozbieżności pomiędzy widmami obliczonymi i zmierzonymi wynikać mogą z faktu zastosowania semiempirycznej

metody, która wymaga indywidualnego dopasowania do każdego rodzaju struktury. Innym źródłem wspomnianych różnic mogło być założenie modelu Onsagera [154] do metody SCRF, które traktuje cząsteczkę w roztworze jako kulę w sferycznej przestrzeni ośrodka dielektrycznego. Wielkości charakteryzujące rozpuszczalnik (moment dipolowy i polaryzowalność) są wyrażone jako funkcje wielkości makroskopowych, którymi są przenikalność elektryczna ϵ i współczynnik załamania światła n .



Rys. 28 Obliczone metodą INDO1/S widma UV-VIS: **a)** monomeru IZO-1, **b)** monomeru MET-2.

Wiedza o kształcie widm UV-VIS obydwu izomerów *trans* i *cis*, oraz ich porównanie z widmami obliczonymi dla mieszanin izomerów może być również pomocna w ocenie stopnia izomeryzacji badanych chromoforów [22,155].

Na powyższym rysunku przedstawiono przykładowe widma obliczone dla monomerów **IZO-1** i **MET-2** (odpowiednio **Rys. 28a** i **Rys. 28b**). Ze względu na możliwość zastosowania badanych chromoforów do budowy materiału, który byłby zdolny do generacji sygnału drugiej harmonicznej (SHG), o długości fali $\lambda = 532$ nm, cenną informacją wnoszoną przez te obliczenia jest fakt, że monomery te charakteryzuje niemal zupełna czystość optyczna (brak absorpcji) przy rozważanej długości fali (532 nm).

7.3 Obliczenia zmiany współczynnika załamania światła

Wyniki uzyskanych obliczeń kwantowo-chemicznych pozwoliły na określenie zmiany współczynnika załamania światła związanej z izomeryzacją *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w badanych związkach.

Do obliczeń współczynnika załamania światła zastosowano dwa różne modele. Oba zakładają zależność współczynnika załamania światła od polaryzowalności.

W pierwszym z nich zastosowano przekształcone równanie Lorentza-Lorenza (7.1) [156-158].

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{3 + 8\pi N\alpha(\omega)}{3 - 4\pi N\alpha(\omega)}} \quad (7.1)$$

Jest to równanie optyczne analogiczne do równania Clausiusa-Mossottiego [156], które funkcję dielektryczną niskiej częstotliwości odnosi do polaryzowalności. Równanie Lorentza-Lorenza może zostać przybliżone do równania Lorenza [156, 157], które ma następującą postać:

$$n(\omega) = \sqrt{1 + 4\pi N\alpha(\omega)} \quad (7.2)$$

gdzie:

N – średnia liczba cząsteczek w jednostce objętości

$\alpha(\omega)$ – polaryzowalność izolowanej cząsteczki, która wynosi: $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$

Objętość zajmowaną przez izolowaną cząsteczkę obliczono za pomocą programu Cerius2. Do obliczeń używano zoptymalizowanych pod względem geometrii struktur (za pomocą programu GAUSSIAN).

Obliczone wartości objętości zajmowanej przez izolowaną cząsteczkę i współczynników załamania światła zarówno dla formy *trans* jak i *cis* obliczone na podstawie obu równań zestawiono w Tabeli 9.

Obliczona objętość zajmowana przez cząsteczki w formie *trans* była o ok. kilka \AA^3 większa od tej zajmowanej przez formę *cis*.

Zmiana współczynnika załamania światła wywołana izomeryzacją *trans-cis* (traktowana jako różnica współczynników załamania światła czystej formy *trans* i czystej formy *cis*) wynosiła od 0,0221 do 0,0392 (obliczona na podstawie równania Lorentza) lub od 0,0409 do 0,0745 (obliczona na podstawie równania Lorentza-Lorentza). Przy czym zmiana ta, w obydwu przypadkach, była większa im dłuższy był łącznik między atomem azotu a grupą metakrylową w monomerze.

Tabela 9. Wartości współczynników załamania światła i ich zmiany obliczone na podstawie równań: Lorentza i Lorentza-Lorentza [156,157].

| Monomer | Objętość/cząsteczkę (\AA^3) | | n_{Lorentz} | | $\Delta n_{\text{Lorentz}}$ | $n_{\text{Lorentz-Lorentz}}$ | | $\Delta n_{\text{Lorentz-Lorentz}}$ |
|--------------|---|--------------|----------------------|--------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| | <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>cis</i> | <i>trans</i> | | <i>cis</i> | <i>trans</i> | |
| | IZO-1 | 627,53 | 639,37 | 1,3649 | 1,3870 | 0,0221 | 1,4871 | 1,5280 |
| IZO-2 | 652,42 | 668,88 | 1,3580 | 1,3901 | 0,0321 | 1,4748 | 1,5338 | 0,059 |
| IZO-3 | 686,3 | 691,3 | 1,3531 | 1,3923 | 0,0392 | 1,4659 | 1,5381 | 0,0722 |
| MET-1 | 551,01 | 558,48 | 1,3860 | 1,4099 | 0,0239 | 1,5261 | 1,5724 | 0,0463 |
| MET-2 | 581,53 | 582,12 | 1,3762 | 1,4148 | 0,0386 | 1,5078 | 1,5823 | 0,0745 |
| MET-3 | 602,35 | 616,98 | 1,3690 | 1,4076 | 0,0386 | 1,4945 | 1,5680 | 0,0735 |

Obliczone wartości mogą posłużyć do porównania ze zmierzonymi wartościami modulacji współczynnika załamania światła metodą elipsometryczną, które przedstawione zostaną w dalszej części pracy.

7.4 Synteza i charakterystyka produktów

7.4.1 Synteza monomerów metakrylowych

Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne potwierdziły, że wybrane do obliczeń monomery chromoforowe, zdolne do polimeryzacji rodnikowej, należą do grupy materiałów szczególnie interesujących pod względem ich właściwości fotochromowych i nieliniowo-optycznych. Dlatego też w dalszym etapie pracy przeprowadzono ich syntezę, a następnie poddano reakcji polimeryzacji w celu otrzymania materiałów wielkocząsteczkowych, zdolnych do tworzenia cienkich filmów.

W literaturze opisane są dwie metody otrzymywania monomerów chromoforowych: pierwsza z nich polega na otrzymaniu odpowiedniego chromoforu, a następnie przyłączeniu do niego ugrupowania bądź ugrupowań zdolnych do polimeryzacji. Druga metoda zaś, polega na otrzymaniu w pierwszym etapie monomeru, który w przypadku pochodnych azobenzenowych, poddawany jest następnie reakcji sprzęgania z odpowiednią solą diazoniową, co prowadzi do otrzymania pożądanego produktu. Jak wykazano w pracy [85] korzystniejsze jest prowadzenie syntezy według drugiej metody: daje ona właściwy produkt o dobrej czystości i z dużą wydajnością.

Pierwszym etapem syntez monomerów metakrylowych było otrzymanie półproduktów: 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (**1a**), 3-[metylo(fenylo)amino]propanolu (**1b**), 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanolu (**1c**). Syntezy prowadzone były zgodnie z danymi literaturowymi [143] (opisy preparatywne 6.2.1.1 – 6.2.1.4). Produkty 1a, 1b i 1c otrzymano z dość dobrą wydajnością 61 – 70%, biorąc pod uwagę, że wyizolowanie właściwego produktu wymagało zastosowania destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (Tabela 10).

Struktury otrzymanych produktów potwierdzono na podstawie widm ¹HNMR (Tabela 11).

Tak otrzymane surowce posłużyły do otrzymania odpowiednich estrów kwasu metakrylowego w reakcji z bezwodnikiem metakrylowym zgodnie z opisanymi procedurami 6.2.1.5 – 6.2.1.8. Otrzymywano odpowiednie estry z bardzo dobrą wydajnością: 77-98%.

Tabela 10. Charakterystyka półproduktów wyjściowych do syntezy monomerów metakrylowych.

| <i>Nazwa produktu</i> | <i>Temperatura wrzenia [°C]</i> | <i>Ciśnienie [mmHg]</i> | <i>n_D²⁰</i> |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1a | 100-104 | 0,6-0,9 | 1,5700 |
| 1b | 129-134 | 1,5-1,8 | 1,5650 |
| 1c | 136-145 | 0,8 | 1,5518 |

Tak otrzymane estry poddano sprzężeniu z solami diazoniowymi sulfizomidyny i sulfametoksazolu według przepisów preparatywnych 6.2.1.9 – 6.2.1.16. Chromoforowe monomery metakrylowe otrzymywano z bardzo dobrą wydajnością 93-98%, przy czym barwne produkty charakteryzowały się dużą czystością (analiza za pomocą chromatografii cienkowsarstwowej wykazała obecność tylko jednej plamki), nie następując tym samym problemów związanych z ich oczyszczaniem. Struktury otrzymanych monomerów potwierdzono na podstawie spektroskopii ¹HNMR (Tabela 12). Obecne na widmach sygnały pochodzące od nienasyconego ugrupowania metakrylowego (przy ~1,82, ~5,64 i ~5,97 ppm), grupy metylowej przy atomie azotu (~3,08 ppm), dwóch podwójnie podstawionych pierścieni benzenowych oraz odpowiedniego pierścienia heterocyklicznego jednoznacznie potwierdziły otrzymanie pożądanego produktu.

Tabela 11. Opis widm $^1\text{HNMR}$ półproduktów.

| <i>Nazwa związku</i> | <i>Widmo $^1\text{HNMR}$ (300 Hz, rozpuszczalnik: CDCl_3, TMS)</i> |
|---|---|
| 2-[metylo(fenylo) amino]etanol (1a) | 1,86 (br. s, 1H, -OH); 2,94 (s, 3H, - NCH_3); 3,45 (t, 2H, - CH_2N -); 3,80 (t, 2H, - CH_2O -); 6,72-6,81 (m, 3H pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> i <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,26-7,21 (m, 2H pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej) |
| 3-[metylo(fenylo)amino]propanol (1b) | 1,72 (br. s, 1H, -OH); 1,80-1,88 (m, 2H, - CH_2); 2,91 (s, 3H, - NCH_3); 3,43 (t, 2H, - CH_2N -); 3,71 (t, 2H, - CH_2O -); 6,71-6,77 (m, 3H pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> i <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,20-7,25 (m, 2H pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej) |
| 2-{2-[metylo(fenylo)amino] etoksy}etanol (1c) | 2,09 (s, 1H, -OH); 2,97 (s, 3H, - NCH_3); 3,53 (t, 4H, - CH_2N - i - CH_2O -); 3,66 (t, 4H, - $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 6,68-6,75 (m, 3H pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> i <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,20-7,25 (m, 2H pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej) |

Wyjątek stanowiły monomery **IZO-4** i **MET-4**. Chromatografia cienkowarstwowa wykazała, że monomery te uległy częściowej polimeryzacji podczas suszenia na powietrzu. Potwierdzono to za pomocą spektroskopii $^1\text{HNMR}$: charakterystyczne sygnały, pochodzące od nienasyconego ugrupowania metakrylowego ($\sim 5,60$ ppm i $\sim 5,95$ ppm), widoczne wyraźnie na pozostałych widmach monomerów, w przypadku monomerów **IZO-4** i **MET-4** występują jedynie jako piki szczytkowe. Występowanie dwóch atomów tlenu połączonych wiązaniami eterowymi w łańcuchu łącznika alkilowego sprawiło, że monomery te okazały się bardzo wrażliwe na utlenianie. Nawet zabezpieczenie ich dodatkową porcją inhibitora okazało się w tym przypadku niewystarczające.

Tabela 12. Charakterystyka zsyntezowanych monomerów chromoforowych.

| Nazwa związku | Widmo $^1\text{HNMR}$ (300 Hz, rozpuszczalnik: DMSO – d_6 , TMS) |
|--|---|
| 2-[[4-[(E)-(4-[(2,6-dimetylo-pirymidyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo](metylo)amino]etylo 2-metakrylan (IZO-1) | 1,81 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$); 2,26 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C4 w pierścieniu pirymidynowym); 2,34 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C2 w pierścieniu pirymidynowym); 3,07 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,81 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}-$); 4,31 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 5,62 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 5,95 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 6,80 (s, 1H w pierścieniu pirymidynowym); 6,90 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,79 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,85 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 7,99 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 13,05 (br. s, 1H, $-\text{NH}-\text{SO}_2-$) |
| 3-[[4-[(E)-(4-[(2,6-dimetylo-pirymidyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo](metylo)amino]propylo 2-metakrylan (IZO-2) | 1,89 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$); 1,89-2,02 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2,26 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C4 w pierścieniu pirymidynowym); 2,34 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C2 w pierścieniu pirymidynowym); 3,04 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,58 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}-$); 4,14 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$); 5,69 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 6,06 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 6,80 (br. s, 1H w pierścieniu pirymidynowym); 6,85 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,78 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,84 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 7,99 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 13,10 (br. s, 1H, $-\text{NH}-\text{SO}_2-$) |
| 2-(metylo{4-[(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)etylo 2-metakrylan (MET-1) | zgodne z opisanym w literaturze [143] |

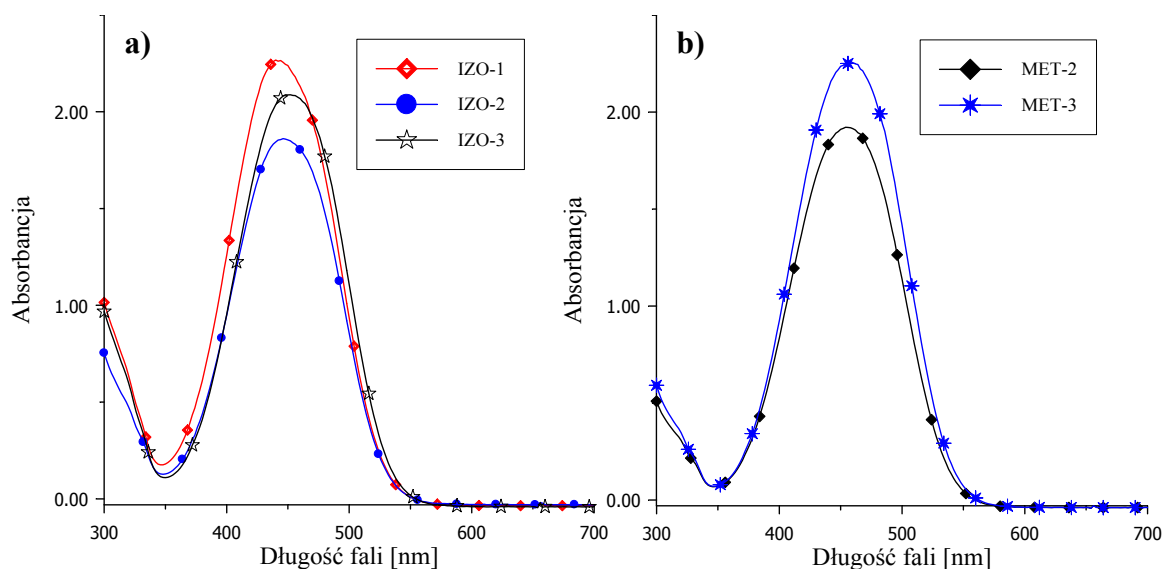
| | |
|--|--|
| <p>2-{2-[4-(E)-(4-[(2,6-dimetylo-pirymidyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]fenylo}(metylo)amino]etoksy]etylo 2-metakrylan (IZO-3)</p> | <p>1,85 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$); 2,28 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C4 w pierścieniu pirymidyniowym); 2,36 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ w pozycji C2 w pierścieniu pirymidyniowym); 3,07 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,66 (s, 6H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4,21 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$); 5,65 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 6,00 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}$); 6,86 (d, 3H: 1H w pierścieniu pirymidyniowym i 2H protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,79 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,86 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 8,01 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 13,4 (br. s, 1H, $-\text{NH}-\text{SO}_2-$)</p> |
| <p>3-(metylo[4-(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo]fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)propylo 2-metakrylan (MET-2)</p> | <p>1,89 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$); 1,89-2,02 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2,29 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}-\text{O}-$); 3,05 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,58 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}-$); 4,14 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 5,69 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 6,06 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 6,16 (s, 1H, proton w pierścieniu metyloizoksazolowym); 6,85 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,79 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,87 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 7,97 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 11,51 (br. s, 1H, $-\text{NH}-\text{SO}_2-$)</p> |
| <p>2-[2-(metylo{4-(E)-(4-[(5-metyloizoksazol-3-yl)amino]sulfonylo}fenylo)diazenylo]-fenylo}amino)etoksy]etylo 2-metakrylan (MET-3)</p> | <p>1,83 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$); 2,29 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}-\text{O}-$); 3,06 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,64 (s, 6H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4,17-4,20 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$); 5,63 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 5,97 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 6,15 (s, 1H, proton w pierścieniu metyloizoksazolowym); 6,85 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,77 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,88 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 7,97 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$); 11,50 (br. s, 1H, $-\text{NH}-\text{SO}_2-$)</p> |

Temperatury topnienia otrzymanych monomerów (Tabela 13) mieściły się w zakresie od ok. 100 do ok. 200 °C. Monomery, będące pochodnymi sulfizomidyny wykazywały wyższe temperatury topnienia niż odpowiednie monomery zawierające pierścień metyloizoksazolowy. W obu seriach homologów temperatura topnienia maleje wraz ze wzrostem długości łącznika pomiędzy atomem azotu a ugrupowaniem metakrylowym.

Tabela 13. Charakterystyka właściwości otrzymanych monomerów metakrylowych.

| <i>Monomer</i> | <i>Temperatura topnienia [°C]</i> | λ_{max} [nm] | $\log\epsilon_{max}$ * |
|----------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|
| IZO-1 | 184,5-188 | 440 | 4,42 |
| IZO-2 | 175-178 | 446 | 4,48 |
| IZO-3 | 128-130 | 450 | 4,42 |
| MET-1 | 175-176 | 450 | 4,59 |
| MET-2 | 122-124 | 454 | 4,42 |
| MET-3 | 107-110 | 460 | 4,47 |

* ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]



Rys. 28 Widma UV-VIS chromoforowych monomerów metakrylowych w DMSO:

a) pochodne sulfizomidyny, b) pochodne sulfametoksazolu.

W celu scharakteryzowania zdolności absorpcyjnych otrzymanych związków wykonano ich widma w DMSO. Maksimum absorpcji badanych monomerów przypada w przedziale od 440 do 460 nm, przy czym położenie maksimum absorpcji monomerów zawierających ugrupowanie sulfizomidynowe przesunięte jest w kierunku fal dłuższych (450-460 nm) w stosunku do monomerów zawierających ugrupowanie sulfametoksazolowe (440-450 nm). Zauważyć również można, że maksimum absorpcji przesuwa się w kierunku fal dłuższych wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego w monomerze w obu badanych seriach (**Rys. 28a i b**).

7.4.2 Synteza polimerów metakrylowych

Wykorzystując otrzymane monomery metakrylowe, zawierające ugrupowanie azobenzenowe oraz niechromoforowe komonomery: metakrylan butylu (**MB**) i akrylan izooktylu (**AI**) przeprowadzono wolnorodnikową polimeryzację w rozpuszczalniku zgodnie z przepisami preparatywnymi opisanymi w punktach 6.2.2 i 6.2.3.

Polimery, których charakterystykę przedstawiono w Tabeli 13 otrzymano z dużą wydajnością 88-98%. Struktury i czystość otrzymanych polimerów potwierdzono na podstawie spektroskopii $^1\text{HNMR}$. Na widmach wszystkich kopolimerów obserwowano szerokie multiplety pochodzące od grup metylenowych meru niechromoforowego (metakrylanu butylu lub akrylanu izooktylu) przy $\delta = 1,0 - 2,0$ ppm, piki pochodzące od grupy metylowej przy atomie azotu ($\sim 3,1$ ppm) oraz sygnały pochodzące od podwójnie podstawionych pierścieni fenyłowych ($\sim 6,9$ ppm, $\sim 7,9$ ppm, $\sim 8,0$ ppm). W przypadku kopolimerów zawierających ugrupowanie chromoforowe, będące pochodną sulfizomidyny (**IZO**) widoczne były piki pochodzące od grup metylowych w pierścieniu pirymidynowym ($\sim 2,3$ ppm $\sim 2,4$ ppm). Natomiast na widmach polimerów zawierających pochodną sulfametoksazolu (**MET**) obserwowano sygnał przy $\sim 2,3$ ppm pochodzący od grupy metylowej w pierścieniu metyloizoksazolowym.

Zamieszczone w Tabeli 14 wagowo-średnie ciężary cząsteczkowe otrzymanych polimerów, wyznaczone metodą GPC, mieszczą się w zakresie od 14200 do 18500, co wskazuje, że są to raczej oligomery. Jest to zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi syntez polimetakrylanów chromoforowych [159,160]. Prawdopodobną przyczyną niskich ciężarów cząsteczkowych produktów może być duża (10 % wag. w stosunku do monomeru) ilość użytego do reakcji inicjatora. Jednakże zmniejszenie ilości inicjatora wpłynęłoby zasadniczo na spadek wydajności reakcji [153].

Tabela 14. Charakterystyka otrzymanych polimerów metakrylowych

| <i>Nazwa polimeru</i> | M_n | M_w | M_w/M_n | T_g [°C] | λ_{max} [nm] |
|-----------------------|-------|-------|-----------|---------------|-------------------------|
| PIZO-1 | 10350 | 14200 | 1,37 | 118 | 442 |
| PIZO-3 | 11700 | 15100 | 1,30 | 74 | 444 |
| PMET-4 | - | - | - | - | 452 |
| IZO-1/20MB | 12600 | 15900 | 1,26 | 86 | 440 |
| IZO-1/50MB | 9900 | 14200 | 1,44 | 54 | 440 |
| IZO-2/20MB | 10750 | 15800 | 1,47 | 71 | 448 |
| MET-2/20MB | 13500 | 18500 | 1,37 | 66 | 452 |
| IZO-3/20MB | 11750 | 16500 | 1,40 | 71 | 450 |
| IZO-3/50MB | 10700 | 15070 | 1,40 | 42 | 450 |
| IZO-1/20AI | 12500 | 18400 | 1,48 | 55 | 438 |
| IZO-2/20AI | 11450 | 16250 | 1,42 | 57 | 450 |
| IZO-3/20AI | 11150 | 15000 | 1,35 | 53 | 446 |

P – homopolimery, **MB** – metakrylan butylu, **AI** – akrylan izooktylu, 20(50) – zawartość w % wag. komonomeru niechromoforowego w wyjściowej mieszaninie.

Widma UV-VIS wykonane dla otrzymanych polimerów wykazują charakterystyczne dla ugrupowania azobenzenowego maksimum absorpcji w zakresie 438 – 456 nm (Tabela 14). Przebieg widm UV-VIS monomerów i polimerów zawierających odpowiednie chromofory jest bardzo zbliżony.

Temperatury zeszklenia homopolimerów i kopolimerów wyznaczono metodą DSC i mieszczą się one w zakresie od 42 do 118 °C. Tak jak oczekiwano temperatury zeszklenia homopolimerów są wyższe niż odpowiednich kopolimerów; wraz z większą zawartością komonomeru niechromoforowego w polimerze temperatura zeszklenia ulega obniżeniu. T_g kopolimerów zależy również od rodzaju komonomeru: te zawierające akrylan izooktylu charakteryzują się niższymi temperaturami zeszklenia niż odpowiednie kopolimery z metakrylanem butylu. Podobny wpływ na T_g zarówno homopolimerów jak i kopolimerów wywiera długość łącznika między atomem azotu a grupą metakrylową w monomerze chromoforowym: im jest on dłuższy tym T_g niższa [35]. Dlatego też najniższą temperaturę zeszklenia, spośród polimerów dla których wyznaczono T_g , wykazał kopolimer **IZO-3/50MB**, charakteryzujący się długim łącznikiem w monomerze azobenzenowym i wysoką (50%) zawartością komonomeru

niechromoforowego. Natomiast kopolimery zawierające 80 % wag. **MB** lub **AI** okazały się w temperaturze pokojowej oleistymi cieczami, trudnymi do dalszych analiz.

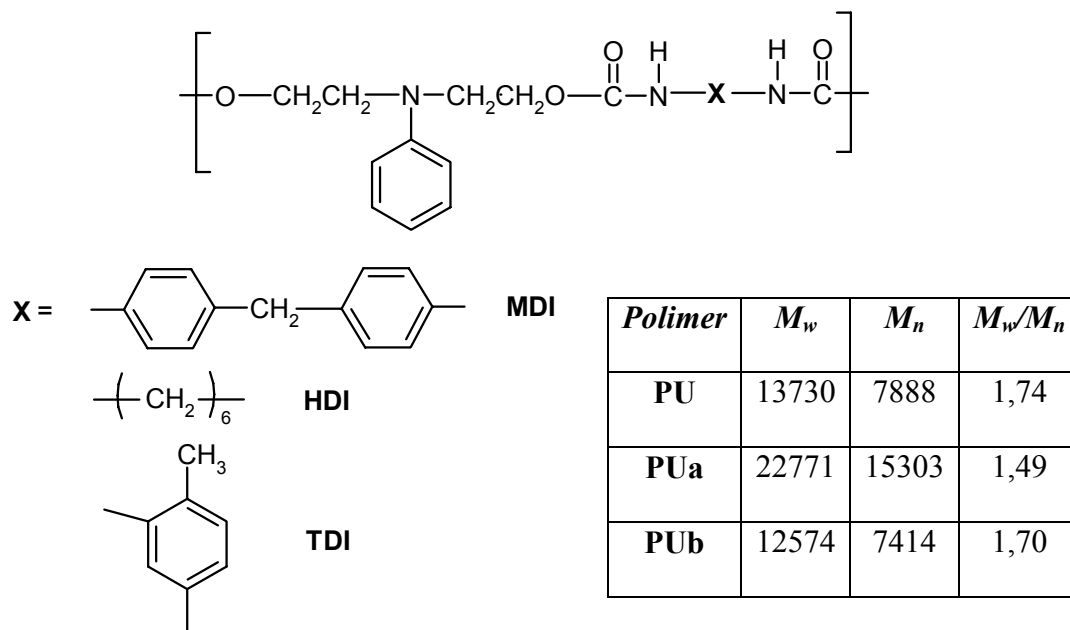
Otrzymane kopolimery zawierają wprawdzie mniejszą ilość ugrupowań chromoforowych w porównaniu do homopolimerów, jednak taka struktura sprzyjać może lepszej mobilności ugrupowań chromoforowych, ulegających pod wpływem naświetlania izomeryzacji *trans-cis*. Zagadnienie to omówione zostanie w dalszej części rozprawy.

7.5 Synteza poliuretanów chromoforowych

Drugą grupę otrzymanych polimerów o właściwościach fotochromowych stanowią poliuretany. Ich synteza miała na celu po pierwsze otrzymanie nowych poliuretanów, w których dotychczas powszechnie stosowane ugrupowanie chromoforowe oparte na pochodnych p-nitroaniliny zastąpione by zostało pochodnymi sulfonoamidów, po drugie zaś, porównanie właściwości fotochromowych polimerakrylanów i poliuretanów.

Ugrupowania chromoforowe można do polimeru wprowadzić w dwojaki sposób. Pierwszy z nich to otrzymanie monomerów chromoforowych, a następnie ich polimeryzacja. Sposób ten zastosowano w przypadku syntezy polimetakrylanów. Druga metoda, według której syntezowano poliuretany, polega na otrzymaniu niechromoforowego polimeru, a następnie jego funkcjonalizacji, czyli przyłączeniu grup chromoforowych [66,67].

Pierwszym etapem syntezy była poliaddycja diolu N,N'-di-(2-hydroksyetylo)aniliny do diizocyjanianów: 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (**MDI**), 1,6-diizocyjanianu heksametylenu (**HDI**) lub 2,4-diizocyjanianu toluenu (**TDI**) zgodnie z przepisem preparatywnym opisanym w punkcie 6.2.4. Otrzymano niechromoforowe poliuretany (**Rys. 29**) z dobrą wydajnością 80 – 90% a ich struktury potwierdziły widma ¹HNMR (Tabela 15).



Rys 29. Struktury i właściwości wyjściowych poliuretanów niechromoforowych.

Polimery te poddano następnie reakcji sprzężenia z solami diazoniowymi według przepisów preparatywnych 6.2.4.4 – 6.2.4.8. Jako substraty wyjściowe do otrzymywania soli diazoniowych posłużyły te same sulfonamidy, które użyto do syntezy monomerów metakrylanowych, a mianowicie: sulfizomidyna i sulfametoksazol. Dodatkowo użyto jeszcze sufatazolu i p-nitroaniliny. P-nitroanilina jak już wspomniano, stanowi odnośnik i umożliwia porównanie z innymi poliuretanami, znanymi w literaturze, a które zawierają właśnie takie ugrupowanie. Wyniki przeprowadzonych wcześniej obliczeń kwantowo-chemicznych wykazały, że monomery zawierające ugrupowanie chromoforowe, będące pochodną sufatazolu charakteryzują się dobrymi właściwościami nieliniowo-optycznymi [153]. Stąd również ten chromofor użyty został do syntezy poliuretanów chromoforowych.

Celem syntez było zarówno otrzymanie poliuretanów chromoforowych, zawierających różne pierścienie heterocykliczne w łańcuchu bocznym, jak i otrzymanie poliuretanów o różnym stopniu podstawienia grup chromoforowych: 100, 50 i 20% molowych.

Obecny jednak na widmach $^1\text{HNMR}$ (Tabela 15) sygnał pochodzący od protonu w pierścieniu fenylovym w pozycji *para* do grupy aminowej ($\sim 6,60$ ppm) wskazuje, że nie uzyskano całkowitego podstawienia. Rzeczywistą zawartość grup chromoforowych w poliuretanach określono na podstawie widm UV-VIS. Oznaczenia te i widma $^1\text{HNMR}$ wskazują, że stopień podstawienia był znacznie niższy niż zakładano (Tabela

15). Dla polimerów **PU-X/1** i **PU-X/2** zawartość grup chromoforowych była podobna ok. 17 – 24%. Powodu niecałkowitego przereagowania dodanej soli diazoniowej upatrywać można w przeszkodach sterycznych: sulfonoamidy użyte do otrzymywania soli diazoniowych zawierają duże objętościowo grupy, które mogły utrudniać dotarcie do miejsca reaktywnego. Inną przyczyną mogły być problemy z rozpuszczalnością poliuretanów w trakcie prowadzenia reakcji sprzęgania.

Tabela 15. Charakterystyka otrzymanych poliuretanów.

| <i>Nazwa związku</i> | <i>Widmo ¹H NMR (300 Hz, rozpuszczalnik: DMSO-d₆, TMS)</i> |
|----------------------|---|
| PU | 3,53 (t, 4H, -CH ₂ N-); 3,56 (s, 2H, -CH ₂ -); 4,18 (t, 4H -CH ₂ O); 6,57-6,71 (m 1H, H pierścienia fenyłowego w pozycji para w stosunku do grupy aminowej); 6,72-6,82 (m, 2H, protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,07 (d, 4H, protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy -CH ₂ -); 7,16 (t, 2H, protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej); 7,34 (d, 4H, protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy -CH ₂ -); 9,60 (s, 2H, CO-NH) |
| PUa | 1,21-1,35 (m, 8H, -CH ₂ CH ₂ -); 2,93 (t, 4H, -CH ₂ NH); 3,51 (t, 4H, -CH ₂ N-); 4,06 (t, 4H, -CH ₂ O); 6,56 (t, 1H, H pierścienia fenyłowego w pozycji <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 6,74 (d, 3H, 2 protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej i proton w grupie CO-NH); 7,11 (m, 3H, 2 protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej i proton w grupie CO-NH) |
| PUb | 2,04 (s, 3H, -CH ₃); 3,58 (t, 4H, -CH ₂ N); 4,19 (t, 4H, -CH ₂ O); 6,60 (t, 1H, H w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 6,71-6,81 (m, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,03-7,15 (m, 3H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej i proton pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do -CH ₃); 7,48 (s, 1H, proton w pierścieniu fenyłowym w pozycji <i>meta</i> w stosunku do -CH ₃); 7,94 (s, 1H, proton pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> |

| | |
|------------------|--|
| | w stosunku do obu grup CO-NH); 8,84 (s, 1H, proton grupy CO-NH w pozycji <i>para</i> do -CH ₃); 9,57 (s, 1H, proton grupy CO-NH w pozycji <i>orto</i> do -CH ₃) |
| PU-IZO/1 | 2,26 (s, 3H, -CH ₃ w pierścieniu pirymidyniowym w pozycji C4); 2,34 (s, 3h, -CH ₃ w pierścieniu pirymidyniowym w pozycji C2); 3,53 (t, 4H, -CH ₂ N-); 3,65 (d, 2H, -CH ₂ -); 4,21 (t, 4H, -CH ₂ O); 6,61 (t, 1H, proton w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>para</i> do grupy aminowej); 6,72-6,82 (m, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy aminowej); 7,07-7,19 (m, 7H, 2 protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej, 4 protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> do grupy -CH ₂ -, 1 proton pierścienia pirymidyniowego); 7,34 (d, 4H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> do grupy -CH ₂ -); 7,79-7,87 (m, 2H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> do grupy N=N); 7,98 (t, 2H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> do grupy N=N); 9,58 (s, 2H, CO-NH) |
| PU-MET/1 | 2,30 (s, 3H, -CH ₃ w pierścieniu izoksazolowym); 3,53 (t, 4H, -CH ₂ N-); 3,78 (d, 2H, -CH ₂ -); 4,20 (t, 4H, -CH ₂ O); 6,16 (s, 1H, H w pierścieniu metyloizoksazolowym); 6,61 (t, 1H, proton w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>para</i> do grupy aminowej); 6,79 (d, 2h, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy aminowej); 7,04-7,18 (m, 2H, 2 protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej, 4 protony w pierścieniach fenylowych w pozycji <i>orto</i> do grupy -CH ₂ -); 7,33 (d, 4H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy -CH ₂ -); 7,78-7,99 (m, 4H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> i <i>meta</i> do grupy N=N); 9,58 (s, 2H, CO-NH); 11,56 (br. s 1H, -NH-SO ₂) |
| PU-TIAZ/1 | 3,43-3,78 (m, 6H, -CH ₂ N- i -CH ₂ -); 4,18 (t, 4H, -CH ₂ O); 6,61 (t, 1H, proton w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>para</i> do grupy aminowej); 6,79 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy aminowej); 7,07-7,18 (m, 6H, 2 protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej, 4 protony w pierścieniach fenylowych w pozycji <i>orto</i> do grupy -CH ₂ -); 7,29-7,35 (m, 5H, proton w pierścieniu fenylowym w |

| | |
|------------------|---|
| | pozycji <i>meta</i> do grupy $-CH_2-$, 1 proton w pierścieniu tiazolowym $-S-C$); 7,88-8,00 (m, 3H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy $N=N$ i H w pierścieniu tiazolowym $-N-C$); 8,67 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy $N=N$); 9,58 (s, 2H, CO-NH); 12,88 (br, s 1H, $-NH-SO_2$) |
| PU-NITR/1 | 3,53 (t, 4H, CH_2N-); 3,78 (d, 2H, $-CH_2-$); 4,20 (d, 4H, $-CH_2O$); 6,60 (t, 1H, proton w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>para</i> do grupy aminowej); 6,79 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy aminowej); 7,07 (d, 4H, protony w pierścieniach fenylowych w pozycji <i>orto</i> do grupy $-CH_2-$); 7,32 (d, 4H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy $-CH_2-$); 7,82 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy aminowej); 7,91 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>orto</i> do grupy $N=N$); 8,34 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy $N=N$); 9,58 (s, 2H, CO-NH) protony w pierścieniu fenylowym w pozycji <i>meta</i> do grupy $N=N$); |

Zawartość grup azobenzenowych w końcowym produkcie wyznaczono dodatkowo na podstawie spektroskopii 1H NMR. Wybrano sygnały przy $\sim 2,26$ ppm i $\sim 2,36$ ppm, charakterystyczne dla grup metylowych w pierścieniu 2,6-dimetylopirymidyn-4-yłowym oraz sygnał przy $\sim 2,30$ ppm pochodzący od protonów w grupie metylowej w pierścieniu metyloizoksazolowym. Oznaczona tą metodą zawartość grup chromoforowych w poliuretanach pozostawała w dobrej zgodności z tą wyznaczoną na podstawie widm UV-VIS.

Przedstawiona metoda syntezy chromoforowych poliuretanów pozwala uniknąć zanieczyszczenia końcowego produktu małowcząsteczkowymi monomerami chromoforowymi, które mogą negatywnie wpływać na jakość filmów polimerowych otrzymywanych do dalszych badań, umożliwiając jednocześnie syntezę poliuretanów o różnej zawartości grup chromoforowych w łańcuchu bocznym.

Wprowadzenie ugrupowań azobenzenowych drastycznie zwiększyło temperatury zeszklenia wyjściowych poliuretanów (Tabela 16). Z tego samego powodu polimery o większej zawartości grup chromoforowych charakteryzują się wyższymi T_g (Tabela 16: seria polimerów **PU-X/1**).

Tabela 16. Właściwości otrzymanych poliuretanów.

| <i>Polimer</i> | <i>Stopień podstawienia [%]</i> | <i>T_g [°C]</i> | <i>λ_{max} [nm]</i> |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| PU | - | 32 | - |
| PU-MET/1 | 24,4 | 107 | 454 |
| PU-MET/3 | 5,0 | 104 | 450 |
| PU-TIAZ/1 | 24,6 | 112 | 424 |
| PU-TIAZ/3 | 6,6 | 110 | 460 |
| PU-IZO/1 | 17,6 | 112 | 444 |
| PU-IZO/3 | 5,0 | 107 | 442 |
| PUa-IZO/1 | 38,9 | 94 | 444 |
| PUb-IZO/1 | 39,3 | 118 | 442 |
| PU-NITR/1 | 23,0 | - | 492 |

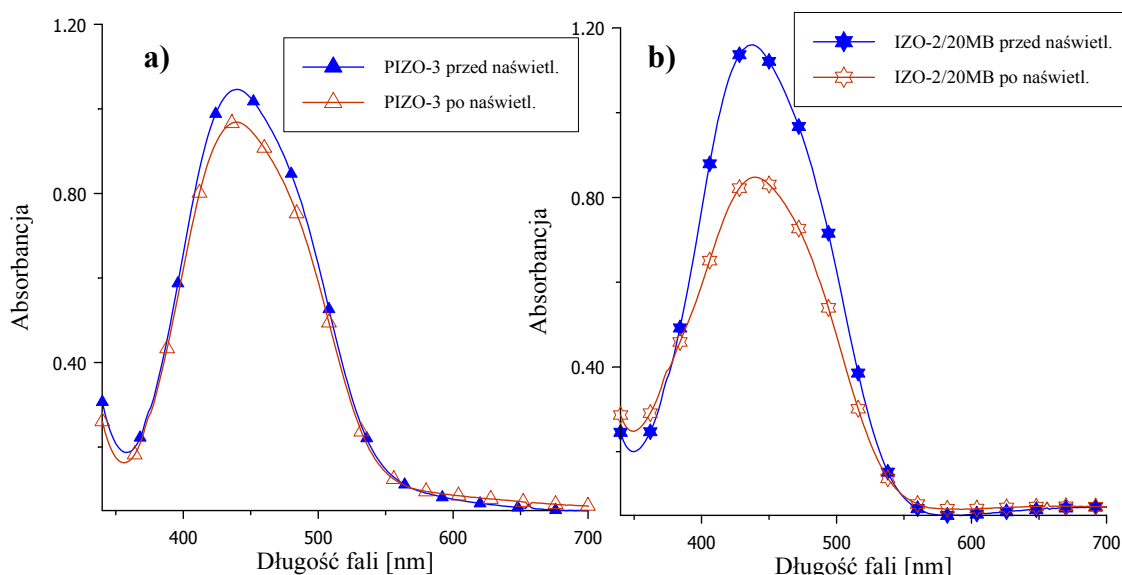
7.6 Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w polimerach

Pierwszym etapem badań, mających na celu zbadanie właściwości fotochromowych otrzymanych polimerów, było określenie zdolności do izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, wprowadzonego do łańcucha bocznego, pod wpływem naświetlania. Jak wspomniano we wstępie teoretycznym, podczas naświetlania światłem widzialnym, bardziej stabilna forma *trans* azobenzenu przechodzi w mniej stabilną formę *cis*. Zjawisko to w zsyntezowanych polimerach badano zarówno w rozpuszczalniku (DMSO) jak i w filmach polimerowych, które otrzymywano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.3.7. Przed wykonywaniem widm UV-VIS płytki z naniesioną warstwą polimeru i przygotowane roztwory pozostawiano na kilkanaście godzin w ciemności w celu relaksacji jak największej ilości grup *cis*. Na **Rys. 30** przedstawiono wybrane widma UV-VIS polimetakrylanów przed naświetlaniem i po 5 min. naświetlania światłem białym. Widoczne na wykresach zmniejszenie absorbancji spowodowane jest izomeryzacją *trans-cis* i zwiększeniem ilości izomerów *cis*. W przypadku polimerów **IZO-2/20MB (Rys. 30b)** i **PU-IZO/1**

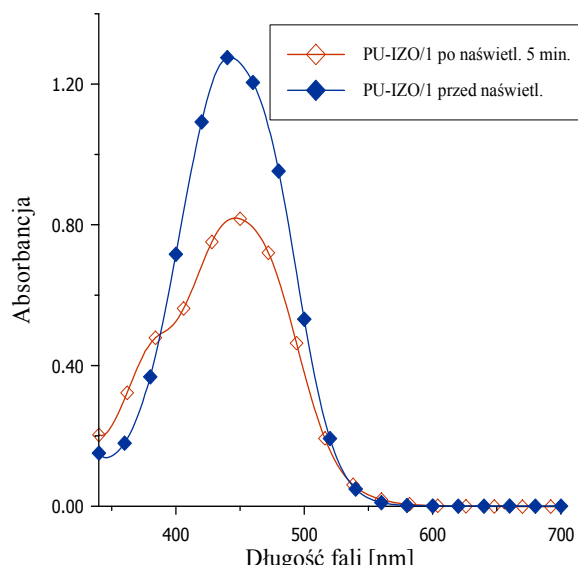
(Rys. 31) na widmach po naświetlaniu pojawia się nowe maksimum absorpcji przy ok. 385 nm charakterystyczne dla formy *cis*.

Godnym uwagi jest fakt, że zjawisko to z większą wydajnością przebiegało w kopolimerach (Rys. 30b) niż w homopolimerach. Przyczyną może być większa swoboda, jaką posiadają ugrupowania azobenzenowe w kopolimerach, gdzie nie każdy mer podstawiony jest grupą chromoforową o dużych, w tym przypadku, rozmiarach. Wprowadzenie niechromoforowego komonomeru okazało się w tym przypadku korzystne ze względów sterycznych.

Również w przypadku poliuretanów uzyskano zadowalające rezultaty: już po 2 min. naświetlania zmiana absorbancji wywołana izomeryzacją *trans-cis* była bardzo wyraźna (Rys. 31). Wyjątek stanowiły poliuretany zawierające ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną sulfatiazolu i *p*-nitroaniliny. W przypadku tych polimerów niewielkie zmiany absorbancji zaobserwowano dopiero po wydłużeniu czasu naświetlania do 20 min. Podobne zjawisko zaobserwowano również wcześniej dla monomerów metakrylowych zawierających grupę NO₂ [143] i dla DR-19 (Disperse Red 19) i DO-1 (Disperse Orange 1) [161], nitrowych pochodnych azobenzenu, typu *pseudostilbenów*. Stwierdzono, że obserwowane bardzo niewielkie zmiany absorbancji po naświetleniu mogły być spowodowane bardzo szybką reizomeryzacją *cis-trans*, przebiegającą w temperaturze pokojowej.

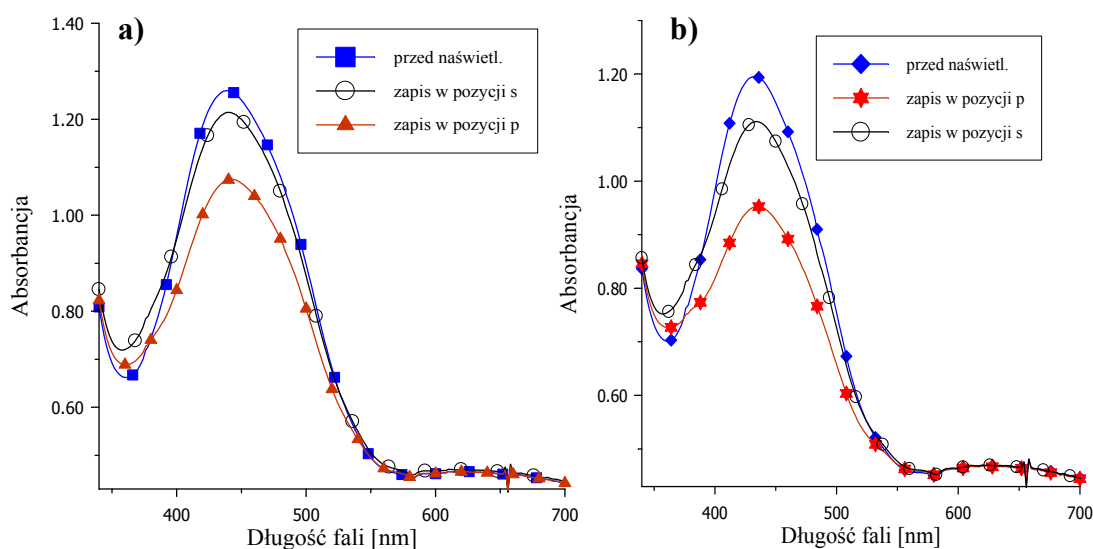


Rys. 30 Widma UV-VIS cienkich filmów polimerowych dla metakrylanów chromoforowych przed i po 5 min. naświetlania: a) homopolimer PIZO-3, b) kopolimer IZO-2/20MB



Rys. 31. Widma UV-VIS poliuretanu PU-IZO/1 w DMSO przed i po 5 min. naświetlania światłem.

Wykonano także widma UV-VIS filmów polimetakrylowych z użyciem filtra polaryzacyjnego (Rys. 32). Gdy materiał fotochromowy, zawierający ugrupowania azobenzenowe, naświetlany jest światłem spolaryzowanym liniowo o odpowiedniej długości fali, grupy azobenzenowe ulegają cyklowi izomeryzacji *trans-cis-trans* i ustawiają się prostopadle do polaryzacji światła [34,35]. Prowadzi to do miejscowego zwiększenia stężenia izomerów *cis* w filmie polimerowym, a więc do powstania anizotropii. Zjawisko to obserwowano na widmach UV-VIS otrzymanych polimerów (Rys. 32).



Rys. 32 Widma UV-VIS polimetakrylanów naświetlanych światłem o polaryzacji p:
a) homopolimeru PIZO-3, b) kopolimeru IZO-1/20MB.

Widmo zapisane w tej samej pozycji, co polaryzacja światła użytego do naświetlania (p) charakteryzuje się dużą zmianą absorpcji (wzrost ilości izomerów *cis* w układzie). Natomiast widmo zapisane w pozycji prostopadłej wykazuje jedynie nieznaczną różnicę w stosunku do widma zapisanego przed naświetlaniem. Różnica ta wynikać może z niedokładnego ustawienia kąta płytki lub filtra polaryzacyjnego.

Przeprowadzone badania dotyczące izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w otrzymanych polimerach wskazują, że materiały te pod wpływem działania światła zmieniają swoje właściwości. Szczególnie interesujący wydaje się fakt, że zmiany te z większą wydajnością mają miejsce w kopolimerach (**Rys. 32b**).

7.7 Modulacja współczynnika załamania światła w filmach polimerowych

Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego pociąga za sobą szereg zmian właściwości materiału. Jedną z nich, niezwykle interesującą pod względem potencjalnych zastosowań w optoelektronice, jest modulacja współczynnika załamania światła.

Zmianę współczynnika załamania światła w otrzymanych polimerach badano metodą elipsometryczną. Metoda ta z powodzeniem została już wcześniej zastosowana w badaniu zmian właściwości materiału podczas naświetlania zarówno w filmach Langmuira-Blodgett [162], w których obserwowano zmianę grubości filmu wynikającą z ruchu grup bocznych pod wpływem światła, jak i w warstwach nanoszonych metodą „spin-coating” [163], w których mierzono zmianę współczynnika załamania światła.

Filmy polimerowe do pomiarów elipsometrycznych (o grubości od 300 do 470 nm) przygotowywano na zmatowionych płytkach szklanych w celu uniknięcia odbić światła, które mogłyby zakłócać pomiar. Jako źródła światła do naświetlania filmu polimerowego użyto światła białego o mocy ok. 2 mW/cm².

Naświetlanie filmu polimerowego bezpośrednio na stoliku elipsometru powodowało odwracalne zmiany właściwości materiału obserwowane jako zmiany parametrów Δ i Ψ (wielkości mierzonych w trakcie pomiaru). Typowe zmiany obserwowane podczas pomiaru wywołane naświetlaniem przedstawiono na **Rys. 33**.

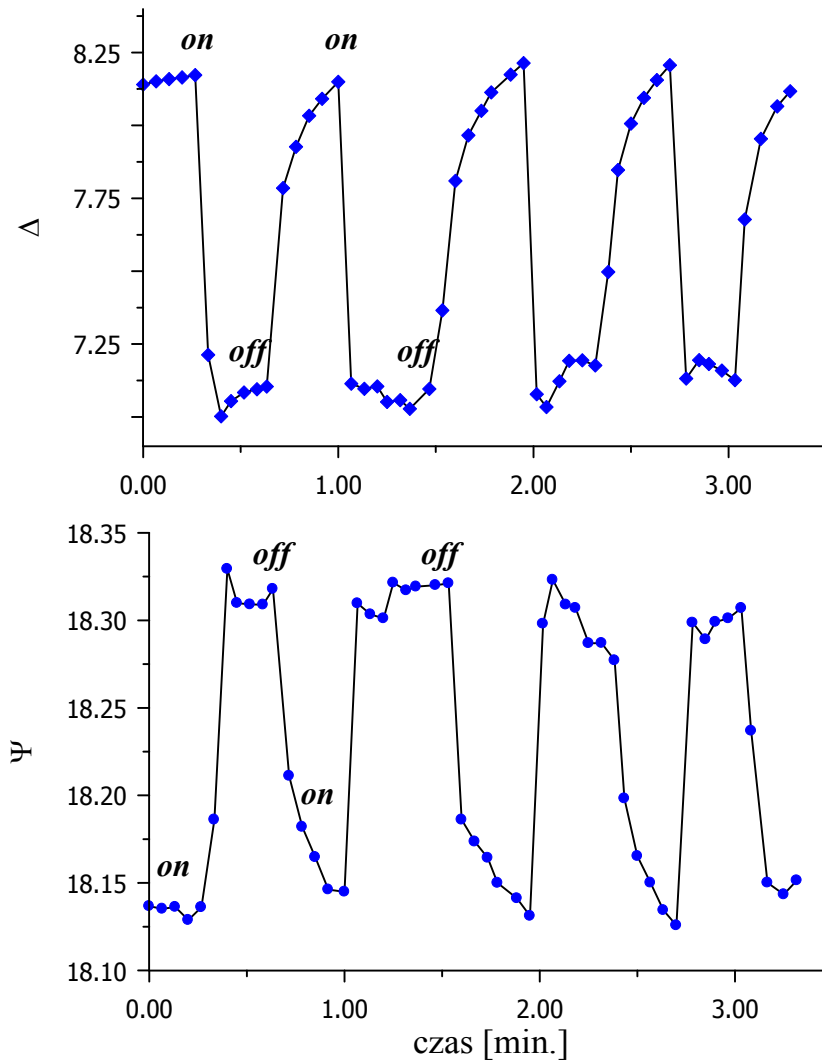
Zmierzone zmiany kątów polaryzacji Δ i Ψ pozwoliły na wyznaczenie zespolonego współczynnika załamania światła:

$$n = n_r + ik \quad (7.3)$$

a następnie zmiany współczynnika załamania pod wpływem naświetlania, potraktowanej jako różnica części rzeczywistej współczynnika przed naświetlaniem i po naświetlaniu, w stanie stacjonarnym:

$$\Delta n_r = n_r^0 - n_r^{\text{photostat.}} \quad (7.4)$$

Cześć urojona współczynnika, związana z absorpcją materiału pozostawała praktycznie niezmienną.



Rys. 33 Zmiana parametrów Δ i Ψ podczas naświetlania filmu polimerowego PIZO-3;
on - włączenie światła, *off* - wyłączenie światła.

W Tabeli 17 zestawiono zmiany współczynnika zmierzone dla poliuretanów, natomiast zmiany dla polimetakrylanów w Tabeli 18.

Czas naświetlania w przypadku poliuretanów wynosił 2 min., co było czasem wystarczającym do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Najwyższe zmiany współczynnika załamania światła zaobserwowano dla poliuretanów **PUa-IZO/1** i **PUB-IZO/1**, które wynosiły odpowiednio 0,0296 i 0,0220. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej fakt, iż zawartość grup azobenzenowych w tych polimerach jest większa niż w pozostałych poliuretanach.

Tabela 17. Zmiany części rzeczywistej współczynnika załamania światła podczas naświetlania dla poliuretanów.

| <i>Polimer</i> | Δn_r |
|----------------|--------------|
| PU-MET/1 | 0,0062 |
| PU-TIAZ/1 | 0,0039 |
| PU-IZO/1 | 0,0033 |
| PUa-IZO/1 | 0,0296 |
| PUB-IZO/1 | 0,0220 |
| PU-NITR/1 | 0,0014 |

Dla polimetakrylanów zmiany te wahały się od 0,014 do 0,025. Dla kopolimerów **IZO-2/20MB** i **IZO-3/20AI** wartości zmiany wynosiły odpowiednio 0,025 i 0,021. W przypadku homopolimeru natomiast, zawierającego tą samą grupę chromoforową, zmiana ta była znacznie mniejsza i wynosiła 0,014. Wskazywało by to na fakt, że większa przestrzeń i związana z tym swoboda, jaką posiadają chromofory w kopolimerach sprzyja większym zmianom, co obserwowano zresztą już wcześniej w przypadku izomeryzacji (punkt 7.6).

Porównując jednak poliuretany i polimetakrylany wydaje się więc, że zmiana współczynnika załamania światła jest wypadkową ilości grup chromoforowych przyłączonych do polimeru i swobody jaką te grupy posiadają. Stosunkowo niska zawartość grup azobenzenowych w otrzymanych poliuretanach **PU**, jak się okazało, może niekorzystnie wpływać na wielkość modulacji współczynnika załamania światła.

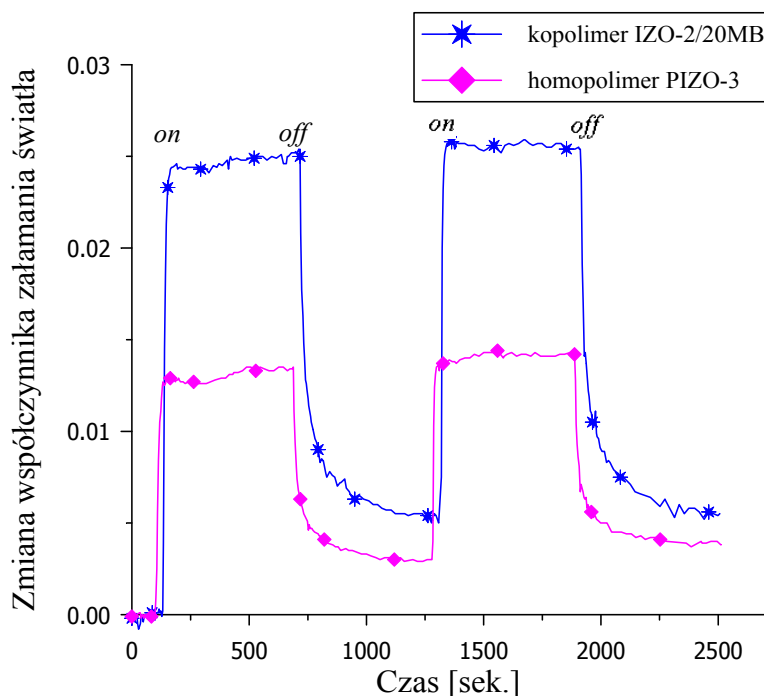
Porównując natomiast wartości zmierzone z obliczonymi dla monomerów metakrylowych w punkcie 7.3 niniejszej pracy zauważyć należy, iż wartości zmierzone są niższe. Dodać należy jednak, że izomeryzacja jest procesem odwracalnym i nie

wszystkie izomery *trans* ulegają izomeryzacji. Na podstawie wcześniejszych obserwacji stwierdzono, że wydajność izomerów *cis* w roztworze nie wynosiła więcej niż 60% [143]. Dlatego też nie było zaskoczeniem, że zmiany współczynnika załamania światła obliczone dla czystych izomerów okazały się wyższe od zmierzonych.

Pomimo tych różnic, zastosowanie obliczeń kwantowo-chemicznych okazało się bardzo przydatne do przewidywania takich właściwości materiałów fotochromowych jak m.in. modulacja współczynnika załamania światła. Jest to szczególnie użyteczna metoda, biorąc pod uwagę nietrwałość izomerów *cis*.

7.8 Kinetyka zmiany współczynnika załamania światła

Kolejnym krokiem było zbadanie zmian współczynnika załamania światła w czasie w trakcie naświetlania światłem i po zakończeniu naświetlania. Przebieg krzywych zależności zmiany współczynnika załamania światła od czasu dla wybranych polimerów przedstawiono na **Rys. 34**.



Rys. 34 Zmiany współczynnika załamania światła podczas przerywanego naświetlania światłem.

Natansohn i współpracownicy zaproponowali opis tego typu zjawisk w polimerach zawierających ugrupowania azobenzenowe za pomocą funkcji wykładniczych [164]. Okazało się, że z powodzeniem funkcje te opisują dynamikę wzrostu i zaniku modulacji współczynnika załamania światła w otrzymanych polimerach fotochromowych.

Dla procesu fotoindukowanego (w momencie działania światła) równanie to ma postać (7.5):

$$\Delta n_r = A\{1 - \exp(-k_a t)\} + B\{1 - \exp(-k_b t)\} \quad (7.5)$$

Natomiast dla procesu relaksacji, tzn. po wyłączeniu źródła światła, proces opisany jest równaniem (7.6):

$$\Delta n_r = C \exp(-k_c t) + D \exp(-k_d t) + E \quad (7.6)$$

W równaniach (7.5) i (7.6) Δn_r wyraża zmianę współczynnika załamania światła obserwowaną w czasie t ; k_a , k_b , k_c i k_d określają stałe związane z odpowiednimi amplitudami A , B , C i D . E , natomiast, charakteryzuje część zmiany współczynnika załamania światła zachowanej w materiale na długi czas. Wartości wszystkich stałych zarówno dla procesu wzrostu jak i relaksacji umieszczono w Tabeli 18.

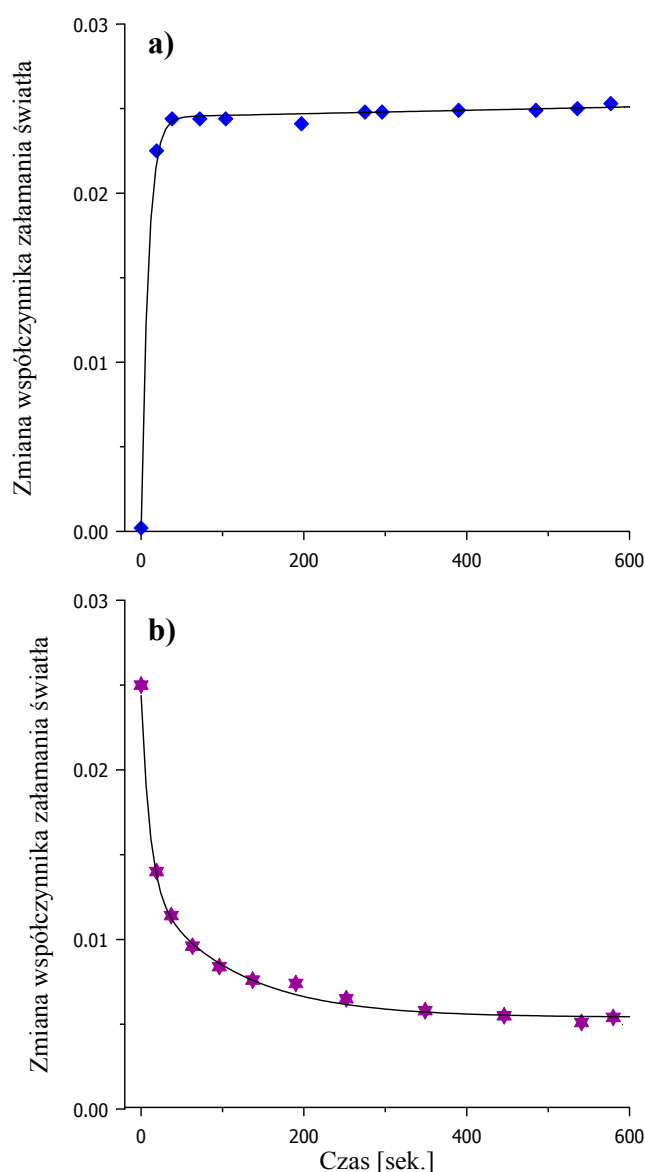
Wartości stałych procesu wzrostu oraz trwałość fotoindukowanej zmiany współczynnika załamania (E) zależą zarówno od rodzaju grupy chromoforowej jak i od rodzaju użytego komonomeru niechromoforowego: metakrylanu butylu lub akrylanu izooktylu.

Naświetlanie polimerowego filmu fotochromowego powoduje izomeryzację *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, następstwem czego jest reorientacja podstawników w łańcuchu bocznym polimeru i ruchy segmentów materiału, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Obydwa te procesy przyczyniają się do zmiany współczynnika załamania światła.

Tabela 18. Stałe kinetyczne dla modulacji współczynnika załamania światła.

| <i>Polimer</i> | <i>Naświetlanie</i> | | | | <i>Relaksacja</i> | | | | | Δn_r * |
|-------------------|---------------------|----------------------|----------|----------------------|-------------------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------|
| | <i>A</i> | <i>k_a</i> | <i>B</i> | <i>k_b</i> | <i>C</i> | <i>k_c</i> | <i>D</i> | <i>k_d</i> | <i>E</i> | |
| PIZO-3 | 0,0124 | 0,071 | 0,0012 | 0,003 | 0,0065 | 0,1056 | 0,0038 | 0,0103 | 0,0031 | 0,014 |
| Drugi przebieg | 0,0134 | 0,1914 | 0,0013 | 0,003 | 0,0067 | 0,1050 | 0,0040 | 0,010 | 0,0039 | 0,015 |
| PMET-4 | 0,016 | 0,085 | 0,004 | 0,009 | - | - | - | - | - | 0,020 |
| IZO-3/20AI | 0,0176 | 0,085 | 0,0036 | 0,007 | 0,0085 | 0,1180 | 0,0041 | 0,0093 | 0,0087 | 0,021 |
| IZO-2/20MB | 0,0235 | 0,085 | 0,0026 | 0,007 | 0,0112 | 0,0944 | 0,0077 | 0,0092 | 0,0054 | 0,025 |
| Drugi przebieg | 0,0257 | 0,1239 | - | - | - | - | - | - | - | |
| MET-2/20MB | 0,0168 | 0,085 | 0,003 | 0,006 | 0,0075 | 0,2305 | 0,0075 | 0,0280 | 0,0054 | 0,02 |
| MET-2/20AI | 0,0146 | 0,0730 | 0,0021 | 0,004 | 0,0069 | 0,1617 | 0,0044 | 0,0212 | 0,0055 | 0,017 |
| MET-3/20MB | 0,0195 | 0,2329 | 0,0019 | 0,004 | 0,0127 | 0,1108 | 0,0066 | 0,0201 | 0,0009 | 0,020 |
| MET-3/20AI | 0,0144 | 0,1308 | 0,0015 | 0,001 | 0,0142 | 0,0547 | 0,0008 | 0,0135 | 0,0018 | 0,016 |

* $\Delta n_r = n_r^0 - n_r^{photostat.}$; dla homopolimeru **PMET-1** $\Delta n_r = 0,0122$ [34]



Rys. 35 Zmiana współczynnika załamania światła dla kopolimeru IZO-2/20MB. Linia ciągła przedstawia dopasowanie funkcji wykładniczej: **a)** dla wzrostu – światło włączone, **b)** dla relaksacji – światło wyłączone.

Gdy film naświetlany jest światłem spolaryzowanym liniowo chromofory mogą tworzyć domeny o zwiększonym stężeniu izomerów *cis*, obserwowane jako miejsca jaśniejsze i domeny o zwiększonym stężeniu izomerów *trans* (miejsca ciemniejsze na filmie polimerowym), co prowadzi do wytworzenia w materiale siatki dyfrakcyjnej. Źródłem światła zastosowanym w przypadku naświetlania badanych polimerów było jednak światło białe padające prostopadle do powierzchni filmu polimerowego. Na **Rys. 35** przedstawiono dopasowanie funkcji wykładniczych do danych eksperymentalnych dla procesu wzrostu zmiany współczynnika załamania światła (**Rys. 35a**) i dla procesu relaksacji (**Rys. 35b**).

Funkcja wykładnicza (7.5) umożliwia opisanie zjawisk zachodzących w filmie polimerowym podczas naświetlania: część pierwsza równania związana jest z izomeryzacją *trans-cis*, która wywołana bezpośrednio naświetlaniem jest procesem stosunkowo szybkim. Natomiast druga część równania związana jest z wolniejszym procesem osiągnięcia przez materiał stanu równowagi. Stałe k_a i k_b opisują odpowiednio kinetykę izomeryzacji *trans-cis* i reorientacji materiału. Wartości tych stałych, zamieszczone w Tabeli 18 wskazują, że pierwszy z tych procesów jest znacznie szybszy od drugiego: wartości stałych k_a są o rząd lub więcej większe od wartości stałych k_b . Wielkości A i B odpowiadają natomiast wartościom modulacji współczynnika załamania światła związanym odpowiednio z procesami izomeryzacji i reorientacji materiału. Porównując wartości tych dwóch amplitud A i B zauważyć można, iż chociaż proces reorientacji ma znacznie mniejszy wpływ na wielkość zmiany współczynnika załamania światła, to jednak jest on zauważalny i wynosi ok. 20%.

Różnica pomiędzy homopolimerami i kopolimerami wyrażona jest mniejszą amplitudą zmiany współczynnika załamania światła (Rys. 34). Wprowadzenie niechromoforowego komonomeru pełni rolę chemicznie przyłączonego plastyfikatora i daje dodatkową przestrzeń międzycząsteczkową umożliwiającą ruch grup bocznych.

Zaobserwowano, że powtórzenie cyklu naświetlania, po powrocie materiału do pewnego ustalonego stanu, powoduje, iż cykl kolejny przebiega szybciej aniżeli pierwszy (Tabela 18, drugi przebieg dla IZO-2/20MB i PIZO-3). Ponadto drugi przebieg związany wydaje się być jedynie z izomeryzacją *trans-cis*, co świadczyć może o pewnej „pamięci materiału”. Potwierdza to tym samym pogląd o dwóch procesach zachodzących w materiale: w przypadku drugiego cyklu czas jaki upłynął od momentu zakończenia naświetlania do jego ponownego rozpoczęcia był na tyle krótki, że reorientacja w materiale nie była możliwa.

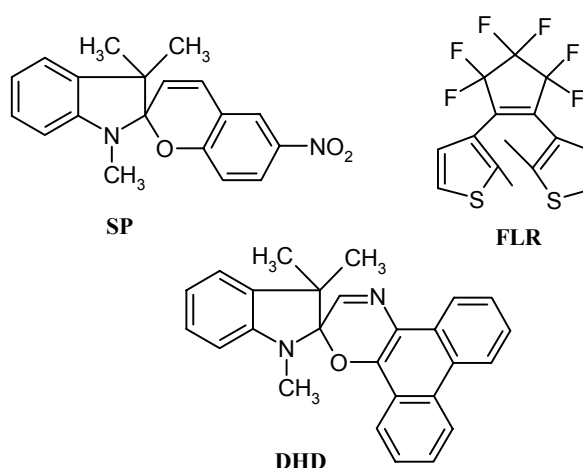
Wielkości C i D w równaniu (7.6) wynikają natomiast z izomeryzacji *cis-trans* i reorientacji materiału, które są konsekwencją termicznej relaksacji materiału po zakończeniu naświetlania. Natomiast stałe k_c i k_d opisują, odpowiednio, szybkość tych procesów. Z kolei wielkość E to część Δn_r , zachowana w materiale przez dłuższy okres czasu. Czas potrzebny do całkowitej relaksacji materiału, tzn. do wyjściowej wartości współczynnika załamania światła wynosił ok. 24 godz. w temperaturze pokojowej. Analogicznie, jak w przypadku wzrostu, tak i dla procesu zaniku Δn_r wartości stałych k_c są wyższe aniżeli k_d , co jest związane z tym, że spontaniczna izomeryzacja *cis-trans* przebiega znacznie szybciej niż reorientacja materiału.

7.9 Modulacja współczynnika załamania światła w układach składających się z chromoforów dwojakiego rodzaju

7.9.1 Wytypowanie chromoforów na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych

Właściwości fotochromowe danej substancji wynikać mogą nie tylko z izomeryzacji *trans-cis* (która ma miejsce w przypadku omawianych dotychczas azobenzenów), ale również spowodowane mogą być otwarciem bądź zamknięciem pierścienia. Ponieważ zmiana struktury związków zdolnych do otwarcia – zamknięcia pierścienia pod wpływem naświetlania również jest ściśle związana ze zmianą absorbancji, momentu dipolowego i współczynnika załamania światła, wśród chromoforów tego typu poszukiwano więc związków, które mogłyby zwiększyć Δn_r . Jednocześnie doniesienia literaturowe potwierdzają, że w przypadku materiałów, w których pod wpływem światła dochodzi do otwarcia bądź zamknięcia pierścienia mamy także do czynienia ze zmianą współczynnika załamania światła [165-167]. Zdolność ta czyni je materiałami atrakcyjnymi do zastosowań w fotonice [168].

Pierwszym etapem poszukiwań, mających na celu wytypowanie najbardziej obiecujących materiałów, było przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych dla struktur przedstawionych na **Rys. 36**. Obliczenia przeprowadzono według tej samej metody, jakiej użyto w przypadku obliczeń właściwości monomerów azobenzenowych, opisanej w punkcie 6.4 pracy.



Rys. 36 Struktury chromoforów poddanych obliczeniom kwantowo chemicznym.

Wyniki obliczeń, pozostające w dobrej zgodności z danymi literaturowymi [169-172], i struktury związków w minimum energii potencjalnej przedstawiono w Tabeli 19.

W przypadku spirobenzopiranu (**SP**) i pochodnej spirooksazyny (**DHD**) obliczone wartości momentu dipolowego i polaryzowalności α i β^0 były wyższe dla formy otwartej (moment dipolowy był ok. dwukrotnie większy). Różnica energii potencjalnej pomiędzy formą otwartą i zamkniętą wynosiła ok. 30 kJ/mol, przy czym w przypadku spirobenzopiranu konieczne było powtórzenie obliczeń z użyciem wyższej bazy funkcyjnej B3LYP/3-21g*, ze względu na bardzo dużą wartość ΔE otrzymaną przy zastosowaniu bazy RHF/3-21g. W przypadku spirobenzopiranu zmiany polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności wywołane reakcją otwarcia pierścienia były największe spośród struktur, dla których przeprowadzono obliczenia. Wynosiły one odpowiednio $10,29 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2\text{m}^2/\text{J}$ i $3,95 \cdot 10^{-50} \text{ C}^3\text{m}^3/\text{J}^2$. Zmiany wielkości momentu dipolowego oraz α i β^0 były natomiast znacznie mniejsze dla diarylenu **FLR**: polaryzowalność zmieniła się o $1,32 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2\text{m}^2/\text{J}$, natomiast moment dipolowy ok. $1 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

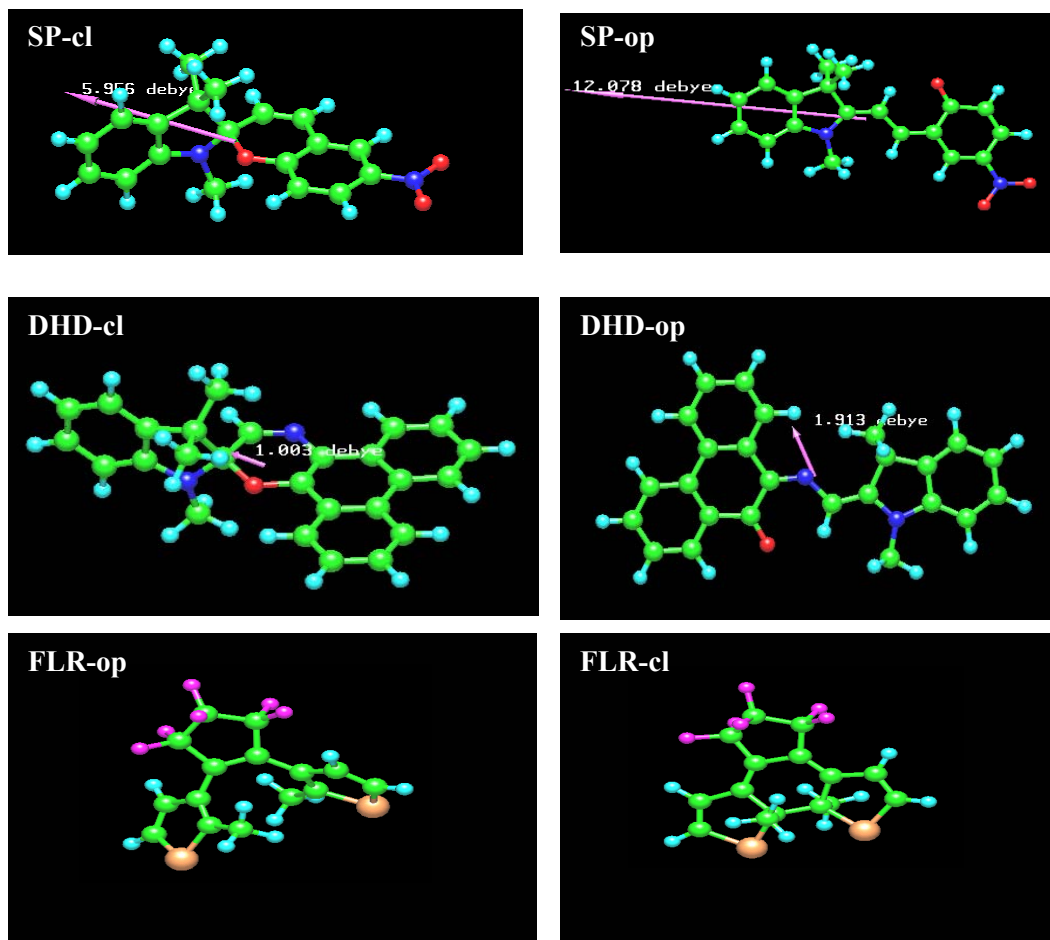
Tabela 19. Właściwości chromoforów (form zamkniętych i otwartych) obliczone przy użyciu programu GAUSSIAN.

| Nazwa ^{a)} | $\mu / 10^{-30}$ [C·m] | $\alpha / 10^{-40}$ [C ² m ² /J] | $\beta^0 / 10^{-50}$ [C ³ m ³ /J ²] | ΔE [kJ/mol] | λ_{max} ^{c)} [nm] |
|---------------------|---------------------------|---|--|---------------------|--|
| SP-cl | 18,28 | 31,92 | 2,51 | 30,64 ^{b)} | 284 |
| SP-op | 39,25 | 42,21 | 6,46 | | 368 |
| DHD-cl | 2,82 | 41,92 | 0,978 | 30,36 | 501 |
| DHD-op | 4,32 | 48,91 | 1,30 | | 372 |
| FLR-op | 12,15 | 25,27 | 0,324 | 24,69 | 528 |
| FLR-cl | 11,17 | 26,59 | 0,199 | | 251 |
| | | | | | 294 |
| | | | | | 248 |
| | | | | | 347 |

^{a)} op – forma otwarta, cl – forma zamknięta

^{b)} baza funkcyjna B3LYP/3-21g*

^{c)} obliczone za pomocą programu Argus

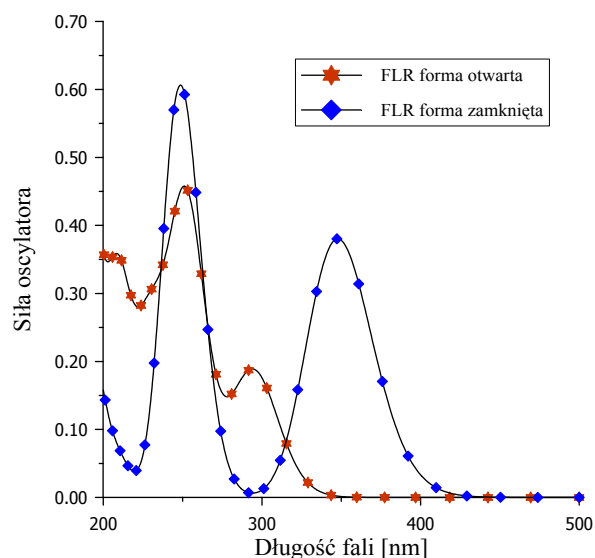


Rys. 37 Struktury chromoforów w minimum energii potencjalnej. Zaznaczony na rysunkach moment dipolowy cząsteczki wyznaczono za pomocą programu MOPAC.

Obliczone różnice momentów dipolowych i polaryzowalności α pomiędzy formą zamkniętą i otwartą związków pozwalają przypuszczać, że dodatek tego typu chromoforów może korzystnie wpłynąć na wielkość modulacji współczynnika załamania światła.

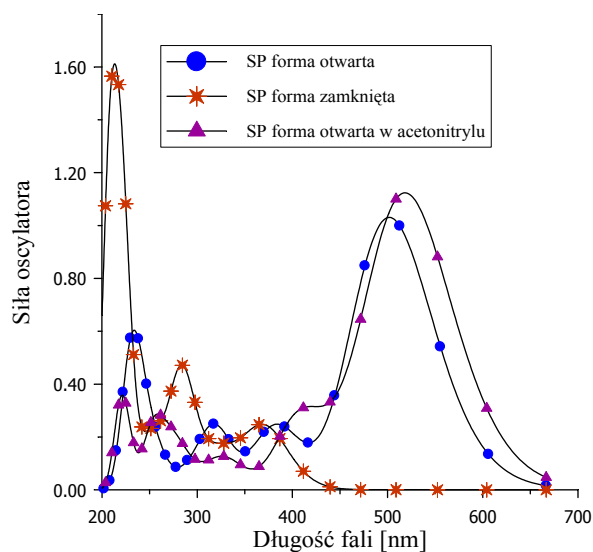
Kolejnym krokiem, zmierzającym do wytypowania struktur, które zwiększyłyby modulację współczynnika załamania światła w badanych polimerach fotochromowych, były symulacje widm UV-VIS. Obliczenia te miały na celu wybranie związków, których położenie maksimum absorpcji byłoby możliwie najbardziej zbliżone do maksimum absorpcji otrzymanych polimerów, zawierających ugrupowania azobenzenowe.

Na **Rys. 38** i **39** przedstawiono obliczone widma UV-VIS, odpowiednio, dla związków **FLR** i **SP**. Maksimum absorpcji przy 294 nm (Tabela 19) charakterystyczne dla formy otwartej **FLR** zanika wraz z zamknięciem pierścienia i dla formy zamkniętej pojawia się nowe maksimum przy 347 nm.



Rys. 38 Obliczone za pomocą programu Argus widmo UV-VIS dla formy otwartej i zamkniętej FLR.

W przypadku spirobenzopiranu (**SP**), natomiast, wraz z otwarciem pierścienia pod wpływem naświetlania pojawia się charakterystyczne dla merocyjaniny (formy otwartej **SP**) maksimum absorpcji przy 501 nm. Położenie tego maksimum przesunięte jest w kierunku dłuższych fal pod wpływem rozpuszczalnika. W acetonitrylu λ_{\max} dla formy otwartej spirobenzopiranu wynosiło 518 nm (**Rys. 39**).



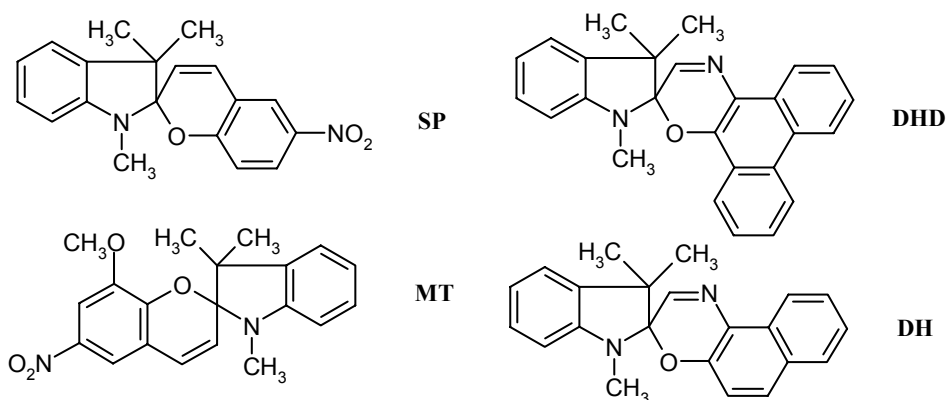
Rys. 39 Obliczone za pomocą programu Argus widmo UV-VIS dla formy otwartej i zamkniętej SP.

Na podstawie wyników przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych oraz symulacji właściwości spektroskopowych do dalszych badań wybrano chromofory typu spirobenzopirany i spirooksazyny. Związki te charakteryzują się dużymi zmianami momentu dipolowego i polaryzowalności, będącymi następstwem otwarcia pierścienia pod wpływem naświetlania. Ponadto położenie maksimum absorpcji form otwartych tego typu chromoforów, wyznaczone na podstawie obliczeń, okazało się najbardziej zbliżone do maksimum absorpcji otrzymanych chromoforów metakrylowych.

7.9.2 Widma UV-VIS układów złożonych z chromoforów dwojakiemu rodzaju

Przed sporządzeniem mieszanin chromoforów dwojakiemu rodzaju określono właściwości fotochromowe chromoforów przedstawionych na **Rys. 40**.

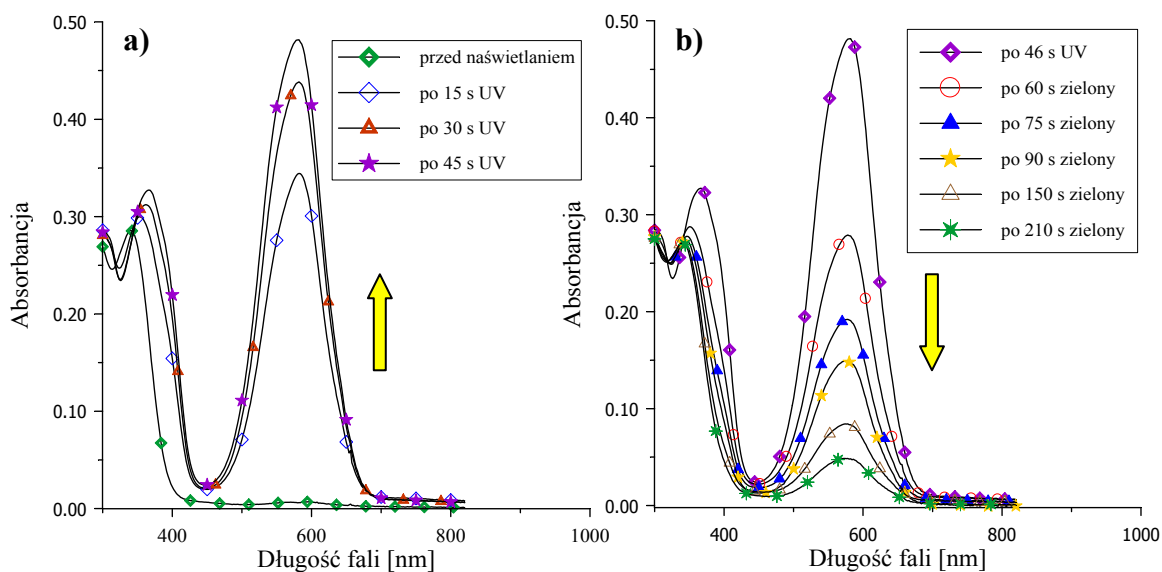
Reakcję otwarcia pierścienia podczas naświetlania światłem z zakresu UV i reakcje zamknięcia podczas naświetlania światłem widzialnym, zarówno dla roztworów jak i filmów polimerowych, monitorowano za pomocą spektroskopii UV-VIS.



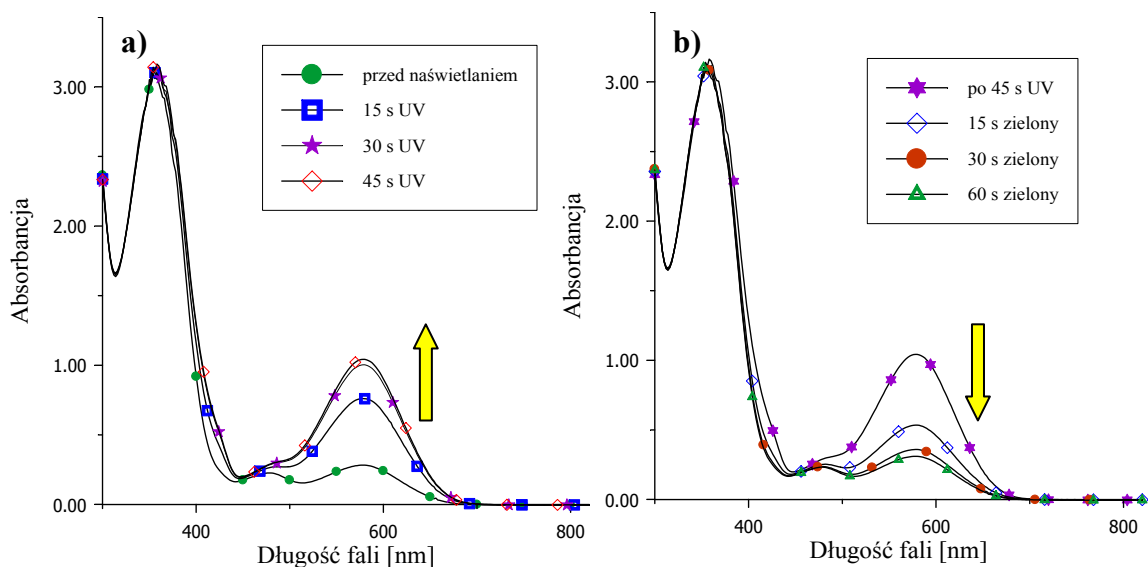
Rys. 40 Struktury chromoforów użytych do sporządzania układów mieszanych.

Roztwory badanych chromoforów o stężeniu ok. $3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ przygotowywano w acetonitrylu. Jako matrycy polimerowej do sporządzania cienkich warstw użyto natomiast kopolimeru metakrylanu metylu z metakrylanem butylu, oznaczonego dalej symbolem PMMA-MB. Stosunek wagowy kopolimeru PMMA-MB do chromoforu wynosił 1:1. Do naświetlania używano lampy UV lub światła widzialnego, używając w tym przypadku filtra SCHOTT, typ: VG-6. .

Na **Rys. 41** i **42** przedstawiono widma UV-VIS wykonane podczas naświetlania, odpowiednio chromoforów **SP** i **MT**.



Rys. 41 Widma UV-VIS spirobenzopirany w PMMA-MB: a) podczas naświetlania światłem UV, b) podczas naświetlania światłem widzialnym.



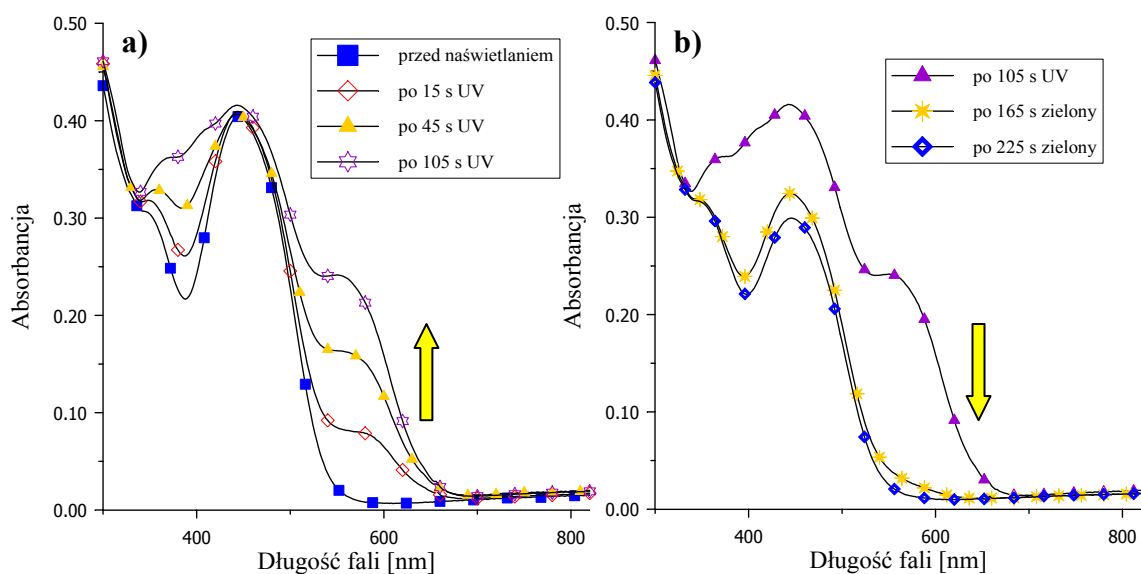
Rys. 42 Widma UV-VIS MT w acetonitrylu: a) podczas naświetlania światłem UV, b) podczas naświetlania światłem widzialnym

Widoczne wyraźne zmiany absorbancji oraz pojawienie się nowego maksimum absorpcji przy ok. 580 nm związane są z otwarciem pierścienia. Dla **SP** i **MT** w acetonitrylu maksimum absorpcji obserwowano odpowiednio przy 556 i 578 nm. Natomiast w filmie polimerowym położenie maksimum absorpcji przesunięte było w kierunku fal dłuższych i dla **SP** λ_{\max} formy otwartej wynosiło 580 nm (Rys. 41).

Ponieważ forma otwarta spirobenzopirany i spirooksazyny – merocyjanina jest jonem amfoterycznym położenie tego maksimum związane jest z polarnością rozpuszczalnika: wraz z polarnością rozpuszczalnika położenie maksimum absorpcji przesuwa się w kierunku fal krótszych [173-175]. Zależność taką zaobserwowano także w filmach polimerowych: w przypadku zastosowania polimetakrylanu metylu (PMMA), zawierającego polarną grupę $-\text{COOCH}_3$ położenie maksimum absorpcji jest przesunięte o ok. 28 nm w kierunku fal krótszych w stosunku do spirobenzopirany w niepolarnym SBS (kopolimer styren-butadien-styren) [176].

W przypadku chromoforów **DHD** jeszcze przed naświetlaniem obserwowano maksimum absorpcji przy długości fali 586 nm, co związane jest prawdopodobnie ze stanem termicznej równowagi jaka ustala się pomiędzy formą otwartą i zamkniętą w temperaturze pokojowej [173]. Natomiast zmiany absorbancji podczas naświetlania były niewielkie.

Zbadano również właściwości fotochromowe mieszanin, złożonych z chromoforów dwojakiego rodzaju. Filmy polimerowe takich mieszanin otrzymywano metodą „spin-coating” z roztworów w THF odpowiedniego spirobenzopirany i polimeru chromoforowego, zawierającego ugrupowanie azobenzenowe. Stosunek wagowy polimeru do chromoforu wynosił 1:1.



Rys. 43 Widma UV-VIS filmu polimerowego mieszaniny SP i IZO-2/20MB:

a) podczas naświetlania światłem UV, b) podczas naświetlania światłem widzialnym

Na widmie (**Rys. 43**) wyraźnie zaznaczone są dwa maksima absorpcji: pochodzące od ugrupowania azobenzenowego przy 442 nm i drugie, pochodzące od formy otwartej spirobenzopiranu przy 550 nm. Wzrost absorbancji przy 442 nm podczas naświetlania światłem z zakresu UV (**Rys. 43a**) związany jest z reizomeryzacją pozostałych grup azobenzenowych z formy *cis* do *trans*. Natomiast już po niecałych 3 min. naświetlania światłem widzialnym zaobserwowano bardzo wyraźne zmiany absorbancji (**Rys. 43b**), będące następstwem dwóch zjawisk: zamknięcia pierścienia w spirobenzopiranie (całkowity zanik maksimum absorpcji przy 550 nm) oraz izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w polimerze **IZO-2/20MB** (wyraźne zmniejszenie absorbancji przy 442 nm).

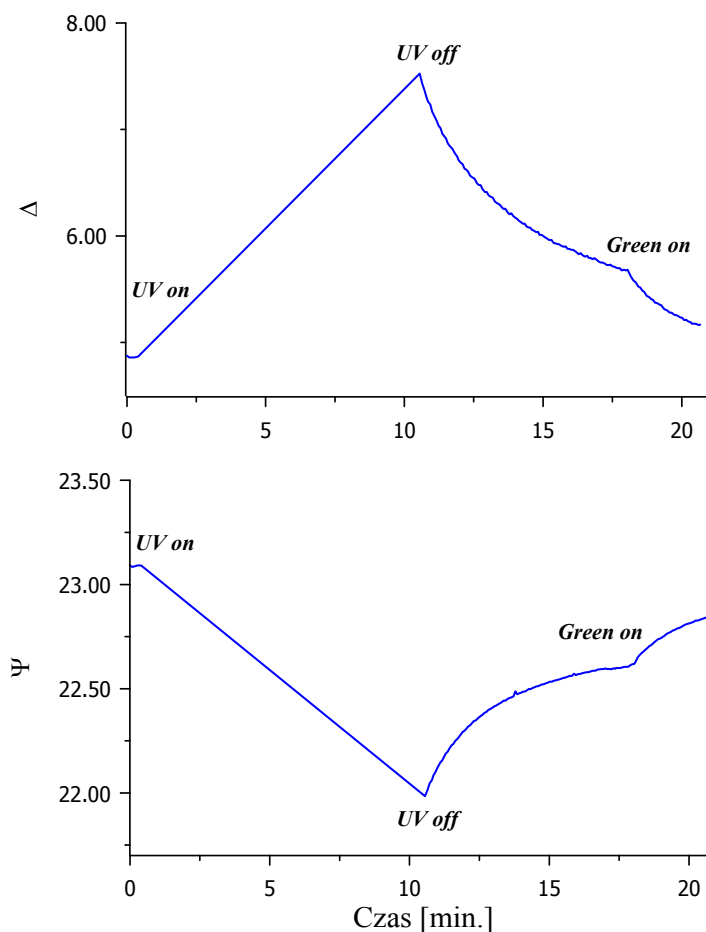
7.9.3 Zmiana współczynnika załamania światła na drodze otwarcia-zamknięcia pierścienia i w układach mieszanych.

Ze względu na obiecujące właściwości fotochromowe badanych chromoforów postanowiono zbadać również modulację współczynnika załamania światła na drodze otwarcia-zamknięcia pierścienia, jak również wpływ dodatku tego typu chromoforów na zmianę współczynnika załamania światła w polimerach z ugrupowaniem azobenzenowym.

Filmy polimerowe przygotowywano według tej samej procedury, jaką zastosowano do otrzymywania filmów dla badań spektroskopowych (punkt 6.10.2), używając jednak zmatowionych płytek szklanych, zaś zmianę współczynnika załamania światła mierzono za pomocą elipsometru. Film polimerowy naświetlano bezpośrednio na stoliku elipsometru.

Na **Rys. 44** przedstawiono typowe zmiany parametrów Δ i Ψ obserwowane podczas naświetlania. Naświetlanie światłem z zakresu UV (od *UV on* do *UV off*) powoduje otwarcie pierścienia i jednoczesne zabarwienie filmu polimerowego. Zmiana parametrów pomiędzy *UV off* a *Green on* spowodowana jest natomiast termiczną relaksacją (zamknięciem pierścienia). Jak widać na wykresie, naświetlanie światłem zielonym (*Green on*) proces ten znacznie przyspiesza.

Zespolony współczynnik załamania światła wyznaczono zgodnie z równaniem (7.3), a następnie obliczono zmianę części rzeczywistej współczynnika, związanej z odbarwianiem filmu polimerowego podczas naświetlaniem światłem zielonym, zgodnie z równaniem (7.4). Obliczone wartości zestawiono w Tabeli 20.



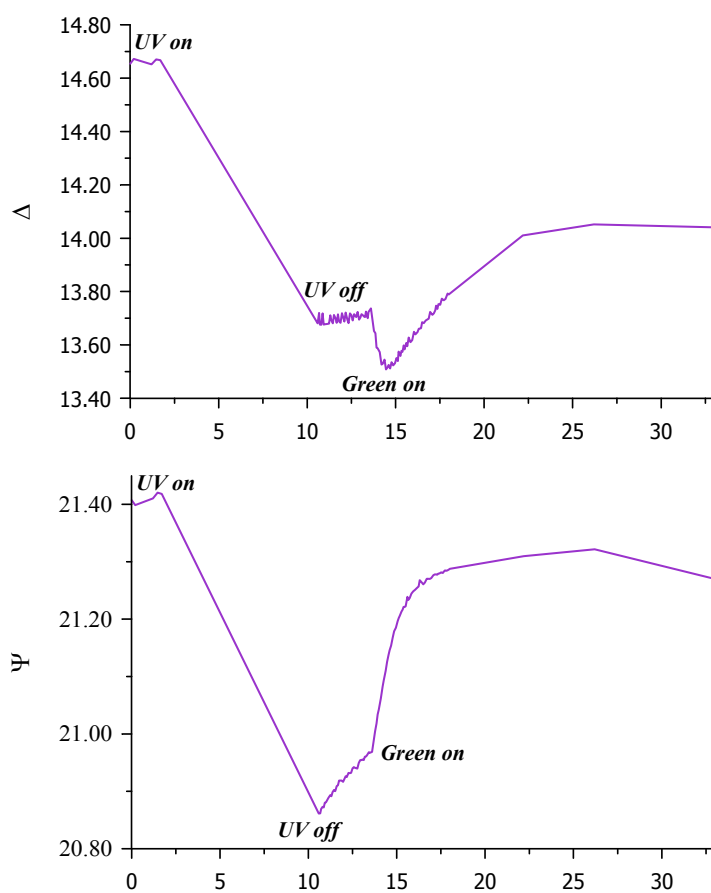
Rys. 44 Zmiana parametrów Δ i Ψ podczas naświetlania filmu zawierającego SP

W zależności od chromoforu wahały się one od 0,009 do 0,048, przy czym największe różnice podczas naświetlania zaobserwowano dla chromoforów typu spirobenzopiranu: **SP** i **MT**. Dlatego chromoforów tych użyto do sporządzania mieszanych filmów polimerowych z polimerem azobenzenowym **IZO-2/20MB**.

Tabela 20. Zmiana współczynnika załamania światła na drodze otwarcia-zamknięcia pierścienia i w układach mieszanych.

| Nazwa | Δn_r |
|--------|--------------|
| SP | 0,048 |
| MT | 0,023 |
| DH | 0,009 |
| SP-AZO | 0,13 |
| MT-AZO | 0,04 |

Pierwszym etapem było naświetlanie filmu światłem UV (*UV on – UV off*) (**Rys. 45**), co powodowało otwarcie pierścienia i zabarwienie się warstwy polimerowej. Jednocześnie przebiegała prawdopodobnie reizomeryzacja pozostałej części grup azobenzenowych z formy *cis* do *trans*, co obserwowano już wcześniej (punkt 7.9.2). Po wyłączeniu światła UV przebiegała termiczna relaksacja: zamknięcie pierścienia w przypadku spirobenzopirany. Natomiast bardzo wyraźna zmiana parametrów Δ i Ψ po rozpoczęciu naświetlania światłem zielonym jest wynikiem dwóch procesów zachodzących pod wpływem działania światła z tego zakresu: zapoczątkowanego pod wpływem temperatury zamknięcia pierścienia oraz izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego.



Rys. 45 Zmiana parametrów Δ i Ψ podczas naświetlania filmu, będącego mieszaniną MT i IZO-2/20MB .

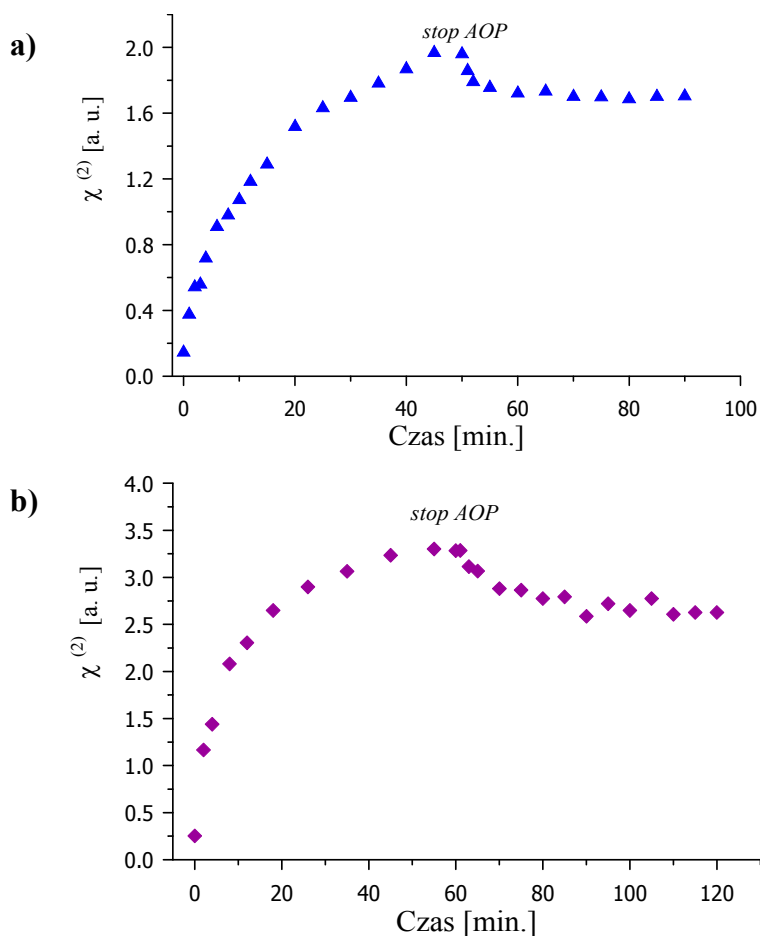
Obliczone wartości zmiany współczynnika załamania światła w układach mieszanych są ok. dwukrotnie większe od tych otrzymanych dla chromoforów **SP** i **MT** w PMMA-MB.

Fakt ten czyni układy złożone z chromoforów dwójakiego rodzaju materiałami bardzo atrakcyjnymi pod względem potencjalnych zastosowań w optoelektronice.

7.10 Orientacja chromoforów metodą optyczną

Warunkiem koniecznym, którego spełnienie umożliwia obserwację drugorzędowych efektów nieliniowo-optycznych, jest makroskopowa niecentrosymetryczność materiału. Otrzymane polimery fotochromowe zawierają ugrupowania chromoforowe, będące strukturami typu $D\pi A$. Struktury te, w których ugrupowanie elektronodonorowe połączone jest za pomocą sprzężonych wiązań typu π z ugrupowaniem elektronoakceptorowym, z założenia pozbawione są środka symetrii. Ponieważ w wyniku statystycznej orientacji poszczególnych łańcuchów bocznych wypadkowy moment dipolowy materiału jest równy zeru, dlatego też konieczne jest odpowiednie uporządkowanie przyłączonych grup w celu uzyskania makroskopowej niecentrosymetryczności materiału.

W zastosowanej metodzie AOP (schemat układu eksperymentalnego przedstawiono na **Rys. 25**) pole elektryczne, które orientuje dipole chromoforowe



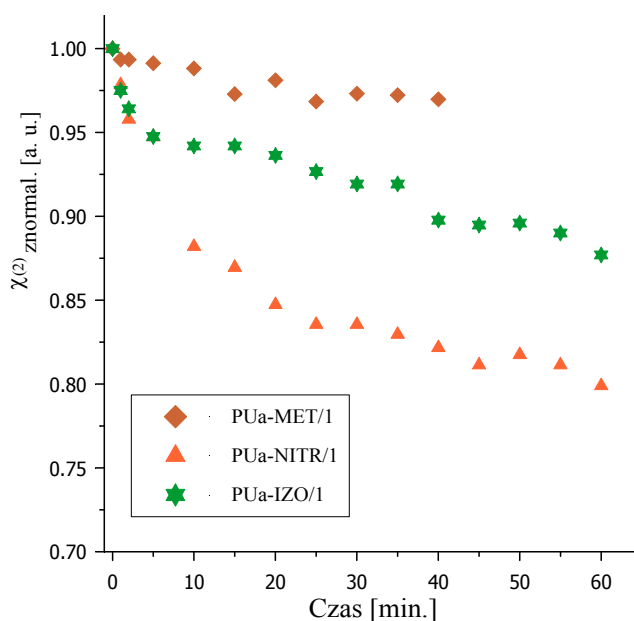
Rys. 31 Zmiana $\chi^{(2)}$ w czasie dla polimerów fotochromowych:
a) PU-IZO/1, b) MET-3/20MB

generowane jest przez światło laserowe, a dokładnie kombinację między wiązką podstawową i jej drugą harmoniczną, które razem wytwarzają kierunkowe pole elektryczne (**Rys. 17**) [177].

Proces orientacji materiału składał się z dwóch etapów: etap pierwszy to etap zapisu, kiedy na próbkę padają obie wiązki ω i 2ω . Podatność nieliniową ($\chi^{(2)}$) testowano przy pomocy wiązki ω , mierząc intensywność generowanego sygnału SH. Natomiast drugi etap – relaksacji, rozpoczynający się w momencie zakończenia zapisu (*stop AOP*) polegał już tylko na pomiarze stabilności $\chi^{(2)}$, którą testowano w ten sam sposób.

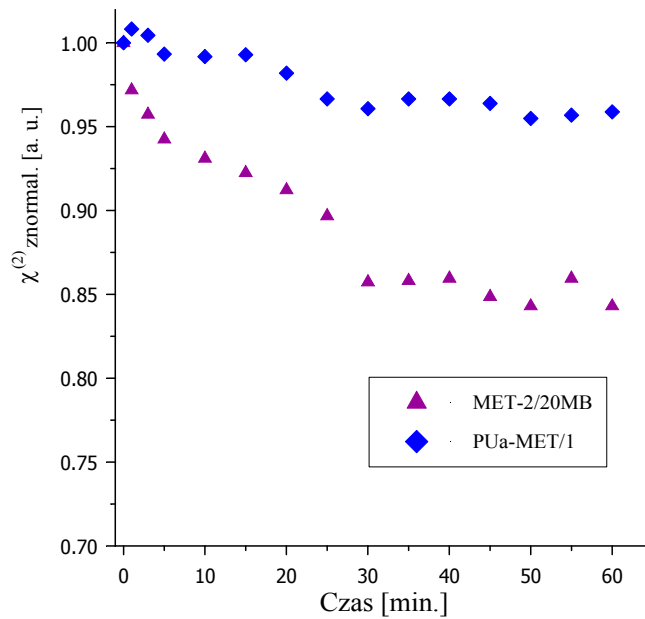
Na **Rys. 46** przedstawiono typowy przebieg zależności $\chi^{(2)}$ od czasu w trakcie trwania eksperymentu: podczas naświetlania próbki światłem ω i 2ω intensywność sygnału rośnie w czasie aż do osiągnięcia plateau - przebieg tej części zależności był podobny w obu badanych seriach polimerów: polimetakrylanach i poliuretanach (**Rys. 46**).

Porównując natomiast stabilność $\chi^{(2)}$ w badanych poliuretanach chromoforowych stwierdzono, że relaksacja znacznie szybciej przebiega w poliuretanie zawierającym podstawnik nitrowy niż w poliuretanach zawierających ugrupowania heterocykliczne w łańcuchu bocznym (**Rys. 47**).

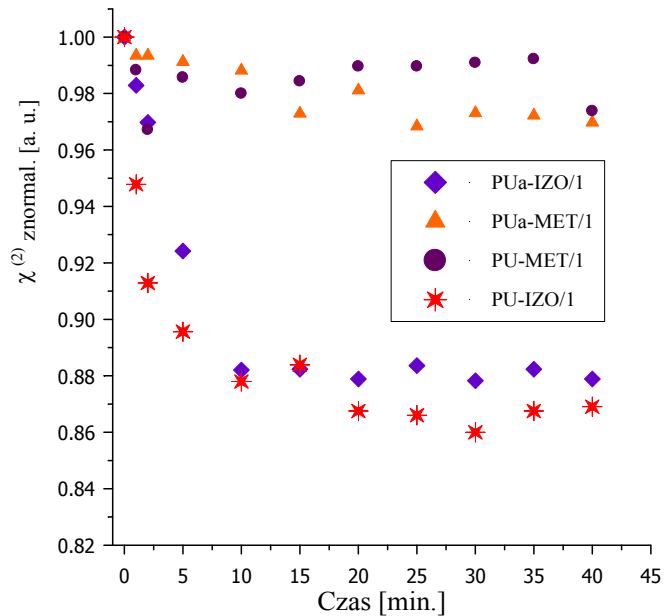


Rys. 47 Relaksacja $\chi^{(2)}$ w czasie dla poliuretanów zawierających różny podstawnik chromoforowy.

Stabilność $\chi^{(2)}$ była wyraźnie większa w polimetakrylanie niż w poliuretanie, zawierającym to samo ugrupowanie chromoforowe w łańcuchu bocznym (**Rys. 48**). Przyczyny upatrywać można w różnej budowie: w przypadku polimetakrylanów ugrupowania chromoforowe połączone są z łańcuchem głównym za pośrednictwem łącznika co umożliwić może zorientowanym dipolom łatwiejszą relaksację



Rys. 48 Porównanie relaksacji $\chi^{(2)}$ w polimetakrylanie i poliuretanie, zawierających ten sam chromofor.

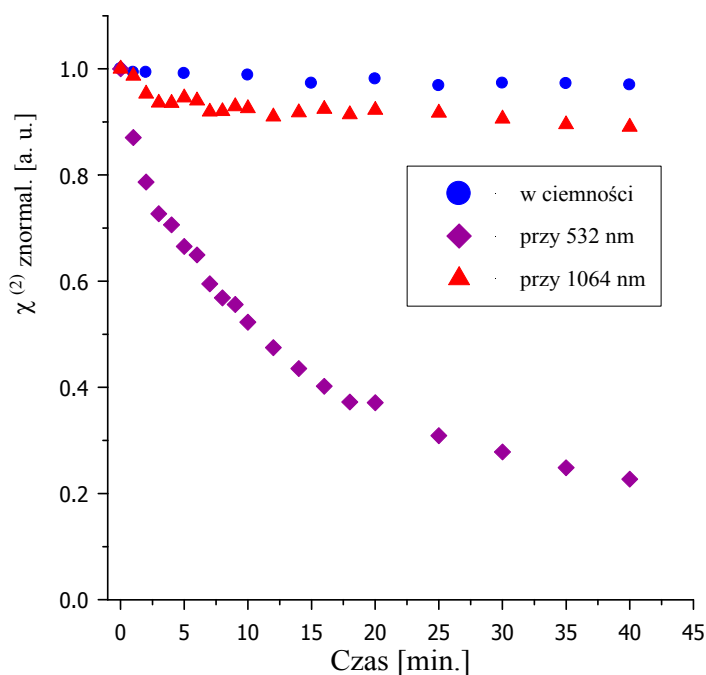


Rys. 49 Relaksacja sygnału $\chi^{(2)}$ w czasie dla poliuretanów zawierających różny łańcuch główny.

Zasadniczy wpływ na indukowane uporządkowanie materiału ma jego temperatura zeszklenia, a dokładnie różnica między T_g a temperaturą, w której odbywa się relaksacja [91,178]. Stąd inną przyczyną szybszej relaksacji $\chi^{(2)}$ w polimetakrylanie mogła być również niższa temperatura zeszklenia polimeru **MET-2/20MB**.

W przypadku poliuretanów natomiast, wydaje się iż rodzaj łańcucha głównego nie ma wpływu na szybkość procesu relaksacji $\chi^{(2)}$. Jak przedstawiono na **Rys. 49** stabilność $\chi^{(2)}$ w badanej serii zależy od rodzaju ugrupowania heterocyklicznego i jest ona większa dla poliuretanów zawierających, ugrupowanie azobenzenowe będące pochodną sulfametoksazolu (**PUa-MET/1** i **PU-MET/1**).

Dla polimeru, który wykazał największą stabilność indukowanej podatności nieliniowej drugiego rzędu zbadano wpływ naświetlania światłem o długości ω i 2ω na trwałość $\chi^{(2)}$ (**Rys. 50**). Do naświetlania użyto tych samych wiązek lasera, które stosowano wcześniej w procesie AOP (o tej samej polaryzacji i intensywności).



Rys. 50 Porównanie relaksacji $\chi^{(2)}$ w poliuretanie PUa-MET/1 w obecności światła laserowego o różnej długości fali.

Zarówno w obecności światła o długości ω jak i 2ω dynamika relaksacji $\chi^{(2)}$ była znacznie szybsza niż w ciemności. Przyczyną jest fakt, iż podczas naświetlania monochromatyczną wiązką światła ugrupowania ulegają ponownemu wzbudzeniu i reorientacji [115]. Jak zaobserwowano w pracy [179] zorientowane cząsteczki w filmie polimerowym, od których zależy nieliniowość optyczna, ułożone są w kierunku równoległym do kierunku polaryzacji światła zapisującego. Dlatego też naświetlanie

światłem o tej samej polaryzacji co światła zapisującego zaburza powstałe w filmie polimerowym uporządkowanie, co nie ma miejsca, gdy na zorientowany film działa wiązka o polaryzacji prostopadłej (nie dochodzi do ponownego wzbudzenia i orientacja nie zostaje zaburzona) [115,179].

Najszybciej relaksacja przebiegała w obecności światła laserowego o długości 532 nm. Powodem może być tutaj fakt występowania częściowej absorpcji, a zatem również izomeryzacji ugrupowań azobenzenowych, która zaburza powstałą orientację.

We wszystkich badanych polimerach chromoforowych przebieg procesu relaksacji $\chi^{(2)}$ podzielić można na dwa etapy: pierwszy szybki i drugi znacznie wolniejszy, który opisać można za pomocą funkcji wykładniczej zaproponowanej w pracach [115,180].

Szybka relaksacja $\chi^{(2)}$ bezpośrednio po zakończeniu procesu AOP związana jest z udziałem izomeryzacji *cis-trans* (hiperpolaryzowalność β badanych chromoforów jest różna dla izomeru *cis* i *trans*) [85,115,181]. Natomiast drugi etap relaksacji zależny jest m. in. od sztywności matrycy polimerowej i sposobu ułożenia chromoforów w materiale [180], a jego przebieg porównywalny jest do relaksacji $\chi^{(2)}$ w polimerach orientowanych za pomocą technik wykorzystujących pole elektryczne [115].

Porównując przebieg relaksacji $\chi^{(2)}$ w otrzymanych polimerach chromoforowych, zawierających ugrupowania azobenzenowe, będące pochodnymi sulfizomidyny i sulfametoksazolu z rezultatami opisanymi w literaturze stwierdzić można, iż charakteryzują się wysoką stabilnością indukowanej nieliniowości, porównywalną do tej uzyskiwanej dla materiałów usieciowanych [180,123,182,183].

Jednakże, aby materiał mógł znaleźć zastosowanie w optoelektronice oprócz wysokich wartości odpowiedzi nieliniowej i trwałości powinien tworzyć dobrej jakości filmy. Orientacja w polu elektrycznym często dramatycznie zmienia jakość powierzchni filmu – pojawiają się widoczne na zdjęciach AFM chropowatości. Z badań zaprezentowanych w pracy [184] wynika, że po zastosowaniu AOP film polimerowy był gładki a defektów powierzchni było stosunkowo niewiele, co przemawia na korzyść zastosowanej metody.

Można więc uznać, że otrzymane polimery chromoforowe są interesującymi materiałami pod względem potencjalnych zastosowań w optycznym zapisie informacji.

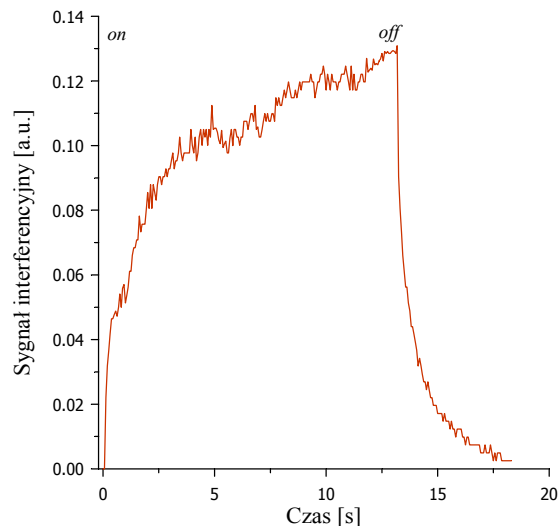
7.11 Zapis siatki dyfrakcyjnej

7.11.1 Wydajność dyfrakcji

Właściwości fotochromowe otrzymanych polimerów, a w szczególności obserwowane duże zmiany współczynnika załamania światła, będące następstwem izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego pozwoliły na ich wykorzystanie do zapisu siatki dyfrakcyjnej w eksperymencie TBC (mieszania dwóch fal).

Maksimum absorpcji badanych polimerów przypada na ok. 450 nm, jednakże pasmo absorpcji jest na tyle szerokie, że możliwe było użycie lasera zielonego o długości fali $\lambda = 532$ nm. Do pomiarów TBC przygotowywano transparentne filmy polimerowe o grubości ok. 10-20 μm . Taka grubość warstw polimerowych pozwalała na zapis siatek typu Ramana-Natha, przy czym płytkę ustawiano prostopadle do dwusiecznej kąta Θ (**Rys. 23**).

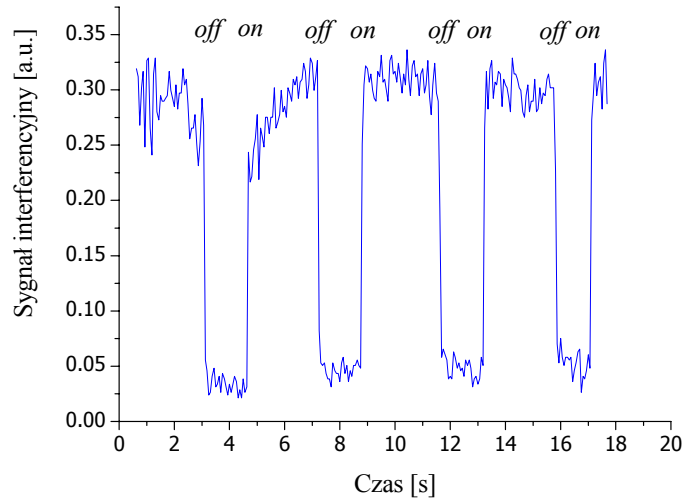
Po skierowaniu na płytkę z naniesioną warstwą polimeru wiązki światła laserowego na ekranie pojawiały się symetryczne plamki dyfrakcyjne (sygnały dyfrakcyjne obserwowano dla wszystkich badanych polimetakrylanów i poliuretanów fotochromowych), przy czym intensywność sygnału dyfrakcyjnego wyższego niż pierwszy rząd dyfrakcji była zbyt słaba, aby możliwy był pomiar.



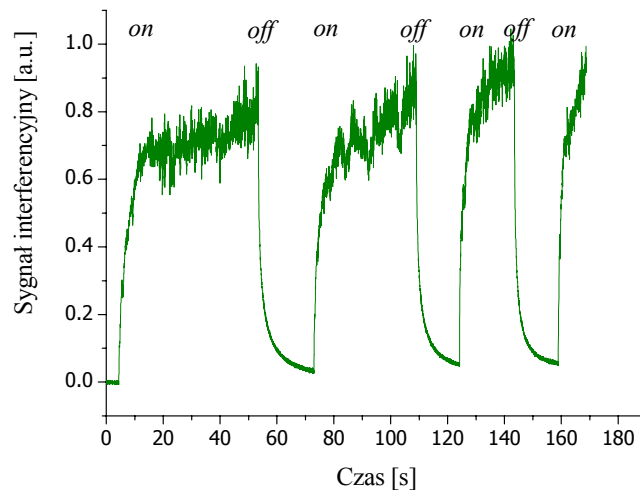
Rys. 51 Intensywność sygnału dyfrakcyjnego pierwszego rzędu dla PUa-IZO/1.

Na **Rys. 51** przedstawiono wzrost intensywności światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w czasie. Obserwowany sygnał dyfrakcyjny zanika w momencie zasłonięcia jednej z wiązek lasera.

Zarówno w przypadku polimetakrylanów jak i poliuretanów proces ten okazał się odwracalny: odsłonięcie wiązki piszącej (*on*) powodowało gwałtowny wzrost intensywności mierzonego sygnału, który po krótkiej chwili osiągał plateau, natomiast zasłonięcie jednej z wiązek piszących (*off*) powodowało szybki spadek intensywności sygnału praktycznie do wartości wyjściowej (**Rys. 52 i 53**).



Rys. 52 Zmiana intensywności sygnału interferencyjnego w czasie dla PU-MET/1.



Rys. 53 Zmiana intensywności sygnału interferencyjnego w czasie dla IZO-2/20MB.

Wydajność dyfrakcji zdefiniowaną jako stosunek intensywności sygnału dyfrakcyjnego pierwszego rzędu (I_d) do intensywności wiązki przechodzącej (I_t) odnieść można do zmiany współczynnika załamania światła zgodnie z następującym równaniem [185,186]:

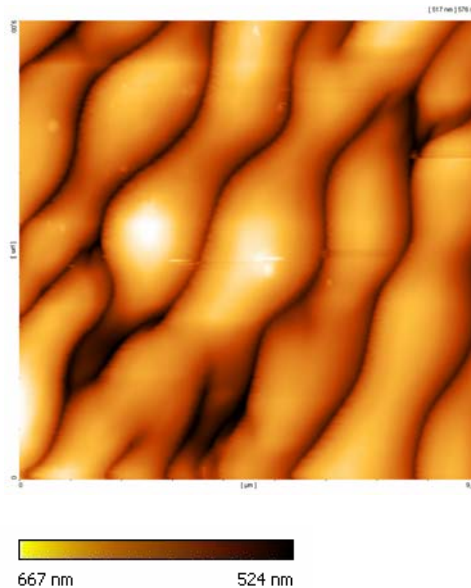
$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_t} = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos \theta} \right) \quad (7.7)$$

gdzie d jest grubością filmu polimerowego.

Wydajność dyfrakcji obliczona zgodnie ze wzorem (7.7) dla większości poliuretanów wynosiła ok. 1 %. W przypadku poliuretanu **PU-MET/1** zaobserwowano największą wydajność dyfrakcji sięgającą 12 %, i nieco mniejszą dla polimeru **PU-MET/3** 6 %. Wartość zmiany współczynnika załamania światła obliczona na podstawie równania (7.7) dla poliuretanu **PU-MET/1** wynosiła 0,006, co pozostaje w dobrej zgodności z wartościami Δn_r obliczonymi za pomocą elipsometru (Tabela 15).

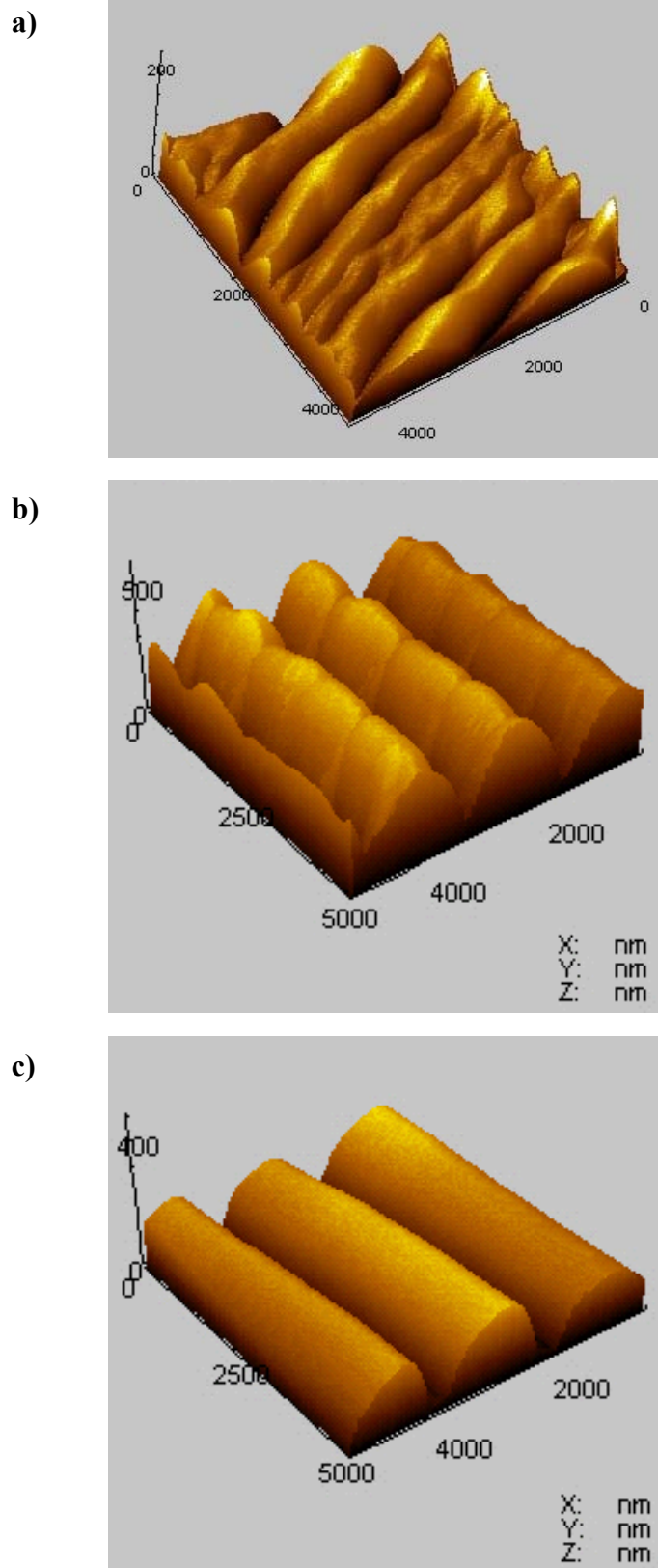
Siatki dyfrakcyjne otrzymane w badanych poliuretanach cechowały się dość dużą trwałością. Po 10 min. naświetlania światłem laserowym film pozostawiono w ciemności na noc – po tym czasie sygnał dyfrakcyjny odczytany za pomocą jednej z wiązek lasera był wciąż intensywny. Potwierdziły to również zdjęcia AFM wykonane po 6 miesiącach od zapisu siatki (**Rys. 54**). Widoczne na zdjęciu niedoskonałości mogą być wynikiem częściowej relaksacji na przestrzeni długiego czasu. Jednakże siatka dyfrakcyjna jest wyraźnie widoczna.

Opisane w rozdziale wyniki dowodzą, że otrzymane polimery chromoforowe stanowią obiecujące materiały do holograficznego zapisu informacji: zarówno wielokrotnego zapisu-odczytu, ze względu na powtarzalność i odwracalność procesów, jak i do przechowywania informacji przez długi czas.



Rys. 54 Zdjęcie AFM siatki dyfrakcyjnej w poliuretanie PUa-IZO/1 wykonane po 6 miesiącach od zapisu.

7.11.2 Zdjęcia powierzchni siatek dyfrakcyjnych



Rys. 55 Zdjęcia AFM siatek dyfrakcyjnych: a) i b) zapisanych w polimetakrylanie IZO-2/20MB, c) zapisanej w poliuretanie PUa-IZO/1.

Jedną z metod badania topografii powierzchni jest mikroskopia sił atomowych. Wykonane w Laboratoire POMA zdjęcia AFM (**Rys. 55**) potwierdziły tworzenie się siatek dyfrakcyjnych, zapisywanych przy użyciu układu eksperymentalnego, którego schemat przedstawiono na **Rys. 22**. Znane z literatury struktury [45,46,187] obserwowano zarówno w polimetakrylanach jak i poliuretanach, zawierających ugrupowania heterocykliczne w łańcuchu bocznym.

Na zaprezentowanych na **Rys. 55** zdjęciach wyraźnie widoczne są typowe, regularnie rozmieszczone, sinusoidalne kształty wpisane w film polimerowy.

Do zapisu siatek przedstawionych na **Rys. 55b** i **c** użyto światła laserowego o długości fali $\lambda = 514,5$ nm spolaryzowanego kołowo o mocy 400 mW/cm^2 . Czas potrzebny do otrzymania przedstawionych siatek wynosił w tym przypadku zaledwie 5 min.

Natomiast siatkę dyfrakcyjną pokazaną na **Rys. 55a** zapisano w polimerze **IZO-2/20MB** przy użyciu lasera o długości fali $\lambda = 476,5$ nm i polaryzacji p. Czas zapisu w tym przypadku wynosił 20 min.

Ponieważ w obu przypadkach czas ten był stosunkowo krótki, w celu porównania badanych polimerów chromoforowych z polimerami zawierającymi ugrupowanie nitrowe, w tych samych warunkach przeprowadzono zapis siatki w poliuretanie **PUa-NITR/1**. Jednakże po 20 min. naświetlania filmu polimerowego nie zaobserwowano tworzenia się siatki dyfrakcyjnej w materiale. Natomiast w przypadku kopolimeru metakrylowego, zawierającego pochodną DR1 w łańcuchu bocznym czas potrzebny do zapisu siatki wynosił ok. 2 godz., zaś amplituda modulacji była stosunkowo mała ok. 70 nm. W otrzymanych polimerach, zawierających pochodne sulfonoamidów w łańcuchu bocznym, amplituda modulacji była natomiast znacznie większa i wynosiła ok. 150 nm.

Podsumowując, stwierdzić można, iż tworzenie siatek dyfrakcyjnych w otrzymanych polimerach fotochromowych jest znacznie efektywniejsze i wydajniejsze niż w polimerach zawierających ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną p-nitroaniliny.

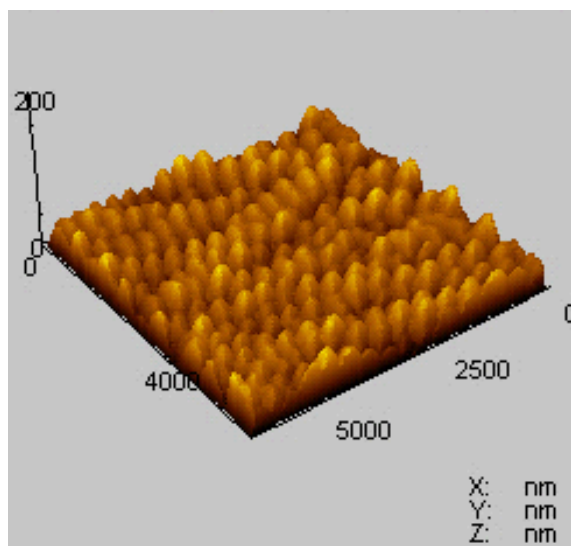
7.11.3 Tworzenie heksagonalnych struktur

Oprócz opisanych wyżej siatek dyfrakcyjnych w otrzymanych polimerach zaobserwowano tworzenie się heksagonalnych struktur, podobnych do tych opisanych po raz pierwszy w pracy [146]. Zaobserwowano wówczas, iż pod wpływem naświetlania filmu polimerowego zawierającego ugrupowania azobenzenowe (w tym przypadku DR1) wiązką światła laserowego o długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji materiału, skierowaną prostopadle do powierzchni płytki, w materiale tworzą się struktury heksagonalne. Struktury te sprawiały wrażenie równomiernie rozmieszczonych pików (sześć takich pików tworzy heksagon). Za ich orientację odpowiedzialna była polaryzacja padającego światła: oś każdego takiego sześciokąta zorientowana była zgodnie z kierunkiem polaryzacji zastosowanego światła laserowego [146]. Warunkiem występowania heksagonalnych struktur jest zastosowanie światła koherentnego (tworzenia się struktur nie obserwowano, gdy zastosowano światło białe) o mocy większej niż 200 mW/cm^2 [146].

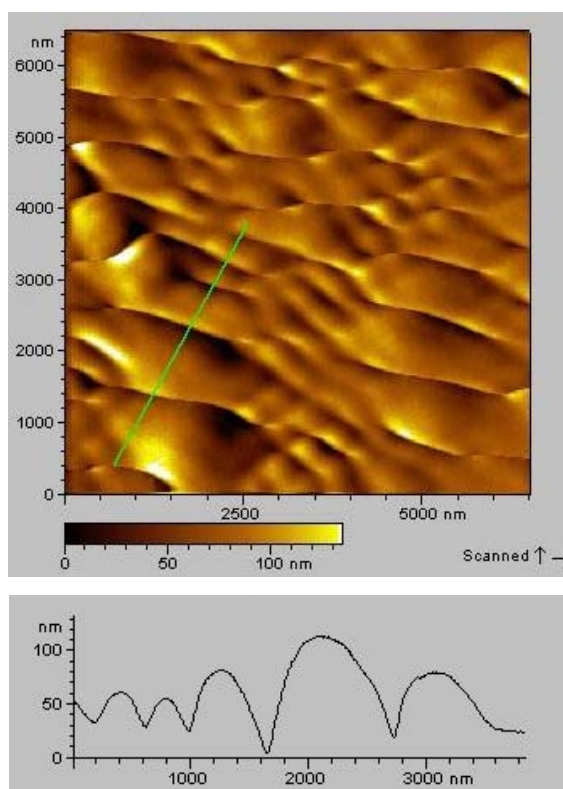
W przypadku tworzących się tego typu struktur w badanym polimetakrylanie zawierającym w łańcuchu bocznym pochodną sulfizomidyny zauważono, iż powstają one znacznie szybciej niż w badanych dotychczas kopolimerach, zawierających ugrupowanie nitrowe [146,188]. Na **Rys. 56** i **57** przedstawiono zdjęcie AFM struktur heksagonalnych otrzymanych w kopolimerze **IZO-2/20MB**. Film polimerowy o grubości $1 \mu\text{m}$ naświetlano wiązką światła laserowego o długości $514,5 \text{ nm}$, polaryzacji p i mocy 400 mW/cm^2 . Czas naświetlania wynosił 20 min.

Period otrzymanych struktur zbliżony był do długości fali światła padającego, co potwierdza wcześniejsze obserwacje [188], natomiast amplituda modulacji wynosiła ok. 100 nm

Pomimo iż mechanizm powstawania opisanych struktur nie został jeszcze dokładnie poznany, fakt ich tworzenia wydaje się otwierać nową drogę w kierunku technik mikro- i nanostrukturanych.



Rys. 56 Zdjęcie AFM heksagonalnych struktur obserwowanych w kopolimerze IZO-2/20MB.



Rys. 57 Zdjęcie AFM obserwowanych struktur heksagonalnych w IZO-2/20MB i przekrój poprzeczny. Długość fali użytego światła laserowego: $\lambda = 476,5$ nm, czas naświetlania 20 min., moc 400 mW/cm².

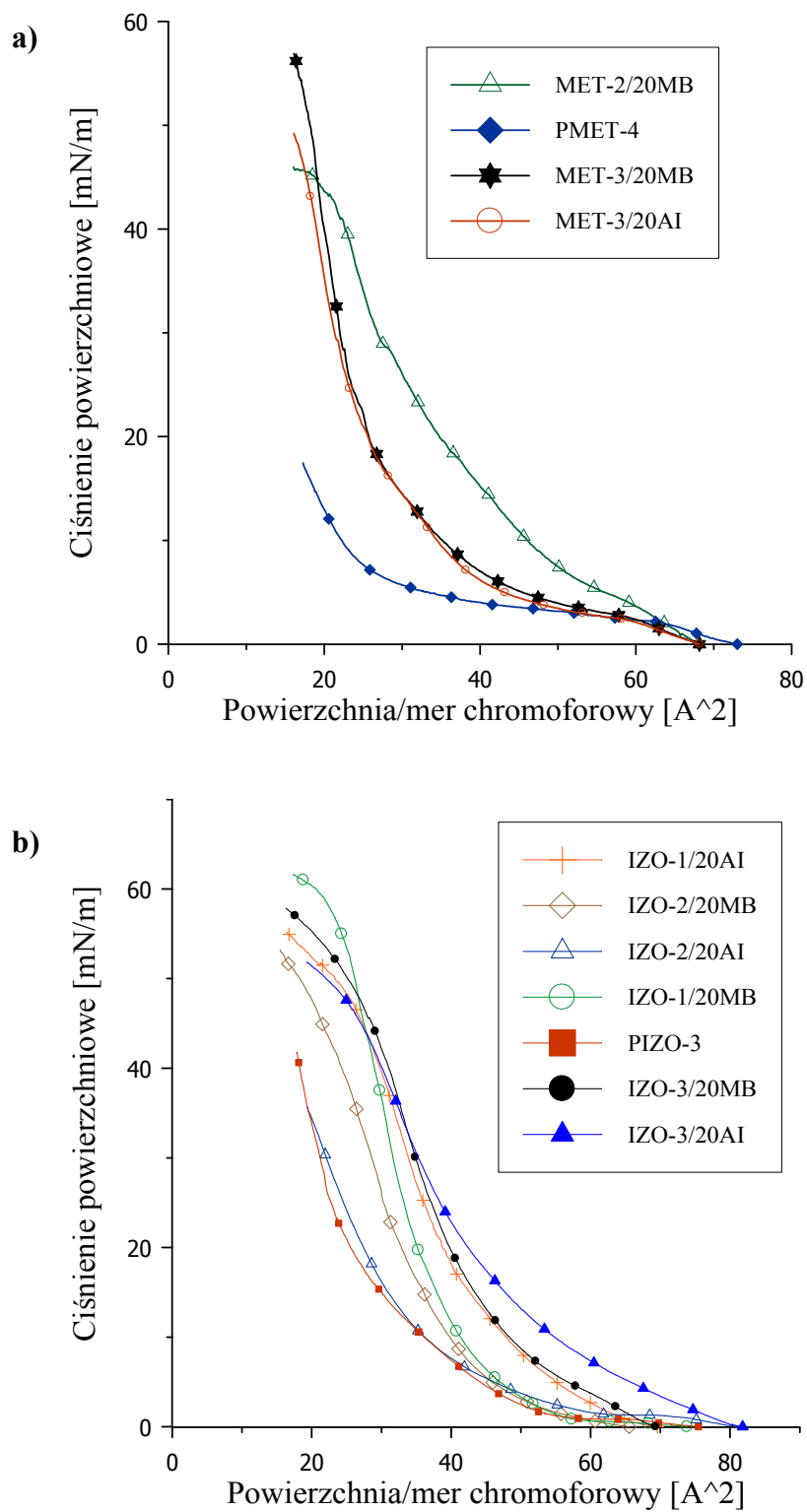
7.11 BADANIA DODATKOWE

7.11.1 Warstwy Langmuira-Blodgett – izotermy $\pi - \sigma$

Technika Langmuira-Blodgett (LB), jakkolwiek pracochłonna, jest przydatna do otrzymywania zorganizowanych struktur, w których chromofory zorientowane zostają w temperaturze pokojowej, bez konieczności stosowania pola elektrycznego. Filmy LB utworzone ze związków małowcząsteczkowych są zwykle nietrwałe i mają tendencję do reorientacji podczas procesu depozycji jak i po nim. To niekorzystne zjawisko w znacznym stopniu ograniczone zostaje w momencie zastosowania materiałów polimerowych.

Przyłączone do głównego łańcucha polimerowego ugrupowania azobenzenowe, w postaci łańcuchów bocznych, są stosunkowo długie. Postanowiono więc sprawdzić, czy otrzymane polimetakrylany są zdolne do tworzenia warstw Langmuira-Blodgett. Wyznaczenie izoterm $\pi - \sigma$ przypuszczenia te potwierdziło (**Rys. 58a i b**). Z przebiegu izoterm wynika również, że kopolimery przewyższają homopolimery pod względem zdolności do tworzenia monowarstw na powierzchni wody. Niska wartość ciśnienia powierzchniowego (ok. 18 mN/m) jaką osiągnęła izoterma homopolimeru **PMET-4** (**Rys. 58b**) wyklucza go z zastosowań w technice LB. Taki przebieg izotermy wskazuje na brak dobrze zorganizowanej fazy stałej, która według klasyfikacji Harkinsa [189,190] może występować jedynie przy ciśnieniu przewyższającym 21 mN/m. Wprowadzenie 20 % wag. niechromoforowego komonomeru znacznie polepszyło przebieg izoterm. Wykazują one stromy przebieg i załamanie przy ok. 50 mN/m.

Przenoszenie filmów L-B na płytkę szklaną w postaci filmów Y nie powiodło się jednak. Stopień depozycji był niski, a filmy te miały tendencję do ześlizgiwania się. Natomiast depozycja horyzontalna zwana z ang. „touch and carry” okazała się skuteczna i pozwalała na otrzymanie filmów zawierających do 15 monowarstw. Można więc przypuszczać, że otrzymane chromoforowe polimery metakrylowe są zdolne do tworzenia uporządkowanych struktur (niecentrosymetrycznych makroskopowo), mogących znaleźć zastosowanie w optyce nieliniowej.



Rys. 58 Przebieg izoterm $\pi - \sigma$ polimerów, zawierających: a) pierścień pirymidynowy, b) pierścień metyloizoksazolowy.

7.11.2 Generacja fotoprądu

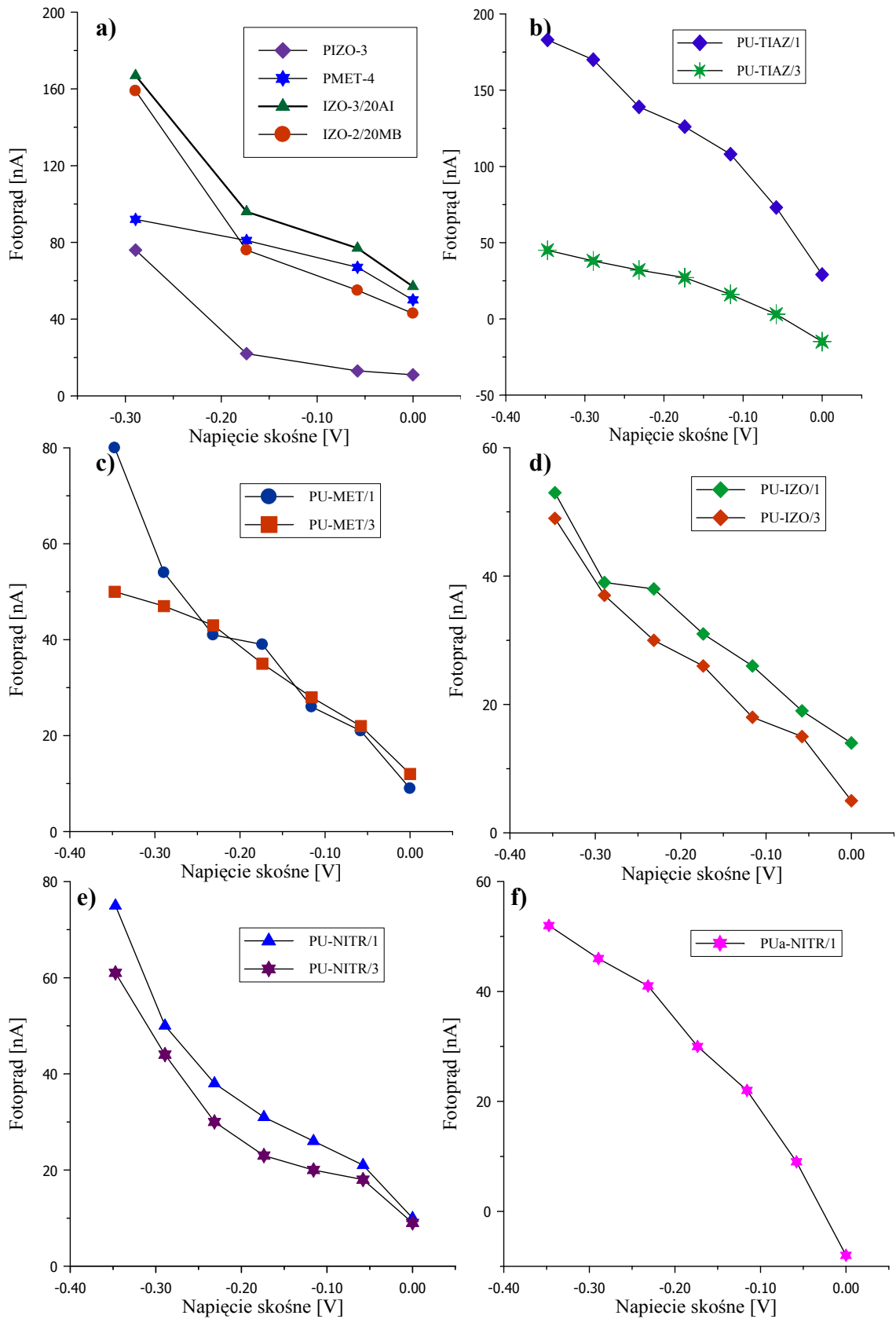
Kolejnym krokiem, przy charakterystyce właściwości fotochromowych otrzymanych polimerów było określenie ich zdolności do generacji fotoprądu w układzie trzech elektrod. Szczegółowo układ pomiarowy, schemat i zasada działania omówione zostały w punkcie 6.3.3.

Poliuretany i polimetakrylany nanoszono na płytki szklane pokryte warstwą przewodzącą ITO metodą „spin-coating” z 2-2,5 % roztworów w THF. Grubość warstw polimerowych zmierzona za pomocą elipsometru wynosiła 200 – 250 nm. Wyjątek stanowiły poliuretany: PU z ugrupowaniem tiazolowym oraz nitrowym, które bardzo słabo lub wcale nie rozpuszczały się w THF. W przypadku tych polimerów filmy przygotowywano z 2-metoksyetanolu. Jednakże jakość ich była znacznie gorsza od tych nanoszonych z THF. Po przygotowaniu płytki na kilkanaście godzin pozostawiano w ciemności w celu izomeryzacji *cis-trans* jak największej ilości grup chromoforowych.

Dla otrzymanych polimerów badano zależność generowanego fotoprądu od przyłożonego napięcia skrośnego. Na **Rys. 59** przedstawiono te zależności dla wybranych polimetakrylanów i poliuretanów.

Uzyskane wyniki wskazują, że generowany w układzie fotoprąd ma charakter katodowy: zwiększenie ujemnego napięcia skrośnego powoduje wzrost wartości generowanego fotoprądu. W badanym przedziale przyłożonego napięcia zależność ta ma charakter praktycznie liniowy (**Rys. 59**). Wartości zmierzonych fotoprądów zbliżone są do tych uzyskanych dla pochodnej nitrowej (**Rys. 59e**), a w niektórych przypadkach je przewyższają.

Zawartość chromoforu w poliuretanach wydaje się mieć decydujący wpływ na wielkość generowanego fotoprądu: większa ilość chromoforu daje większe wartości fotoprądu.



Rys. 59 Zależność generowanego fotoprądu od napięcia skośnego dla:

a) polimetakrylanów, b) PU-TIAZ, c) PU-MET, d) PU-IZO, e) PU-NITR, f) PUa-NITR

Wydajność generowanego fotoprądu (Φ), wyrażoną jako stosunek ładunków zmierzonych (N_m) do ilości fotonów zaabsorbowanych (N_a), lub fotonów padających (N_i), obliczono na podstawie równania (8.1) [191]:

$$\Phi = \frac{N_m}{N_a} = \frac{I_{out} hc}{P_{on} e \lambda} \quad (8.1)$$

gdzie: I_{out} – mierzony fotoprąd, P_{on} – moc padającego światła, h – stała Plancka, c – prędkość światła, e – ładunek elementarny, λ – długość fali padającego światła.

Używając wartości eksperymentalnych generacji fotoprądu obliczono wydajność kwantową Φ , zakładając średnią długość fali padającego światła $\lambda = 480$ nm. Do obliczeń przyjęto, że generacja fotoprądu następuje na powierzchni 1 cm^2 badanej warstwy polimerowej, zaś moc padającego światła wynosiła 20 mW/cm^2 . Biorąc pod uwagę zakres absorpcji badanych polimerów założenie to wydaje się w pełni uzasadnione.

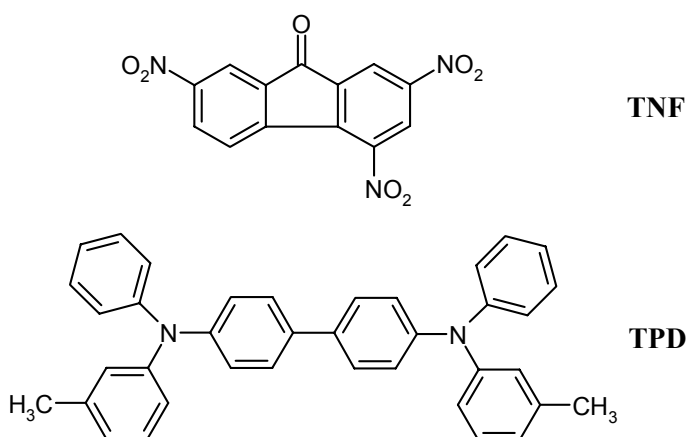
Wydajność generowanego fotoprądu obliczoną na podstawie równania (8.1) zestawiono w Tabeli 21.

Tabela 21. Wydajność generacji fotoprądu dla wybranych polimerów

| <i>Polimer</i> | <i>Fotoprąd [nA]</i> | <i>Wydajność [%]</i> |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| PU-IZO/1 | 53 | $6,85 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-IZO/3 | 49 | $6,33 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-MET/1 | 80 | $10,3 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-MET/3 | 50 | $6,46 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-TIAZ/1 | 183 | $23,6 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-TIAZ/3 | 56 | $7,24 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-NITR/1 | 75 | $9,69 \cdot 10^{-4}$ |
| PU-NITR/3 | 61 | $7,88 \cdot 10^{-4}$ |
| PUb-IZO/1 | 117 | $15,7 \cdot 10^{-4}$ |
| PUa-IZO/1 | 80 | $10,3 \cdot 10^{-4}$ |
| PIZO-3 | 76 | $9,82 \cdot 10^{-4}$ |
| PMET-4 | 92 | $11,9 \cdot 10^{-4}$ |
| IZO-2/20AI | 167 | $21,6 \cdot 10^{-4}$ |
| IZO3/20MB | 159 | $20,5 \cdot 10^{-4}$ |

Dla poliuretanów o mniejszej zawartości chromoforu wydajność ta była odpowiednio mniejsza. Niespodziewanie, poliuretan **PU-TIAZ/1**, zawierający pierścień tiazolowy w łańcuchu bocznym okazał się najbardziej wydajny pod względem ilości generowanego fotoprądu. Wydajność fotoprądu w przypadku tego poliuretanu znacznie przewyższała wydajność obliczoną dla poliuretanów z ugrupowaniem nitrowym i była porównywalna z wydajnością uzyskaną dla kopolimerów metakrylowych.

Zarówno izomeryzacja jak i generacja ładunku wymaga wzbudzenia cząsteczki za pomocą zewnętrznego źródła światła. Mechanizm wzbudzenia jest ten sam, jednak konsekwencje tego wzbudzenia są zupełnie inne. Elektron w stanie wzbudzenia musi osiągnąć energie pasm przewodnictwa, wytwarzając po przeciwnej stronie dziurę. Aby dotrzeć do roztworu elektrolitu, gdzie rozpuszczony tlen odgrywa rolę akceptora elektronów [192,193] elektron musi przejść przez warstwę polimeru, który ma raczej charakter izolatora. Wydajność generowanego fotoprądu jest więc wypadkową przynajmniej trzech zjawisk: wzbudzenia powyżej energii pasma przewodnictwa, rekombinacji ładunków i przewodnictwa warstwy.



Rys. 60 Struktury domieszek: TNF – 2,4,7-trinitro-9-fluorenon, TPD – N',N'-bis(3-metylofenylo)-(1,1'-difenilo)-4,4'-diamina.

W celu poprawienia wydajności generowanego fotoprądu stosuje się więc specjalne dodatki. Mają one na celu bądź to poprawienie przewodnictwa (TPD zwiększa mobilność dziur), bądź zwiększenie generacji elektronów (TNF) [194-196].

Na **Rys. 60** przedstawiono struktury związków, które zastosowano jako domieszki do badanych polimerów (w ilości 1 % wag. w stosunku do polimeru chromoforowego) w celu zwiększenia generowanego fotoprądu.

Wprowadzenie jednak wymienionych dodatków nie zwiększyło znacząco wydajności generowanego fotoprądu. Lepsze rezultaty uzyskano co prawda w przypadku TNF, jednak dodatek tego związku w ilości 1% poprawił wydajność generowanego fotoprądu o kilka procent.

8 WNIOSKI

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Kwantowo–chemiczne metody obliczeniowe pozwalają na wytypowanie struktur interesujących pod względem właściwości nieliniowo–optycznych, a także umożliwiają dokładniejsze poznanie różnic pomiędzy izomerami *trans* i *cis* chromoforów azobenzenowych. Szczególnie przydatne są tutaj, cechujące się dużą dokładnością, metody *ab initio*.
2. Metakrylowe chromofory azobenzenowe, zawierające ugrupowania heterocykliczne: pierścień 2,6–dimetylopirymidynyłowy i 5–metyloizoksazolowy, charakteryzują się dużymi różnicami momentu dipolowego (μ), polaryzowalności (α) i hiperpolaryzowalności (β^0) pomiędzy formą *trans* i *cis*. Zmiany μ , α , β^0 spowodowane izomeryzacją *trans–cis* zależą od długości łącznika pomiędzy atomem azotu a ugrupowaniem metakrylowym i są większe im dłuższy jest ten łącznik. Nie zależą natomiast od rodzaju pierścienia heterocyklicznego
3. Wraz ze wzrostem długości łącznika pomiędzy atomem azotu a grupą metakrylową monomeru zwiększa się różnica energii potencjalnej (ΔE) pomiędzy izomerami *trans* i *cis*. Dla badanych chromoforów azobenzenowych ΔE waha się od ok. 64 do 100 kJ/mol.
4. Obliczenia semiempiryczne umożliwiają symulacje widm UV–VIS proponowanych chromoforów azobenzenowych zarówno dla cząsteczek izolowanych jak i w rozpuszczalniku. Położenie obliczonego maksimum absorpcji badanych chromoforów przesunięte jest w rozpuszczalniku w kierunku fal dłuższych.
5. Widma UV–VIS obliczone metodami semiempirycznymi oraz wyznaczone eksperymentalnie dla formy *trans* poszczególnych chromoforów charakteryzują się dobrą zgodnością.
6. Obliczenia kwantowo–chemiczne przeprowadzone dla chromoforów metakrylowych umożliwiają określenie zmiany współczynnika załamania światła (Δn), traktowanej jako różnica współczynników załamania światła

czystej formy *trans* i czystej formy *cis*. Obliczone na podstawie równań Lorentza–Lorenza i Lorenza wartości Δn pozostają w dobrej zgodności z wartościami zmierzonymi metodą elipsometryczną dla odpowiednich polimerów chromoforowych.

7. Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych przeprowadzona na drodze sprzężania estrów kwasu metakrylowego z solami diazoniowymi, otrzymywanymi w wyniku diazowania sulfizomidyny lub sulfametoksazolu przebiega z wysoką wydajnością, dochodzącą do 98%.
8. Maksimum absorpcji otrzymanych związków azobenzenowych przypada w przedziale od 440 do 460 nm w DMSO, przy czym położenie maksimum absorpcji pochodnych sulfizomidyny przesunięte jest w kierunku fal dłuższych w stosunku do pochodnych sulfametoksazolu.
9. Otrzymane monomery metakrylowe charakteryzują się temperaturą topnienia w zakresie 110–190°C. Monomery zawierające pierścień 2,6-dimetylopirymidynylowy wykazują wyższe temperatury topnienia niż odpowiednie monomery zawierające pierścień 5-metyloizoksozolowy. W obu badanych seriach temperatura topnienia obniża się wraz ze wzrostem długości łącznika między atomem azotu a grupą metakrylową.
10. Reakcja rodnikowej homopolimeryzacji monomerów metakrylowych i kopolimeryzacji z akrylanem izooktylu lub metakrylanem butylu, w obecności AIBN jako inicjatora i w mieszaninie rozpuszczalników THF i γ -butyrolakton przebiega z wysoką wydajnością 80–98%. Ciężary cząsteczkowe wyznaczone metodą GPC wskazują, że otrzymane produkty są oligomerami. Temperatury zeszklenia otrzymanych kopolimerów zależą od rodzaju i zawartości komonomeru.
11. Przedstawiona metoda syntezy poliuretanów chromoforowych, polegająca na funkcjonalizowaniu niechromoforowego poliuretanu za pomocą sprzężania z solami diazoniowymi (sulfizomidyny, sulfametoksazolu lub sulfatiozolu) umożliwia wprowadzenie ugrupowań chromoforowych do łańcucha bocznego, a także otrzymanie poliuretanów chromoforowych o różnym stopniu podstawienia.
12. Duża objętość wprowadzanych do łańcucha bocznego ugrupowań chromoforowych może być przyczyną mniejszego od zakładanego stopnia podstawienia grup chromoforowych w polimerze.

13. Wprowadzenie chromoforowych ugrupowań bocznych znacznie podwyższa temperaturę zeszklenia wyjściowych poliuretanów.
14. Na podstawie widm UV–VIS stwierdzono zdolność ugrupowania azobenzenowego do izomeryzacji *trans-cis* zarówno w rozpuszczalniku jak i w filmie polimerowym, przy czym izomeryzacja z większą wydajnością przebiegała w kopolimerach o mniejszej zawartości chromoforu, tj. w poliuretanach i kopolimerach metakrylowych. W przypadku polimerów zawierających ugrupowania nitrowe i tiazolowe zaobserwowano jedynie niewielkie zmiany absorpcji pod wpływem światła.
15. Zmiany absorpcji zarejestrowane podczas naświetlania filmu polimerowego światłem spolaryzowanym wskazują na powstawanie anizotropowych domen w materiale.
16. Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego pociąga za sobą zmianę współczynnika załamania światła materiału. Wartości zmiany współczynnika załamania światła zależą zarówno od zawartości grup chromoforowych w polimerze jak i swobody, jaką posiadają ugrupowania azobenzenowe.
17. Funkcje wykładnicze zaproponowane przez Natansohn dobrze opisują kinetykę modulacji współczynnika załamania światła w badanych polimerach azobenzenowych.
18. Wprowadzenie do układu polimerowego, zawierającego ugrupowania azobenzenowe chromoforów, zdolnych do reakcji zamknięcia–otwarcia pierścienia pod wpływem światła, prowadzi do otrzymania mieszanego układu, dla którego zmiana współczynnika załamania światła jest nawet kilkakrotnie większa niż dla każdego z chromoforów osobno.
19. Otrzymane polimetakrylany i poliuretany chromoforowe, poddane orientacji metodą optyczną charakteryzują się właściwościami nieliniowo–optycznymi i zdolne są do generacji drugiej harmonicznej. Poliuretany, zawierające pierścienie heterocykliczne wykazują znacznie większą stabilność podatności nieliniowej $\chi^{(2)}$ w stosunku do odpowiednich polimetakrylanów, a także poliuretanów, zawierających ugrupowanie nitrowe.
20. Badane polimery wykazują zdolność do zapisu siatki dyfrakcyjnej na drodze mieszania dwóch fal. Pomiar intensywności sygnału dyfrakcyjnego w czasie mieszania dwóch fal. Pomiar intensywności sygnału dyfrakcyjnego w czasie wskazuje na odwracalność zachodzących w materiale zmian. Dłuższe

naświetlanie światłem laserowym prowadzi do powstania w filmie poliuretanowym trwałej siatki dyfrakcyjnej.

21. Zdjęcia AFM powierzchni siatek dyfrakcyjnych potwierdziły tworzenie regularnych, sinusoidalnych kształtów wpisanych w film polimerowy, charakterystycznych dla materiałów zawierających ugrupowania azobenzenowe. Głębokość modulacji wynosiła ok. 150 nm.
22. Naświetlanie filmu polimerowego, zawierającego ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną sulfizomidyny wiązką światła laserowego skierowanego prostopadle do powierzchni płytki, o mocy 400 mW/cm^2 , skutkowało tworzeniem heksagonalnych struktur, których period zbliżony był do długości fali padającego światła, a amplituda modulacji wynosiła ok. 100 nm.
23. Dodatkowe badania przeprowadzone dla otrzymanych polimerów wskazują, że kopolimery metakrylowe, zawierające w łańcuchu bocznym ugrupowanie azobenzenowe, będące pochodną sulfonoamidów tworzy monowarstwy na powierzchni wody. Zarówno poliuretany jak i polimetakrylany zdolne są do generacji fotoprądu w układzie trzech elektrod. Generowany fotoprąd ma charakter katodowy. Wydajność fotogeneracji zawiera się w zakresie od $6,33 \cdot 10^{-4}$ do $23,6 \cdot 10^{-4}$ i w przypadku poliuretanów zależy od ilości chromoforu w polimerze. Dodatek TNF i TPD spowodował niewielki wzrost wydajności generowanego fotoprądu.
24. Obserwowane duże zmiany właściwości materiału, będące następstwem izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w otrzymanych polimerach, do których zaliczyć należy przede wszystkim zmianę współczynnika załamania światła, zdolność do generacji drugiej harmonicznej światła oraz tworzenie siatek dyfrakcyjnych, pozwalają uznać otrzymane polimery fotochromowe jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w optyce nieliniowej i optycznym zapisie informacji.

9 LITERATURA

- [1] K. Gniadek, *Optyczne przetwarzanie informacji*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- [2] D. Gabor, *Nature*, **161** (1948) 495
- [3] M. Wolfke, *Phys Zeit*, **21** (1920) 495
- [4] E. N. Leith, J. Upatnienks, *Opt. Soc. Am.*, **52** (1962) 1123
- [5] E. Jagoszewski, *Holograficzne elementy optyczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995
- [6] O. Ostroverkhova, W.E. Moerner, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3267
- [7] A. Miniewicz, A. Gniewek, J. Parka, *Opt. Mater.*, **21** (2002) 605
- [8] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1777
- [9] J.D. Margerum, L.J. Miller w *Photochromism, Techniques of Chemistry*, G.H. Brown (ED.) Wiley, New York, vol.3 (1971) 558
- [10] R.H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999) 2695
- [11] E.R. Talaty, J.C. Fargo, *J. Chem. Soc.*, (1967) 65
- [12] S. Kobatake, M. Irie, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **99** (2003) 277
- [13] P. Bamfield, *Chromic Phenomena, The Technical Application of Colour Chemistry*, Publ. The Royal Society of Chemistry 2001
- [14] M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** (1998) 985
- [15] V.I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 2751
- [16] A.K. Chibisov, H. Görner, *J. Phys. Chem.*, **101** (1997) 4305
- [17] K. Ichimura; *Polymers w Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Eds J.C. Crano, R.J. Guglielmetti, Kluwer Academic, New York 1999
- [18] J.H. Day, *Chem. Rev.*, **63** (1963) 65
- [19] G. Baillet, G. Giusti, R. Gugliemetti, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** (1995) 1220
- [20] R. Ramos-Garcia, R. Delgado-Macuil, D. Iturbe-Castillo, E. González de Los Santos, F.Soriano Corral, *Optical and Quantum Electronics*, **35** (2003) 641
- [21] Z. Sekkat, W. Knoll w *Advances in Photochemistry*, Eds D.C. Neckers, D.H. Volman, G. von Büнау, Wiley, Chichester, New York 1997, **vol.22**, str. 117
- [22] H. Rau w *Photochemistry and Photophysics*, Eds J.F. Rabek, CRC, Boca Raton, FL, 1990, **vol. II**, Ch. 4
- [23] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1875

- [24] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 403
- [25] G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1915
- [26] J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1817
- [27] T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Macromolecules*, **24** (1991) 2907
- [28] J.G. Victor, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **20** (1987) 2241
- [29] J.G. Victor, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **21** (1988) 3490
- [30] Ch.S.P. Sung, I.R. Gould, N.J. Turro, *Macromolecules*, **17** (1984) 1447
- [31] N.-Ch. Yu, Ch.S.P. Sung, *Macromolecules*, **21** (1988) 355
- [32] N.-Ch. Yu, Ch.S.P. Sung, *Macromolecules*, **21** (1988) 365
- [33] I. Mita, K. Horie, K. Hirao, *Macromolecules*, **22** (1989) 558
- [34] J. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 17226
- [35] T.D. Ebralidze, A.N. Mumladze, *Appl. Opt.*, **29** (1990) 446
- [36] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.*, **23** (1984) 4309
- [37] A. Natansohn, P. Rochon w *Photonic and optoelectronic Polymers*, S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (Eds), *American Chemical Society*, Washington, DC, 1995 str. 236
- [38] M.S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1773
- [39] M.S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, **28** (1995) 6124
- [40] X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, *Supramolecular Science*, **3** (1996) 207
- [41] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 136
- [42] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 1166
- [43] C.R. Mendonça, A. Dhanabalan, D.T. Balogh, L. Misoguti, D.S. dos Sontos, Jr., M.A. Pereira-da-Silva, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, O.N. Oliveira, Jr., *Macromolecules*, **32** (1995) 1493
- [44] D. Kim, L. Li, X. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. Tripathy, *Macromolecules* **28** (1995) 8835
- [45] Ch.J. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 8836
- [46] N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 1941
- [47] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, V. Shivshankar, S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2618
- [48] D.Y. Kim, X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy w *Photonic and Optoelectronic Polymers*, S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (Eds), *American Chemical Society*, Washington, DC, 1995 str. 251

- [49] O.N. Oliveira, Jr., L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Surface-Relief Gratings on Azobenzene-Containing Films* w Z. Sekkat, W. Knoll *Photoreactive Organic Thin Film*, rozdz. 14, str.429 (Academic Press, 2002)
- [50] K.Y. Yager, Ch.J. Barrett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5** (2001) 487
- [51] Ch. Barrett, P. Rochon, A. Natansohn, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 1505
- [52] J. Kumar, L. Li, X. Jiang, D. Kim, T. Lee, S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2096
- [53] P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi, *Opt. Mater.*, **9** (1998) 323
- [54] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, H. Matsuda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345** (2000) 263
- [55] O. Baldus, S. Zilker, *Appl. Phys. B*, **72** (2001) 425
- [56] T. Pedersen, P. Johansen, N. Holme, P. Ramanujam, S. Hvilsted, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 89
- [57] Y.B. Gaidiolei, P.L. Christiansen, P.S. Ramanujam, *Appl. Phys. B*, **74** (2002) 139
- [58] F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 6690
- [59] F. Lagugné Labarthe, J.-L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M.R. Huber, S.J. Zilker, T. Bieringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 5154
- [60] D. Bublitz, B. Fleck, L. Wenke, *Appl. Phys. B*, **72** (2001) 931
- [61] T.S. Lee, D.-Y. Kim X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, S. Tripathy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36** (1998) 283
- [62] Y. Wu, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **34** (2001) 7822
- [63] M.-R. Kim, P.-S. Kim, G.-Y. Sung, K.-H. Kim, Ch.-H. Kwak, Ch.-S. Ha, J.-K. Lee, *Opt. Mater.*, **21** (2002) 385
- [64] M.-R. Kim, P.-S. Kim, E.-H. Kang, Ch.-S. Ha, J.-K. Lee, *Polym, Int.*, **52** (2003) 658
- [65] B. Mandal, R. Jeng, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **12** (1991) 607
- [66] X. Wang, J. Kumar, S.K. Tripathy, L. Li, J.-I. Chen, S. Marturunkakul, *Macromolecules*, **30** (1997) 219
- [67] Y. He, X. Wang, Q. Zhou, *Polymer*, **43** (2002) 7325
- [68] E. Grabiec, E. Schab-Balcerzak, D. Sek, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Thin Solid Films*, **453-454** (2004) 367

- [69] J.Y. Kim, T.H. Kim, T. Kimura, T. Fukuda, H. Matsuda, *Opt. Mater.*, **21** (2002) 627
- [70] S. Yoneyama, T. Yamamoto, M. Hasegawa, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 3008
- [71] T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 337
- [72] L.M. Blinov, M.V. Kozlovsky, G. Cipparrone, *Chem. Phys.*, **245** (1999) 473
- [73] J. Petykiewicz, *Wybrane zagadnienia optyki nieliniowej*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1991
- [74] H. S. Nalwa, S. Miyata (eds), „*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*”, CRC Press, Boca Raton New York London Tokyo, 1997
- [75] A. Willetts, J.E. Rice, D.M. Burland, D.P. Shelton, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 7590
- [76] T. Kobayashi, *Nonlinear Optics*, **1** (1991) 91
- [77] R.G. Denning, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 365
- [78] S.R. Marder, J.W. Perry, *Science*, **263** (1994) 1706
- [79] C.A. van Walree, O. Franssen, A.W. Marsman, M.C. Flipse, L.W. Jenneskens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1997) 799
- [80] J. Roneali, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 711
- [81] S. Kucharski, R. Janik, P. Kaatz, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 395
- [82] J.L. Bredes, F. Meyers, *Nonlinear Optics*, **1** (1991) 119
- [83] A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 3453
- [84] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 2664
- [85] J. Kułakowska, S. Kucharski, *Eur. Polym. J.*, **36** (2000) 1805
- [86] S. Kucharski, R. Janik, P. Kaatz, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 8967
- [87] M. Moreno-Manas, R. Pleixats, R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, B. Villaeampa, E. Levillain, M. Salle, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 374
- [88] J.Y. Lee, K.S. Kim, B.J. Mhin, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 9484
- [89] K. Jain, J.I. Crowley, G.H. Hevig, Y.Y. Chen, R.J. Twieg, *Opt. Laser Technol.*, **13** (1981) 297
- [90] K. Singer, M. Kuzyk, J. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 968
- [91] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 31
- [92] C.-K. Park, J. Zieba, C.-F. Zhao, B. Swedek, W. M.K.P. Wijekoon, P.N. Prasad, *Macromolecules.*, **28** (1995) 3713

- [93] J.A.F. Boogers, P.Th. A.Klaase, J.J. de Vlieger, A.H.A. Tinnemans, *Macromolecules.*, **27** (1994) 205
- [94] Z. Li, Y. Zhao, Y. Shen, *Eur. Polym. J.*, **36** (2000) 2417
- [95] M. Chen, L. Yu, L.R. Dalton, Y. Shi, W.H. Steir, *Macromolecules*, **24** (1991) 5421
- [96] S.K. Yesodha, Ch.K. Sadashiva Pillai, M. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, **29** (2004) 45
- [97] M. Tsuchimori, O. Watanose, *Opt. Mater.*, **21** (2002) 79
- [98] H.-Q. Xie, Z.-H. Liu, X.-D. Huang, J.-S. Guo, *Eur. Polym. J.*, **37** (2001) 497
- [99] X. Wang, J.-I. Chen, S. Marturunkakul, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 45
- [100] D. West, D. Dunne, P. Hodge, N.B.McKeown, Z. Ali-Adib, *Thin Solid Films*, **323** (1998) 227
- [101] J. Rażna, P. Hodge, D. West S. Kucharski, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 1693
- [102] H.R. Motschmann, T.L. Penner, N.J. Armstrong, M.C. Ezenyilimba, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 3933
- [103] M.N. Terenstra, J.G. Hagting, A.J. Schouten, R.J.M. Nolte, M. Kauranen, T. Verbiest, A. Persoons, *Macromolecules.*, **29** (1996) 4876
- [104] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1741
- [105] Y. Atassi, J.A. Delaire, K. Nakatani, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 16320
- [106] S. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 5531
- [107] M. Mortazavi, A. Knoesen, S. Kowel, B. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (1989) 733
- [108] R. Page, M. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. Twieg, J. Swalen, G. Bjorkund, C. Willson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7** (1990) 1239
- [109] S. Barry, D. Soane, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1134
- [110] M. Dumont, A.E. Osman, *Chem. Phys.*, **245** (1999) 437
- [111] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4139
- [112] Z. Sekkat, A. Knoesen, V.Y. Lee, R.D. Miller, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36** (1998) 1669
- [113] Z. Sekkat, P. Prêtre, A. Knoesen, W. Volksen, V.Y. Lee, R.D. Miller, J. Wood, W. Knoll, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (1998) 401
- [114] F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, *Opt. Lett.*, **18** (1993) 941
- [115] C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, P. Raimond, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14** (1997) 1984

- [116] C. Fiorini, J.M. Nunzi, P. Raimond, C. Branger, M. Lequan, R.-M. Lequan, *Synth. Met.*, **115** (2000) 127
- [117] A. Apostoluk, D. Chapron, G. Gadret, B. Sahraoui, J.M. Nunzi, C. Fiorini–Debuisschert, P. Raimond, *Opt. Lett.*, **27** (2002) 2028
- [118] A. Apostoluk, J.M. Nunzi, C. Fiorini–Debuisschert, *Opt. Lett.*, **29** (2004) 98
- [119] J. Si, T. Mitsuyun, P. Ye, Y. Shen, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 762
- [120] X. Yu, X. Zhong, Q. Li, S. Luo, Y. Chen, Y. Sui, *Opt. Commun.*, **180** (2000) 373
- [121] G. Xu, J. Si, X. Liu, Q.G. Yang, P. Ye, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 681
- [122] G. Xu, X. Liu, J. Si, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, *Opt. Lett.*, **25** (2000) 329
- [123] G. Yu, J. Si, X. Liu, Q. Yang, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, *Opt. Commun.*, **153** (1998) 95
- [124] G. Xu, Q.G. Yang, J. Si, X. Liu, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, *Opt. Commun.*, **159** (1999) 88
- [125] D.P. Shelton, J.E. Rice, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 3
- [126] P. Wang, P. Zhu, Ch. Ye, A.E. Asato, R.S.H. Liu, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 7076
- [127] J.B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second edition; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1996
- [128] J. Choo, K.H. Lee, J. Laane, *J. Mol. Struct.*, **376** (1996) 255
- [129] E. Ganeshsrinivas, D.N. Sathyanarayana, K. Machida, Y. Miwa, *J. Mol. Struct.*, **403** (1997) 153
- [130] S. Di Bella, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5842
- [131] J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Soc.*, **43** (1965) 129
- [132] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, Y. Nagase, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1910
- [133] J. Abe, Y. Shirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4705
- [134] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 576
- [135] R. Bursi, M. Lankhorst, D. Feil, *J. Comp. Chem.*, **16** (1995) 545
- [136] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **38A** (1988) 3098
- [137] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, **37B** (1988) 785
- [138] A. Nilsen, P. Klaeboe, C.J. Nilsen, D.L. Powell, *J. Mol. Struct.*, **410-411** (1997) 471
- [139] H.M. Jensen, P. Klaeboe, C.J. Nilsen, V. Aleksa, G. Guirgis, J.R., Durig, *J. Mol. Struct.*, **410-411** (1997) 489

- [140] M.M. Glice, K. Bajdor, A. Leś, T. Stepanenko, M..J. Nowak, H.Y. Aboul-Enein, Z. Chilmonczyk, *J. Mol. Struct.*, **560** (2001) 13
- [141] A. Bouzyk, L. Józwiak, J. Rak, J. Błażejowski, *Vibrational Spect.*, **27** (2001) 139
- [142] Z. Dega-Szafran, A. Kartusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, **570** (2001) 165
- [143] R. Janik, S. Kucharski, A. Kubaińska, B. Łyko, *Pol. J. Chem.*, **75** (2001) 241
- [144] J. Pielichowski, A. Puszyński, *Preparatyka Związków Wielkocząsteczkowych*, Kraków 1984, preparat 1.2.1., metoda I, str.2
- [145] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 136
- [146] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Maurin, J.M. Nunzi, P. Raimond, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 729
- [147] A. Apostoluk, D. Chapron, B. Sahraoui, G. Gadret, c. Fiorini, P. Raimond, J.M. Nunzi, *Nonlinear Materials: Growth, Characterization, Devices and Applications*; D.D. Lowenthal, Y.Y. Kalisky (eds.), San Jose, CA, Proc. of SPIE, vol. 4628 (2002) 39
- [148] M. J. Frisch, W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 98, Rev. A.8*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [149] M.A. Thompson, M.C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7828
- [150] M.A. Thompson, M.C. Zerner, J. Fajer, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5693
- [151] M.A. Thompson, M.C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8210
- [152] S. Kucharski, R. Janik, P. Kaatz, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 395
- [153] J. Kułakowska, *Praca doktorska*, 2000, Politechnika Wroclawska
- [154] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486
- [155] S. Kucharski, R. Janik, H. Motschmann, Ch. Radüge, *New J. Chem.*, **23** (1999) 765
- [156] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, 2nd ed., vol. I, Elsevier, Amsterdam, 1973
- [157] K.O. Sylvester-Hvid, P.-O. Åstrand, M.A. Ratner, K.V. Mikkelsen, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 1818
- [158] Ph. Prêtre, L.-M. Wu, A. Knoesen, J.D. Swalen, *J. Opt.Soc. Am. B*, **15** (1998) 359

- [159] H.J. Haitieme, R. Buruma, G.O. Alberda, Y.Y. Van, G. Ekenstein, *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 1437
- [160] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, **27** (1994) 1885
- [161] N.R. King, A.E. Whale, F.J. Davis, A. Gilbert G.R. Mitchell, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 625
- [162] H. Knobloch, S. Katholy, J. Hesse, H. Orendi, D. Prescher, R. Ruhmann, L. Brehmer, *Mater. Sci. Eng. C*, **5** (1998) 307
- [163] S. Kucharski, R. Janik, P. Hodge, D. West, K. Khand, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 449
- [164] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules*, **25** (1992) 2268
- [165] T. Yoshida, K. Arishima, F. Ebisawa, M. Hoshino, K. Sukegawa, A. Ishikawa, T. Kobayashi, M. Hanazawa, Y. Horikawa, *J. Photochem. Photobiol., A*, **95** (1996) 265
- [166] M. Hoshino, F. Ebisawa, T. Yoshida, K. Sukegawa, *J. Photochem. Photobiol., A*, **105** (1997) 75
- [167] S.-H. Kim, K.-S. Ock, J.-H. Im, J.-H. Kim, K.-N. Koh, S.-W. Kang, *Dyes and Pigments*, **46** (2000) 55
- [168] M. Irie, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685
- [169] N. Tanaka, Ch. Okabe, K. Sakota, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie, A. Goldberg, S. Nakamura, H. Sekiya, *Journal of Molecular Structure*, **616** (2002) 113
- [170] G. Cottone, R. Noto, G. La Manna, S.L. Fornili, *Chem. Phys. Lett.*, **319** (2000) 51
- [171] Y. Abe, R. Nakao, T. Horii, S. Okada, M. Irie; *J. Photochem. Photobiol., A*, **95** (1996) 209
- [172] T. Horii, Y. Abe, R. Nakao, *J. Photochem. Photobiol., A*, **144** (2001) 119
- [173] G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato, G. Ottavi, P. Allegrini, V. Malatesta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (1994) 333
- [174] H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 416
- [175] X. Li, J. Li, Y. Wang, T. Matsuura, J. Meng, *J. Photochem. Photobiol., A*, **161** (2004) 201
- [176] J.-S. Lin, H.-T. Chiu, *Journal of Polymer Research*, **10** (2003) 105
- [177] C. Fiorini, J.M. Nunzi, F. Charra, P. Raimond, *SPIE Proceedings*, **2998** (1997) 286
- [178] H.-T. Man, H.N. Yoon, *Adv. Mater.*, **4** (1992) 159
- [179] X. Zhong, X. Yu, Q. Li, S. Luo, Y. Chen, Y. Sui, J. Yin, *Opt. Commun*, **190** (2001) 333

-
- [180] A. Apostoluk, V. Baucher, R. Seveno, C. Fiorini, B. Sahraoui, J.M. Nunzi, *Organic nanophotonics II*, 2003, mathematics (physics and chemistry); str. 100, 355
- [181] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 229
- [182] G. Xu, X. Liu, J. Si, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, *Appl. Phys. B*, **68** (1999) 693
- [183] J. Si, G. Xu, X. Liu, Q. Jang, P. Ye, Z. Li, H. Ma, Y. Shen, L. Qiu, J. Zhang, J. Zhai, *Opt. Commun.*, **142** (1997) 71
- [184] Y. Sui, X. Yu, J. Yin, X. Zhong, Q. Li, Y. Chen, Z. Zhu, Z. Wang, *Opt. Commun.*, **191** (2001) 439
- [185] H. Taunaumang, M. Solyga, M.O. Tija, A. Miniewicz, *Thin Solid Films*, **461** (2004) 316
- [186] O. Levi, S. Shalom, I. Benjamin, G. Perepelista, A.J. Agranat, R. Neumann, Y. Avny, D. Davidov, *Synth. Met.*, **102** (1999) 1178
- [187] F. Lagugne-Labarthe, T. Buffeteau, C. Soursseau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 4020
- [188] C. Hubert, E. Malcor, I. Maurin, J.M. Nunzi, P. Raimond, C. Fiorini, *Applied Surface Science*, **186** (2002) 29
- [189] W.D. Harkins, T.F. Young, E. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 954
- [190] R.A. Hann w *Langmuir - Blodgett Films*, G. Roberts ed., Plenum Press, New York, 1990, rozdział 2
- [191] S. Kucharski, R. Janik, J. Szkodzińska, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **198-200** (2002) 359
- [192] Y.S. Kim, K. Liang, Y. Law, D.G. Whitten, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 984
- [193] A. Haraguchi, Y. Yonezawa, R. Hanawa, *Photochem. Photobiol.*, **52** (1990) 307
- [194] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, J. Laubender, M. Solowski, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 5004
- [195] M. Knpfer, J. Fink, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 1162
- [196] J. Sohn, H. Jaehoon, S. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000)

Przedstawione w pracy wyniki badań były tematem następujących publikacji i prezentacji:

PUBLIKACJE

1. **Ewelina Ortyl**, Ryszard Janik, Stanisław Kucharski, „Methacrylate polymers with photochromic side chains containing heterocyclic sulfonamide substituted azobenzene”, *European Polymer Journal*, **38**, (2002), 1871
2. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, „Refractive Index Modulation in Polymeric Photochromic Films”, *Central European Journal of Chemistry*, **2** (2003) 138
3. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, “Kinetics of Refractive Index Changes in Polymeric Photochromic Films”, *Macromolecular Symposium*, **212** (2004) 321
4. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, T. Gotszalk „Refractive Index Modulation in Polyurethane Films Containing Diazo Sulfonamide Chromophores” , *Thin Solid Films*, 2004, praca przyjęta do druku
5. S. Ahmadi Kanjani, R. Barille, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, **E. Ortyl**, S. Kucharski, „Multistate polarization addressing using one single beam in an azo polymer film“, *Phys. Rev.Lett.*, praca w druku

PREZENTACJE

1. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, “Fotochromowe własności cienkich filmów polimerowych”, XV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 19-21 września 2001r., Świeradów Zdrój
2. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, „Kinetics of refractive index changes in polymeric photochromic films”, Międzynarodowa Konferencja: „Electric and Related Properties of Polymers and Other Organic Solids”, 2002 Praga
3. **Ewelina Ortyl**, Anna Wontor, Stanisław Kucharski, „Poliuretany o właściwościach fotochromowych”, XVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 23–26 września 2003r., Polanica Zdrój
4. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, „Kinetyka zmiany współczynnika załamania światła w filmach polimerowych”, XVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 23–26 września 2003r., Polanica Zdrój

5. Ryszard Janik, Stanisław Kucharski, **Ewelina Ortyl**, Agata Zajas, „Chromoforowe polimery metakrylowe z ugrupowaniem diazenylowym w łańcuchu bocznym”, XVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 23–26 września 2003r., Polanica Zdrój

6. **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, „Modulacja współczynnika załamania światła na drodze otwarcia-zamknięcia pierścienia”, Zjazd Naukowy PTChem i SITPCChem, 12-16 września 2004, Wrocław

7. S. Ahmadi, S.W. Chan, S. Dabos-Seignon, J. M. Nunzi , **Ewelina Ortyl**, Stanisław Kucharski, „Surface Relief Grating (SRG) Formation and All-Optical Poling (AOP) in azo-polymers”, COST-European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research, 16-17 września 2004, Paryż