



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej

Polimery metakrylowe zawierające barwniki azowe oparte na chinolinie do zastosowań w fotonice i optyce nieliniowej

mgr inż. Dariusz Chomicki

Promotor: dr hab. Beata Derkowska-Zielińska, prof. UMK

Promotor pomocniczy: dr Robert Czaplicki

Toruń, 2026

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojej Promotor, Pani dr hab. Beacie Derkowskiej-Zielińskiej, prof. UMK, za opiekę naukową, cenne wskazówki i dyskusje oraz wsparcie na wszystkich etapach realizacji niniejszej rozprawy, a także za cierpliwość i wyrozumiałość.

Pragnę również wyrazić serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Pomocniczemu, Panu dr Robertowi Czaplickiemu, za opiekę naukową, cenne wskazówki i dyskusje oraz wsparcie na wszystkich etapach realizacji niniejszej rozprawy.

Pani dr hab. Oksanie Krupce, prof. UA, Panu dr Vitaliyowi Smokalowi oraz dr Oksanie Kharchenko dziękuję za syntezę związków badanych w niniejszej pracy oraz ich charakteryzację chemiczną, naukę podstaw spin-coatingu oraz dyskusje i współpracę.

Pani dr hab. Jolancie Kowalonek, prof. UMK, dziękuję za charakteryzację chemiczną związków badanych w niniejszej pracy oraz współpracę.

Panu dr hab. inż. Łukaszowi Skowrońskiemu, prof. PBS oraz dr inż. Tomaszowi Rerekowi dziękuję za badania elipsometryczne oraz dyskusje i współpracę.

Panu dr Robertowi Szczęsnemu dziękuję za podłoża krzemowe, udostępnienie laboratorium do badań spektroskopowych UV-Vis oraz dyskusje i współpracę.

Pani dr hab. inż. Annie Kozaneckiej-Szmiegiel, prof. PW dziękuję za rejestrację pierwszych siatek dyfrakcyjnych w badanych materiałach oraz współpracę.

Panu dr hab. Michałowi Pawlakowi, prof. UMK dziękuję za udostępnienie laserów oraz beam profilera, wskazówki, dyskusje i współpracę.

Panu dr hab. Dawidowi Piątkowskiemu, prof. UMK dziękuję za udostępnienie mikroskopu sił atomowych oraz naukę jego obsługi.

Pani dr hab. Annie Kaczmarek-Kędziera, prof. UMK dziękuję za obliczenia kwantowo-chemiczne oraz współpracę.

Panu prof. dr hab. Georgesowi Boudebsowi dziękuję za naukę podstaw techniki Z-scan oraz dyskusje.

Dr Humbertowi Cabrera dziękuję za naukę podstaw techniki oraz pomoc w budowie układu Z-scan oraz wskazówki i dyskusje.

Pani prof. dr hab. inż. Katarzynie Matczyszyn oraz dr inż. Leszkowi Mazurowi dziękuję za badania nieliniowych właściwości optycznych trzeciego rzędu oraz współpracę.

Dr Akosowi Banyasz dziękuję za okazane mi zaufanie i możliwość zdobycia cennego doświadczenia naukowego oraz za pomoc, współpracę i dyskusje.

Serdecznie dziękuję mojej rodzinie, w szczególności Rodzicom, Iwonie i Waldemarowi, Dziadkom, Sabinie i Tadeuszowi, Babci Marysi, oraz Braciom, Jarosławowi i Markowi, za nieocenione wsparcie i motywację przez wszystkie lata mojej nauki.

Pracę dedykuję mojemu Bratu, Jarosławowi

Spis treści

Wprowadzenie i cel pracy.....	7
1. Wybrane zjawiska fizyczne.....	9
1.1. Fale elektromagnetyczne w próżni.....	9
1.2. Fale elektromagnetyczne w ośrodku liniowym.....	11
1.3. Wiązka gaussowska.....	14
1.4. Przejścia elektronowe i absorpcja liniowa.....	16
1.4.1. Struktura energetyczna materiałów organicznych.....	16
1.4.2. Absorpcja liniowa.....	18
1.4.3. Wielkości opisujące absorpcję liniową.....	20
1.5. Azobenzeny i wykazywane przez nie fotoindukowane zjawiska.....	22
1.5.1. Azobenzen.....	22
1.5.2. (Foto)izomeryzacja azobenzenu.....	25
1.5.3. Pochodne azobenzenu oraz wpływ podstawników na widma absorpcji i (foto)izomeryzację.....	29
1.5.4. Fotoindukowane ruchy w materiałach zawierających azobenzeny.....	31
1.5.4.1. Fotoindukowana orientacja.....	31
1.5.4.2. Fotoindukowany transport masy.....	34
1.6. Interferencja, dyfrakcja i reliefowe siatki dyfrakcyjne.....	36
1.6.1. Interferencja.....	36
1.6.2. Dyfrakcja.....	41
1.6.3. Czynniki wpływające na efektywność zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych.....	46
1.6.3.1. Czynniki eksperymentalne.....	46
1.6.3.2. Czynniki materiałowe.....	49
1.7. Optyka nieliniowa.....	51
1.7.1. Nieliniowy współczynnik załamania.....	53
1.7.2. Absorpcja dwufotonowa.....	54
1.7.3. Trzeciorzędowe zjawiska optyczne w polimerach zawierających azobenzeny.....	56
1.8. Fizyczne podstawy techniki Z-skan.....	57
1.8.1. Propagacja fali elektromagnetycznej w ośrodku przezroczystym.....	57
1.8.2. Zjawisko samoogniskowania.....	59
1.8.3. Zasada działania techniki Z-skan.....	60
1.8.4. Formalizm Sheik-Bahae interpretacji sygnałów Z-skan.....	62
2. Materiały.....	65
2.1. Polimery.....	65
2.2. Poli(metakrylan metylu).....	69
2.3. Pochodne azobenzenu zawierające ugrupowania heterocykliczne.....	70
2.4. Badane materiały.....	72
3. Metody eksperymentalne.....	75
3.1. Powlekanie obrotowe.....	75
3.2. Spektroskopia UV-Vis.....	77
3.3. Badania fotoizomeryzacji i izomeryzacji termicznej.....	78
3.4. Rejestracja reliefowych siatek dyfrakcyjnych.....	79

3.5. Mikroskopia sił atomowych.....	81
3.6. Z-scan.....	83
4. Wyniki badań oraz dyskusja.....	85
4.1. Struktura energetyczna związków.....	85
4.1.1. Wpływ podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinolinie.....	85
4.1.2. Wpływ podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinaldynie.....	90
4.1.3. Wpływ podstawników orto i meta na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinolinie z grupą dimetylaminową w pozycji para pierścienia fenyłowego.....	92
4.2. Fotoizomeryzacja oraz izomeryzacja termiczna.....	94
4.2.1. Fotoizomeryzacja.....	94
4.2.2. Izomeryzacja termiczna.....	101
4.3. Reliefowe siatki dyfrakcyjne.....	109
4.3.1. Jakość powierzchni cienkich warstw polimerów po wytworzeniu.....	109
4.3.2. Wpływ podstawników w strukturze chromoforów na zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych.....	111
4.3.3. Dalsze badania zdolności polimeru cop-N(C ₂ H ₅) ₂ do formowania reliefowych siatek dyfrakcyjnych.....	120
4.4. Nieliniowe właściwości optyczne trzeciego rzędu.....	129
4.4.1. Absorpcja dwufotonowa wybranych kopolimerów.....	131
4.4.2. Nieliniowy współczynnik załamania wybranych kopolimerów.....	134
5. Podsumowanie.....	136
Bibliografia.....	138
Streszczenie.....	162
Abstract.....	163
Dorobek naukowy.....	164

Wprowadzenie i cel pracy

Rozwój technologii informatycznych stanowi jeden z najważniejszych filarów współczesnej cywilizacji, determinując tempo przemian społecznych, gospodarczych i naukowych. W ciągu zaledwie kilku dekad ludzkość przeszła od prostych systemów obliczeniowych do globalnej infrastruktury umożliwiającej gromadzenie, przesyłanie, przetwarzanie i przechowywanie ogromnych ilości danych w bezprecedensowej skali. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zapotrzebowania na moc obliczeniową, związany między innymi z dynamicznym rozwojem metod sztucznej inteligencji. Tendencja ta prowadzi do istotnych zmian w architekturze sprzętowej, w szczególności w kierunku systemów opartych na przetwarzaniu równoległym [1]. Jednocześnie dalszy rozwój klasycznych technologii półprzewodnikowych napotyka fundamentalne ograniczenia fizyczne. Spowolnienie skalowania zgodnego z prawem Moore'a [2] oraz rosnące koszty energetyczne przetwarzania danych [3] dodatkowo wymuszają poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych.

Jednym z najbardziej obiecujących kierunków współczesnego rozwoju technologii informatycznych jest fotonika. Kluczową rolę w rozwoju technologii fotonicznych odgrywa z kolei optyka nieliniowa, zajmująca się oddziaływaniem intensywnego promieniowania elektromagnetycznego z materią w warunkach, w których odpowiedź ośrodka przestaje być liniowa względem natężenia pola elektrycznego. Znaczenie fotoniki i optyki nieliniowej dla współczesnych technologii informatycznych jest obecnie kluczowe. Systemy komunikacji światłowodowej stanowią podstawę globalnej infrastruktury Internetu, umożliwiając transmisję danych na ogromne odległości przy minimalnych stratach. Technologie optycznego przechowywania danych, takie jak dyski Blu-ray, wykorzystują właściwości światła do zapisu informacji o dużej gęstości. Jednocześnie rozwijane są koncepcje optycznych układów obliczeniowych, które mogą realizować operacje matematyczne z bardzo dużą szybkością i równoległością [4][5].

Kluczowym elementem rozwoju fotoniki jest inżynieria materiałowa, pozwalająca na projektowanie i syntezę nowych materiałów funkcjonalnych o odpowiednio dobranych właściwościach optycznych. Wśród nich szczególne miejsce zajmują związki fotochromowe, takie jak azobenzeny, które wykazują odwracalną fotoizomeryzację *trans*→*cis* pod wpływem promieniowania świetlnego [6]. Proces ten prowadzi do istotnych zmian właściwości optycznych i strukturalnych materiału, co umożliwia jego zastosowanie w wielu dziedzinach fotoniki, jak na przykład optyczne przechowywanie [7][8][9][10] i przetwarzanie [11][12] danych, sprzęgacze falowodowe [13], czy lasery z rozproszonym sprzężeniem zwrotnym [14], a także nieliniowe urządzenia optyczne służące na przykład do generacji drugiej harmonicznej [15].

Celem niniejszej pracy jest ocena nowej klasy polimerów fotochromowych, funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie, pod kątem ich przydatności do zastosowań w fotonice i optyce nieliniowej. Ponadto celem pracy jest analiza czynników strukturalnych kształtujących właściwości badanych materiałów oraz sformułowanie wytycznych umożliwiających ich dalszą optymalizację pod kątem konkretnych zastosowań. W szczególności praca skupia się na wpływie podstawników obecnych w strukturze chromoforów na procesy takie jak fotoizomeryzacja i izomeryzacja termiczna oraz fotoindukowany transport masy. Dodatkowo celem pracy jest zbadanie wpływu podstawników na nieliniowe właściwości optyczne trzeciego rzędu, a mianowicie przekrój czynny na absorpcję dwufotonową oraz nieliniowy współczynnik załamania.

Praca składa się z pięciu rozdziałów. Rozdział 1. *Wybrane zjawiska fizyczne* przedstawia podstawy teoretyczne oraz najważniejsze wielkości opisujące zjawiska omawiane w dalszych częściach pracy, a także właściwości fotofizyczne i fotochemiczne materiałów zawierających azobenzeny. Rozdział 2. *Materiały* opisuje najważniejsze pojęcia dotyczące polimerów oraz klasę materiałów, na której skupia się niniejsza praca. Rozdział 3. *Metody eksperymentalne* omawia techniki i metodologię wytwarzania próbek oraz badań, których wyniki przedstawione i dyskutowane są w rozdziale 4. *Wyniki badań oraz dyskusja*. Rozdział 5. *Podsumowanie* zawiera najważniejsze konkluzje z przeprowadzonych badań oraz wskazuje ich dalszy kierunek, a także proponuje nowe materiały o potencjalnie ulepszonych właściwościach.

Na zakończenie warto zaznaczyć, że wszystkie wielkości fizyczne oraz zależności przedstawione w pracy wyrażone są w układzie jednostek SI. Ponadto, ze względów językowych, termin „światło” stosowany jest w szerokim znaczeniu, jako określenie promieniowania elektromagnetycznego obejmującego zakres od bliskiej podczerwieni przez zakres widzialny aż po nadfiolet.

1. Wybrane zjawiska fizyczne

1.1. Fale elektromagnetyczne w próżni

Oddziaływania elektromagnetyczne, w tym propagacja fal elektromagnetycznych, opisywane są przez układ równań Maxwella w postaci:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho^{el}, \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J},\end{aligned}\tag{1}$$

gdzie $\vec{D}$ jest wektorem indukcji elektrycznej, $\vec{B}$ jest wektorem indukcji magnetycznej, $\vec{E}$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego, $\vec{H}$ jest wektorem natężenia pola magnetycznego, ρ^{el} jest gęstością objętościową ładunku elektrycznego, $\vec{J}$ jest wektorem gęstości prądu elektrycznego. Dodatkowo zachodzą zależności:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\ \vec{H} &= \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M},\end{aligned}\tag{2}$$

gdzie ϵ_0 i μ_0 są odpowiednio przenikalnością elektryczną i magnetyczną próżni, $\vec{P}$ jest wektorem polaryzacji elektrycznej, a $\vec{M}$ jest wektorem namagnesowania [16].

W próżni nie ma ładunków i prądów elektrycznych $\rho^{el}=0, \vec{J}=\vec{0}$, a ponadto jest ona niepolaryzowalna i niemagnetyczna, co oznacza, że $\vec{P}=\vec{0}, \vec{M}=\vec{0}$ z czego wynika, że $\vec{D}=\epsilon_0 \vec{E}$ oraz $\vec{H}=\frac{1}{\mu_0} \vec{B}$. W tych warunkach, po odpowiednich podstawieniach i przekształceniach układu równań

(1) otrzymuje się równanie fali elektromagnetycznej w następującej postaci:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0},\tag{3}$$

gdzie $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ jest prędkością rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w próżni [17].

Szczególnym rozwiązaniem równania (3) jest fala płaska:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)], \quad (4)$$

gdzie $\vec{E}_0$ – zespolona amplituda pola elektrycznego fali elektromagnetycznej, $\vec{k}$ – wektor falowy fali wskazujący kierunek propagacji, którego długość wynosi $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, ω – częstość kątową równa $\omega = 2\pi\nu$, a ϕ – przesunięcie fazowe. Długość fali λ oraz jej częstość ν związane są z prędkością rozchodzenia się fali v (w próżni równą c) zależnością $v = \lambda\nu$ [16].

Fale elektromagnetyczne są falami poprzecznymi, to znaczy pola $\vec{E}$ i $\vec{B}$ drgają w kierunku prostopadłym do kierunku ich propagacji. Dodatkowo pola $\vec{E}$ i $\vec{B}$ są wzajemnie prostopadłe i związane zależnością $\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\omega}[\vec{k} \times \vec{E}(\vec{r}, t)]$ [16].

Jeśli pola fali elektromagnetycznej drgają w losowych, szybko zmieniających się kierunkach, co ma miejsce dla wielu naturalnych źródeł światła, promieniowanie takie nazywa się niespolaryzowanym. Jeżeli drgania zachodzą w jednym, stałym w czasie kierunku, promieniowanie takie nazywa się spolaryzowanym liniowo. Jeśli natomiast fala elektromagnetyczna jest superpozycją dwóch fal spolaryzowanych liniowo wzajemnie prostopadłe, o różnych amplitudach $E_{0,x}$ i $E_{0,y}$ lub niezerowej różnicy faz (różnej od całkowitej wielokrotności π) – określa się ją jako spolaryzowaną eliptycznie. W takim przypadku wypadkowe wektory pól $\vec{E}$ i $\vec{B}$ obracają się w czasie. Szczególnym przypadkiem polaryzacji eliptycznej jest polaryzacja kołowa, która występuje, gdy amplitudy obu fal składowych są równe ($E_{0,x} = E_{0,y}$), a różnica ich faz wynosi $\Delta\phi = \pm\pi/2$ [17].

Zdefiniowane w niniejszym podrozdziale wielkości, takie jak amplituda, faza, długość i częstość fali, wektor falowy oraz polaryzacja, są podstawowymi parametrami opisującymi fale elektromagnetyczne. W dalszej części pracy będą one wykorzystywane w stopniu niezbędnym do opisu propagacji światła w ośrodku, pomiarów optycznych oraz zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych.

1.2. Fale elektromagnetyczne w ośrodku liniowym

W ośrodku jednorodnym, elektrycznie obojętnym, nieprzewodzącym i niemagnetycznym, tzn. $\rho^{el}=0, \vec{J}=\vec{0}, \vec{M}=\vec{0}$, równanie falowe przyjmuje postać:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (5)$$

Gdy natężenie pola elektrycznego $\vec{E}$ jest niewielkie, polaryzacja elektryczna $\vec{P}$ jest liniową funkcją natężenia pola elektrycznego:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}, \quad (6)$$

gdzie $\chi^{(1)}$ jest tensorem liniowej podatności elektrycznej ośrodka.

Po wstawieniu (6) do (5) i odpowiednich przekształceniach, dla ośrodka bezstratnego i pozbawionego dyspersji równanie falowe przyjmuje postać:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_r^L}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}, \quad (7)$$

gdzie względna (liniowa) przenikalność elektryczna ośrodka $\epsilon_r^L = \epsilon^L / \epsilon_0$ jest tensorem drugiego rzędu o elementach $\epsilon_{r,ij}^L = \delta_{ij} + \chi_{ij}^{(1)}$, gdzie δ_{ij} jest deltą Kroneckera, a $\chi_{ij}^{(1)}$ są elementami tensora liniowej podatności elektrycznej ośrodka $\chi^{(1)}$ [18][19].

Przenikalność elektryczna ϵ^L oraz przenikalność magnetyczna μ^L jednorodnego ośrodka liniowego definiują prędkość v , z jaką rozchodzi się w nim fala elektromagnetyczna:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^L \mu^L}} = \frac{c}{n}, \quad (8)$$

gdzie współczynnik załamania ośrodka n zdefiniowany jest jako [16][20]:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon^L \mu^L}{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r^L \mu_r^L}. \quad (9)$$

Dla materiałów niemagnetycznych wartość ich względnej przenikalności magnetycznej μ_r^L jest bliska jedności [16][20], dlatego współczynnik załamania ośrodka jednorodnego jest określony przez jego względną przenikalność elektryczną ϵ_r^L (zwaną również stałą dielektryczną) zgodnie ze wzorem:

$$n = \sqrt{\epsilon_r^L}. \quad (10)$$

W ogólności propagację fali elektromagnetycznej w ośrodku opisuje zespolony współczynnik załamania:

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (11)$$

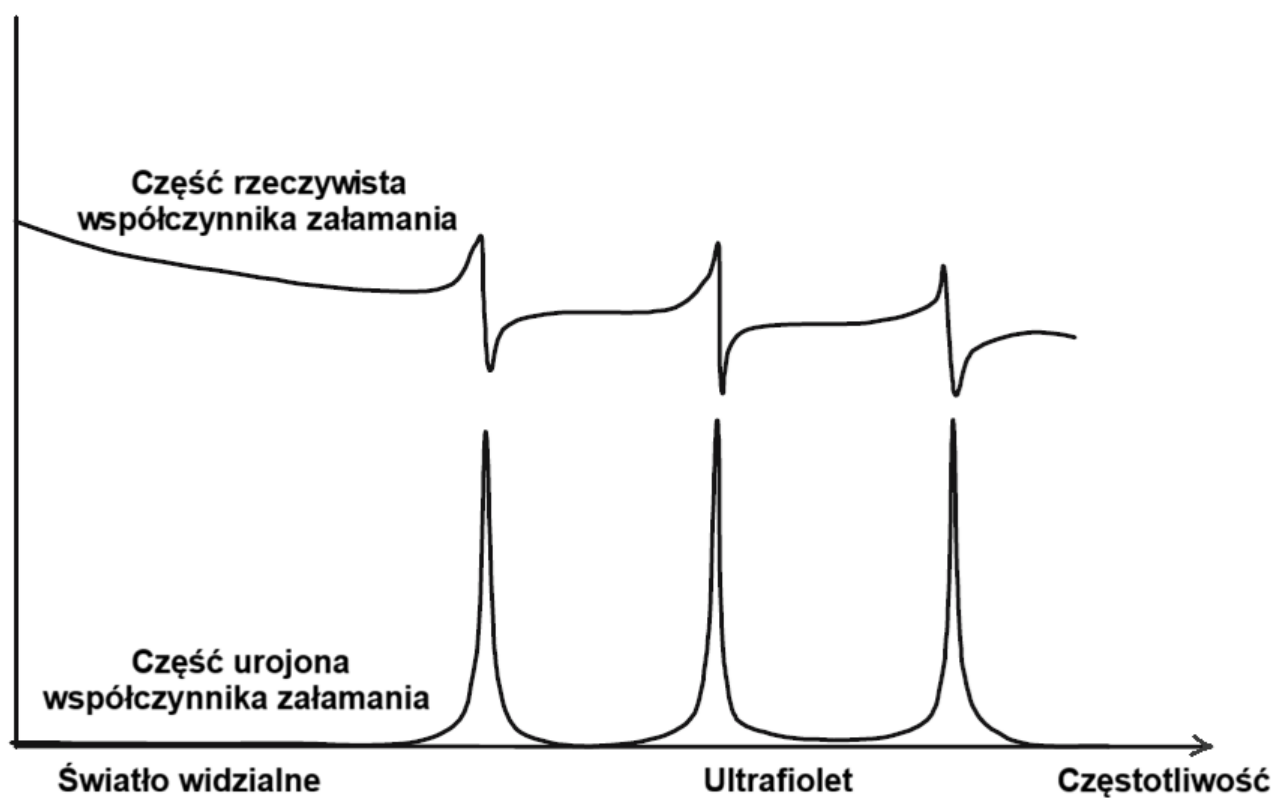
którego część rzeczywista n określa zmianę prędkości fazowej fali, a część urojona κ (zwana współczynnikiem ekstynkcji) – tłumienie. Ze współczynnikiem ekstynkcji związany jest współczynnik absorpcji:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}, \quad (12)$$

gdzie λ_0 jest długością fali w próżni [20].

Części rzeczywista oraz urojona współczynnika załamania są ze sobą związane za pomocą relacji Kramersa-Kroniga [19][21][22], jak również zależne od częstotliwości promieniowania (Rysunek 1). Zakres częstotliwości, w którym współczynnik załamania (a dokładniej jego część rzeczywista) rośnie wraz z częstotliwością, nazywa się zakresem dyspersji normalnej. W pobliżu częstotliwości rezonansowych ośrodka zmiana współczynnika załamania nie jest monotoniczna. Zakres ten nazywa się zakresem dyspersji anomalnej [22].

Konsekwencje powyższego opisu są kluczowe dla dalszych części pracy. W szczególności istotne są: zależność odpowiedzi optycznej materiału od długości fali (częstotliwości), efekty wywołane zależnością prędkości fali od współczynnika załamania, a także absorpcja promieniowania.



Rysunek 1: Krzywe dyspersji i absorpcji materiału, który jest przezroczysty w zakresie widzialnym i wykazuje trzy pasma absorpcji w nadfiolecie [22].

1.3. Wiązka gaussowska

Część eksperymentów przedstawionych w niniejszej pracy (rejestracja reliefowych siatek dyfrakcyjnych oraz badania nieliniowych właściwości optycznych trzeciego rzędu) została przeprowadzona przy użyciu laserów o gaussowskim profilu wiązki. Z tego względu w niniejszym podrozdziale przedstawiono podstawowe właściwości wiązki gaussowskiej oraz parametry wykorzystywane do jej opisu.

Wiązka gaussowska bierze swą nazwę od rozkładu natężenia pola elektrycznego w jej przekroju poprzecznym zgodnym z rozkładem Gaussa. Amplituda natężenia pola elektrycznego takiej wiązki, propagującej w kierunku z , opisywana jest równaniem:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \exp(-i\phi(z, t)), \quad (13)$$

gdzie $E_0(t)$ jest amplitudą pola elektrycznego na osi wiązki w jej przewężeniu, opisującą czasowy kształt impulsu, w_0 jest promieniem wiązki w przewężeniu, $w(z) = w_0 \sqrt{1 + z^2/z_R^2}$ jest promieniem wiązki w przekroju poprzecznym na odległości z od przewężenia, a $R(z) = z(1 + z_R^2/z^2)$ jest promieniem krzywizny frontu falowego w odległości z od przewężenia, $z_R = kw_0^2/2$ jest zakresem Rayleigha, $k = 2\pi n/\lambda_0$ jest liczbą falową, λ_0 jest długością fali promieniowania laserowego w próżni. Wyraz $e^{-i\phi(z, t)}$ zawiera wszystkie zmiany fazowe symetryczne względem osi wiązki [23], tzn. człon czasowy $(-\omega t)$, człon propagacyjny (kz) oraz fazę Gouya $(\arctan(z/z_R))$ [20].

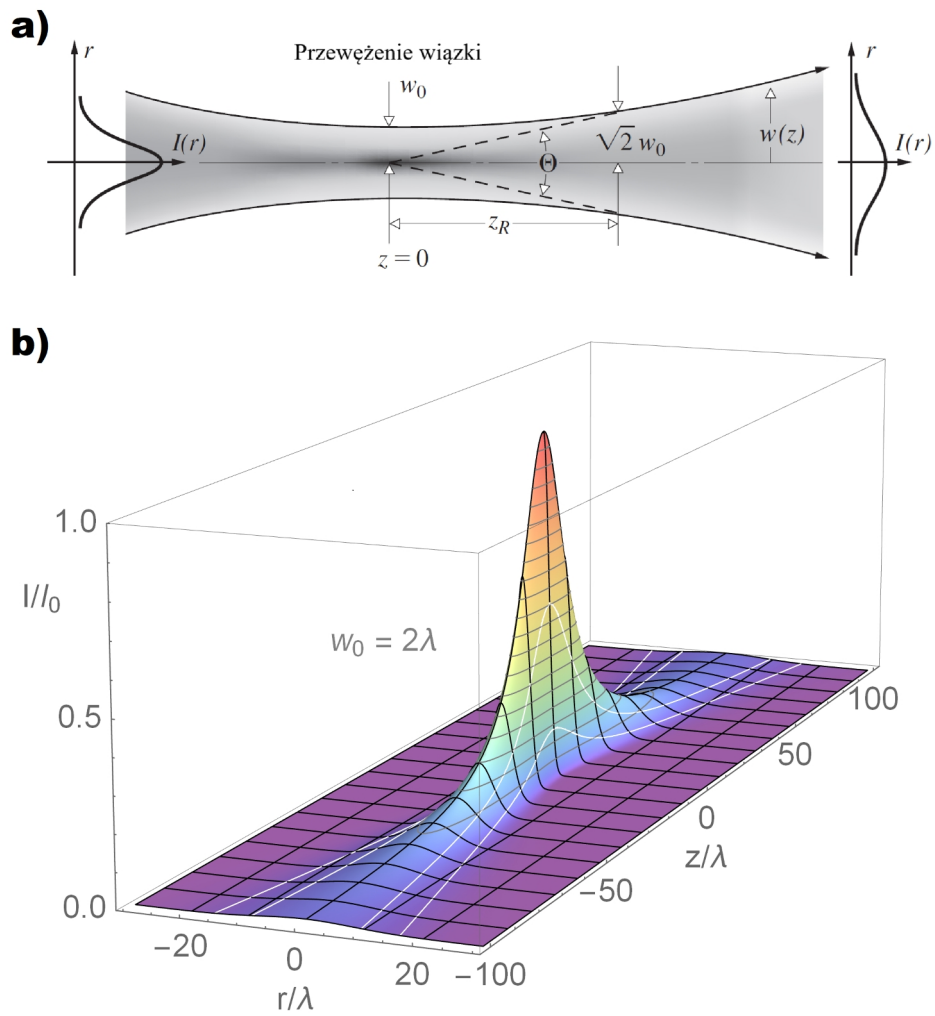
Rozbieżność wiązki Θ opisywana jest równaniem [17]:

$$\Theta = \frac{2\lambda_0}{\pi n w_0}, \quad (14)$$

a jej intensywność I zależnością [17]:

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2. \quad (15)$$

Profil wiązki gaussowskiej z oznaczonymi charakteryzującymi ją parametrami oraz trójwymiarowy rozkład jej intensywności przedstawiono na Rysunku 2 [17][24].



Rysunek 2: a) Parametry charakteryzujące wiązkę gaussowską [17]; b) trójwymiarowy profil intensywności wiązki gaussowskiej (z - oś propagacji, r – współrzędna radialna; przewężenie wiązki w $z = 0$) [24].

1.4. Przejścia elektronowe i absorpcja liniowa

1.4.1. Struktura energetyczna materiałów organicznych

Absorpcja i emisja promieniowania wynikają z przejść elektronowych między różnymi stanami energetycznymi ośrodka. Z tego względu przed omówieniem tych zjawisk przedstawiono strukturę energetyczną związków organicznych, które stanowią klasę materiałów badanych w niniejszej pracy.

Materiały organiczne są związkami chemicznymi zbudowanymi z atomów węgla. Dodatkowo mogą one zawierać inne pierwiastki, takie jak wodór, azot, tlen, fluorowce, fosfor, siarka oraz niektóre inne pierwiastki niemetaliczne i metale. Podstawowymi związkami organicznymi są węglowodory, zbudowane wyłącznie z atomów węgla i wodoru. Jednowartościowy atom lub jednowartościowa grupa atomów (węglowodorowa lub funkcyjna), inna niż atom wodoru, wprowadzona do węglowodoru w miejsce atomu wodoru nazywana jest podstawnikiem [25].

Wiązania chemiczne między atomami powstają w wyniku oddziaływania elektronów walencyjnych. Atomy węgla są w związkach chemicznych czterowartościowe. W zależności od hybrydyzacji ich orbitali atomowych mogą tworzyć cztery wiązania typu σ (hybrydyzacja sp^3), trzy wiązania typu σ i jedno typu π (hybrydyzacja sp^2), lub dwa wiązania typu σ i dwa typu π (hybrydyzacja sp). Wiązania pojedyncze są wiązaniami typu σ , symetrycznymi względem obrotów wokół osi wiązania, i powstają przez czołowe nakładanie się orbitali atomowych s , p lub orbitali zhybrydowanych o współosiowej symetrii, w różnych kombinacjach. W wiązaniach podwójnych i potrójnych biorą udział odpowiednio jedno lub dwa dodatkowe wiązania π , niesymetryczne względem osi łączącej atomy, powstające przez boczne nakładanie się orbitali p [25][26][27].

W teorii orbitali molekularnych funkcje falowe pojedynczych elektronów w cząsteczce wyraża się jako liniowe kombinacje orbitali atomowych ją tworzących. Orbitale molekularne, podobnie jak wiązania, do których powstawania się przyczyniają, oznaczają się jako σ lub π . Dodatkowo orbitale mogą być symetryczne lub antysymetryczne względem centrum symetrii. W pierwszym przypadku orbital oznaczany jest wskaźnikiem g (od niem. *gerade* – parzysty), a w drugim u (od niem. *ungerade* – nieparzysty).

Orbital molekularny o energii niższej od energii wszystkich orbitali atomowych, które się na niego składają, nazywa się orbitalem wiążącym (σ lub π). Powstaje on przez konstruktywną interferencję orbitali atomowych i charakteryzuje się zwiększonym prawdopodobieństwem znalezienia elektronu między jądrami. Orbital molekularny utworzony przez destruktywną interferencję orbitali atomowych nazywa się orbitalem antywiązącym (σ^* lub π^*). Ma on energię

wyższą od energii tworzących go orbitali atomowych izolowanych atomów i charakteryzuje się zerowym prawdopodobieństwem znalezienia elektronu między jądrami [26][27][28]. Możliwa jest również sytuacja, w której orbital atomowy nie tworzy kombinacji liniowych z orbitalami innych atomów i pozostaje niezmienny. Ponieważ nie wnosi on żadnego wkładu do energii wiązania cząsteczki, orbital taki nazywa się niewiążącym [27]. Takie orbitale często zlokalizowane są na heteroatomach (np. na azocie czy tlenie) i zawierają wolną parę elektronów [29]. Orbital niewiążący może być orbitalem zhybrydowanym (oznaczanym *n* od ang. *nonbonding*) lub orbitalem *p*.

Najwyższy obsadzony poziom energetyczny w cząsteczce nazywany jest HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Jego energia określa łatwość oddawania przez cząsteczkę elektronów, czyli jej właściwości donorowe, a także potencjał jonizacji. Z kolei energia najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego – LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) – określa łatwość przyjmowania elektronów, czyli właściwości akceptorowe cząsteczki, a także jej powinowactwo elektronowe [26][27]. Przerwa energetyczna między HOMO a LUMO:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (16)$$

stanowi przybliżenie energii najniższego przejścia elektronowego i decyduje o właściwościach optycznych i elektrycznych materiału.

W węglowodorach energia orbitali molekularnych rośnie zazwyczaj w następującej kolejności: $\sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$. W związkach organicznych zawierających heteroatomy, w sekwencji tej pojawia się dodatkowo poziom niewiążący: $\sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi 2p < n < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$. Należy jednak pamiętać, że energie orbitali molekularnych zależą od energii orbitali atomowych, z których są zbudowane, i podana kolejność może być inna w zależności od struktury cząsteczki. W szczególności inwersji może ulec kolejność poziomów $\sigma 2p$ oraz $\pi 2p$ [26].

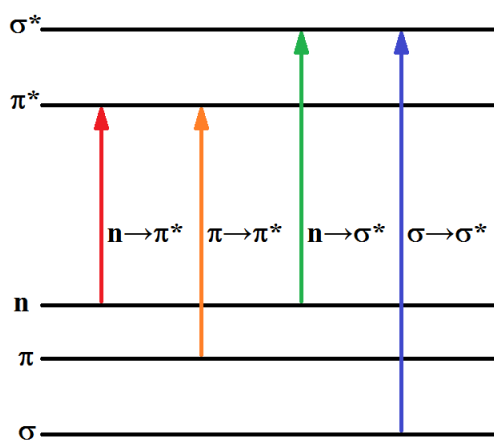
1.4.2. Absorpcja liniowa

Absorpcja i emisja światła związane są z przejściami elektronów między dwoma stanami energetycznymi ośrodka. Przeniesienie elektronu z niższego do wyższego stanu elektronowego jest skutkiem absorpcji fotonu. Emisja fotonu jest (obok relaksacji bezpromienistej) jedną z możliwych dróg przejścia elektronu ze stanu wyższego do niższego. Energia E absorbowanego lub emitowanego fotonu jest równa różnicy energii między stanami biorącymi udział w przejściu:

$$E = h\nu, \quad (17)$$

gdzie h jest stałą Plancka, a uczestniczące stany energetyczne mogą być stanami elektronowymi, oscylacyjnymi i rotacyjnymi, przy czym te ostatnie są ograniczone w ciele stałym [29].

W molekułach organicznych absorpcja promieniowania może przenieść elektron z orbitalu wiążącego (σ lub π) lub orbitalu niewiążącego (n lub p) na orbital antywiązący (σ^* lub π^*). Możliwe przejścia pokazano na Rysunku 3. Ich energia rośnie zazwyczaj w następującej kolejności w typowych molekułach organicznych: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ [29][30].



Rysunek 3: Względne energie przejść elektronowych w molekułach organicznych [30].

W molekułach, w których występuje naprzemienny układ wiązań pojedynczych i wielokrotnych, przekrywanie się orbitali π o zgodnej symetrii powoduje, że elektrony są zdelokalizowane, tzn. mogą swobodnie przemieszczać się w obrębie całego układu sprzężonego (ang. *conjugated system*). Im większa jest rozciągłość układu sprzężonego, tym niższa energia przejść $\pi \rightarrow \pi^*$.

Elektrony na orbitalach niewiązących (n lub p) nie tworzą wiązań, są zlokalizowane na

atomach. Wzbudzenie elektronu z takiego orbitalu na orbital antywiązący związane jest z przeniesieniem ładunku. Przejścia z przeniesieniem ładunku (ICT, ang. *intramolecular charge transfer*) mogą również wiązać się z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ w układach sprzężonych zawierających podstawniki elektronodonorowe oraz elektronoakceptorowe [29][30].

Przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$ są przejściami wysokoenergetycznymi, leżą zazwyczaj w obszarze próżniowego ultrafioletu i dostarczają mniej informacji o strukturze cząsteczki w porównaniu z innymi przejściami. Detekcja takich przejść wymaga również specjalnej aparatury, ponieważ promieniowanie z zakresu głębokiego ultrafioletu jest absorbowane w powietrzu [30].

Warunkiem koniecznym do absorpcji fotonu jest dopasowanie jego energii do różnicy energii między poziomami, pomiędzy którymi zachodzi przejście. Dodatkowo, przejścia między stanami o różnej multipletowości są przejściami wzbronionymi, choć ich prawdopodobieństwo może wzrosnąć pod wpływem różnych czynników. W ogólności prawdopodobieństwo $|A_{pk}|^2$ przejścia $p \rightarrow k$ jest proporcjonalne do jego momentu przejścia zdefiniowanego wzorem [31]:

$$A_{pk} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* \hat{A} \psi_p d\tau, \quad (18)$$

gdzie ψ_i jest funkcją falową elektronu w stanie i , $\hat{A}$ jest operatorem przejścia, a całkowanie odbywa się po wszystkich współrzędnych przestrzennych τ .

Z równania (18) wynikają reguły wyboru ze względu na symetrię stanów, które biorą udział w danym przejściu (opisywanym operatorem $\hat{A}$). Przejścia wzbronione ze względu na symetrię mogą jednak być obserwowane z powodu ruchów oscylacyjnych molekuł, które powodują odchylenie od idealnej symetrii (sprężenie wibronowe). Przykładem takich przejść są często przejścia $n \rightarrow \pi^*$ w rozpuszczalnikach nietworzących wiązań wodorowych [29].

1.4.3. Wielkości opisujące absorpcję liniową

Gdy natężenie promieniowania padającego na absorbujący ośrodek jest małe, obsadzenia poziomów energetycznych nie są istotnie modyfikowane i można je uważać za stałe. Osłabienie intensywności promieniowania jest proporcjonalne do natężenia światła padającego I_0 oraz drogi l przebytej w ośrodku. Zjawisko takie nazywane jest absorpcją liniową, a tłumienie wiązki w ośrodku opisywane jest przez prawo Lamberta-Beera [20]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)l], \quad (19)$$

gdzie $I(\lambda)$ jest intensywnością wiązki po przejściu przez próbkę, a $\alpha(\lambda)$ – liniowym współczynnikiem absorpcji zależnym od rodzaju materiału oraz długości fali λ zdefiniowanym przez równanie (12). Definiuje się również molekularny przekrój czynny na absorpcję $\sigma(\lambda)$:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}, \quad (20)$$

gdzie N jest liczbą absorbujących molekuł zawartych w jednostkowej objętości ośrodka.

Zdolność absorpcyjną ośrodka można opisać również przez transmitancję T :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (21)$$

oraz absorbancję A zdefiniowaną jako:

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = -\log_{10} T(\lambda). \quad (22)$$

W chemii analitycznej prawo Lamberta-Beera najczęściej wyraża się poprzez absorbancję proporcjonalną do stężenia substancji absorbującej C oraz długości drogi światła l w niej przebytej:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)Cl, \quad (23)$$

gdzie $\varepsilon(\lambda)$ jest molowym (dziesiętnym) współczynnikiem absorpcji wyrażonym w jednostkach

$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, a C jest stężeniem podawanym w molach na litr [29].

W przypadku, gdy ośrodek zawiera więcej niż jeden rodzaj absorbujących molekuł, całkowita absorbancja układu $A_{\text{całk}}$ jest sumą absorbancji pojedynczych składników:

$$A_{\text{całk}}(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) C_i l, \quad (24)$$

gdzie i oznacza absorbujące składniki [32]. Analogicznie, całkowita transmitancja $T_{\text{całk}}$ jest iloczynem transmitancji izolowanych składników:

$$T_{\text{całk}}(\lambda) = \prod_i T_i(\lambda) \quad (25)$$

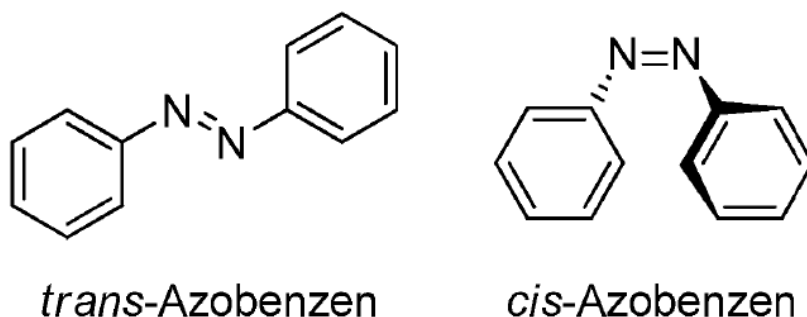
Znajomość wzorów (24) i (25) pozwala na wydzielenie widma absorpcji lub transmisji interesującej substancji na podstawie znajomości eksperymentalnie zmierzonego widma próbki oraz widma rozpuszczalnika oraz kuwety w przypadku roztworów, bądź widma podłoża w przypadku próbek warstwowych.

1.5. Azobenzeny i wykazywane przez nie fotoindukowane zjawiska

W niniejszym rozdziale omówiono właściwości azobenzenów, które decydują o odpowiedzi funkcjonalizowanych nimi materiałów na światło. W szczególności skupiono się na fotoizomeryzacji oraz makroskopowych zjawiskach fotoindukowanych, a także wpływie podstawników na te zjawiska.

1.5.1. Azobenzen

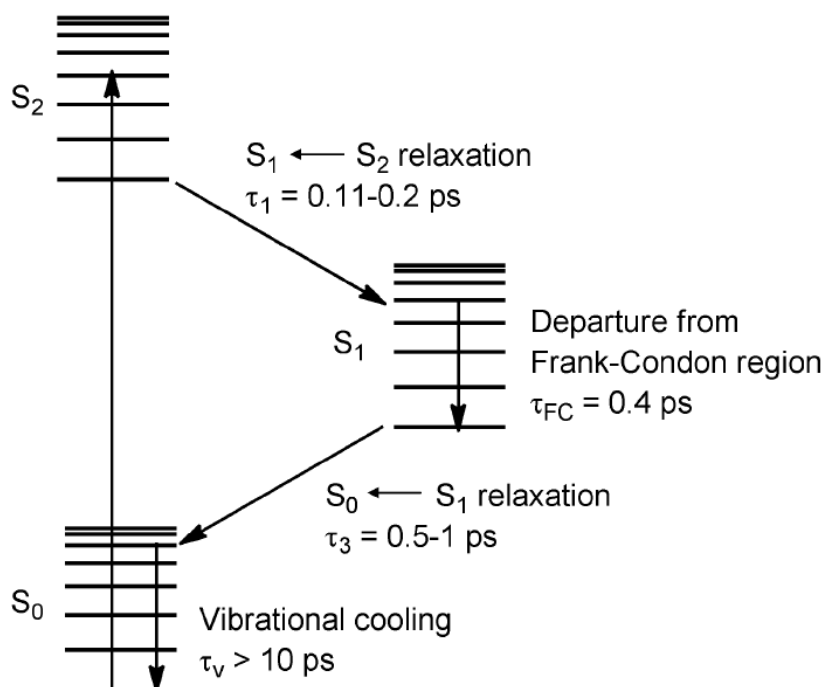
Azobenzen [33] jest molekułą złożoną z dwóch pierścieni fenylowych połączonych wiązaniem azowym. Jest on pochodną diazenu, w której atomy wodoru zostały zastąpione grupami fenyłowymi [6]. W molekułe tej zarówno atomy węgla, jak i azotu wykazują hybrydyzację sp^2 . Orbitale atomowe o hybrydyzacji sp^2 przekrywają się, tworząc wiązania σ , a boczne przekrywanie się niezhybrydyzowanych orbitali p (zarówno azotu, jak i węgla) prowadzi do utworzenia sprzężonego układu wiązań π . Dodatkowo, oba atomy azotu tworzące wiązanie azowe posiadają po jednej parze niewiążących elektronów (n), które są zlokalizowane w obszarze przestrzeni wokół nich [34].



Rysunek 4: Konfiguracja przestrzenna izomerów azobenzenu [6].

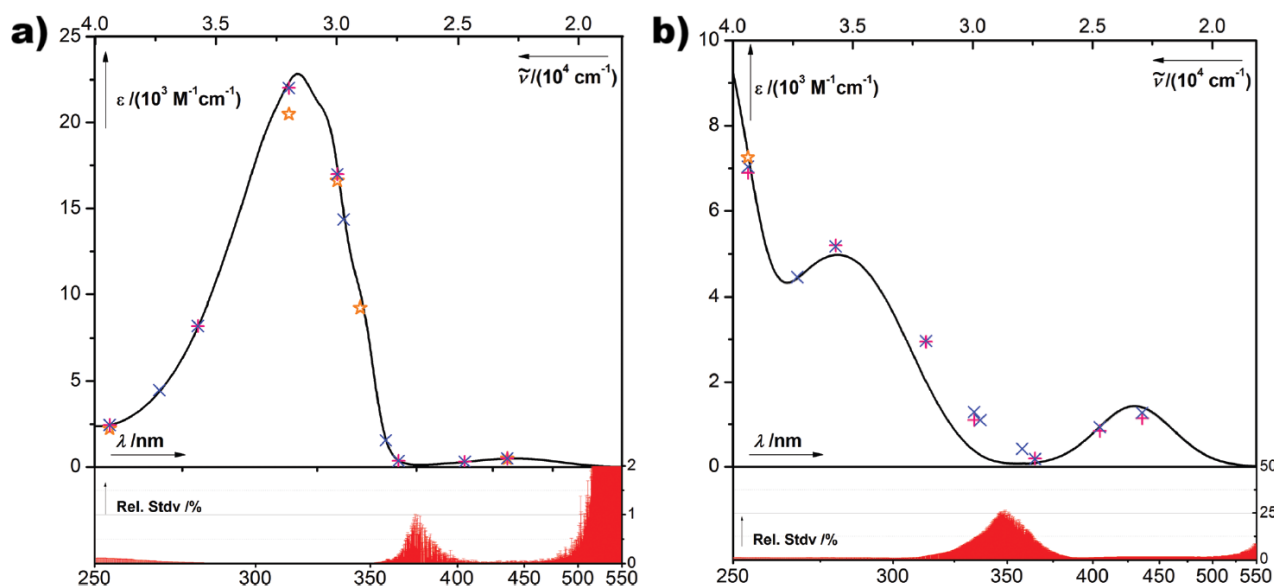
Azobenzen może występować w dwóch formach stereoizomerycznych – *trans* i *cis* [35] (Rysunek 4). W stabilnej formie *trans* cząsteczka jest płaska i ma symetrię C_{2h} (z jedną osią symetrii względem obrotu o 180° i prostopadłą do niej płaszczyzną symetrii oraz centrum inwersji) [6], nie ma momentu dipolowego, a atomy wodoru w przeciwległych pozycjach *para* pierścieni fenylowych są odległe od siebie o 9,9 Å [36]. W metastabilnej formie *cis* cząsteczka ma symetrię C_2 (wyłącznie z jedną osią symetrii względem obrotu o 180°) [6] i przyjmuje geometrię kątową, pierścienie fenyłowe są skręcone, a płaszczyzny w których leżą tworzą kąt równy około 30° [6]. W formie *cis*

odległość między atomami wodoru w pozycjach *para* pierścieni fenylowych jest zmniejszona do 5,5 Å. Częsteczka azobenzenu w tej formie jest polarna i ma moment dipolowy równy 3,1 D [36].



Rysunek 5: Uproszczony diagram Jabłońskiego przedstawiający stany S_0 , S_1 i S_2 trans-azobenzenu. Po wzbudzeniu do stanu S_2 następuje szybka relaksacja do stanu S_1 . Następnie ma miejsce opuszczenie obszaru Francka-Condon'a i zachodzi relaksacja $S_1 \rightarrow S_0$, której towarzyszy izomeryzacja trans-azobenzenu. Ostatecznie ma miejsce chłodzenie wibracyjne stanu S_0 [6].

W procesie absorpcji światła przez molekulę azobenzenu zaangażowane są głównie trzy stany elektronowe – stan podstawowy (S_0) oraz dwa stany wzbudzone: $n-\pi^*$ (S_1) oraz $\pi-\pi^*$ (S_2) [6] [34] (Rysunek 5). Widma absorpcji izomerów *trans* i *cis* azobenzenu wykazują znaczne różnice. Widmo cząsteczki w formie *trans* charakteryzuje się silnym pasmem absorpcyjnym w zakresie ultrafioletowym (około 320 nm), które związane jest z dozwolonymi przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$, oraz słabym pasmem w zakresie widzialnym (około 450 nm) będącym efektem przejść $n \rightarrow \pi^*$, które są dla tego izomeru zabronione ze względów symetrii (Rysunek 6a). W formie *cis* pasmo $\pi \rightarrow \pi^*$ jest słabsze oraz przesunięte w stronę fal krótszych (względem izomeru *trans*) z dwoma maksimami na około 250 i 280 nm. Przejścia $n \rightarrow \pi^*$ są dla izomeru *cis* dozwolone i odpowiadające im pasmo absorpcyjne wykazuje większą intensywność niż w formie *trans* (Rysunek 6b). Dla obu izomerów azobenzenu pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ są wyraźnie rozseparowane [6][34][37][38].

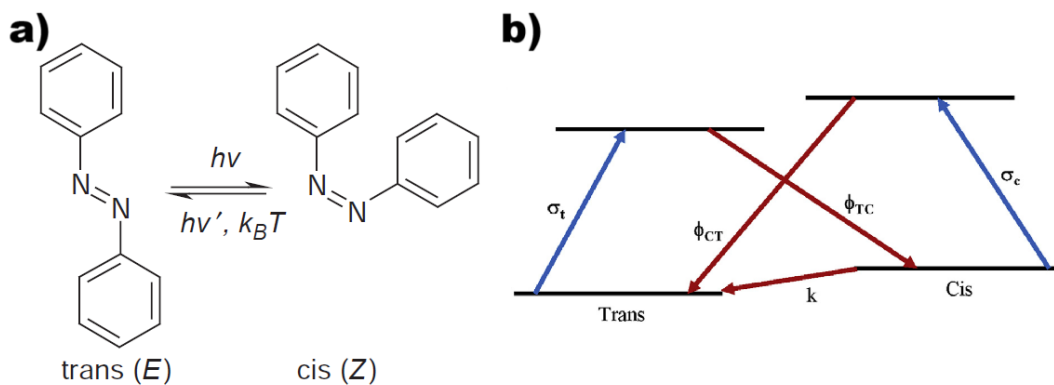


Rysunek 6: a) Molowe współczynniki absorpcji (ϵ_{trans}) trans-azobenzenu w metanolu w temperaturze 25 °C oraz ich porównanie z innymi danymi literaturowymi (pomarańczowe gwiazdki, różowe znaki plusa oraz niebieskie symbole x); b) Molowe współczynniki absorpcji (ϵ_{cis}) cis-azobenzenu w metanolu w temperaturze 35 °C oraz porównanie z innymi danymi literaturowymi (pomarańczowe gwiazdki, różowe znaki plusa oraz niebieskie symbole x); w dolnych częściach wykresów przedstawiono względne odchylenia standardowe pomiędzy niezależnymi próbkami w % [38].

1.5.2. (Foto)izomeryzacja azobenzenu

Zmiana konfiguracji cząsteczki azobenzenu następuje w wyniku odwracalnej reakcji fotoizomeryzacji. Przejście *trans*→*cis* następuje wskutek reakcji fotoizomeryzacji będącej następstwem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Przejście *cis*→*trans* również może zajść w wyniku reakcji fotoizomeryzacji. Dodatkowo przejście *cis*→*trans* może zajść wskutek izomeryzacji termicznej, która odbywa się bez udziału światła i zachodzi termicznie poprzez pokonanie barier energetycznych w stanie podstawowym (Rysunek 7). Reakcje fotoizomeryzacji i izomeryzacji termicznej są wyraźnie rozseparowane w czasie – fotoizomeryzacja zachodzi w skali pikosekundowej, podczas gdy izomeryzacja termiczna azobenzenu w roztworze w temperaturze pokojowej przebiega na przestrzeni dni [6][34][37][39].

Uproszczony model poziomów energetycznych azobenzenu i jego oddziaływania ze światłem przedstawiono na Rysunku 7b. Izomer *trans* w stanie podstawowym może zaabsorbować foton z prawdopodobieństwem określonym przez przekrój czynny na absorpcję σ_t , skąd przechodzi do stanu wzbudzonego *trans*. Następnie, po krótkim czasie, z prawdopodobieństwem określonym przez wydajność kwantową fotoizomeryzacji ϕ_{TC} , następuje konwersja do stanu podstawowego formy *cis*. Podobnie, prawdopodobieństwo absorpcji fotonu przez izomer *cis* w stanie podstawowym oraz prawdopodobieństwo konwersji ze stanu wzbudzonego *cis* do stanu podstawowego izomeru *trans* określone są odpowiednio przez przekrój czynny na absorpcję σ_c oraz wydajność kwantową ϕ_{CT} . Ponieważ izomer *cis* jest mniej stabilny termodynamicznie od izomeru *trans*, konwersja *cis*→*trans* może nastąpić również wskutek reakcji termicznej, która zachodzi ze stałą szybkości k [39][40], i której energia aktywacji w roztworze wynosi około 96 kJ/mol [37].



Rysunek 7: a) Azobenzen może przechodzić między formami *trans* i *cis* wskutek reakcji fotochemicznej, a także relaksować z formy *cis* do *trans* pod wpływem reakcji termicznej [39]; b) Uproszczony model stanów energetycznych azobenzenu (σ_t – przekrój czynny na absorpcję izomeru *trans*, σ_c – przekrój czynny na absorpcję izomeru *cis*, ϕ_{TC} – wydajność kwantowa fotoizomeryzacji *trans-cis*, ϕ_{CT} – wydajność kwantowa fotoizomeryzacji *cis-trans*, k – stała szybkości izomeryzacji termicznej) [40].

Szybkość zmian koncentracji izomerów *cis* w próbce podczas naświetlania światłem monochromatycznym opisuje równanie:

$$\frac{dN_C}{dt} = \frac{I}{h\nu} \sigma_t \phi_{TC} N_T - \frac{I}{h\nu} \sigma_c \phi_{CT} N_C - k N_C, \quad (26)$$

gdzie N_T i N_C oznaczają koncentracje izomerów *trans* i *cis*, a I jest intensywnością promieniowania o częstotliwości ν . Całkowita koncentracja izomerów równa jest koncentracji molekuł azobenzenu w próbce $N_0 = N_T + N_C$, co po wstawieniu do (26) daje:

$$\frac{dN_C}{dt} = \frac{I}{h\nu} \sigma_t \phi_{TC} N_0 - \left(\frac{I}{h\nu} \sigma_c \phi_{CT} + \frac{I}{h\nu} \sigma_t \phi_{TC} + k \right) N_C. \quad (27)$$

Jeśli w chwili rozpoczęcia naświetlania ($t=0$) wszystkie cząsteczki azobenzenu miały formę *trans*, to znaczy $N_C=0$ i $N_T=N_0$, rozwiązanie równania (27) daje:

$$N_C(t) = \frac{\sigma_t \phi_{TC} N_0 [1 - \exp(-pt)]}{h\nu p}, \quad (28)$$

gdzie $p = \frac{\sigma_c \phi_{CT} + \sigma_t \phi_{TC}}{h\nu} I + k$ jest szybkością izomeryzacji [40].

Równanie (28) pokazuje, że zarówno fotoizomeryzacja, jak i izomeryzacja termiczna ($I = 0$) azobenzenu są reakcjami pierwszego rzędu. Z równania tego wynika również, że gdy próbka zawierająca cząsteczki azobenzenu naświetlana jest wystarczająco długo ($t \rightarrow \infty$) wytworzony zostanie stan równowagi, zwany stanem fotostacjonarnym, którego kompozycja (proporcja izomerów *trans/cis*) zależna jest od przekrojów czynnych na absorpcję izomerów *trans* i *cis* na długości fali oświetlenia (σ_t , σ_c), wydajności kwantowych reakcji fotoizomeryzacji *trans*→*cis* i *cis*→*trans* (ϕ_{TC} , ϕ_{CT}) oraz stałej szybkości izomeryzacji termicznej (k).

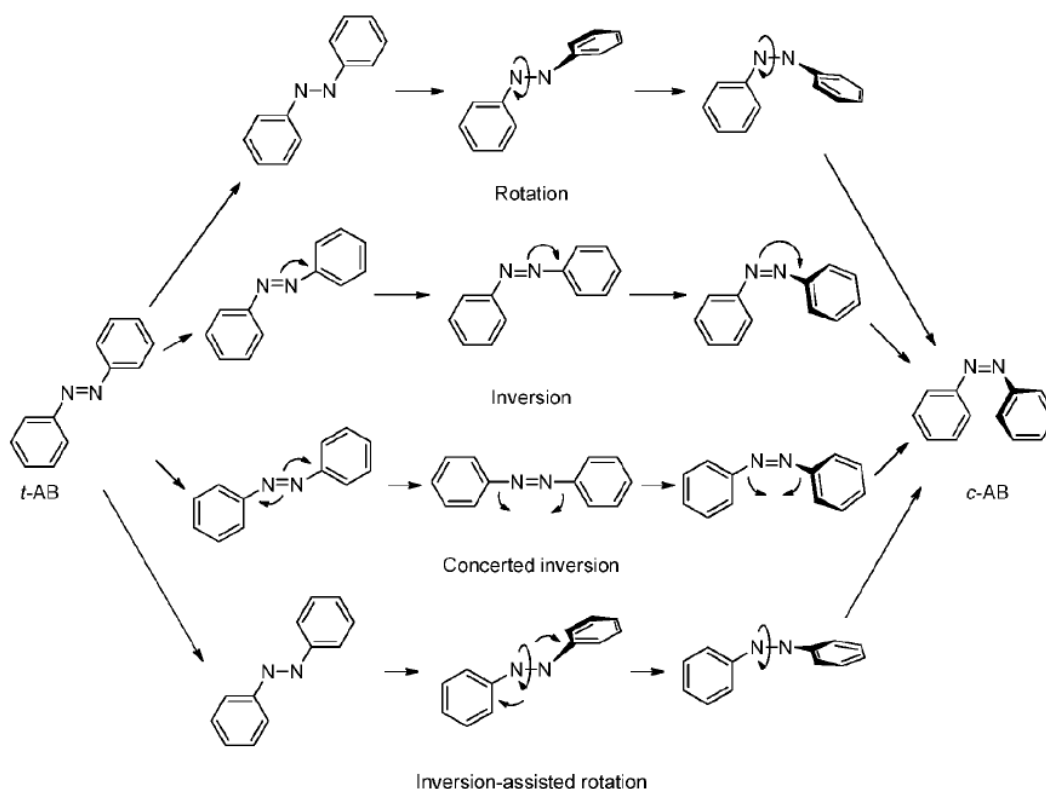
Stała szybkości izomeryzacji termicznej k azobenzenu jest zależna od temperatury i może być opisana równaniem Arrheniusa:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (29)$$

gdzie R jest stałą gazową, a czynnik przedeksponencjalny A oraz energia aktywacji E_a są zależne od rozpuszczalnika [34].

Wydajności kwantowe fotoizomeryzacji (ϕ_{TC} oraz ϕ_{CT}) azobenzenu są zależne od temperatury, a także lepkości i polarności rozpuszczalnika [6][34]. Wydajność kwantowa fotoizomeryzacji *cis*→*trans* jest na ogół większa od wydajności kwantowej fotoizomeryzacji *trans*→*cis*. Dodatkowo wydajności kwantowe fotoizomeryzacji zarówno *trans*→*cis* jak i *cis*→*trans* (ϕ_{TC} , ϕ_{CT}) są zależne od długości fali i są większe przy wzbudzeniu długościami fali odpowiadającymi pasmu absorpcji $n \rightarrow \pi^*$ niż przy wzbudzeniu w pasmie $\pi \rightarrow \pi^*$, a ich suma ($\phi_{TC} + \phi_{CT}$) jest zawsze mniejsza od 1 [37][41][42].

Od wielu lat mechanizm fotoizomeryzacji azobenzenu jest przedmiotem dyskusji w środowisku naukowym [6][34][37][43][44]. Zaproponowano różne mechanizmy izomeryzacji: rotację, inwersję, wspólną inwersję oraz inwersję wspieraną przez rotację (Rysunek 8).



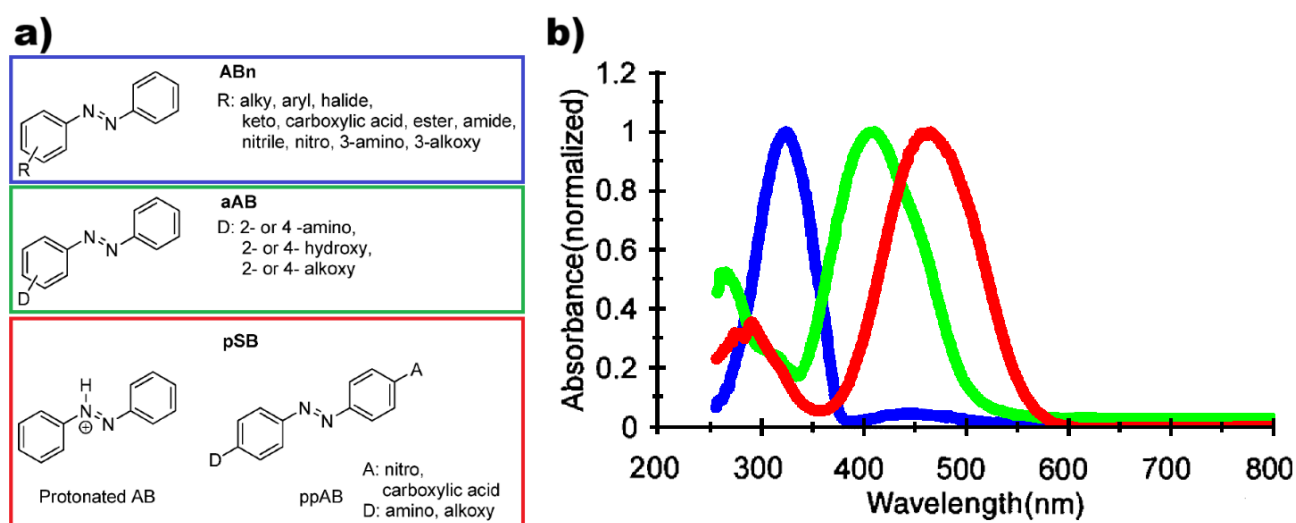
Rysunek 8: Proponowane mechanizmy izomeryzacji azobenzenu [6].

Mechanizm rotacji zakłada zerwanie wiązania π w wiązaniu azowym $\text{N}=\text{N}$, co umożliwia swobodną rotację wokół pojedynczego wiązania σ $\text{N}-\text{N}$, która odbywa się poprzez zmianę kąta $\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{C}$ podczas gdy kąt $\text{N}-\text{N}-\text{C}$ pozostaje stały i wynosi około 120° . Mechanizm inwersji zakłada zmianę jednego z kątów $\text{N}=\text{N}-\text{C}$ do 180° podczas gdy kąt dwuścienny $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ pozostaje stały i wynosi 0° , co skutkuje powstaniem stanu przejściowego z jednym atomem azotu o hybrydyzacji sp . Mechanizm rotacji wspieranej przez inwersję zakłada jednocześnie duże zmiany kąta dwuściennego $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ oraz mniejsze, ale istotne zmiany w kątach $\text{N}=\text{N}-\text{C}$. Powyższe trzy mechanizmy izomeryzacji generują polarne stany przejściowe. Wspólna inwersja zakłada zmianę obu kątów $\text{N}=\text{N}-\text{C}$ do 180° , co prowadzi do liniowego stanu przejściowego o zerowym momencie dipolowym [6].

Dokładny mechanizm fotoizomeryzacji *trans* $\rightarrow$ *cis* azobenzenu wciąż jest przedmiotem debat [6][34][43]. W większości prac przyjmuje się, że fotoizomeryzacja *cis* $\rightarrow$ *trans* azobenzenu odbywa się przez rotację [6][34][44], chociaż najnowsze obliczenia teoretyczne pokazują, że może być w nią zaangażowany dodatkowy stopień swobody [43]. Za mechanizm izomeryzacji termicznej *cis* $\rightarrow$ *trans* azobenzenu uznaje się inwersję [6][34].

1.5.3. Pochodne azobenzenu oraz wpływ podstawników na widma absorpcji i (foto)izomeryzację

Podstawniki obecne w strukturze cząsteczki wpływają na jej strukturę energetyczną [45]. W przypadku azobenzenu przyłączone do niego podstawniki modyfikują między innymi jego właściwości spektroskopowe i fotochemiczne, takie jak położenie pasm absorpcji $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$, wydajności kwantowe fotoizomeryzacji oraz szybkość izomeryzacji termicznej, a także mechanizm (foto)izomeryzacji. Pochodne azobenzenu zostały podzielone przez Hermana Rau na trzy klasy: azobenzeny, aminoazobenzeny i pseudo-stylbeny (Rysunek 9) [6][34][37].



Rysunek 9: a) Trzy typy pochodnych azobenzenu: azobenzenowy (ABn), aminoazobenzenowy (aAB) oraz pseudo-stylbenowy (pSB) [6], litery D i A oznaczają odpowiednio podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe; b) Widma absorpcji chromoforów należących do grup: azobenzenowej (niebieski), aminoazobenzenowej (zielony) oraz pseudo-stylbenowej (czerwony) [37].

Pochodne azobenzenu należące do typu azobenzenowego posiadają widma absorpcyjne podobne do cząsteczki niepodstawionej – silne pasmo $\pi \rightarrow \pi^*$ w ultrafiolecie oraz słabe pasmo $n \rightarrow \pi^*$ w zakresie widzialnym są dobrze rozseparowane [37]. Związki tego typu mają szybkość izomeryzacji termicznej zbliżoną do niepodstawionego azobenzenu. Proste pochodne typu azobenzenowego zawierają w swojej strukturze grupę alkilową, arylową, halogenową, karbonylową, karboksylową, estrową, amidową, nitrylową, nitrową, 3-aminową lub 3-alkoksyłową [6].

Pochodne typu aminoazobenzenowego posiadają widma absorpcji, w których słabe pasmo $n \rightarrow \pi^*$ nakłada się z intensywnym pasmem $\pi \rightarrow \pi^*$ i może być przez nie ukryte [37]. Związki tego typu mają większą wydajność fotoizomeryzacji oraz szybkość izomeryzacji termicznej w porównaniu do związków typu azobenzenowego. Zawierają one w swojej strukturze jedną lub kilka grup aminowych, alkoksylowych lub hydroksylowych, które są podstawnikami elektronodonorowymi [6].

W związkach typu pseudo-stylbenowego przejścia absorpcyjne $n \rightarrow \pi^*$ oraz $\pi \rightarrow \pi^*$ mają zbliżone energie [6] i zachodzą w zakresie widzialnym [37]. Może również dojść do odwrócenia kolejności pasm $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmie absorpcji [34][37]. Związki tego typu można podzielić na protonowane azobenzeny oraz azobenzeny z podstawnikami typu push-pull [6][37].

Asymetryczna protonacja azobenzenu powoduje przesunięcie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ w stronę fal dłuższych [6][37], co może być spowodowane lokalizacją ładunku na atomie azotu. Z tego samego powodu pasmo $n \rightarrow \pi^*$ ulega przesunięciu hipsochromowemu (w stronę fal krótszych) [37]. Protonowane azobenzeny mają względnie stabilną formę *cis* [37]. Protonacja nie wpływa znacząco na wydajności kwantowe fotoizomeryzacji, ale zwiększa szybkość izomeryzacji termicznej [6].

Azobenzeny typu push-pull zawierają grupy silnie elektronodonorowe i elektronoakceptorowe w pozycjach *para* i *para'* przeciwległych pierścieni fenylowych. Rolę donorów pełni najczęściej grupa aminowa lub alkoksylowa, a rolę akceptorów – grupa nitrowa lub karboksylowa [6]. Silne donory i akceptory ładunków w przeciwległych pozycjach *para* pierścieni fenylowych powodują, że przejściom absorpcyjnym towarzyszy wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku (ICT). Skutkuje to silnym przesunięciem batochromowym pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ [37], co jeszcze pogłębia się w rozpuszczalnikach polarnych (efekt solwatochromowy) [34]. W pseudo-stylbenach typu push-pull słabe pasmo $n \rightarrow \pi^*$ jest niewidoczne pod intensywnym pasmem $\pi \rightarrow \pi^*$. Izomeryzacja termiczna w związkach tego typu jest bardzo szybka, a jej szybkość rośnie wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika i może zmieniać się nawet o 5 rzędów wielkości [6][37]. To powoduje, że obserwacja fotoizomeryzacji azobenzenów typu push-pull może być niemożliwa w temperaturach pokojowych. Wpływ polarności rozpuszczalnika na fotoizomeryzację azobenzenów typu push-pull jest zależny od podstawników obecnych w strukturze cząsteczki [37]. Pochodne azobenzenu typu push-pull mają wysoką polaryzowalność i duży moment dipolowy. Włączone w matryce polimerowe wykazują nieliniowe właściwości optyczne [6].

1.5.4. Fotoindukowane ruchy w materiałach zawierających azobenzeny

Reakcja (foto)izomeryzacji azobenzenów prowadzi do zmiany kształtu cząsteczek, a co za tym idzie ich wymiarów przestrzennych. Objętość efektywna zajmowana przez niesymetryczny izomer *cis* jest znacznie większa niż przez płaski izomer *trans*. Dodatkowo, wolna przestrzeń wymagana do reakcji (foto)izomeryzacji jest jeszcze większa i silnie zależy od jej mechanizmu. Według szacunków wolna przestrzeń potrzebna do izomeryzacji na drodze inwersji wynosi $0,12 \text{ nm}^3$, a na drodze rotacji $0,38 \text{ nm}^3$ [36].

Gdy cząsteczki azobenzenów wprowadzone są do innych materiałów, jak na przykład polimery, interakcja z otoczeniem wpływa zarówno na molekuly chromoforów, jak i na cząsteczki matrycy. Z jednej strony siły wywierane przez otoczenie na cząsteczki azobenzenów mogą ograniczać ich ruchy [46][47], co prowadzi na przykład do zmiany charakteru reakcji (foto)izomeryzacji na wielowykładniczy i pojawienia się dodatkowej, wolnej składowej w dynamice reakcji fotoizomeryzacji *trans*→*cis* [48], lub szybkiej składowej w izomeryzacji termicznej *cis*→*trans* [49]. Z drugiej strony, siły wywierane przez cząsteczki azobenzenów na matrycę mogą prowadzić do szeregu innych zjawisk oraz dodatkowych ruchów materiału [34] [36][37][39].

1.5.4.1. Fotoindukowana orientacja

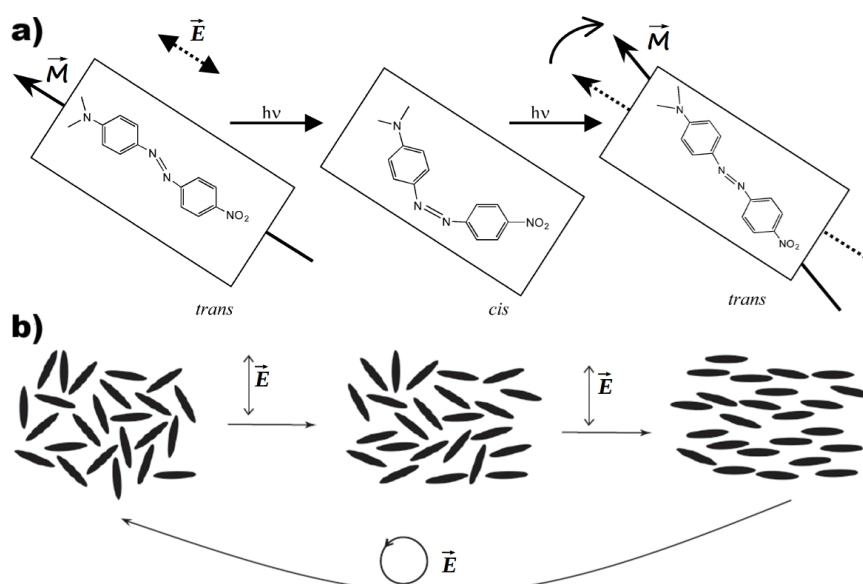
Fotoindukowana orientacja azobenzenów jest skutkiem interakcji cząsteczek z liniowo spolaryzowanym światłem. Prawdopodobieństwo absorpcji liniowo spolaryzowanego promieniowania elektromagnetycznego P_{abs} przez molekulę jest proporcjonalne do kwadratu iloczynu skalarnego między wektorem pola elektrycznego $\vec{E}$, a momentem przejścia $\vec{M}$, to znaczy:

$$P_{\text{abs}} \propto |\vec{M} \cdot \vec{E}|^2 = |\vec{M}|^2 |\vec{E}|^2 \cos^2 \angle(\vec{M}, \vec{E}), \quad (30)$$

gdzie moment przejścia jest zdefiniowany jako $\vec{M} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* \hat{\mu} \psi_p d\tau$, a $\hat{\mu}$ jest operatorem momentu dipolowego cząsteczki [29].

Z równania (30) wynika, że prawdopodobieństwo absorpcji jest największe, gdy wektor pola elektrycznego $\vec{E}$ jest równoległy do wektora momentu przejścia $\vec{M}$. W przypadku gdy wektory te są prostopadłe prawdopodobieństwo absorpcji jest zerowe.

Cząsteczki azobenzenów mają silnie anizotropowy kształt, a ich moment przejścia zorientowany jest w przybliżeniu wzdłuż długiej osi cząsteczki (Rysunek 10a) [50][51]. Taka orientacja sprawia, że fotoizomeryzacja azobenzenów może być wzbudzana selektywnie światłem spolaryzowanym liniowo. Gdy cząsteczka azobenzenu przejdzie cykl izomeryzacji $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$, jej orientacja przestrzenna, a co za tym idzie – oś jej momentu przejścia, może ulec zmianie wskutek ruchów związanych z izomeryzacją (Rysunek 10a). Cząsteczka będzie brać udział w absorpcji promieniowania i przechodzić przez cykle izomeryzacji $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ tak długo, jak jej moment przejścia będzie mieć składową równoległą do wektora pola elektrycznego. Cząsteczki, których moment przejścia ustawi się prostopadłe do wektora pola elektrycznego po zakończeniu cyklu izomeryzacji $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ nie będą brać dalszego udziału w absorpcji oraz związanej z nią fotoizomeryzacji i reorientacji [34][37][39][50][52].



Rysunek 10: a) Reorientacja podstawionej cząsteczki azobenzenu wskutek izomeryzacji $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ ($\vec{M}$ – wektor momentu przejścia optycznego, $\vec{E}$ – wektor pola elektrycznego) [50]; b) Oświetlenie próbki izotropowej światłem spolaryzowanym prowadzi do akumulacji cząsteczek zorientowanych prostopadłe do kierunku wektora $\vec{E}$. Światło spolaryzowane kołowo przywraca izotropowość [52].

Zjawisko fotoindukowanej orientacji powoduje, że w makroskopowej próbce zawierającej początkowo losowo zorientowane cząsteczki azobenzenu, w czasie oświetlania światłem spolaryzowanym liniowo populacja cząsteczek zorientowanych prostopadłe do wektora pola elektrycznego światła będzie rosła, a zorientowanych równoległe – maleć, aż do osiągnięcia stanu

nasycenia (Rysunek 10b). Zjawisko to, zwane orientacyjnym wypalaniem dziury (ang. *orientation hole burning*), prowadzi do anizotropii materiału (efekt Weigerta) [34][37][39][50][52], która przejawia się jako dwójłomność oraz dichroizm [53][8]. Proces ten jest odwracalny, a izotropia materiału może zostać przywrócona przy użyciu światła niespolaryzowanego lub spolaryzowanego kołowo [34][37][39][50][52][8] (Rysunek 10b).

Zjawisko fotoindukowanej dwójłomności znajduje zastosowanie między innymi w optycznym przechowywaniu danych przy użyciu holografii trójwymiarowej [8], kooperatywnej orientacji innych polarnych cząstek obecnych w polimerach amorficznych [54], orientacji ciekłych kryształów [55] oraz łamaniu symetrii względem środka w celu zwiększenia nieliniowej odpowiedzi optycznej materiału [15].

1.5.4.2. Fotoindukowany transport masy

Fotoindukowany transport masy w materiałach zawierających azobenzeny został zaobserwowany po raz pierwszy w 1995 roku. W eksperymentach wykorzystano amorficzne polimery zawierające pochodne azobenzenu w łańcuchu bocznym, które zostały oświetlone dwiema koherentnymi, spolaryzowanymi wiązkami laserowymi o niskiej intensywności (70 mW/cm^2), tworzącymi wzory interferencyjne, w których modulowana była intensywność [56] lub polaryzacja wypadkowego promieniowania elektromagnetycznego [57]. Eksperymenty przeprowadzono w temperaturach poniżej temperatury zeszklenia badanych polimerów. Zaobserwowano w nich periodyczną modulację powierzchni materiału, której okres sięgał mikrometrów, a głębokość modulacji – setek nanometrów [56][57]. Szybko wykazano, że efekt ten wynika z transportu materiału [57] i nie jest wynikiem ablacji [57][58], co potwierdziły badania wykazujące zachowanie objętości polimeru w trakcie procesu [59]. Jako źródło modulacji powierzchni wykluczono także efekty termiczne [58][59], występujące zazwyczaj przy naświetlaniu materiału wiązkami o wysokiej intensywności [60], z uwagi na fakt, że wzrost temperatury przy umiarkowanym oświetleniu nie przekracza kilku kelwinów, a gradienty temperatury obecne w materiale są znikome [58]. Dowiedziono również, że kierunek przepływu materiału jest kontrolowany przez polaryzację wiązki świetlnej wywołującej zjawisko [59][61][62], a także jej front falowy [63]. Fotoizomeryzacja azobenzenów w amorficznej matrycy polimerowej zmniejsza lepkość materiału o trzy rzędy wielkości, przez co polimer zachowuje się jak ciecz lepka, ale jedynie w kierunku polaryzacji światła [61]. Badania te ujawniły obecność dwóch rodzajów sił: siły wynikającej z napięcia powierzchniowego, która znacząco słabnie już po kilku sekundach naświetlania, oraz niezanikającej fotoindukowanej siły rozprężającej [61]. Inne badania pokazały, że fotoindukowany transport masy w materiałach zawierających azobenzeny wywoływany jest przez mechanizm specyficzny dla tej grupy materiałów, jako że próby wytworzenia struktur powierzchniowych w tych samych warunkach eksperymentalnych w materiałach zawierających nieizomeryzujące barwniki (rodamina 6G) [64] lub inne izomeryzujące barwniki (stylben lub imina) [65] okazały się bezowocne.

Od momentu odkrycia fotoindukowanego transportu masy w materiałach zawierających azobenzeny zaproponowano wiele modeli próbujących wytłumaczyć przyczynę tego zjawiska, takich jak dyfuzja wywołana gradientem temperatury [57], gradient ciśnienia wywołany zwiększeniem wolnej objętości wskutek fotoizomeryzacji [65], czy anizotropowa fotoindukowana dyfuzja translacyjna [66]. Modele te nie tłumaczą jednak zależności wydajności formowania reliefowej siatki dyfrakcyjnej od polaryzacji wiązek zapisujących, zwłaszcza przy braku gradientu

intensywności w przypadku wiązek spolaryzowanych kołowo w przeciwnych kierunkach [67]. Modele oparte na siłach wywoływanych gradientem pola elektromagnetycznego [68][69] nie tłumaczą z kolei przepływu masy przy oświetleniu wiązką o jednorodnym rozkładzie pola elektrycznego [70]. Model oparty na oddziaływaniach dipol-dipol pomiędzy molekułami azobenzenów [71] nie tłumaczy deformacji koloidalnych sfer pod wpływem światła o liniowej polaryzacji [72], w przypadku których oddziaływania dipol-dipol zanikają [73]. Z kolei model średniego pola [74], zakładający anizotropowe oddziaływania wywołane orientacją chromoforów, nieprawidłowo przewiduje położenie szczytów i dolin w siatkach dyfrakcyjnych wytworzonych w amorficznych polimerach zawierających azobenzeny [75][76]. Najnowsze modele teoretyczne, uwzględniające orientację cząsteczek azobenzenów w kierunku prostopadłym do polaryzacji światła, zakładają że przepływ masy wynika z naprężeń mechanicznych wywołanych anizotropią orientacyjną cząsteczek azobenzenów oraz wymuszoną przez nie reorientacją łańcuchów polimerowych [73]. Debata nad dokładnym mechanizmem fotoindukowanego transportu masy w materiałach azobenzenowych wciąż nie została rozstrzygnięta.

Fotoindukowany transport masy w materiałach zawierających azobenzeny znalazł zastosowanie między innymi w fotochemicznym obrazowaniu pól optycznych [77], fotoindukowanej rekonfiguracji mikrostruktur wytworzonych w materiałach zawierających azobenzeny [78] oraz zapisie reliefowych siatek dyfrakcyjnych o dowolnych kształtach [79]. Dodatkowo reliefowe siatki dyfrakcyjne wytworzone w materiałach zawierających azobenzeny są wykorzystywane w mikro- i nano-strukturyzacji powierzchni krzemu [80], zwiększaniu wydajności ogniw słonecznych [81] i organicznych diod elektroluminescencyjnych [82], optycznym przechowywaniu danych [9][10], sprzęgaczach falowodowych [13] oraz laserach z rozproszonym sprzężeniem zwrotnym [14].

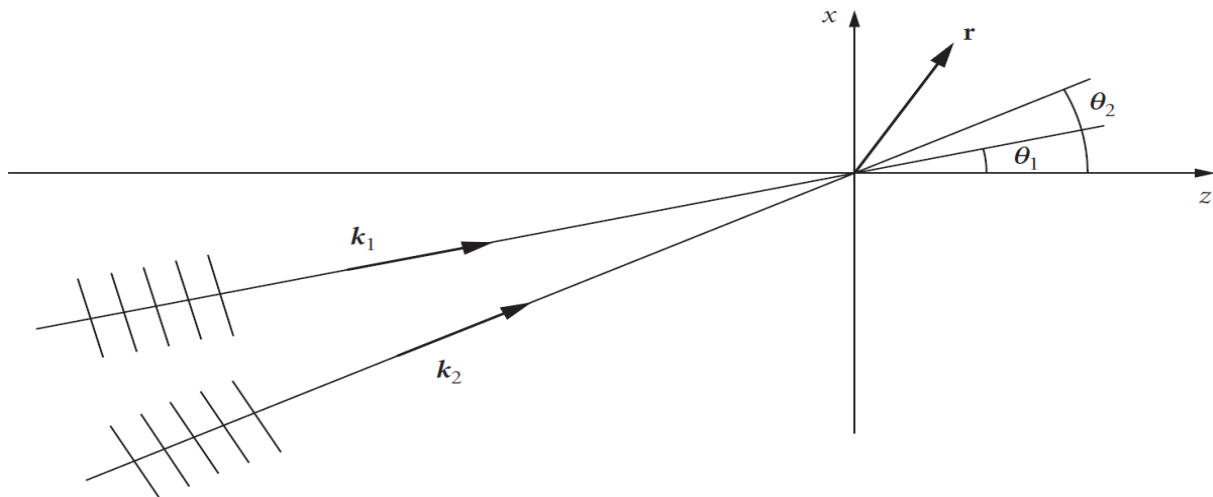
Fotoindukowane ruchy w materiałach azobenzenowych prowadzą do zmian topografii oraz właściwości optycznych próbki. Fizyczne podstawy techniki zapisu oraz odczytu reliefowych siatek dyfrakcyjnych, stanowiącej metodę badań makroskopowych ruchów materiałów zawierających azobenzeny, zostaną omówione w kolejnym rozdziale.

1.6. Interferencja, dyfrakcja i reliefowe siatki dyfrakcyjne

Interferencja dwóch koherentnych wiązek świetlnych prowadzi do przestrzennie modulowanego rozkładu natężenia i/lub polaryzacji promieniowania, który może zostać zapisany w materiale jako struktura objętościowa lub powierzchniowa. Technika ta, zwana holografia [83], w materiałach zawierających azobenzeny związana jest z fotoizomeryzacją, fotoindukowaną orientacją oraz fotoindukowanym transportem masy. W kolejnych podrozdziałach zostały omówione zjawiska interferencji oraz dyfrakcji, które stanowią fizyczne podstawy techniki zapisu oraz odczytu reliefowych siatek dyfrakcyjnych w materiałach zawierających azobenzeny, a także przedstawiono czynniki wpływające na proces rejestracji takich siatek.

1.6.1. Interferencja

Interferencja jest zjawiskiem, w którym superpozycja dwóch lub więcej koherentnych fal prowadzi do przestrzennie niejednorodnego rozkładu intensywności lub polaryzacji, wynikającego ze wzajemnych relacji fazowych między nimi [84]. Warunkiem koniecznym do obserwacji stabilnych prążków interferencyjnych jest koherencja interferujących fal (zarówno czasowa, jak i przestrzenna).



Rysunek 11: Geometria interferencji dwóch fal płaskich [84].

Pole elektromagnetyczne pojedynczej fali opisywane jest równaniem:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0(x, y, z, t) \exp(i[\omega t - \vec{k} \vec{r}]) = \vec{E}_0 \exp(i[\omega t - kz \cos \theta - kx \sin \theta]). \quad (31)$$

W przypadku interferencji dwóch monochromatycznych, koherentnych fal płaskich o jednakowych polaryzacjach, częstościach ω , oraz intensywnościach I_0 , których wektory falowe $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ leżą w płaszczyźnie XZ , i które padają na płaszczyznę XY pod kątami θ_1 oraz θ_2 (Rysunek 11), wypadkowe pole elektryczne $\vec{E}_w$ daje rozkład intensywności:

$$I = \epsilon v \langle \vec{E}_w^2 \rangle_t = \epsilon v \langle (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)^2 \rangle_t = \epsilon v \langle \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle_t, \quad (32)$$

gdzie ϵ jest przenikalnością elektryczną ośrodka, v jest prędkością rozchodzenia fali, a $\langle \rangle_t$ oznacza uśrednianie po czasie dużo dłuższym od okresu drgań. Wstawiając (31) do (32) otrzymuje się:

$$I(x, y, z) = I_0 + I_0 + 2\sqrt{I_0 I_0} \cos[\Delta\phi(x, y, z)], \quad (33)$$

gdzie $\Delta\phi(x, y, z)$ oznacza różnicę faz obu fal w punkcie (x, y, z) . Jeśli płaszczyzna obserwacji leży w $z = 0$, to różnica faz obu fal wynosi:

$$\Delta\phi(x, y) = kx(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \frac{2\pi}{\lambda} x(\sin\theta_1 - \sin\theta_2). \quad (34)$$

Wstawiając (34) do (33) otrzymuje się rozkład intensywności w płaszczyźnie obserwacji:

$$I(x, y) = 2I_0 \{ 1 + \cos[(\frac{2\pi}{\lambda} x)(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)] \}. \quad (35)$$

Równanie (35) pokazuje, że w opisanych warunkach otrzymuje się stabilny układ prostych, równomiernie rozmieszczonych prążków interferencyjnych, równoległych do osi Y , o modulowanej intensywności, których okres Λ zależy od kąta pomiędzy interferującymi falami i wynosi [17][84]:

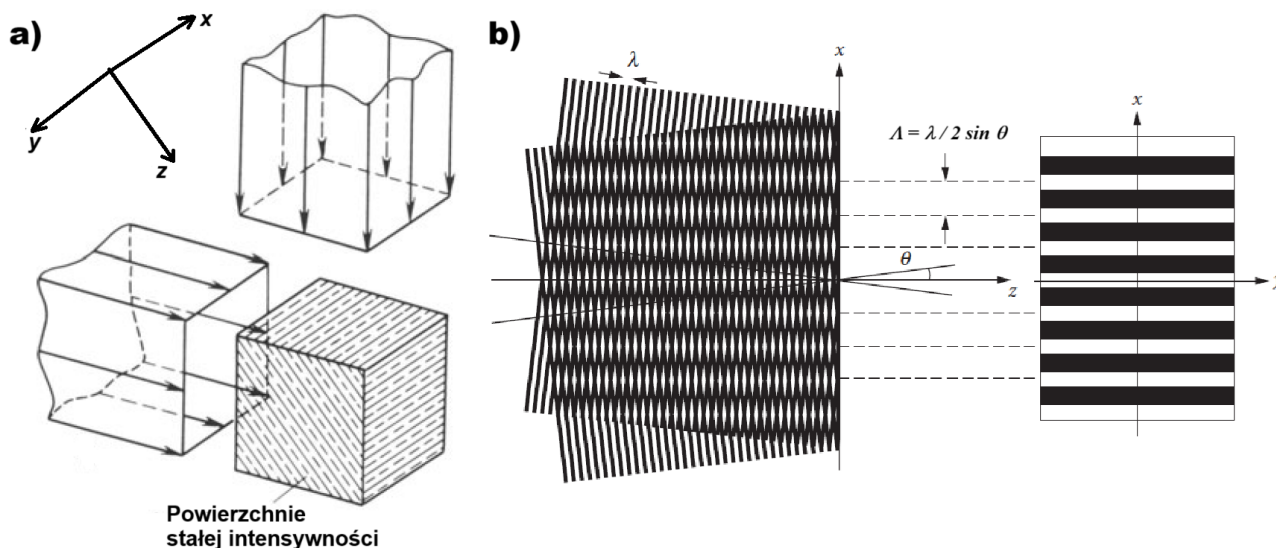
$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin\theta_1 - \sin\theta_2}. \quad (36)$$

W przypadku gdy interferujące fale padają na płaszczyznę pod równymi, lecz przeciwnymi kątami ($\theta_1 = -\theta_2 = \theta$), z (36) wynika, że okres prążków interferencyjnych Λ wynosi:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta}. \quad (37)$$

Z równania (37) wynika, że minimalny okres prążków interferencyjnych powstaje, gdy interferujące wiązki padają na płaszczyznę obserwacji pod kątami $\theta_{1/2} = \pm 90^\circ$ i wynosi on $\lambda/2$. Z kolei, gdy obie wiązki padają na płaszczyznę prostopadle ($\theta_{1/2} = 0^\circ$) okres prążków interferencyjnych jest nieskończony (tzn. nie ma prążków).

W powyższych rozważaniach rozpatrywano układ prążków interferencyjnych dwóch fal płaskich na płaszczyźnie. W przypadku gdy interferencja tych fal zachodzi w trzech wymiarach (na przykład wewnątrz hipotetycznego, przezroczystego materiału o współczynniku załamania równym współczynnikowi załamania otoczenia), rozkład intensywności prążków interferencyjnych będzie niezależny od z . Trójwymiarowy obraz interferencyjny dla takiego przypadku przedstawiono na Rysunku 12 w postaci powierzchni stałej intensywności (Rys. 12a) oraz ich rzutów na płaszczyzny XZ oraz XY (Rys. 12b). Rejestracja trójwymiarowego obrazu interferencyjnego obiektu w materiale jest podstawą holografii [83].



Rysunek 12: Trójwymiarowy obraz interferencyjny dwóch fal płaskich: a) schematyczne przedstawienie powierzchni stałej intensywności w trzech wymiarach [83] (linie przerywane – maksima, linie ciągłe – minima) ; b) rozkład intensywności w dwóch wymiarach: (po lewej) w płaszczyźnie XZ , (po prawej) w płaszczyźnie XY [84].

W omówionym przypadku obie interferujące wiązki miały jednakowe, równoległe polaryzacje i wynikiem interferencji był periodyczny rozkład intensywności obserwowany na dwuwymiarowej powierzchni. Interferencja fal płaskich o prostopadłych polaryzacjach i równych amplitudach prowadzi do periodycznego rozkładu polaryzacji, bez modulacji intensywności. W ogólnym przypadku, interferencja dwóch koherentnych fal płaskich o dowolnych

polaryzacjach prowadzi do przestrzennego rozkładu zarówno intensywności jak i polaryzacji wypadkowego pola elektrycznego, a rozkład tych wielkości jest zależny od polaryzacji interferujących wiązek oraz kąta między nimi. Rozkład wektora wypadkowego pola elektrycznego dla wybranych kombinacji polaryzacji interferujących fal płaskich, dla małych kątów padania θ , przedstawiono na Rysunku 13 [67].

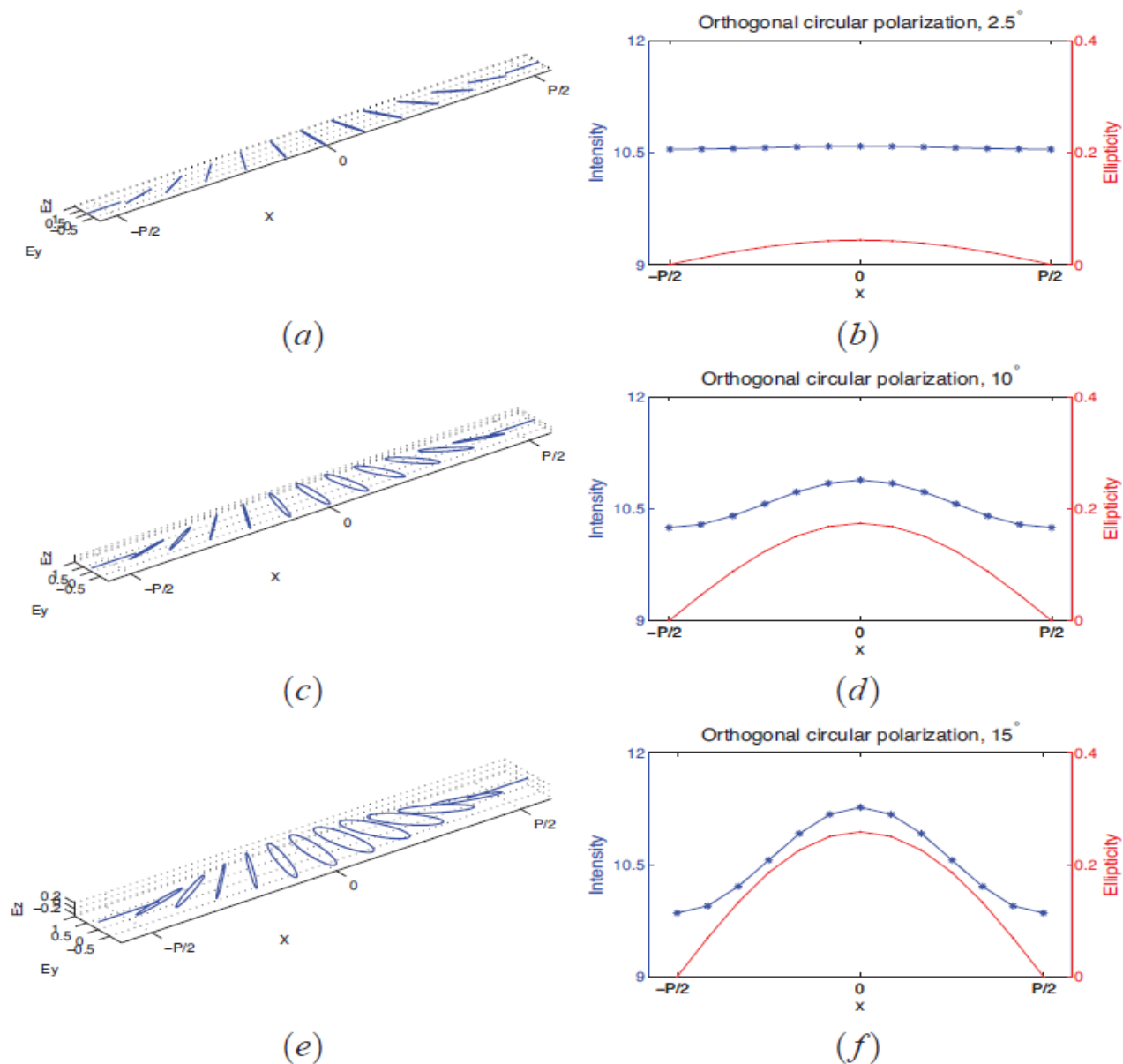
Polarization of interfering beams	Total electric field vector pattern in the X-Y plane					Comments
	$\Delta\phi$:	$+\pi$	$+\pi/2$	0	$-\pi/2$	
	X:	$+\Lambda/2$	$+\Lambda/4$	0	$-\Lambda/4$	
s:-s-		•	↕	↕	↕	Pure intensity interference
s:-p-		↙	↻	↗	↻	Pure polarization interference
p:-p- X-Y plane X-Z plane		↔	↔	↔	↔	Mixed, Anisotropic
		↕	↻	↻	↕	
+45°:+45°		↗	↗	↗	↗	Mixed, Isotropic
+45°:-45°		↔	↻	↕	↻	Mixed, Anisotropic
RCP:RCP		↻	↻	↻	↻	Mixed, Isotropic
RCP:LCP		↔	↗	↕	↗	Mixed, Anisotropic

Rysunek 13: Rozkład wektora wypadkowego pola elektrycznego dla różnych kombinacji polaryzacji interferujących fal płaskich, dla małych kątów padania θ [67].

Kluczowym wnioskiem z Rysunku 13 jest silna zależność charakteru wzoru interferencyjnego od wzajemnej polaryzacji wiązek, co jest wykorzystywane do zapisu różnych typów siatek optycznych. Z punktu widzenia niniejszej pracy istotny jest przypadek interferencji dwóch fal płaskich spolaryzowanych kołowo w przeciwnych kierunkach (RCP:LCP, z ang. *right-circularly polarized* oraz *left-circularly polarized*). W przypadku tym wypadkowe pole elektryczne ma skomplikowany rozkład w trzech wymiarach, który jest zależny od kąta między interferującymi wiązkami (Rysunek 14) [85]. Amplituda modulacji intensywności wypadkowego pola elektrycznego wynosi $\frac{1}{2} \sin^2(2\theta)$, a jego polaryzacja jest liniowa w płaszczyźnie XY i rotuje z okresem Λ zgodnym ze wzorem (37) [67][85][86].

Zapis wzoru interferencyjnego RCP:LCP w materiałach zawierających barwniki azowe prowadzi do powstania reliefowych siatek dyfrakcyjnych o dużej wydajności, wynikającej z

fotoindukowanych zmian orientacji i transportu masy w materiale. Mechanizm zapisu takich siatek omówiono szczegółowo w rozdziale 1.6.3.



Rysunek 14: a), c) e) Elipsy interferencji polaryzacji dwóch ortogonalnie spolaryzowanych kołowo fal płaskich dla kątów interferencji odpowiednio $2,5^\circ$, 10° i 15° ; b), d), f) eliptyczność i całkowita modulacja intensywności w jednym okresie wzoru interferencyjnego dla dla kątów interferencji odpowiednio $2,5^\circ$, 10° i 15° [85].

1.6.2. Dyfrakcja

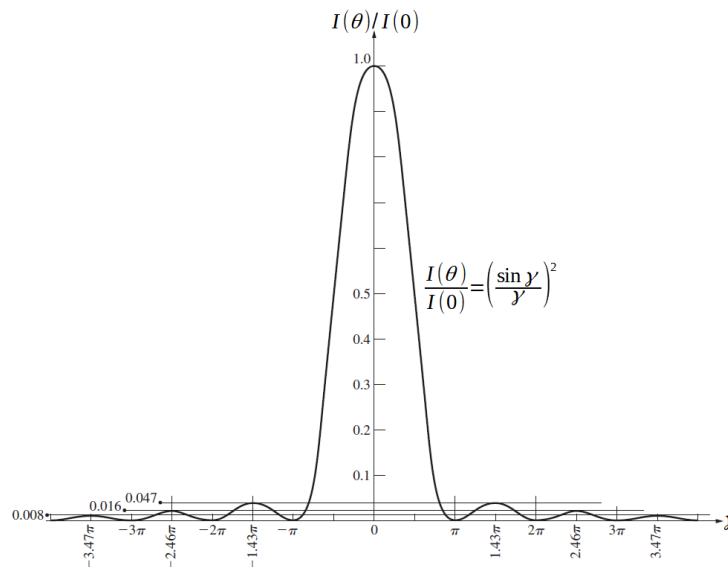
Dyfrakcja jest zjawiskiem, w którym fala napotykająca na swojej drodze przeszkodę o wymiarach porównywalnych z jej długością fali ulega ugięciu. Zgodnie z zasadą Huygensa-Fresnela, każdy punkt czoła fali jest źródłem punktowym elementarnych kulistych fal wtórnych, które interferują ze sobą tworząc złożony układ prążków, zwany obrazem dyfrakcyjnym [87].

Gdy fala płaska o długości λ napotyka pojedynczą podłużną szczelinę o szerokości a , a transmitowane promieniowanie obserwowane jest na płaszczyźnie leżącej za szczeliną w odległości znacznie większej od jej szerokości (warunek przybliżenia Fraunhofera), rozkład intensywności I wypadkowego pola elektrycznego w zależności od kąta obserwacji θ opisywany jest zależnością:

$$I(\theta) = I(0) \left(\frac{\sin \gamma}{\gamma} \right)^2, \quad (38)$$

gdzie $I(0)$ jest największą wartością intensywności światła w obrazie dyfrakcyjnym, a $\gamma = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta$ [17][84][87].

Zależność (38) przedstawiono na Rysunku 15. Intensywność obrazu dyfrakcyjnego pojedynczej szczeliny posiada minima równe 0 dla $\gamma = \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots$ oraz maksimum dla $\gamma = 0$.



Rysunek 15: Rozkład kątowy intensywności w obrazie dyfrakcyjnym pojedynczej szczeliny [17].

W sytuacji, w której fala płaska pada prostopadle (równolegle do normalnej) na płaszczyznę zawierającą dwie szczeliny o szerokościach a i odległości pomiędzy ich środkami b , a punkt obserwacji leży w nieskończonej odległości od szczelin, każda ze szczelin z osobna tworzy obraz dyfrakcyjny zgodnie ze wzorem (38). Jednocześnie szczeliny można traktować jako źródła wtórne dwóch spójnych fal, które dają obraz interferencyjny [17][87]:

$$I(\theta) = 4 I_0 \cos^2 \left(\frac{\pi b}{\lambda} \sin \theta \right), \quad (39)$$

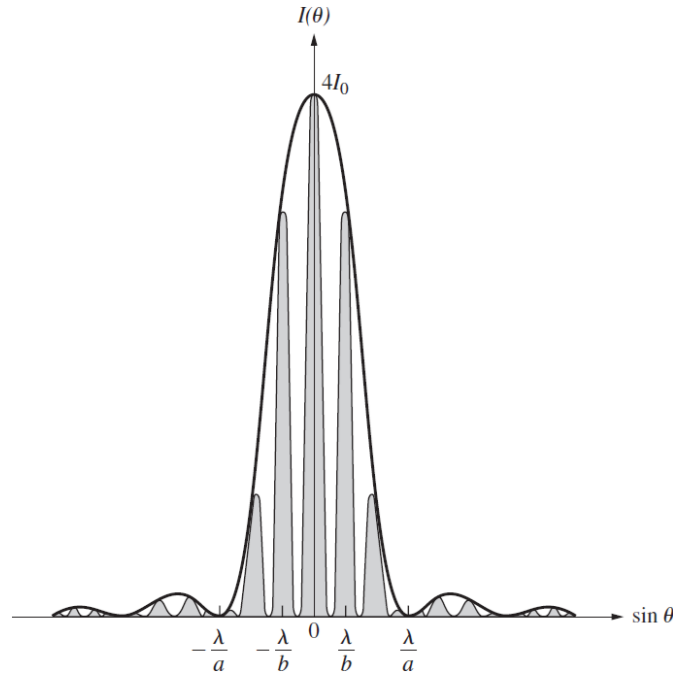
gdzie I_0 jest intensywnością fali wychodzącej z każdej ze szczelin z osobna.

W efekcie nakładania się obu efektów otrzymuje się obraz dyfrakcyjny, w którym zależność intensywności I od kąta obserwacji θ wynosi [17][84][87]:

$$I(\theta) = 4 I_0 \frac{\sin^2 \gamma}{\gamma^2} \cos^2 \delta, \quad (40)$$

gdzie $\delta = \frac{\pi b}{\lambda} \sin \theta$.

Zależność (40) wykreślona jest na Rysunku 16. Tak jak w przypadku pojedynczej szczeliny, minima dyfrakcyjne intensywności (z członu $\text{sinc}^2 \gamma$) występują dla $\gamma = \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi \dots$. Dodatkowo, w punktach, dla których $\delta = \pm\pi/2, \pm3\pi/2, \pm5\pi/2 \dots$ składowe całkowitego pola elektrycznego pochodzące od dwóch szczelin są w przeciwfazie i znoszą się dając minima intensywności (z członu $\cos^2 \delta$).



Rysunek 16: Rozkład kątowny intensywności w obrazie dyfrakcyjnym podwójnej szczeliny dla $b = 3a$ (czarna linia przedstawia rozkład intensywności pochodzący od pojedynczej szczeliny) [17].

W ogólnym przypadku dużej liczby (N) wąskich, podłużnych, równoległych szczelin o szerokościach a , rozmieszczonych równomiernie w odległości b od siebie, przy prostym padaniu fali płaskiej na płaszczyznę, w której leżą, rozkład intensywności I jest iloczynem obrazu dyfrakcyjnego od pojedynczej szczeliny oraz obrazu interferencyjnego wytworzonego przez N szczelin [17][84]:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2 \gamma}{\gamma^2} \frac{\sin^2 N \delta}{\sin^2 \delta}, \quad (41)$$

gdzie I_0 jest intensywnością w kierunku $\theta = 0$ fal wychodzących z każdej ze szczelin z osobna oraz $I(0) = N^2 I_0$.

Z równania (41) wynika, że maksima intensywności występują gdy $\frac{\sin N \delta}{\sin \delta} = N$, tzn. gdy

$\delta = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots$, co, biorąc pod uwagę że $\delta = \frac{\pi b}{\lambda} \sin \theta$, jest równoważne warunkowi:

$$m \lambda = b \sin \theta_m, \quad (42)$$

gdzie $m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \dots$ i nazywa się rzędem dyfrakcji.

Równanie (42) opisuje obraz dyfrakcyjny dla przypadku gdy fala pada prostopadle na płaszczyznę, w której leżą szczeliny. W sytuacji gdy fala płaska pada na tę płaszczyznę pod kątem φ w kierunku poprzecznym do szczelin oraz pod kątem ψ w kierunku wzdłuż szczelin, równanie (42) przyjmuje postać [88]:

$$m \lambda = b \cos \psi (\sin \varphi + \sin \theta_m) \quad (43)$$

Opisany powyżej układ N szczelin może być przykładem siatki dyfrakcyjnej. W ogólności siatką dyfrakcyjną jest każdy element transmitujący lub odbijający światło, którego właściwości optyczne (w szczególności współczynnik załamania i/lub współczynnik absorpcji/ekstynkcji) modulowane są periodycznie z okresem porównywalnym z długością fali światła [17][88]. Siatki dyfrakcyjne stanowią istotną klasę elementów optycznych i są stosowane w spektroskopii, telekomunikacji, fotonice, technice laserowej i innych dziedzinach [88].

Siatki dyfrakcyjne mogą być podzielone ze względu na grubość na cienkie i grube na podstawie parametru Q zdefiniowanego jako:

$$Q = \frac{2\pi d \lambda}{\Lambda^2 n}, \quad (44)$$

gdzie d jest grubością siatki, a Λ jest jej okresem [86]. Siatki o $Q \gg 1$ klasyfikuje się jako grube, natomiast siatki o $Q \ll 1$ jako cienkie. Dla $Q \approx 1$ występuje obszar przejściowy między tymi reżimami. Klasyfikacja ta ma charakter praktyczny.

Do opisu grubych siatek dyfrakcyjnych stosuje się model sprzężonych fal Kogelnika, właściwy dla reżimu Bragga. Obserwuje się dla nich tylko jedną falę ugiętą o dużej intensywności, a ich maksymalna teoretyczna wydajność dyfrakcji wynosi 100 % dla siatek czysto fazowych [86].

Cienkie siatki dyfrakcyjne opisywane są modelem Ramana-Natha. Tworzą one wiele rzędów dyfrakcji m , których wydajności opisywane są funkcjami Bessela m -tego rzędu zgodnie ze wzorem

$$\eta_m = \left| J_m \left(\frac{2\pi \Delta \tilde{n} d}{\lambda} \right) \right|^2, \quad (45)$$

gdzie $\Delta \tilde{n}$ jest modulacją zespolonego współczynnika załamania. Wydajność dyfrakcji dla prążka interferencyjnego pierwszego rzędu może zostać przybliżona jako:

$$\eta_{\pm 1} \simeq \left| \frac{\pi \Delta \tilde{n} d}{\lambda} \right|^2 = \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha d}{4} \right)^2, \quad (46)$$

gdzie Δn jest modulacją rzeczywistego współczynnika załamania materiału, a $\Delta \alpha$ jest modulacją jego współczynnika absorpcji [86].

Teoretyczna maksymalna wydajność dyfrakcji prążka pierwszego rzędu dla cienkich siatek sinusoidalnych w przypadku małej modulacji powierzchni ($d/\Lambda < 0,05$) lub zespolonego współczynnika załamania wynosi 34% dla siatek czysto fazowych ($\Delta \alpha = 0$) oraz 6,25% dla siatek czysto amplitudowych ($\Delta n = 0$), przy założeniu skalarnej dyfrakcji. W przypadku dużej modulacji powierzchni ($d/\Lambda > 0,25$) lub współczynnika załamania, wykraczających poza skalarne dyfrakcyjne reżimy, wydajność dyfrakcji dla polaryzacji w jednej płaszczyźnie może osiągnąć nawet 100%, podczas gdy dla polaryzacji w płaszczyźnie prostopadłej wydajność dyfrakcji będzie niewielka [86].

1.6.3. Czynniki wpływające na efektywność zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych

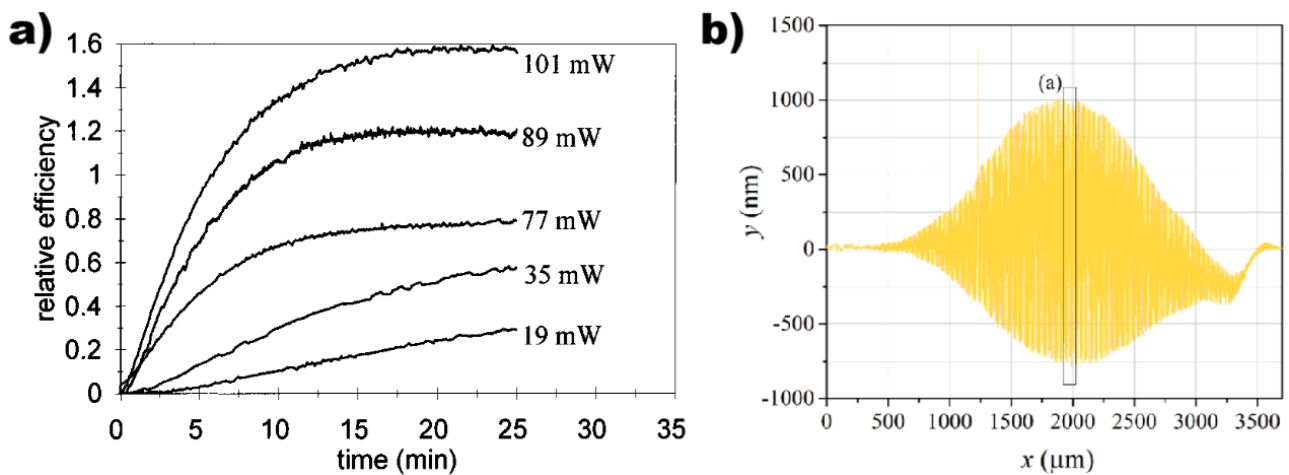
Holograficzny zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych umożliwia monitorowanie dynamiki fotoindukowanego przepływu masy w materiałach zawierających azobenzeny, ponieważ wydajność dyfrakcji jest bezpośrednio zależna od głębokości modulacji powierzchni (wzory (45) i (46)). W ciągu 30 lat, które upłynęły od momentu odkrycia tego zjawiska [56][57], zidentyfikowano wiele czynników wpływających na zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych. Czynniki te można podzielić na czynniki eksperymentalne oraz materiałowe.

Na przestrzeni lat przeprowadzono badania dotyczące formowania reliefowych siatek dyfrakcyjnych w różnych materiałach zawierających azobenzeny, jak na przykład kryształy molekularne [89], szkła molekularne [90], polimery ciekłokrystaliczne [91], biopolimery [92], amorficzne polimery tworzące z azobenzenami kompleksy supramolekularne [93] oraz polimery amorficzne z chromoforami przyłączonymi kowalencyjnie [56][57]. Ponieważ różne układy mogą zachowywać się w różny sposób, w kolejnych podrozdziałach zostaną przedstawione zależności zidentyfikowane dla amorficznych polimerów z azobenzenami związanymi kowalencyjnie, których dotyczą badania opisane w niniejszej pracy.

1.6.3.1. Czynniki eksperymentalne

Jednym z czynników eksperymentalnych wpływających na zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest intensywność wiązek zapisujących. Zwiększenie intensywności wiązek przyspiesza proces zapisu siatki (Rysunek 17a) [64], jednak zbyt duże intensywności mogą prowadzić do efektów termicznych [60] lub (innych niż fotoizomeryzacja) efektów fotochemicznych, takich jak sieciowanie polimeru czy fotodegradacja [59].

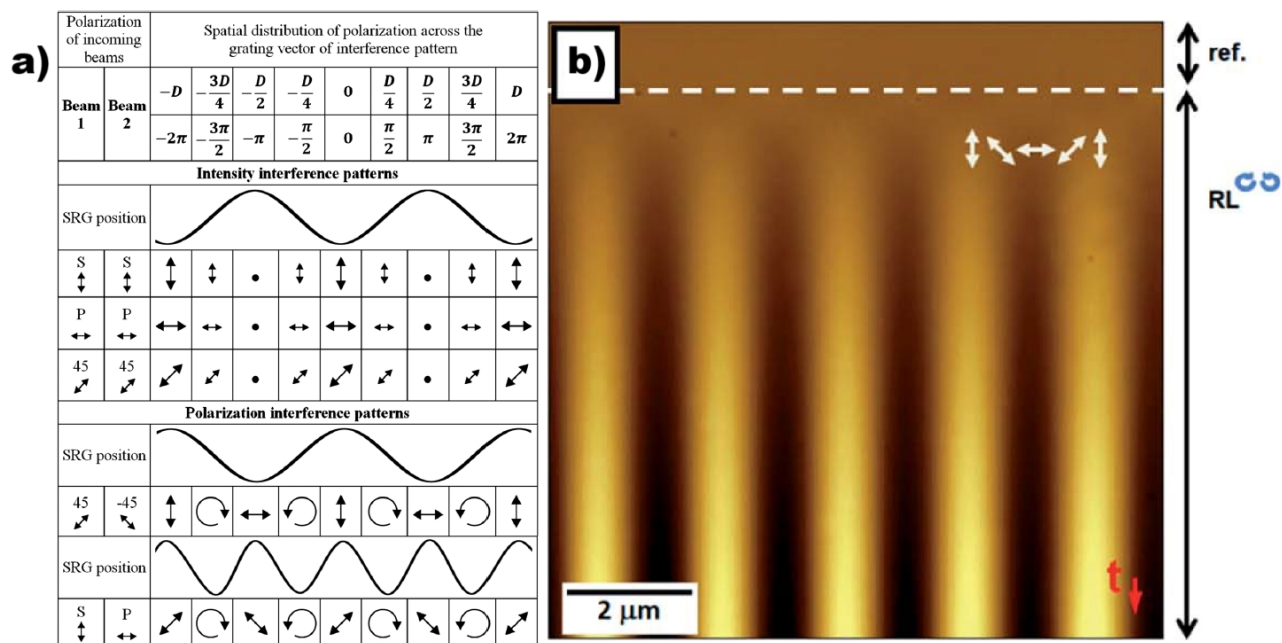
W przypadku użycia wiązek gaussowskich, zależność wydajności zapisu od intensywności prowadzi do niejednorodnego profilu siatki na oświetlonym obszarze. Siatka osiąga największą głębokość modulacji w centrum, gdzie intensywność wiązek jest maksymalna, i maleje wraz z odległością od środka (Rysunek 17b) [94].



Rysunek 17: a) Względna wydajność dyfrakcji reliefowych siatek dyfrakcyjnych w funkcji czasu rejestracji przy różnych intensywnościach wiązek zapisujących [64]; b) Profil siatki dyfrakcyjnej na całym naświetlonym obszarze (widoczny wpływ rozkładu gaussowskiego intensywności wiązek) [94].

Wydajność formowania reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest również zależna od polaryzacji wiązek zapisujących. Wykazano, że wydajność zapisu siatek jest największa przy kombinacji polaryzacji tworzącej anizotropowy wzór polaryzacyjny (Rysunek 13) i rośnie w kolejności $p/p < +45^\circ/-45^\circ < \text{RCP/LCP}$. Z kolei zapis siatek jest najmniej wydajny, gdy rozkład polaryzacji we wzorze interferencyjnym jest izotropowy (s/s, $+45^\circ/+45^\circ$, czy RCP/RCP) [67][95].

Polaryzacja wiązek zapisujących siatkę wpływa również na sposób modulacji powierzchni. Badania przy użyciu układu do holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych sprzężonego z mikroskopem sił atomowych pokazały, że gdy siatki zapisywane są wiązkami o równoległych polaryzacjach (s/s, p/p oraz $+45^\circ/+45^\circ$) materiał przepływa z obszarów o maksymalnej intensywności promieniowania, do obszarów o minimalnej intensywności. W przypadku polaryzacji ortogonalnych $+45^\circ/-45^\circ$ i RCP/LCP powierzchnia modulowana jest w ten sposób, że doliny powstają w miejscach o polaryzacji równoległej do wektora siatki, a szczyty w miejscach o polaryzacji prostopadłej. W układzie s/p okres siatki jest podwojony: szczyty powstają w miejscach gdzie wypadkowe pole promieniowania jest spolaryzowane liniowo, a doliny w miejscach o polaryzacji kołowej [75][76][96] (Rysunek 18).



Rysunek 18: a) Deformacja powierzchni reliefowej siatki dyfrakcyjnej w zależności od konfiguracji polaryzacyjnej użytej do zapisu [75]; b) Obraz AFM przedstawiający ewolucję topografii folii polimerowej podczas naświetlania wzorem interferencyjnym utworzonym przez wiązki o przeciwnych polaryzacjach kołowych (RCP:LCP). Czerwona strzałka wskazuje kierunek skanowania, natomiast białe strzałki obrazują lokalny kierunek pola elektrycznego we wzorze interferencyjnym [96].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na wydajność formowania reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest kąt pomiędzy wiązkami zapisującymi [64][97]. Efektywność zapisu siatek jest największa przy kącie między wiązkami równym około 15° i maleje wraz ze zwiększaniem lub zmniejszaniem kąta [64].

1.6.3.2. Czynniki materiałowe

Czynniki materiałowe wpływające na zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych można podzielić na czynniki związane ze strukturą chromoforu, strukturą polimeru oraz sposobem wprowadzenia chromoforu do matrycy polimerowej.

Kompozycja chemiczna chromoforu determinuje jego strukturę energetyczną, a co za tym idzie jego widmo absorpcji, wydajności kwantowe fotoizomeryzacji *trans*→*cis* i *cis*→*trans* oraz szybkość izomeryzacji termicznej *cis*→*trans* [6][37]. Z tego powodu struktura chemiczna chromoforu wpływa również na jego fotoindukowaną orientację oraz formację reliefowych siatek dyfrakcyjnych, ponieważ procesy te wymagają cyklicznej izomeryzacji *trans*→*cis*→*trans* [98][99][100][101]. Dodatkowo, ponieważ formacja reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest spowodowana fotoindukowaną orientacją chromoforów, która z kolei jest związana z ich momentem dipolowym, zwiększenie momentu dipolowego chromoforu zwiększa również efektywność formowania siatki [100]. Optymalne warunki do zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych zapewniają materiały zawierające azobenzeny typu pseudo-stylbenowego. Posiadają one duże momenty dipolowe, a z uwagi na fakt, że ich pasma absorpcji π - π^* oraz n - π^* mocno nakładają się na siebie, zarówno fotoizomeryzacja *trans*→*cis* jak i *cis*→*trans* mogą być wydajnie wywoływane tą samą długością fali.

Na formację reliefowej siatki dyfrakcyjnej wpływa również wolna objętość wymagana do (foto)izomeryzacji chromoforu. Zwiększenie objętości van der Waalsa chromoforu zwiększa szybkość zapisu siatki oraz głębokość modulacji jej powierzchni [64], jednak rozbudowane podstawniki przyłączone do chromoforów mogą ograniczać fotoindukowane ruchy materiałów je zawierających [102].

Przyłączenie chromoforów do łańcuchów polimeru poprzez wiązania kowalencyjne znacznie zwiększa wydajność formowania siatki dyfrakcyjnej w porównaniu do układów domieszkowanych typu gość-gospodarz (ang. *guest-host*) [103][104]. Wiązania kowalencyjne pomagają również uniknąć takich problemów jak krystalizacja chromoforów, lub separacja faz między cząsteczkami barwnika i polimeru [105][106][107]. Dodatkowo, w przypadku polimerów domieszkowanych pochodnymi azobenzenu fotoindukowana orientacja szybko zanika pod wpływem procesów termicznych [105]. Związanie barwników z łańcuchami polimerowymi za pomocą wiązań kowalencyjnych eliminuje te problemy i umożliwia funkcjonalizację aż do jednego chromoforu na jednostkę powtarzalną, jednak wymaga syntezy chemicznej [105][106][107].

W przypadku polimerów liniowych, cząsteczki barwnika mogą zostać przyłączone przez wiązania kowalencyjne w łańcuchu bocznym lub głównym. Przyłączenie chromoforu w łańcuchu

bocznym jest bardziej korzystne od wprowadzenia go do łańcucha głównego, ponieważ nie ogranicza ruchu cząsteczki, co pozwala na łatwiejszą fotoorientację [107] i fotoindukowany transport masy [65].

Kształtowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej jest zależne od zawartości chromoforów w materiale. Efektywność formowania siatki rośnie wraz z zawartością chromoforu do wartości około 70-80% masy i spada powyżej tej wartości [108]. Na proces formowania siatki wpływa również długość łącznika między chromoforem w łańcuchu bocznym a głównym łańcuchem polimeru, przy czym krótkie łączniki są bardziej korzystne [109][110][111].

Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na formowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej związanymi z właściwościami matrycy polimerowej są temperatura zeszklenia polimeru (T_g) oraz jego masa cząsteczkowa (M_w , M_n). Temperatura zeszklenia polimeru odzwierciedla jego sztywność i dlatego kształtowanie siatki jest bardziej efektywne w polimerach o niskim T_g [112]. Z drugiej strony jeśli T_g jest zbyt niskie, siatka ma tendencję do samoistnego zaniku po zapisaniu [113]. Długie łańcuchy polimerów mogą ulegać splątaniu [64], które działa jako fizyczne sieciowanie. W rezultacie wzrost masy cząsteczkowej polimeru spowalnia proces zapisu siatki, ale nie zatrzymuje go całkowicie. Reliefowe siatki dyfrakcyjne zapisane na polimerach o wysokim M_w charakteryzują się niższą wydajnością dyfrakcji i płytszą modulacją powierzchni w porównaniu z polimerami o niskim M_w [114].

Na formowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej wpływa również grubość warstwy, na której jest ona rejestrowana. Efektywność formowania siatki wzrasta wraz ze wzrostem grubości warstwy, ale jedynie do pewnego poziomu, po osiągnięciu którego następuje nasycenie [97][115].

1.7. Optyka nieliniowa

Optyka nieliniowa zajmuje się badaniem zjawisk, w których wskutek oddziaływania z promieniowaniem elektromagnetycznym modyfikowane są właściwości optyczne materii, przez co odpowiedź materiału jest nieliniową funkcją natężenia pola elektrycznego promieniowania. Zjawiska takie zachodzą, gdy natężenie pola fali elektromagnetycznej jest porównywalne z charakterystycznym natężeniem pola elektrycznego wewnątrz atomów ($E_{at} = e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$), wynoszącym $E_{at} = 5,14 \cdot 10^{11}$ V/m [19]. Typowe femtosekundowe lasery impulsowe (moc średnia 5 W, długość impulsu 100 fs, częstotliwość repetycji 1 kHz, promień wiązki 1 mm) osiągają pola rzędu $4,7 \cdot 10^9$ V/m i dlatego zjawiska nieliniowe są zazwyczaj obserwowane przy zastosowaniu impulsowego światła laserowego [19].

W równaniu (5) na pole elektryczne fali elektromagnetycznej w ośrodku elektrycznie obojętnym, nieprzewodzącym i niemagnetycznym polaryzacja $\vec{P}$, odgrywająca rolę źródła dla niejednorodnego równania falowego, może zostać podzielona na część liniową $\vec{P}^L$ i nieliniową $\vec{P}^{NL}$:

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}. \quad (47)$$

Po wstawieniu (47) do (5) człon liniowy $\vec{P}^L$ polaryzacji zostaje wchłonięty przez tensor przenikalności elektrycznej ϵ^L (analogicznie jak w (7)), a człon nieliniowy $\vec{P}^{NL}$ pojawia się jako źródło w równaniu falowym, które przyjmuje postać:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon^L}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}, \quad (48)$$

Polaryzacja nieliniowa $\vec{P}^{NL}$ jest nieliniową funkcją natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$. W optyce nieliniowej całkowita polaryzacja $\vec{P}$ wyrażana jest w postaci szeregu potęgowego natężenia całkowitego pola elektrycznego $\vec{E}$ (będącego w ogólności superpozycją fal o różnych częstotliwościach):

$$\vec{P} = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (49)$$

gdzie $\vec{P}^{(0)}$ jest polaryzacją spontaniczną ośrodka, $\vec{P}^{(1)} = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} = \vec{P}^L$ odpowiada za liniowe efekty optyczne, a $\vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots = \vec{P}^{NL}$ – za efekty nieliniowe. W szczególności $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E} \vec{E}$

odpowiada za nieliniowe efekty optyczne drugiego rzędu (na przykład generacja drugiej harmonicznej, generacja częstotliwości sumarycznej/różnicowej, czy efekt elektrooptyczny), a $\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E} \vec{E} \vec{E}$ odpowiada za efekty trzeciorzędowe (między innymi: absorpcja dwufotonowa, zależny od intensywności współczynnik załamania, generacja trzeciej harmonicznej, optyczny efekt Kerra) [19][116][18].

Podatność elektryczna ośrodka χ może zostać wyrażona w postaci zespolonej $\chi = \chi_{\Re} + i \chi_{\Im}$, gdzie część rzeczywista $\chi_{\Re}$ odpowiada za procesy parametryczne, a część urojona $\chi_{\Im}$ za procesy nieparametryczne. W procesach parametrycznych, początkowy i końcowy stan kwantowo-mechaniczny układu pozostaje niezmienny, a populacja poziomu podstawowego jest przeniesiona na stan wirtualny jedynie na bardzo krótki czas. Przekaz energii zachodzi jedynie pomiędzy falami elektromagnetycznymi. Z kolei, w procesach nieparametrycznych następuje wymiana energii pomiędzy falą elektromagnetyczną a ośrodkiem, a co za tym idzie zmiana obsadzeń rzeczywistych poziomów energetycznych [19][116][18]. W szczególności nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu może być wyrażona jako:

$$\chi^{(3)} = \chi_{\Re}^{(3)} + i \chi_{\Im}^{(3)}, \quad (50)$$

gdzie część rzeczywista $\chi_{\Re}^{(3)}$ związana jest z nieliniowym współczynnikiem załamania, a część urojona $\chi_{\Im}^{(3)}$ – ze współczynnikiem absorpcji dwufotonowej [116].

1.7.1. Nieliniowy współczynnik załamania

Zależność współczynnika załamania n od intensywności promieniowania elektromagnetycznego I można opisać równaniem:

$$n = n_0 + n_2^I I, \quad (51)$$

gdzie n_0 jest liniowym współczynnikiem załamania, a n_2^I jest nieliniowym współczynnikiem załamania (zależnym od intensywności pola elektrycznego rozchodzącego się w materiale), który związany jest z częścią rzeczywistą nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu poprzez równanie [18][19][116]:

$$n_2^I = \frac{3}{4 n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_{\Re, xxxx}^{(3)}. \quad (52)$$

Nieliniowe efekty optyczne mogą być skutkiem różnych procesów fizycznych wywołanych polem elektromagnetycznym. Procesy te różnią się charakterystycznymi skalami czasowymi, co ma istotne znaczenie dla interpretacji wyników eksperymentalnych. Podstawowym mechanizmem odpowiadającym za efekty nieliniowe jest polaryzacja chmury elektronowej atomu lub cząsteczki ($\sim 10^{-15}$ s). Innymi zjawiskami prowadzącymi do efektów nieliniowych są na przykład: orientacja anizotropowych molekuł ($\sim 10^{-12}$ s), elektrostrykcja ($\sim 10^{-9}$ s), redystrybucja obsadzeń stanów energetycznych elektronów ($\sim 10^{-8}$ s) oraz efekt termo-optyczny ($\sim 10^{-3}$ s) [18][116]. Nieliniowy współczynnik załamania znalazł zastosowanie w różnych obszarach optoelektroniki i fotoniki, takich jak na przykład: przełączanie optyczne [117], diody optyczne [118], pasywne blokowanie modów [119], czy kształtowanie wiązek optycznych [120].

1.7.2. Absorpcja dwufotonowa

Tłumienie wiązki laserowej propagującej w kierunku osi z opisuje równanie:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z), \quad (53)$$

gdzie α jest całkowitym współczynnikiem absorpcji materiału. W przypadku optyki liniowej rozwiązaniem równania (53) jest prawo Lamberta-Beera (19). W przypadku optyki nieliniowej współczynnik absorpcji wielofotonowej jest zależny od intensywności promieniowania i można przedstawić go w postaci szeregu potęgowego:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2 + \dots, \quad (54)$$

gdzie α_0 jest współczynnikiem absorpcji liniowej (jednofotonowej), a α_i współczynnikiem absorpcji i -fotonowej.

Absorpcja dwufotonowa jest nieliniowym zjawiskiem optycznym trzeciego rzędu. W przypadku zdegenerowanym, gdy oba absorbowane fotony mają tę samą długość fali λ , współczynnik absorpcji dwufotonowej związany jest z częścią urojoną nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu przez równanie [18]:

$$\alpha_2 = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n_0^2 c \lambda} \chi_{\Im, xxxx}^{(3)}. \quad (55)$$

Dla molekuł centrosymetrycznych przejścia dwufotonowe podlegają innym regułom wyboru niż przejścia jednofotonowe. Przejścia jednofotonowe są dozwolone wyłącznie między stanami o różnej symetrii względem centrum symetrii ($g \rightarrow u$ lub $u \rightarrow g$), podczas gdy przejścia dwufotonowe zachodzą między stanami o tej samej symetrii ($g \rightarrow g$ lub $u \rightarrow u$). W konsekwencji dla molekuł centrosymetrycznych przejścia dozwolone jednofotonowo są wzbronione dwufotonowo i odwrotnie. W przypadku molekuł nieposiadających centrum symetrii reguła ta nie obowiązuje [121][122].

W przypadku zdegenerowanym, w absorpcji dwufotonowej biorą udział wirtualne stany wzbudzone o energii równej połowie energii wzbudzenia jednofotonowego. Stosowanie promieniowania o dwukrotnie większej długości fali niż w odpowiednim przejściu jednofotonowym

pozwała na lepszą penetrację wiązki laserowej w media absorbujące oraz rozpraszające. Dodatkowo, zastosowanie silnie skupionych wiązek oraz zależność procesu absorpcji od kwadratu intensywności umożliwiają wzbudzenie bardzo małej objętości próbki, sięgającej skali femtolitrów. Zapewnia to wysoką rozdzielczość przestrzenną oraz bardzo selektywne adresowanie cząsteczek [123].

Do najważniejszych zastosowań absorpcji dwufotonowej należą zwiększenie rozdzielczości w mikroskopii fluorescencyjnej [124] i fotolitografii addytywnej [125], dwufotonowa terapia fotodynamiczna nowotworów [126] oraz ograniczanie mocy optycznej [127].

1.7.3. Trzeciorzędowe zjawiska optyczne w polimerach zawierających azobenzeny

Polimery zawierające pochodne azobenzenów wzbudziły zainteresowanie środowiska naukowego jako nieliniowe materiały optyczne [128], między innymi ze względu na możliwość wzmacniania ich drugorzędowej nieliniowej odpowiedzi optycznej poprzez łamanie centrosymetrii orientacyjnej w procesie czysto optycznym. Proces całkowicie optycznego polaryzowania (z ang. *all-optical poling*) jest skutkiem fotoindukowanej orientacji oraz wypalania dziur orientacyjnych, i wywoływany jest przez jednoczesne wzbudzenie molekuł poprzez absorpcję jedno- i dwufotonową. W wyniku tego procesu możliwe jest uzyskanie okresowego spolaryzowania próbki o okresie spełniającym warunek quasi-dopasowania fazowego dla generacji drugiej harmonicznej [37][15][129]. Warto podkreślić, że całkowicie optyczne polaryzowanie, prowadzące do wzmocnienia nieliniowej odpowiedzi optycznej drugiego rzędu, angażuje proces trzeciorzędowy, jakim jest absorpcja dwufotonowa.

Absorpcja dwufotonowa w azobenzenach prowadzi do fotoizomeryzacji [130], a także do innych wywoływanych przez nią fotoindukowanych efektów [123]. Fotoindukowana dwójłomność wywołana absorpcją dwufotonową [131] może zostać ograniczona do małego obszaru wewnątrz próbki [132], co może zostać wykorzystane do wielopoziomowego i multipleksowanego polaryzacyjnie optycznego przechowywania danych [133]. Absorpcja dwufotonowa wywołuje również fotoindukowany transport masy [134] i może zostać użyta do kształtowania powierzchni materiału z rozdzielczością poniżej limitu dyfrakcyjnego skupionej wiązki laserowej [135].

Wykluczając efekty termiczne, nieliniowy współczynnik załamania materiałów azobenzenowych wynika z dwóch zjawisk: zaburzenia chmury elektronowej wskutek oddziaływania z promieniowaniem elektromagnetycznym oraz fotoizomeryzacji *trans*→*cis*. Efekty związane z fotoizomeryzacją dominują, gdy materiał wzbudzany jest promieniowaniem o długości fali mieszczącej się w zakresie pasma absorpcji jedno-fotonowej, natomiast efekty elektronowe obserwowane są przy oświetleniu poza tymi pasmami [136].

Nieliniowa odpowiedź optyczna trzeciego rzędu materiałów azobenzenowych może być kontrolowana światłem, poprzez izomeryzację *trans*→*cis* [137]. Wykazano, że zmiana konformacji cząsteczek wpływa zarówno na ich absorpcję dwufotonową, jak i nieliniowy współczynnik załamania [138].

1.8. Fizyczne podstawy techniki Z-skan

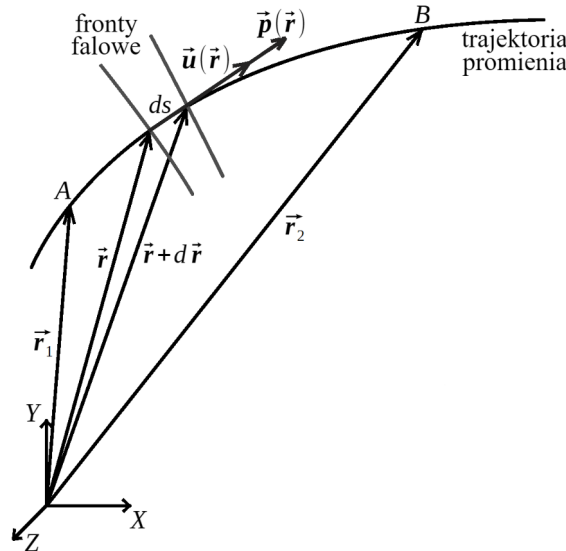
W niniejszej pracy trzeciorzędowe nieliniowe właściwości optyczne materiałów badane były przy użyciu techniki Z-scan. W rozdziale tym omówiono zjawiska fizyczne leżące u podstaw metody oraz aparat matematyczny służący do interpretacji rejestrowanych sygnałów.

1.8.1. Propagacja fali elektromagnetycznej w ośrodku przezroczystym

Podstawową zasadą opisującą propagację światła jest zasada Fermata. Mówi ona, że światło porusza się między dwoma punktami po takim torze, którego czas przebycia jest stacjonarny [22]. Zasada Fermata oznacza zatem, że promień świetlny porusza się po torze wyznaczonym przez warunek stacjonarności drogi optycznej, której długość $S(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ między dwoma punktami A i B , opisywanymi przez wektory położenia $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$, jest równa:

$$S(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} n(\vec{r}) ds, \quad (56)$$

gdzie s jest drogą geometryczną wzdłuż toru, której element wyraża się jako $ds = \sqrt{d\vec{r} \cdot d\vec{r}} = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$, a $\vec{r}(\xi)$ jest sparametryzowaną funkcją opisującą tor promienia, z parametrem $\xi \in [A, B]$, przy czym $x, y, z \geq 0$ (Rysunek 19).



Rysunek 19: Ugięty promień świetlny w ośrodku o niejednorodnym współczynniku załamania.

Powierzchnie o jednakowej drodze optycznej nazywa się frontami falowymi. W optyce geometrycznej fronty falowe są ściśle powierzchniami stałej fazy ejkonału $S(\vec{r})=const$, a ich związek z powierzchniami stałej fazy w optyce falowej jest konsekwencją granicy geometrycznooptycznej. Propagację frontów falowych opisuje równanie ejkonału:

$$|\nabla S(\vec{r})|=n(\vec{r}), \quad (57)$$

które obowiązuje w przybliżeniu optyki geometrycznej, czyli w granicy, gdy długość fali λ jest znacznie mniejsza od charakterystycznej skali przestrzennych zmian współczynnika załamania.

Jeśli $\vec{u}(\vec{r})$ jest jednostkowym wektorem kierunku, stycznym do toru promienia i prostopadłym do powierzchni jego frontu falowego, wyznaczonym jako:

$$\vec{u}=\frac{d\vec{r}}{ds}, \quad (58)$$

to wektor promienia $\vec{p}(\vec{r})$ opisuje równanie:

$$\vec{p}(\vec{r})=n(\vec{r})\vec{u}(\vec{r})=\nabla S(\vec{r}). \quad (59)$$

Z (59) można pokazać, że

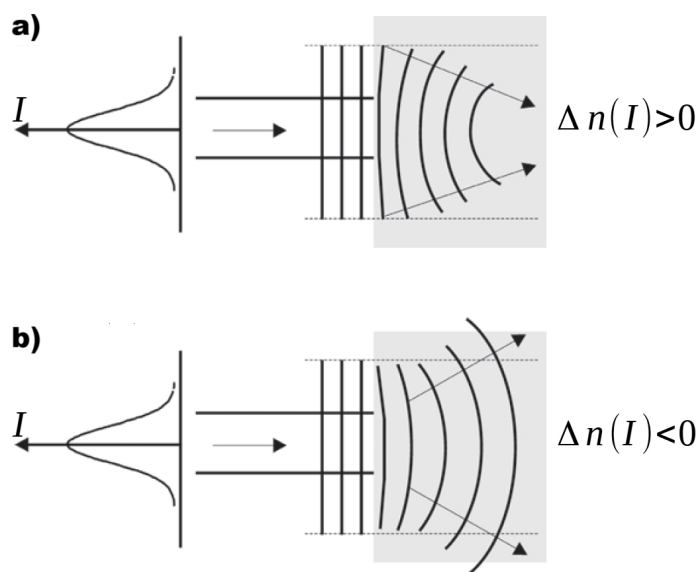
$$\frac{d}{ds}\vec{p}(\vec{r})=\nabla n(\vec{r}). \quad (60)$$

Z równania (60) wynika, że w ośrodku jednorodnym, gdzie nie ma gradientu współczynnika załamania, światło propaguje po linii prostej [22]. W ośrodku niejednorodnym natomiast, promienie świetlne zakrzywiają się w kierunku gradientu jego współczynnika załamania [22][84][139].

1.8.2. Zjawisko samoogniskowania

Zjawisko samoogniskowania zachodzi podczas propagacji wiązki promieniowania elektromagnetycznego o niejednorodnym poprzecznym rozkładzie intensywności (np. profilu gaussowskim) w ośrodku nieliniowym. Pod wpływem propagującej wiązki dochodzi do lokalnej zmiany współczynnika załamania, wywołanej m. in. przez nieliniowy efekt Kerra, efekty termiczne lub fotoizomeryzację. W ośrodku powstaje przestrzenny gradient współczynnika załamania, który zgodnie z równaniem (60) powoduje zakrzywienie promieni świetlnych [18].

W zależności od odpowiedzi ośrodka efekt samoogniskowania może prowadzić do skupienia, a efekt samorozogniskowania do rozproszenia wiązki. Jeśli zmiana współczynnika załamania jest dodatnia, współczynnik załamania ośrodka na osi wiązki jest większy niż na jej peryferiach i wiązka zostaje skupiona (Rysunek 20a). Gdy zmiana współczynnika załamania jest ujemna, współczynnik załamania ośrodka na osi wiązki jest mniejszy niż na jej skrzydłach i wiązka zostaje rozproszona (Rysunek 20b) [116].



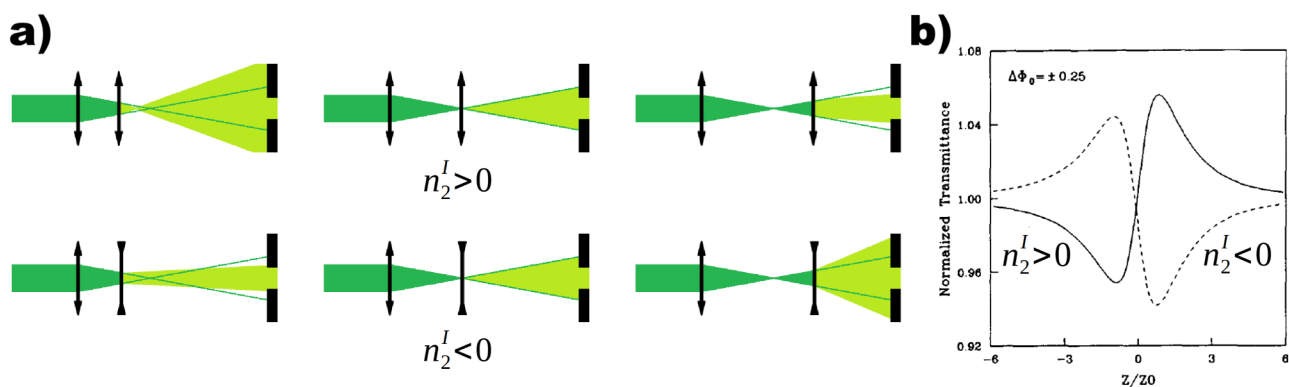
Rysunek 20: Zjawisko a) samoogniskowania i b) samorozogniskowania dla wiązki gaussowskiej [116].

1.8.3. Zasada działania techniki Z-scan

Z-scan [23] jest czułą i stosunkowo prostą techniką umożliwiającą pomiar nieliniowej absorpcji oraz nieliniowego współczynnika załamania materiałów. Nazwa tej techniki pochodzi od przesuwania próbki wzdłuż osi propagacji (osi z) skupionej wiązki laserowej przez jej przewężenie. Zabieg ten umożliwia wykonanie pomiarów dla różnych intensywności promieniowania padającego na próbkę podczas pojedynczego skanu, przy utrzymaniu stałej mocy lasera. Parametry określające nieliniowe właściwości optyczne materiału (przekrój czynny na absorpcję dwufotonową oraz nieliniowy współczynnik załamania) są następnie wyznaczane poprzez dopasowanie modelu teoretycznego do otrzymanej krzywej, co znacząco zwiększa dokładność wyznaczonych wielkości w porównaniu z pomiarem wykonanym dla pojedynczej intensywności [121].

Pomiar nieliniowej absorpcji wykonywany jest w konfiguracji z otwartą przesłoną (OA, ang. *open aperture*), w której detektor zbiera cały przekrój poprzeczny wiązki transmitowanej przez próbkę. Nieliniowa absorpcja mierzona jest w sposób bezpośredni, poprzez detekcję zmian w transmitancji próbki w funkcji jej położenia względem ogniska wiązki laserowej.

Pomiar nieliniowego współczynnika załamania wykonywany jest w układzie z zamkniętą przesłoną (CA, ang. *closed aperture*), w którym przed detektorem umieszczona jest mała przesłona transmitująca jedynie centralną część wiązki przechodzącej przez próbkę. Konfiguracja ta wykorzystuje efekt samoogniskowania/samorozogniskowania wiązki. Próbkę oświetlona wiązką laserową o dużej intensywności działa jak soczewka skupiająca, gdy jej nieliniowy współczynnik załamania jest dodatni, lub jak soczewka rozpraszająca, gdy nieliniowy współczynnik załamania jest ujemny. Przesuwanie próbki, w której indukowany jest efekt soczewkowania, przez przewężenie skupionej wiązki laserowej powoduje zmiany mocy transmitowanej przez przesłonę (Rysunek 21a). W efekcie końcowym obserwowany jest charakterystyczny sygnał zależny od położenia próbki względem przewężenia wiązki o kształcie dolina-góra gdy $n_2^I > 0$, lub góra-dolina gdy $n_2^I < 0$ (Rysunek 21b).



Rysunek 21: a) Zmiany rozmiaru wiązki na przesłonie umieszczonej w dalekim polu za próbką w zależności od położenia próbki względem przewężenia wiązki. Próbkę oznaczono jako soczewkę skupiającą gdy $n_2^I > 0$, lub rozpraszającą gdy $n_2^I < 0$. Ciągła zielona linia przedstawia rozmiar wiązki w warunkach braku próbki. b) Charakterystyczne sygnały otrzymywane w pomiarze nieliniowego współczynnika załamania techniką Z-scan [23].

1.8.4. Formalizm Sheik-Bahae interpretacji sygnałów Z-scan

W niniejszej pracy wyniki pomiarów Z-scan przeanalizowano za pomocą metody opracowanej przez Sheik-Bahae i współpracowników [23]. Ponieważ nieliniowe oddziaływanie optyczne wiązki gaussowskiej z materią indukuje zmianę fazy o profilu radialnym, wynikającym z gaussowskiego rozkładu intensywności wiązki, stosuje się przybliżenie wolno zmiennej obwiedni. W ramach tego przybliżenia wszystkie osiowo symetryczne zmiany fazy zawarte w członie $e^{-i\phi(z,t)}$ równania (13), w szczególności faza Gouya oraz faza propagacyjna, są ignorowane. Zakłada się również, że ośrodek nieliniowy jest cienki i zmiany promienia wiązki w jego wnętrzu można pominąć. Warunek ten można łatwo spełnić przeprowadzając pomiary na próbkach o grubości mniejszej od zakresu Rayleigha ($L < z_R$). Dodatkowo, jeśli eksperymenty przeprowadzane są przy niskich poziomach wzbudzenia, w których efekty związane z wolnymi nośnikami ładunków można zaniedbać, ewolucję nieliniowej zmiany fazy $\Delta\phi_0(z,t)$ oraz intensywności I promieniowania laserowego wzdłuż współrzędnej propagacji wewnątrz próbki $z' \in [0, L]$ opisuje układ równań:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = k n_2^I I, \quad (61a)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2, \quad (61b)$$

gdzie z' jest współrzędną propagacji mierzoną wewnątrz próbki od powierzchni wejściowej ($z'=0$) do wyjściowej $z'=L$, α_0 jest liniowym współczynnikiem absorpcji, a α_2 jest współczynnikiem absorpcji nieliniowej (dwufotonowej).

W warunkach braku absorpcji nieliniowej ($\alpha_2=0$) oraz przy założeniu cienkiej próbki rozwiązanie układu równań (61) prowadzi do równania:

$$\Delta\phi(r, z, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (62)$$

gdzie $\Delta\phi_0(z, t)$ jest amplitudą nieliniowej zmiany fazy na osi wiązki daną wyrażeniem:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (63)$$

a $\Delta \Phi_0(t)$ jest szczytową zmianą fazy nieliniowej na osi wiązki w jej ognisku:

$$\Delta \Phi_0(t) = k L_{\text{efekt}} n_2^I I_0(t). \quad (64)$$

W powyższych wyrażeniach $I_0(t)$ jest intensywnością promieniowania laserowego w ognisku wiązki na jej osi przy zaniedbaniu strat związanych z odbiciem Fresnelowskim, natomiast efektywna długość próbki L_{efekt} uwzględnia tłumienie wiązki wskutek absorpcji liniowej $L_{\text{efekt}} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$. W granicznym przypadku braku absorpcji liniowej ($\alpha_0 \rightarrow 0$) efektywna długość próbki dąży do jej rzeczywistej grubości: $L_{\text{efekt}} \rightarrow L$.

Stosując metodę dekompozycji wiązki gaussowskiej, polegającą na rozkładzie zespolonego pola elektrycznego w płaszczyźnie wyjściowej próbki na sumę wiązek gaussowskich, rozwija się nieliniowy człon fazowy $e^{i\Delta\phi(r,z,t)}$ w szereg Taylora, to znaczy:

$$e^{i\Delta\phi(r,z,t)} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi(z,t)]^j}{j!} \exp\left(-\frac{2jr^2}{w^2(z)}\right). \quad (65)$$

Propagując każdy z wyraz sumy (65) jako wiązkę gaussowską do płaszczyzny przesłony, gdzie następuje ich zsumowanie w celu rekonstrukcji wiązki, oraz uwzględniając początkową krzywiznę skupionej wiązki, otrzymuje się rozkład pola elektrycznego w płaszczyźnie przesłony. Następnie oblicza się moc transmitowaną przez przesłonę, co pozwala na obliczenie transmitancji przesłony.

Gdy impulsy promieniowania laserowego użytego w eksperymencie mają gaussowski rozkład zarówno w przestrzeni, jak i w czasie, dla przesłony umieszczonej w dalekim polu oraz małej zmiany fazy, tzn. $|\Delta \Phi_0| \ll 1$, znormalizowaną transmitancję układu Z-scan z zamkniętą przesłoną można opisać równaniem [23]:

$$T_{\text{CA}}(z, \Delta \Phi_0) \simeq 1 + \frac{4 \Delta \Phi_0 \frac{z}{z_R}}{\left[\left(\frac{z}{z_R} \right)^2 + 9 \right] \left[\left(\frac{z}{z_R} \right)^2 + 1 \right]}, \quad (66)$$

gdzie

$$\Delta \Phi_0 = k L_{\text{efekt}} n_2^I I_0, \quad (67)$$

a I_0 jest szczytową intensywnością impulsu laserowego na osi wiązki w jej ognisku.

W przypadku pomiaru Z-scan z otwartą przesłoną detektor pokrywa cały obszar wiązki, przez co transmitancja układu jest niewrażliwa na zaburzenia fazy powstałe wskutek przejścia przez próbkę, a odzwierciedla jedynie zmiany intensywności wiązki wskutek absorpcji nieliniowej. Dla impulsów laserowych o gaussowskim profilu czasowym i przestrzennym, dla małych nieliniowości, tzn. $|q_0| < 1$, znormalizowaną transmitancję układu Z-scan z otwartą przesłoną $T_{OA}(z)$ opisuje równanie [23]:

$$T_{OA}(z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^j}{(j+1)^{\frac{3}{2}}}, \quad (68)$$

gdzie

$$q_0(z,0) = \frac{q_0(0,0)}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (69)$$

oraz

$$q_0(0,0) = \alpha_2 L_{\text{efekt}} I_0 \quad (70)$$

Na podstawie wyznaczonego w ten sposób współczynnika absorpcji dwufotonowej, przekrój czynny na absorpcję dwufotonową wyznacza się ze wzoru [18]:

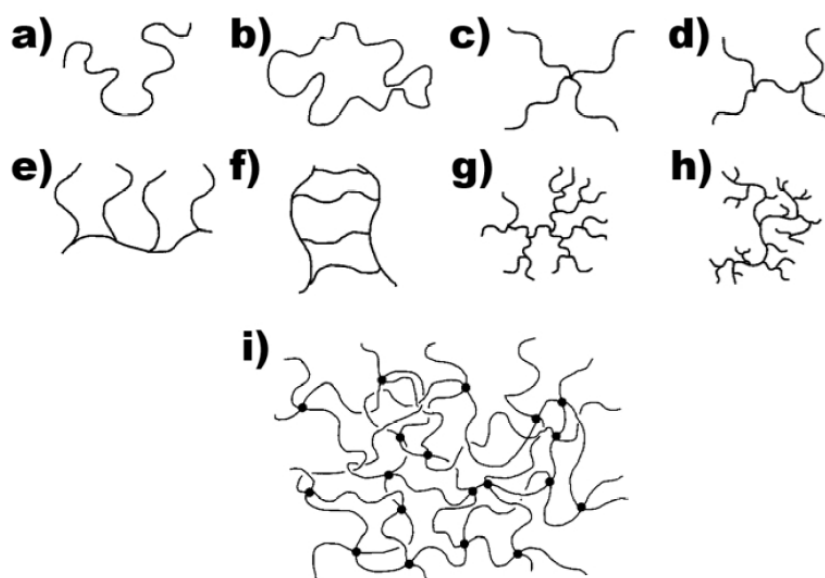
$$\sigma_2 = \frac{h \nu \alpha_2}{N_A C}, \quad (71)$$

gdzie N_A jest liczbą Avogadra, a C jest stężeniem molowym. Jednostką przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową jest GM (Göppert-Mayer, $1 \text{ GM} = 1 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s foton}^{-1}$ [121]).

2. Materiały

2.1. Polimery

Polimer jest substancją składającą się z makromolekuł zbudowanych z powtarzających się jednostek strukturalnych (merów), powstałych z monomerów łączących się ze sobą w łańcuchy zazwyczaj za pomocą wiązań kowalencyjnych. Polimery organiczne mogą tworzyć różnego rodzaju struktury, w szczególności wyróżnia się polimery (Rysunek 22): liniowe, pierścieniowe, rozgałęzione (gwieździście lub w kształcie litery H), grzebieniowe, drabinowe, dendrymery, losowo rozgałęzione oraz sieciowe [140][141][142].



Rysunek 22: Schematyczne przedstawienie struktur polimerów: a) liniowy, b) pierścieniowy, c) rozgałęziony gwieździście, d) rozgałęziony w kształcie litery H, e) grzebieniowy, f) drabinowy, g) dendrymer, h) losowo rozgałęziony, i) sieciowy (kropki oznaczają połączenia sieciujące) [142].

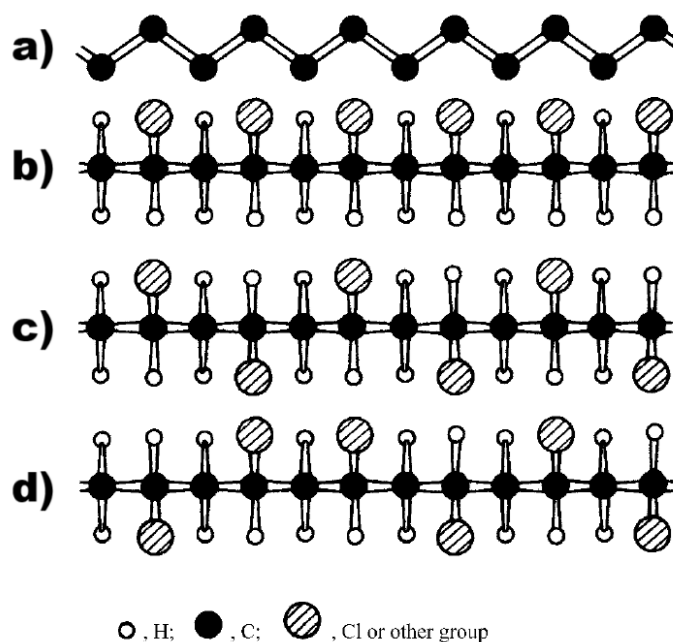
Struktura polimeru wpływa na jego właściwości termomechaniczne, ze względu na które dokonuje się podziału polimerów na polimery termoplastyczne, elastomery oraz polimery termoutwardzalne. Zarówno elastomery jak i polimery termoutwardzalne są polimerami sieciowymi (Rysunek 22i), jednak charakteryzują się różnym stopniem sieciowania: dużym w przypadku polimerów termoutwardzalnych (co powoduje, że są sztywne) i niskim w przypadku elastomerów (co nadaje im elastyczne właściwości charakterystyczne dla gumy). Polimery termoplastyczne są polimerami nieusieciowanymi – liniowymi lub rozgałęzionymi (Rysunki 22a, 22d i 22h). Tworzą one struktury semikrystaliczne lub amorficzne [140][141].

Polimery zbudowane z tylko jednego rodzaju powtarzających się jednostek strukturalnych nazywa się homopolimerami. W przeciwnym wypadku mówi się o heteropolimerach, wśród których można wyróżnić między innymi kopolimery zbudowane z dwóch typów jednostek strukturalnych czy terpolimery składające się z trzech typów jednostek. Ze względu na układ jednostek strukturalnych wzdłuż łańcucha polimeru wyróżnia się różne typy kopolimerów (Rysunek 23). W kopolimerach naprzemiennych dwa typy jednostek strukturalnych ułożone są na przemian, natomiast w kopolimerach statystycznych sekwencja jednostek strukturalnych podlega znanym rozkładom statystycznym. Wyróżnia się również kopolimery blokowe, w których dwa typy powtarzających się jednostek strukturalnych tworzą długie sekwencje zwane blokami. W zależności od liczby bloków dzieli się je na dwublokowe, trójblokowe i wieloblokowe. Osobną grupę stanowią kopolimery szczepione, w których jednostki strukturalne jednego typu tworzą łańcuch główny, a drugiego – gałęzie [141][142].



Rysunek 23: Typy kopolimerów [142]; litery A i B oznaczają różne typy monomerów.

W przypadku polimerów z grupami bocznymi rozróżnia się trzy typy w zależności od ich taktyczności, to znaczy regularności ułożenia przestrzennego merów wzdłuż łańcucha (Rysunek 24). Jeśli grupy boczne skierowane są losowo w jedną lub drugą stronę łańcucha, polimer taki klasyfikuje się jako ataktyczny. Polimery taktyczne dzielą się na izotaktyczne, w których grupy boczne zawsze znajdują się po tej samej stronie łańcucha, oraz syndiotaktyczne, w których grupy boczne skierowane są naprzemiennie po obu stronach łańcucha [140][141][142].



Rysunek 24: Taktyczność na przykładzie polimerów winylowych. a) szkielet węglowy polimeru, b) konfiguracja izotaktyczna, c) konfiguracja syndiotaktyczna oraz d) konfiguracja ataktyczna [140].

Wiele właściwości polimerów zależy od wielkości ich łańcuchów, dlatego ważnym parametrem charakteryzującym polimery jest ich masa molowa M . Masa molowa danego polimeru związana jest z jego stopniem polimeryzacji, który określa liczbę powtarzających się jednostek strukturalnych w łańcuchu. Masa molowa homopolimerów wyraża się zależnością:

$$M = x M_0, \quad (72)$$

gdzie M_0 jest masą molową powtarzającej się jednostki strukturalnej, a x jest średnim stopniem polimeryzacji próbki. W przypadku kopolimerów różne monomery mają różne masy molowe i dlatego w równaniu (72) należy zastąpić M_0 przez średnią masę molową powtarzającej się jednostki strukturalnej M_0^{cop} wyrażoną przez równanie:

$$M_0^{cop} = \sum_i X_i M_0^i, \quad (73)$$

gdzie X_i jest ułamkiem molowym monomeru typu i o masie molowej M_0^i . Należy zaznaczyć, że wzór (72) daje wartość przybliżoną, gdyż nie uwzględnia ewentualnych różnic w reaktywności monomerów wpływających na rzeczywisty układ łańcucha.

W większości przypadków dany polimer składa się z łańcuchów o pewnym rozkładzie długości, a co za tym idzie, mas molowych. Jednym z parametrów określających rozkład mas molowych łańcuchów polimerów jest liczbowo średnia masa molowa wyznaczona jako stosunek masy próbki polimeru do liczby makrocząsteczek w niej zawartych:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_j N_j M_j}{\sum_j N_j}, \quad (74)$$

gdzie N_j jest liczbą makromolekuł o masie molowej M_j .

Innym parametrem określającym rozkład mas molowych łańcuchów polimerów jest masowo średnia masa molowa określająca udział wagowy frakcji cząsteczek o określonej masie molowej w całej masie próbki polimeru i wyrażająca się wzorem:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_j m_j M_j}{\sum_j m_j}, \quad (75)$$

gdzie m_j oznacza masę frakcji makrocząsteczek o masie molowej M_j . Ponieważ $m_j = N_j M_j$, wzór (75) można zapisać również w postaci:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_j N_j M_j^2}{\sum_j N_j M_j}. \quad (76)$$

Miarą zróżnicowania mas cząsteczkowych polimeru jest również dyspersyjność D , którą wyznacza się jako stosunek masowo średniej masy molowej do liczbowo średniej masy molowej:

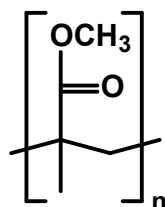
$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}. \quad (77)$$

Dyspersyjność polimeru składającego się z łańcuchów o dokładnie tej samej długości jest równa 1. Polimery z szerszym rozkładem mas molowych łańcuchów charakteryzują się większą wartością polidispersyjności [140][141][142].

Ważnym parametrem charakteryzującym termoplastyki amorficzne jest ich temperatura zeszklenia T_g , poniżej której następuje przejście z miękkiego stanu elastycznego do twardego stanu szklanego. Temperatura zeszklenia związana jest z wolną objętością polimeru, to znaczy przestrzenią niezajętą przez makromolekuły. Powyżej temperatury zeszklenia łańcuchy polimeru mają wystarczającą wolną objętość by mogły się względnie łatwo poruszać. W czasie schładzania polimeru jego wolna objętość maleje, aż do momentu, w którym nie jest ona wystarczająca by łańcuchy mogły się przemieszczać lub obracać. Temperatura zeszklenia związana jest również z masą molową polimeru (T_g rośnie ze wzrostem długości łańcuchów), sprężystością głównego łańcucha (sztywne grupy zwiększają T_g) oraz z rodzajem grup bocznych (obszerne grupy boczne na ogół zwiększają T_g), a także z innymi czynnikami, jak na przykład obecnością plastyfikatorów [140] [141].

2.2. Poli(metakrylan metylu)

Jednym z powszechnie stosowanych polimerów jest poli(metakrylan metylu) (PMMA), który jest syntetycznym polimerem zbudowanym z monomerów metakrylanu metylu, a jego wzór strukturalny przedstawia Rysunek 25.



Rysunek 25: Wzór strukturalny poli(metakrylanu metylu).

PMMA jest amorficznym polimerem termoplastycznym o temperaturze zeszklenia wynoszącej 100-130 °C [143]. Może przyjmować każdą z trzech form taktycznych [143][144]. Posiada wysoki moduł Younga [143] i charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną i chemiczną, a także odpornością na czynniki pogodowe [143][144]. Posiada niską zdolność do absorpcji wilgoci wynoszącą około 0.3 % [143]. Jest nietoksyczny i biokompatybilny [144], jest również dobrym izolatorem elektrycznym [143].

PMMA posiada znakomite właściwości optyczne – jest przezroczysty dla światła o długości fali powyżej 300 nm [145] i odporny na promieniowanie ultrafioletowe [143][144]. Współczynnik

załamania PMMA jest zbliżony do współczynnika załamania szkła i wynosi około 1,49 [143][146]. Jego gęstość, wynosząca 1,17-1,20 g/cm³, jest około dwukrotnie mniejsza od gęstości szkła kwarcowego [146].

Znakomite właściwości mechaniczne i optyczne powodują, że PMMA jest szeroko stosowany w różnych dziedzinach, takich jak: stomatologia [144], medycyna [146], optyka [144] [146], ogniwa słoneczne [143][144], czy przezroczyste aktywne matryce [147]. PMMA jest stosowany jako rezyst w litografii wiązką elektronową, promieniowaniem rentgenowskim oraz światłem ultrafioletowym i charakteryzuje się najwyższą rozdzielczością spośród wszystkich polimerowych rezystów [145]. Stosowany jest również w fotonice jako element światłowodów [148] oraz pasywnych falowodów optycznych [149], a także w wielu innych obszarach [143][144] [146].

W niniejszej pracy PMMA pełni rolę matrycy polimerowej dla chromoforów azowych. O wyborze tego polimeru zdecydowały jego dobre właściwości optyczne (wysoka przezroczystość dla światła widzialnego) oraz stabilność długoterminowa.

2.3. Pochodne azobenzenu zawierające ugrupowania heterocykliczne

Jedną ze strategii strojenia właściwości azobenzenów jest przyłączanie podstawników, będących donorami lub akceptorami elektronów π , do pierścieni fenyłowych [6][37]. Strojenie właściwości fizykochemicznych cząsteczek organicznych można również osiągnąć poprzez podstawienie samych pierścieni fenyłowych grupami heterocyklicznymi [150], które działają jako donory/akceptory elektronów [45][151]. Grupy heterocykliczne mogą dodatkowo zaburzać centrosymetrię cząsteczek oraz zwiększać ich polaryzowalność [45], a przez to wzmacniać ich nieliniową odpowiedź optyczną [152].

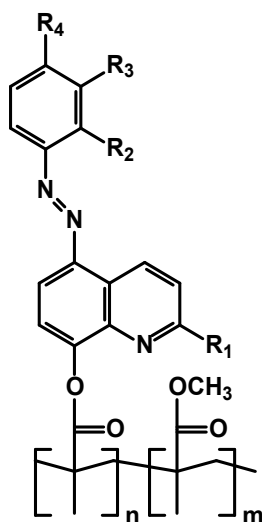
Na przestrzeni lat zsyntetyzowano pochodne azobenzenu zawierające takie grupy heterocykliczne jak: furan, oksazol, tiofen, tiazol, benzotiazol, imidazol, pirol, pirazol, triazol, tiadiazole, pirydyna, pirymidyna, izoindolina, puryna, karbazol, chinolina [128][150], czy kumaryna [153]. Wiele z nich zostało przebadanych pod kątem ich właściwości fotofizykochemicznych oraz zastosowań fonicznych [153][154][155][156][157][158][159][160] i wykazało m.in. szybką izomeryzację termiczną *cis*→*trans* [154], zwiększony nieliniowy współczynnik załamania związany z izomeryzacją *trans*→*cis* oraz wzmocnioną fotoindukowaną dwójłomność [155], zwiększoną stabilność fotoindukowanej dwójłomności [156], czy dużą modulację powierzchni reliefowej siatki dyfrakcyjnej [157].

Wśród pochodnych azobenzenu szczególnie interesującą grupę stanowią układy zawierające chinolinę, która łączy właściwości elektronoakceptorowe atomu azotu z rozbudowanym aromatycznym układem π -sprzężonym. Pochodne te są dobrze znane ze swojej aktywności biologicznej [161][162] oraz kompleksowania metali [161][162][163][164]. Są również znane z halochromizmu [165][166] oraz tautomerii azo-hydrazonowej [164][165][166][167][168][169]. Wzbudziły również zainteresowanie naukowe ze względu na swoje właściwości optoelektroniczne [170][171][172][173]. Wykazano, że charakteryzują się właściwościami półprzewodnikowymi [170][171][173], są fluorescencyjne [171], a dzięki wysokiej stabilności termicznej można wytwarzać z nich cienkie warstwy poprzez termiczne naparowywanie [171][172].

Wykazano, że barwniki azowe oparte na chinolinie mają wzmocnioną absorpcję dwufotonową w porównaniu z ich analogami zawierającymi dwa pierścienie fenyłowe [174][175]. Mogą być również obiecującymi kandydatami do zastosowań fotonicznych wykorzystujących zjawiska wynikające z fotoindukowanych ruchów cząsteczek, jako że wykazują (foto)izomeryzację [169][176][177], a po rozpuszczeniu w ciekłokrystalicznej matrycy nematycznej – dichroizm [165][168]. Właściwości te wskazują, że barwniki azowe oparte na chinolinie mogą być użyteczne jako chromofory funkcjonalizujące materiały polimerowe przeznaczone do zastosowań w fotonice. Jednakże, zgodnie z wiedzą autora, w momencie rozpoczęcia badań przedstawionych w niniejszej pracy, nigdy nie zostały one zbadane pod kątem właściwości fotofizykochemicznych, ani zastosowań w fotonice. Brak takich badań stanowił bezpośrednią motywację do przeprowadzenia doświadczeń opisanych w niniejszej pracy.

2.4. Badane materiały

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości kopolimerów metakrylowych zawierających w łańcuchu bocznym barwniki azowe oparte na chinolinie, zsyntetyzowane na Kijowskim Uniwersytecie Narodowym im. Tarasa Szewczenki (Ukraina) [178][179][180]. Ogólny wzór strukturalny badanych związków przedstawia Rysunek 26.



Rysunek 26: Ogólny wzór strukturalny kopolimerów metakrylowych zawierających barwniki azowe oparte na chinolinie w łańcuchu bocznym.

Badane związki są statystycznymi, ataktycznymi kopolimerami metakrylanu metylu z metakrylanem metylu funkcjonalizowanym pochodnymi azobenzenu opartymi na chinolinie oraz chinaldynie (2-metylochinolinie) w łańcuchu bocznym. Seria zawierająca pochodne chinoliny obejmuje kopolimery: cop-N(C₂H₅)₂, cop-OCH₃-N(CH₃)₂, cop-Cl-N(CH₃)₂, cop-N(CH₃)₂, cop-OCH₃, cop-CH₃, cop-H, cop-Cl, cop-Br, cop-COOH, cop-COCH₃, cop-CF₃, cop-CN, cop-NO₂, natomiast serię zawierającą pochodne chinaldyny stanowią: copQ-OCH₃, copQ-H, copQ-NO₂. Listę podstawników obecnych w badanych związkach, stałe Hammetta σ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego [181][182] oraz stosunki $n:m$ kopolimerów (wyznaczone przy użyciu spektroskopii ¹H NMR), liczbowo średnie masy molowe M_n i dyspersyjności D (wyznaczone chromatografią żelową), a także temperatury przejścia w szkło T_g (wyznaczone za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej) [178][180] kopolimerów zebrano w Tabeli 1. Zestawienie obejmuje zarówno informacje strukturalne o podstawnikach obecnych w strukturze chromoforów, jak i podstawowe parametry charakteryzujące kopolimery istotne dla porównania właściwości badanych warstw.

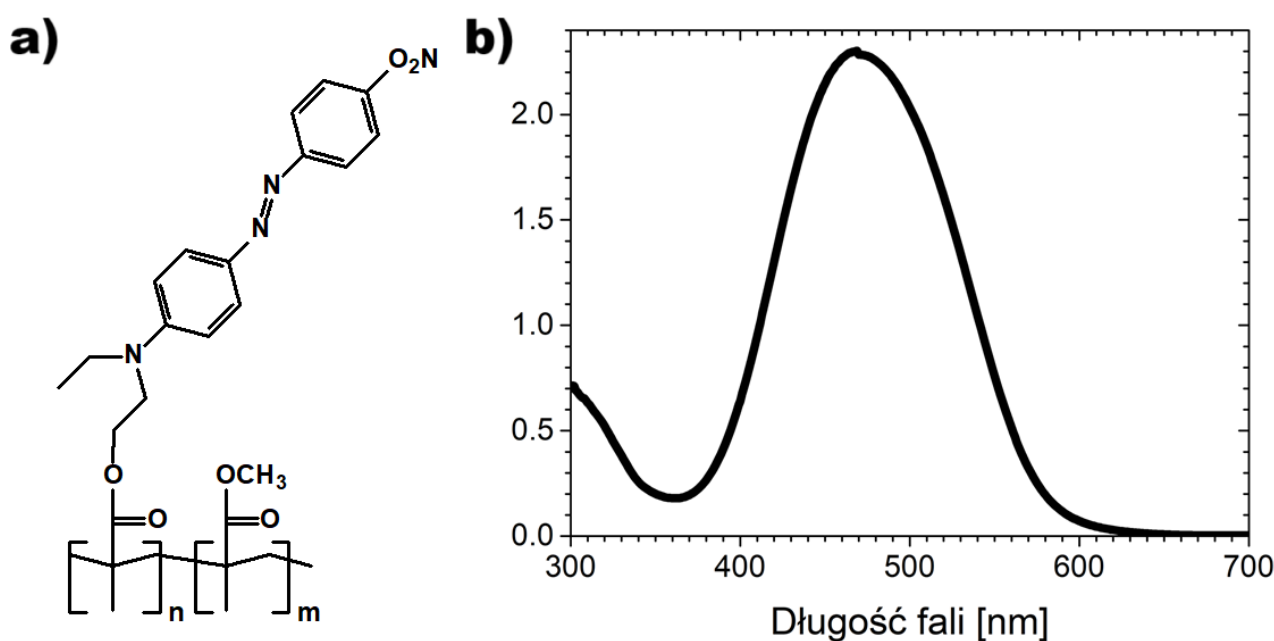
Tabela 1: Lista podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 obecnych w badanych związkach, stałe Hammetta σ podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego [181][182] oraz stosunki $n:m$, liczbowo średnie masy molowe M_n , dyspersyjności D i temperatury przejścia w szkło T_g kopolimerów [178] [180].

Kopolimer	R_1	R_2	R_3	R_4	Stała Hammetta σ podstawnika w pozycji para	$n:m$	M_n [g/mol]	D	T_g [°C]
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	^a -0,902	^c 1:3,0	^c 14500	^c 2,0	-
cop-Cl-N(CH ₃) ₂	H	Cl	H	N(CH ₃) ₂	^b -0,83	^c 1:2,7	^c 11400	^c 1,8	-
cop-OCH ₃ -N(CH ₃) ₂	H	H	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	^b -0,83	^c 1:2,7	^c 10800	^c 1,8	^c 103
cop-N(CH ₃) ₂	H	H	H	N(CH ₃) ₂	^b -0,83	^c 1:3,1	^c 14600	^c 1,7	^c 150
cop-OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	^b -0,268	^c 1:3,1	^c 18000	^c 2,0	^c 121
cop-CH ₃	H	H	H	CH ₃	^b -0,170	^c 1:2,7	^c 14800	^c 1,9	^c 122
cop-H	H	H	H	H	^a 0	^c 1:2,8	^c 14200	^c 1,8	^c 135
cop-Cl	H	H	H	Cl	^b 0,227	^c 1:2,9	^c 15600	^c 1,6	^c 141
cop-Br	H	H	H	Br	^b 0,232	^c 1:3,1	^c 16800	^c 1,9	^c 94
cop-COOH	H	H	H	COOH	^b 0,45	^d 1:3,1	^d 13700	^d 1,83	^d 129
cop-COCH ₃	H	H	H	COCH ₃	^b 0,502	^c 1:2,6	^c 10400	^c 1,9	^c 124
cop-CF ₃	H	H	H	CF ₃	^b 0,54	^c 1:2,9	^c 20800	^c 1,6	^c 128
cop-CN	H	H	H	CN	^b 0,660	^c 1:3,5	^c 5800	^c 2,0	^c 146
cop-NO ₂	H	H	H	NO ₂	^b 0,778	^c 1:2,9	^c 4400	^c 1,6	-
copQ-OCH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	^b -0,268	^c 1:3,1	^c 9800	^c 1,7	-
copQ-H	CH ₃	H	H	H	^a 0	^c 1:2,8	^c 6000	^c 1,9	-
copQ-NO ₂	CH ₃	H	H	NO ₂	^b 0,778	^c 1:2,7	^c 7500	^c 2,0	^c 103

^a[182] ^b[181] ^c[180] ^d [178]

Ponieważ chinolina jest grupą elektronoakceptorową [151][183] architektura cząsteczek pozwoliła na uzyskanie sprzężonych układów elektronowych typu Donor- π -Akceptor (D- π -A: cop-N(C₂H₅)₂, cop-OCH₃-N(CH₃)₂, cop-Cl-N(CH₃)₂, cop-N(CH₃)₂, cop-OCH₃, copQ-OCH₃, cop-CH₃), π -Akceptor (π -A: copQ-H, cop-H) oraz Akceptor- π -Akceptor (A- π -A: cop-Cl, cop-Br, cop-COOH, cop-COCH₃, cop-CF₃, cop-CN, cop-NO₂, copQ-NO₂).

Rejestracja reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest czuła na warunki eksperymentalne. W celu ułatwienia rzetelnego porównania wydajności dyfrakcji oraz głębokości modulacji powierzchni uzyskanych w badanych materiałach w porównaniu z innymi materiałami, zapis siatki przeprowadzono również na cienkiej warstwie polimeru metakrylowego zawierającego barwnik Disperse Red 1 w łańcuchu bocznym (cop-DR1) (Rysunek 27a). Zastosowany materiał to ataktyczny kopolimer statystyczny o stosunku molowym jednostek monomerycznych $n:m$ równym 35:65. Disperse Red 1 jest barwnikiem azowym typu push-pull klasyfikowanym jako pseudo-stylben (Rysunek 27b). Chromofor ten znany jest ze swojej zdolności do wywoływania efektywnego fotoindukowanego transportu masy w zawierających go materiałach i jest często wykorzystywany w badaniach nad tym zjawiskiem [57][58][61][64][66][72][76][77][79][80][81][92][95][96][100][102][103][104][115][134][184][185][186].

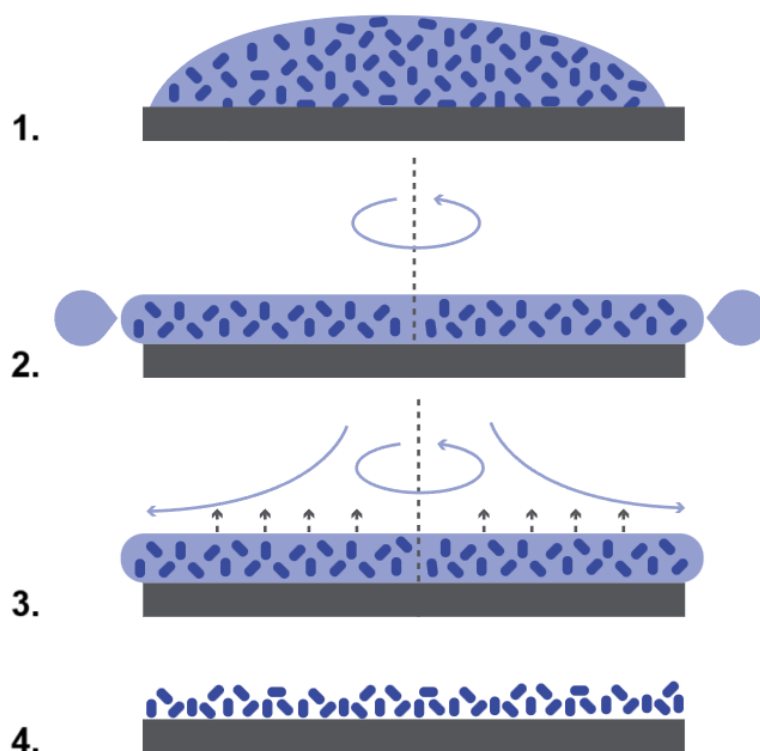


Rysunek 27: a) Wzór strukturalny kopolimeru metakrylowego funkcjonalizowanego barwnikiem Disperse Red 1 w łańcuchu bocznym ($n:m = 35:65$); b) Widmo absorpcji cienkiej warstwy kopolimeru metakrylowego funkcjonalizowanego barwnikiem Disperse Red 1 w łańcuchu bocznym.

3. Metody eksperymentalne

3.1. Powlekanie obrotowe

Powlekanie obrotowe (ang. *spin-coating*) jest techniką wytwarzania warstw materiałów na podłożach. Technikę tę zastosowano do przygotowania próbek wykorzystanych w większości badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy (z wyjątkiem pomiarów nieliniowego współczynnika załamania i absorpcji dwufotonowej). Proces powlekania obrotowego przedstawiono schematycznie na Rysunku 28 [187].



Rysunek 28: Schemat procesu wytwarzania warstwy metodą powlekania obrotowego [187]; 1 – naniesienie roztworu na podłoże, 2 – rozprzestrzenianie roztworu po podłożu wskutek wirowania, 3 – parowanie rozpuszczalnika, 4 – gotowa warstwa.

W metodzie powlekania obrotowego roztwór związku przeznaczonego do wytworzenia warstwy nanosi się na nieruchome lub ruchome podłoże. Następnie, w przypadku naniesienia roztworu na nieruchome podłoże, wprawia się je w ruch obrotowy. Jeśli podłoże już się obracało, prędkość wirowania może zostać zmieniona lub utrzymana. Wskutek ruchu obrotowego roztwór rozprzestrzenia się po podłożu i jego nadmiar ścieka poza krawędzie podłoża. Kontynuowanie wirowania próbki powoduje odparowywanie rozpuszczalnika z utworzonej warstwy a ruch

obrotowy podłoża wstrzymuje się po jego całkowitym odparowaniu. W ten sposób otrzymuje się warstwę związku poprzednio zawartego w roztworze.

Grubość warstwy wytworzonej metodą powlekania obrotowego zależy od wielu czynników. W modelu Meyerhofera [188] w początkowej fazie procesu grubość warstwy determinowana jest przez prędkość wirowania podłoża, a później przez szybkość parowania rozpuszczalnika. Jeśli oba te czynniki są wyraźnie rozdzielone w czasie, to końcowa grubość warstwy h może być opisana równaniem:

$$h = \left(\frac{3}{2} k \nu_0 \right)^{\frac{1}{3}} C_0 (1 - C_0)^{-\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (78)$$

gdzie k jest szybkością parowania rozpuszczalnika, C_0 jest początkową koncentracją roztworu, a ω jest prędkością kątową wirowania; $\nu_0 = \eta_0 / \rho_0$ jest kinematyczną lepkością, gdzie η_0 i ρ_0 oznaczają odpowiednio lepkość i gęstość roztworu o koncentracji C_0 [187][188].

Zgodnie z równaniem (78) grubość warstwy otrzymanej w procesie powlekania obrotowego rośnie ze wzrostem koncentracji roztworu, a maleje ze wzrostem prędkości kątowej wirowania. Gdy roztwór naniesiony jest na nieruchome podłoże przed rozwirowaniem, końcowa grubość warstwy jest zależna również od przyspieszenia kątowego.

Cienkie warstwy badanych kopolimerów zostały przygotowane z roztworów o koncentracji 50 g/L w 1,2-dichloroetanie naniesionych na nieruchome podłoża szklane lub krzemowe. Dodatkowo cienkie warstwy polimeru cop-N(C₂H₅)₂ przygotowano również z roztworu o koncentracji 100 g/L. Proces powlekania obrotowego przeprowadzono przy użyciu powlekacza obrotowego SCC-200 (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG) przy prędkości kątowej 2040 obr./min i przyspieszeniu kątowym 480 (obr./min)/s, a całkowity czas wirowania wynosił 60 s.

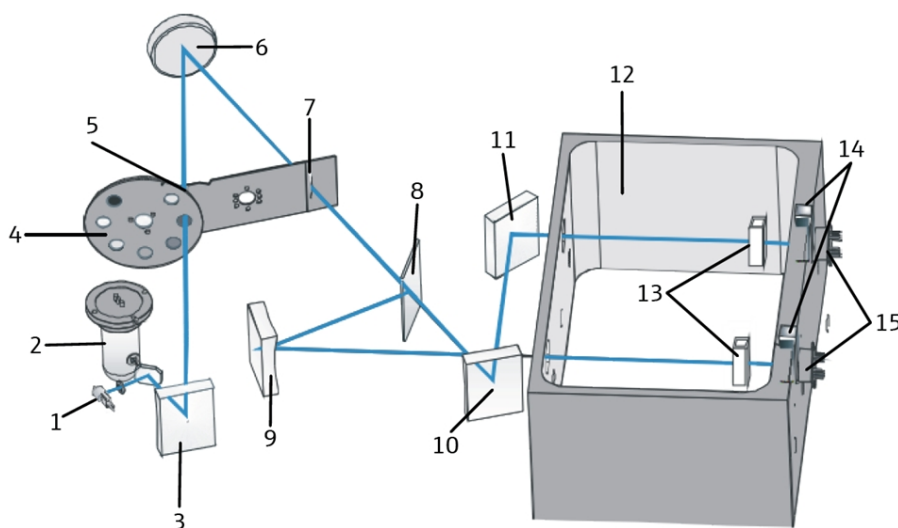
W wyniku zastosowanej procedury otrzymano cienkie warstwy polimerów o przybliżonej grubości 350–520 nm. Grubość dodatkowej próbki polimeru cop-N(C₂H₅)₂, przygotowanej z roztworu o stężeniu 100 g/L, oszacowano na 750 nm.

3.2. Spektroskopia UV-Vis

Spektrofotometria UV-Vis jest metodą wyznaczania widma absorpcji materiału na podstawie pomiarów transmitancji lub absorbancji w zakresie UV i widzialnym. Metoda ta umożliwia badanie struktury energetycznej materiału poprzez wyznaczenie energii przejść elektronowych z niższych do wyższych stanów energetycznych wskutek wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym.

W niniejszej pracy widma absorpcji badano za pomocą spektrofotometru Specord 200 Plus (Analytik Jena AG) [189], którego schemat przedstawiony jest na Rysunku 29. Lampa halogenowa używana jest jako źródło promieniowania w zakresie widzialnym, natomiast lampa deuterowa – w zakresie ultrafioletowym. Koło z filtrami, szczelina wejściowa, wklęsła siatka dyfrakcyjna oraz szczelina wyjściowa tworzą monochromator. Dzięki płytce światłodzielącej 50/50 oraz umieszczonym za nią zwierciadłom toroidalnym dwie wiązki o jednakowych intensywnościach skierowane są na próbkę badaną oraz próbkę odniesienia. Poprzez porównanie intensywności wiązek po przejściu przez obie próbki wyznaczona jest transmitancja lub absorbancja badanego materiału. Detektorami promieniowania są fotodiody.

Widma absorpcji materiałów zostały zbadane w zakresie 300-700 nm uwzględniając korektę na absorpcję podłoża.



Rysunek 29: Schemat ogólny spektrometru SPECORD 200 PLUS [189]; 1 – lampa halogenowa, 2 – lampa deuterowa, 3 – zwierciadło toroidalne, 4 – koło z filtrami, 5 – szczelina wejściowa (niewidoczna), 6 – wklęsła siatka dyfrakcyjna, 7 – szczelina wyjściowa, 8 – płytka światłodzieląca 50/50, 9 i 10 – zwierciadła toroidalne, 11 – zwierciadło płaskie, 12 – komora próbek, 13 – próbki, 14 – miejsca pomiarowe dla próbek nieprzezroczystych, 15 – detektor promieniowania.

3.3. Badania fotoizomeryzacji i izomeryzacji termicznej

Współczynnik absorpcji $\alpha(\lambda)$ próbki azobenzenu jest sumą współczynników absorpcji izomerów *trans* i *cis* ($\alpha(\lambda) = \sigma_T(\lambda)N_T + \sigma_C(\lambda)N_C$), co po wstawieniu do (28) daje [40]:

$$\alpha(\lambda, t) = \sigma_T(\lambda)N_0 + \frac{[\sigma_C(\lambda) - \sigma_T(\lambda)]\sigma_T(\lambda)\phi_{TC}N_0[1 - \exp(-pt)]}{h\nu p}. \quad (79)$$

Z równania (79) wynika, że fotoizomeryzacja oraz izomeryzacja termiczna związków azowych mogą być obserwowane poprzez śledzenie zmian widma absorpcji odpowiednio w czasie naświetlania próbki oraz po zaprzestaniu naświetlania. Po przekształceniu równania (79) otrzymuje się wzór na zmianę widma absorpcji w czasie naświetlania próbki azobenzenu:

$$A(\lambda, t) = A_{pss}(\lambda) + \Delta A(\lambda) \cdot \exp(-pt), \quad (80)$$

gdzie $A_{pss}(\lambda)$ jest widmem absorpcji w stanie fotostacjonarnym, a $\Delta A(\lambda)$ różnicą widm przed naświetlaniem próbki oraz w stanie fotostacjonarnym, zależną od warunków eksperymentalnych. Przy braku oświetlenia równanie (79) przyjmuje postać, opisującą regenerację widma absorpcji wskutek izomeryzacji termicznej:

$$A(\lambda, t) = A(\lambda, 0) + \Delta A(\lambda, t) \cdot [1 - \exp(-kt)], \quad (81)$$

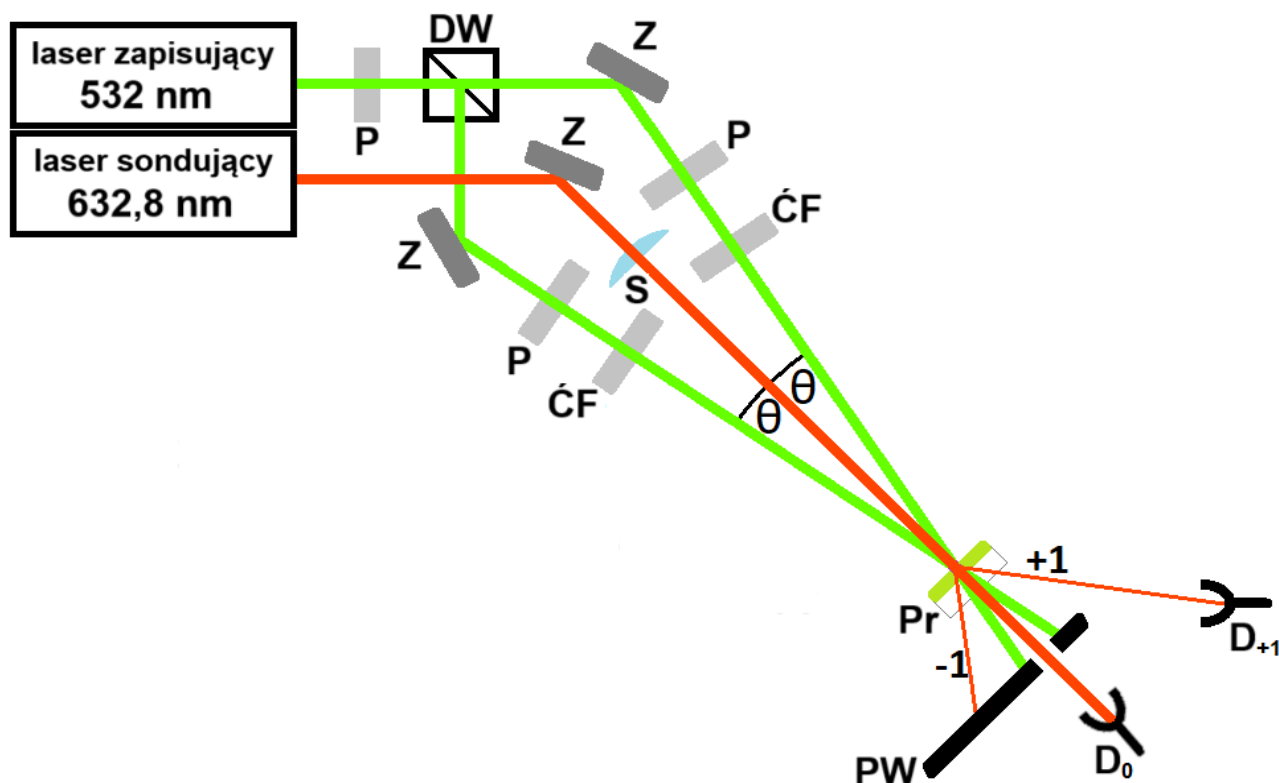
gdzie $A(\lambda, 0)$ jest widmem absorpcji w momencie zaprzestania naświetlania próbki.

Badania reakcji fotoizomeryzacji przeprowadzono poprzez naświetlanie próbek lampą UV (emisja na 365 i 405 nm, 21 W) aż do momentu, w którym nie obserwowano dalszych zmian widma absorpcji. Widma absorpcji próbek rejestrowano w różnych momentach naświetlania, notując całkowity czas ekspozycji. Pomiary widm absorpcji wykonano za pomocą spektrofotometru SPECORD 200 PLUS w zakresie 300–600 nm.

W celu zbadania dynamiki izomeryzacji termicznej, po osiągnięciu stanu fotostacjonarnego w badaniach fotoizomeryzacji, obserwowano zmiany absorbancji próbek w czasie, przy braku oświetlenia. Absorbancja mierzona była na długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji przed naświetlaniem. Pomiary wykonywano za pomocą spektrofotometru SPECORD 200 PLUS w odstępach co 60 s przez 2 godziny.

3.4. Rejestracja reliefowych siatek dyfrakcyjnych

Zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest metodą badania ruchów materii zachodzących na poziomie makroskopowym w materiałach zawierających azobenzeny i wywołanych oddziaływaniem z promieniowaniem elektromagnetycznym. W niniejszej pracy zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych wykonano przy użyciu samodzielnie zbudowanego układu eksperymentalnego przedstawionego na Rysunku 30.



Rysunek 30: Schemat układu eksperymentalnego do zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych; Z – zwierciadło, S – soczewka, P – polaryzator, DW – płytka światłodzieląca 50/50, ĆF – ćwierćfalówka, Pr – próbka, D – detektor, PW – pochłaniacz wiązki. Zielone linie wskazują ścieżkę lasera zapisującego ($\lambda_z = 532 \text{ nm}$), a linie czerwone ścieżkę lasera sondującego ($\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$) [190]

Wiązka lasera zapisującego (laser impulsowy, 13 ps, 48 MHz, 532 nm, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co., Ltd.) została podzielona na dwie wiązki o jednakowych intensywnościach (123 mW/cm^2), które następnie zostały skrzyżowane na powierzchni próbki. Wiązki padały na powierzchnię próbki pod kątami $\theta = \pm 8^\circ$. Przy użyciu polaryzatorów

i ćwierćfalówek obie wiązki zostały spolaryzowane kołowo w przeciwnych kierunkach, co umożliwiło wytworzenie w obszarze materiału polaryzacyjnego wzoru interferencyjnego o okresie równym $\Lambda = 1,91 \text{ } \mu\text{m}$ zgodnie ze wzorem (37). Wybrana konfiguracja zapewnia najbardziej efektywne warunki zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych [64][67][95].

Wiązka lasera sondującego (laser ciągły, 632,8 nm, 05-LHR-551-64, Melles Griot) została nieznacznie skupiona na próbce w centrum miejsca skrzyżowania wiązek zapisujących i była wykorzystywana do monitorowania reliefowej siatki dyfrakcyjnej. Umożliwiało to badanie dynamiki formowania siatki w czasie jej zapisu. Ewolucja czasowa intensywności zerowego ($I_0(t)$) oraz pierwszego rzędu dyfrakcji ($I_{+1}(t)$) była rejestrowana w trybie transmisji za pomocą fotodetektorów krzemowych (918D-UV-OD3R, Newport). Obie intensywności posłużyły do wyznaczenia wydajności dyfrakcji siatki w czasie zapisu, zgodnie ze wzorem [191]:

$$\eta(t) = \frac{I_{+1}(t)}{I_0(0)} \cdot 100\%. \quad (82)$$

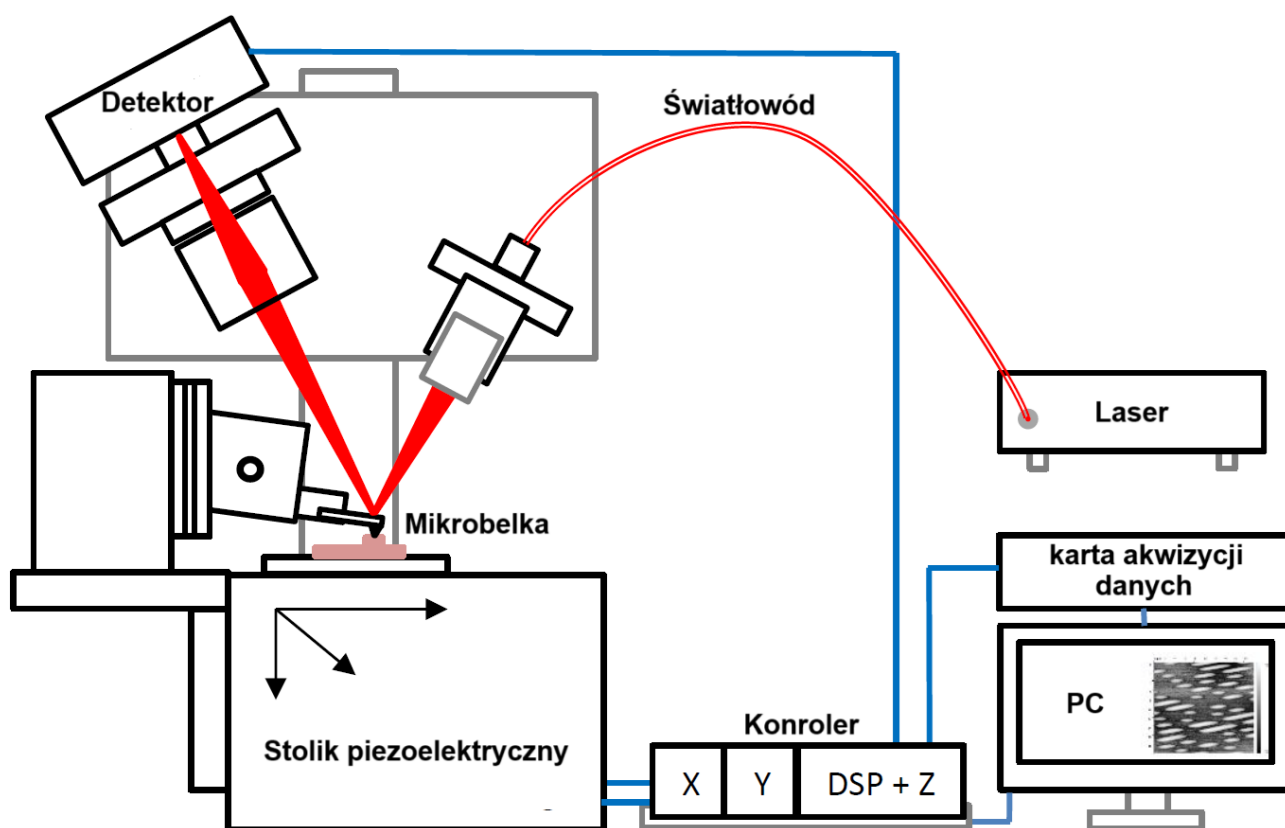
Każdy eksperyment przeprowadzany był w dwóch etapach: i) reliefowa siatka dyfrakcyjna zapisywana była przez 10 minut za pomocą lasera zapisującego; ii) laser zapisujący był blokowany i obserwowano wydajność dyfrakcji przez kolejne 10 minut przy użyciu tylko lasera sondującego. Zapisane siatki dyfrakcyjne były następnie charakteryzowane przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM).

W przypadku próbki o najlepszej wydajności dyfrakcji (cop-N(C₂H₅)₂) przeprowadzono eksperyment z dodatkowym etapem: iii) po obrazowaniu AFM próbka została obrócona o 90° (wokół normalnej do powierzchni) i w miejscu poprzednio zapisanej siatki zarejestrowano kolejną, superpozycjonowaną siatkę. Rejestracja odbyła się zgodnie z etapami i) oraz ii) i wykonano po niej dodatkowe obrazowanie AFM.

Dla polimeru cop-N(C₂H₅)₂ wykonano również serię dodatkowych eksperymentów na próbce o zwiększonej grubości. Poza standardowym 20-minutowym zgodnym z etapami i) i ii), zrealizowano wariant 40-minutowy, w którym zapis siatki trwał 30 minut, a obserwacja wydajności dyfrakcji przy zablokowanych wiązkach zapisujących trwała kolejne 10 minut. Zbadano także możliwość sekwencyjnego zapisu przez trzykrotne powtórzenie etapów i) i ii). Ponadto podjęto próbę wymazania uprzednio zapisanej siatki: po rejestracji zgodnie z etapami i) i ii) oraz obrazowaniu AFM próbkę wystawiono na działanie tylko jednej wiązki zapisującej przez 2 godziny, po czym jej powierzchnię zbadano mikroskopią sił atomowych.

3.5. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (AFM, z ang. *Atomic Force Microscopy*) jest techniką pozwalającą na trójwymiarowe obrazowanie powierzchni próbki z rozdzielczością nanometrową. W niniejszej pracy zastosowano ją do dwóch celów: oceny jakości cienkich warstw polimerów bezpośrednio po ich wytworzeniu metodą powlekania obrotowego oraz do obrazowania i ilościowego charakteryzowania zarejestrowanych reliefowych siatek dyfrakcyjnych. Schemat mikroskopu sił atomowych używanego w niniejszej pracy przedstawiony jest na Rysunku 31 [192].



Rysunek 31: Schemat mikroskopu sił atomowych [192].

Światło ze źródła promieniowania laserowego (635 nm, 1,5 mW, Fiber-Coupled Laser Source S1FC635, Thorlabs) skierowane jest na soczewkę za pomocą światłowodu i skupione na mikrobелce (Al-Coated Cantilever ContAl-G, BudgetSensors), po odbiciu od której pada na czterosegmentowy detektor (Four-Segment Photodiode PDQ80A, Thorlabs). Mikrobelka wyposażona jest w igłę, która dotyka powierzchni próbki (mikroskop działa w trybie kontaktowym). Stolik piezoelektryczny umożliwia przesuwanie próbki w trzech wymiarach. Gdy w czasie skanowania próbki następuje zmiana wysokości jej powierzchni, mikrobelka zostaje

ugięta i zmiana położenia odbitej od niej wiązki laserowej rejestrowana jest przez detektor i przetwarzana jest przez procesor sygnałowy (Auto Aligner with Digital Signal Processor (DSP) KPA101, Thorlabs). W trybie pracy stałej siły, w którym wykonywano pomiary, występuje sprzężenie zwrotne między procesorem sygnałowym oraz jednostką pozycjonowania w osi Z. Stolik piezoelektryczny kontroluje wysokość próbki zmieniając jej położenie do momentu uzyskania zerowego ugięcia mikrobilki. Zmiana położenia próbki w pionie rejestrowana jest jako informacja o wysokości jej powierzchni w danym punkcie na powierzchni XY.

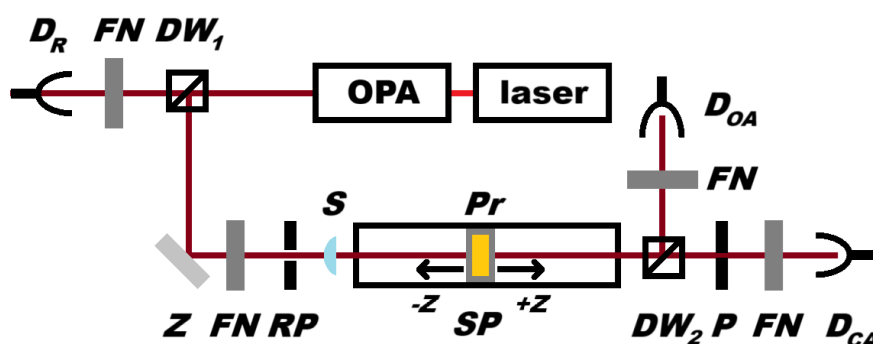
W niniejszej pracy mikroskopia sił atomowych została użyta do badań jakości cienkich warstw polimerów po ich wytworzeniu, a także do zobrazowania zarejestrowanych reliefowych siatek dyfrakcyjnych. W obu przypadkach zbadano powierzchnie próbek o wymiarach $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Badania jakości powierzchni warstw po ich wytworzeniu wykonano z rozdzielczością w płaszczyźnie próbki równą 40 nm. Siatki dyfrakcyjne zarejestrowane na powierzchni próbek zobrazowano z rozdzielczością 200 nm. Rozdzielczość taka była wystarczająca do wyznaczenia okresu oraz głębokości modulacji siatek, a jednocześnie zapewniła krótszy czas skanowania, co umożliwiło wykonanie wielu obrazów każdej z siatek w celu zwiększenia precyzji namierzenia ich centrum.

Parametry chropowatości $R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i|$ i $R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i^2}$ powierzchni próbek zostały

wyznaczone przy użyciu oprogramowania Gwyddion (wersja 2.53). Oprogramowanie to zostało również wykorzystane do wyznaczenia profili zarejestrowanych reliefowych siatek dyfrakcyjnych. Głębokości modulacji powierzchni Γ zostały wyznaczone poprzez obliczenie różnic wysokości pomiędzy sąsiednimi minimami i maksimami w profilach siatki oraz uśrednione po wielu okresach siatki. Podobnie zostały wyznaczone okresy siatek dyfrakcyjnych, przy czym do obliczenia średniej wykorzystano odległości pomiędzy sąsiednimi maksimami w profilach, a także odległości pomiędzy sąsiednimi minimami. Oczekiwany okres siatek Λ wyznaczono na podstawie kąta padania wiązek zapisujących θ ze wzoru (37).

3.6. Z-scan

Pomiary przy użyciu techniki Z-scan, które posłużyły do wyznaczenia nieliniowych właściwości optycznych związków badanych w niniejszej pracy, wykonano w Instytucie Materiałów Zaawansowanych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej [193]. Schemat wykorzystanego układu pomiarowego przedstawiono na Rysunku 32.



Rysunek 32: Schemat układu pomiarowego Z-scan; OPA – optyczny wzmacniacz parametryczny, DW – płytka światłodzielną, FN – filtr neutralny, D_R – detektor referencyjny, Z – zwierciadło, RP – regulowana przesłona, S – soczewka, SP – stolik przesuwany, Pr – próbka, P – przesłona, D_{CA} – detektor ramienia z zamkniętą przesłoną, D_{OA} – detektor ramienia z otwartą przesłoną.

Ultrafioletowy wzmacniacz regeneracyjny Astrella (55 fs, 1 kHz, 800 nm, Coherent) został wykorzystany do generowania impulsów laserowych, które pełniły rolę wiązki pompującej dla wzmacniacza parametrycznego TOPAS-PRIME (Coherent) wyposażonego w rozszerzenie NIR-UV-Vis, umożliwiające strojenie długości fali w zakresie od 500 do 1600 nm. Płytkę światłodzielną DW_1 i detektor D_R służyły do monitorowania fluktuacji intensywności światła podczas eksperymentów. Pozostała część wiązki była tłumiona za pomocą filtrów neutralnych i skupiana za pomocą soczewki. Skupienie wiązki dostrajano za pomocą regulowalnej przesłony umieszczonej przed soczewką. Pomiary przeprowadzono w zakresie długości fal 550–1000 nm. Maksymalne chwilowe intensywności światła padającego na próbkę w ognisku wiązki utrzymywano w zakresie 60–130 GW/cm².

Próbki w postaci jednomilimetrowych kuwet zawierających roztwory polimerów w tetrahydrofuranie (1% wag.) przesuwane były wzdłuż osi wiązki za pomocą stolika przesuwającego. Wiązka transmitowana przez próbkę była dzielona i rejestrowano sygnały otwartej i zamkniętej przesłony.

Pomiary mocy wszystkich trzech wiązek wykonywano za pomocą fotodiod krzemowych. Przed detektorami umieszczone były filtry neutralne, aby uniknąć ich nasycenia. Wszystkie sygnały wyświetlane były na oscyloskopie, digitalizowane i przesyłane do komputera za pośrednictwem terminala BNC-2110 (National Instruments) oraz wielofunkcyjnego urządzenia I/O PCI-6143 (National Instruments).

Eksperymenty zostały skalibrowane na podstawie pomiarów przeprowadzonych na czteromilimetrowej płytce z topionej krzemionki (SiO_2 , fused silica), dla której nieliniowy współczynnik załamania przyjęto stosując dopasowanie wielomianowe do danych literaturowych [194]. Wyniki uzyskane dla roztworów badanych związków zostały skorygowane na podstawie pomiarów wykonanych na identycznej kuwecie wypełnionej czystym rozpuszczalnikiem [195]. W celu rozseparowania efektu refrakcyjnego i absorpcyjnego podzielono wyniki pomiarów z zamkniętą przesłoną przez wyniki pomiarów z przesłoną otwartą [23].

Analizę danych otrzymanych w eksperymentach Z-scan przeprowadzono używając formalizmu przedstawionego w rozdziale 1.8.4. *Formalizm Sheik-Bahae interpretacji sygnałów Z-scan*. W szczególności, do analizy sygnałów z układu z zamkniętą przesłoną wykorzystano równania (66) i (67), a z przesłoną otwartą – równania (68)–(71).

W celu porównania widm jedno- i dwufotonowej absorpcji roztworów polimerów przeprowadzono pomiary absorpcji liniowej (SPECORD 200 Plus) w roztworach o koncentracji dobranej eksperymentalnie tak, by ich absorbancja wynosiła około 1 w kuwecie jednocentymetrowej.

4. Wyniki badań oraz dyskusja

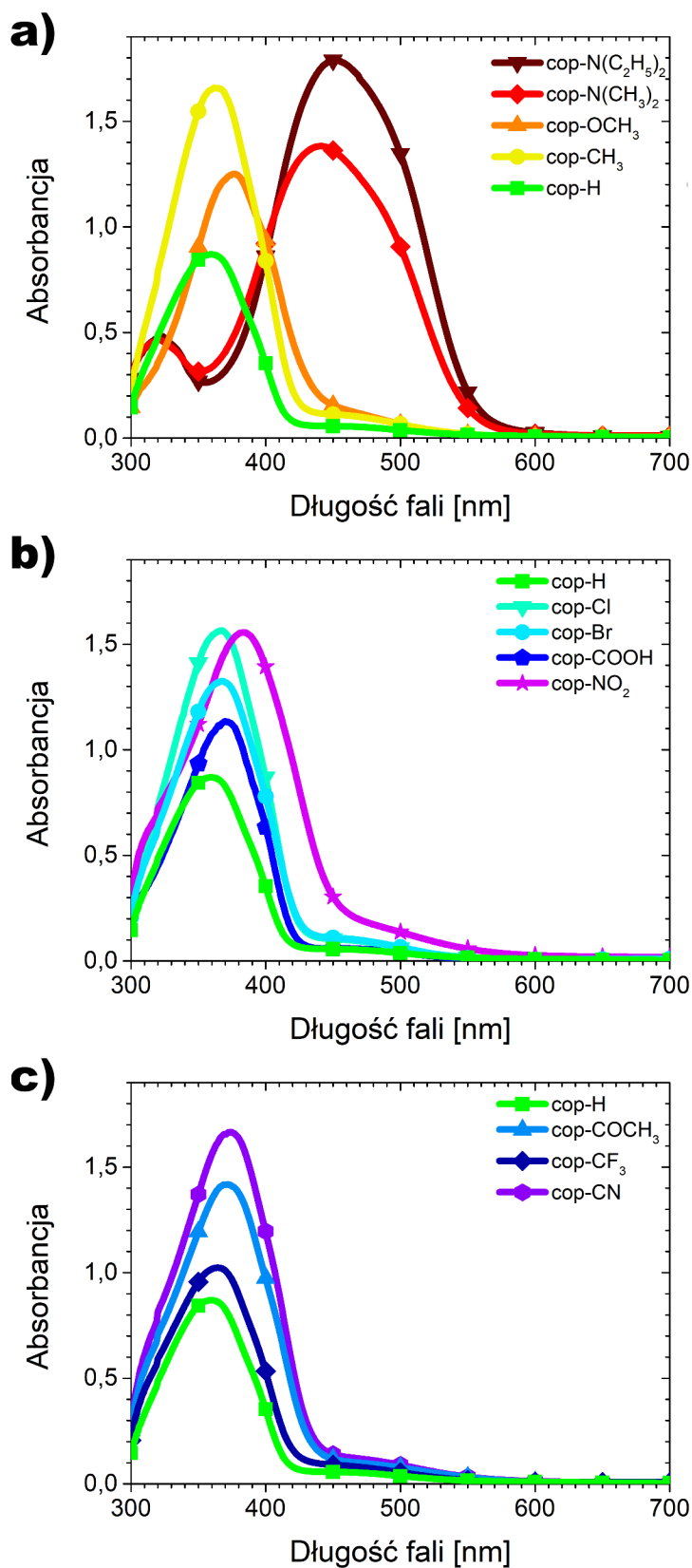
4.1. Struktura energetyczna związków

Struktura energetyczna związków była badana za pomocą spektroskopii UV-Vis, a próbki miały postać cienkich warstw osadzonych na szklanych podłożach. Badane związki zostały podzielone na trzy grupy:

- Grupa pierwsza (cop-) – związki zawierające pochodne azobenzenu oparte na chinolinie z podstawnikami przyłączonymi jedynie w pozycji *para* pierścienia fenyłowego: (cop-N(C₂H₅)₂, cop-N(CH₃)₂, cop-OCH₃, cop-CH₃, cop-H, cop-Cl, cop-Br, cop-COOH, cop-COCH₃, cop-CF₃, cop-CN, cop-NO₂).
- Grupa druga (copQ-) – związki zawierające chromofory oparte na chinaldynie: (copQ-OCH₃, copQ-H, copQ-NO₂).
- Grupa trzecia (cop...-N(CH₃)₂) – związki z barwnikami opartymi na chinolinie z grupą dimetylaminową w pozycji *para* pierścienia fenyłowego: (cop-N(CH₃)₂, cop-OCH₃-N(CH₃)₂, cop-Cl-N(CH₃)₂).

4.1.1. Wpływ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinolinie

Wpływ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego (R₄ na Rysunku 26) na widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie przedstawiono na Rysunku 33. Widma związków zawierających podstawniki elektronodonorowe przedstawiono na Rysunku 33a. Z powodu dużej liczby związków zawierających podstawniki elektronoakceptorowe ich widma podzielono między Rysunki 33b i 33c dla zwiększenia czytelności wykresów. Widmo związku niepodstawionego (cop-H) umieszczono na wszystkich trzech wykresach jako punkt odniesienia.



Rysunek 33: Widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów metakrylowych funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie z podstawnikami a) elektronodonorowymi, b) i c) elektronoakceptorowymi w pozycji para pierścienia fenyłowego.

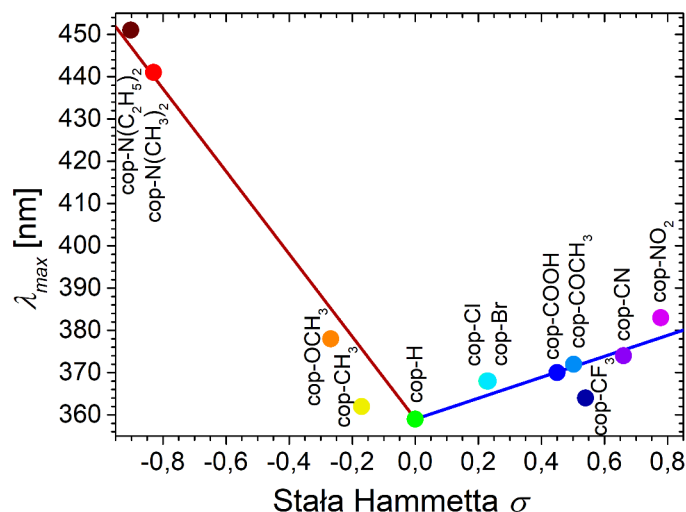
W większości badanych związków (cop-OCH₃, cop-CH₃, cop-H, cop-Cl, cop-Br, cop-COOH, cop-COCH₃, cop-CF₃, cop-CN oraz cop-NO₂) silne pasmo absorpcji związane z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ (z maksimum pomiędzy 359 a 383 nm) częściowo nakłada się na pasmo absorpcji związane z przejściami $n \rightarrow \pi^*$ (z centrum około 460 nm). Według klasyfikacji Rau związki te należą do grupy aminoazobenzenów. Widma absorpcji związków cop-N(CH₃)₂ oraz cop-N(C₂H₅)₂ wykazują silne pasmo absorpcyjne $\pi \rightarrow \pi^*$ (z maksimami odpowiednio przy 441 i 451 nm) nakładające się na pasmo absorpcyjne $n \rightarrow \pi^*$. Związki te należą do grupy pseudo-stylbenów.

W celu porównania wpływu podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego na właściwości spektroskopowe związków, stałe Hammetta σ podstawników oraz długości fali odpowiadające maksimum absorpcji (λ_{max}) cienkich warstw badanych związków zestawiono w Tabeli 2 i przedstawiono na Rysunku 34.

Tabela 2: Stałe Hammetta σ podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego oraz długości fali odpowiadające maksimum absorpcji (λ_{max}) cienkich warstw polimerów.

Kopolimer	Stała Hammetta σ podstawnika w pozycji para pierścienia fenyłowego	Długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji λ_{max} [nm]
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	^a -0,902	451
cop-N(CH ₃) ₂	^b -0,83	441
cop-OCH ₃	^b -0,268	378
cop-CH ₃	^b -0,170	362
cop-H	^a 0	359
cop-Cl	^b 0,227	368
cop-Br	^b 0,232	368
cop-COOH	^b 0,45	370
cop-COCH ₃	^b 0,502	372
cop-CF ₃	^b 0,54	364
cop-CN	^b 0,660	374
cop-NO ₂	^b 0,778	383

^a[182] ^b[181]



Rysunek 34: Zależność długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (λ_{max}) warstwy polimeru od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji para pierścienia fenyłowego. Linie reprezentują dopasowania liniowe dla podstawników elektronodonorowych ($\sigma < 0$, linia czerwona) oraz elektronoakceptorowych ($\sigma > 0$, linia niebieska) [180].

Zwiększenie siły elektronodonorowej podstawnika w pozycji para pierścienia fenyłowego skutkuje zwiększeniem przesunięcia batochromowego widma względem związku niepodstawionego (cop-H). Podobnie, zwiększenie siły elektronoakceptorowej podstawnika powoduje większe przesunięcie widma ku czerwieni. Jedynym wyjątkiem jest podstawnik trifluorometylowy (-CF₃), którego obecność powoduje najmniejsze przesunięcie batochromowe spośród wszystkich podstawników elektronoakceptorowych, pomimo że jego siła elektronoakceptorowa nie jest najmniejsza (Tabela 2, Rysunek 34). Powodem mogą być efekty steryczne, wywierane przez podstawnik trifluorometylowy, które nie są uwzględniane w stałych Hammetta σ [196].

Podstawnik trifluorometylowy wyróżnia się na tle pozostałych użytych podstawników elektronoakceptorowych. Wykazano, że atomy fluoru grupy trifluorometylowej posiadają ładunek ujemny, a przyległy do nich atom węgla – ładunek dodatni. Utworzony w ten sposób dipol, którego biegun dodatni zorientowany jest w stronę przyległego pierścienia fenyłowego, oddziałuje z cząsteczką przez oddziaływania kulombowskie, a nie przez efekt wyciągania z niej elektronów, to znaczy efekt wywierany przez grupę trifluorometylową ma charakter oddziaływania przez przestrzeń, a nie przez wiązania [197]. Efekty polowe i indukcyjne są jednak niekiedy trudne do rozróżnienia i często występują jednocześnie z różnymi udziałami [198]. Wykazano również, że dodanie grupy CF₃ do pierścienia fenyłowego powoduje przepływ elektronów w kierunku tej grupy,

sprawiając, że jeden koniec pierścienia staje się ujemny, a drugi dodatni. Atom węgla przyległy do grupy trifluorometylowej ma ładunek ujemny, podczas gdy pozostałe atomy węgla pierścienia fenyłowego – ładunek dodatni. Dodatkowo, hiperkonjugacja wywołuje przepływ ładunku ujemnego od atomów fluoru, w kierunku atomu węgla przyległego do grupy CF₃. Całkowity ładunek indukowany na pierścieniu fenyłowym jest w efekcie lekko ujemny, a na grupie trifluorometylowej – lekko dodatni. Oznacza to, że pomimo iż grupa trifluorometylowa jest podstawnikiem elektronoakceptorowym, dostarcza ona niewielką porcję ładunku do pierścienia fenyłowego, do którego jest przyłączona [197].

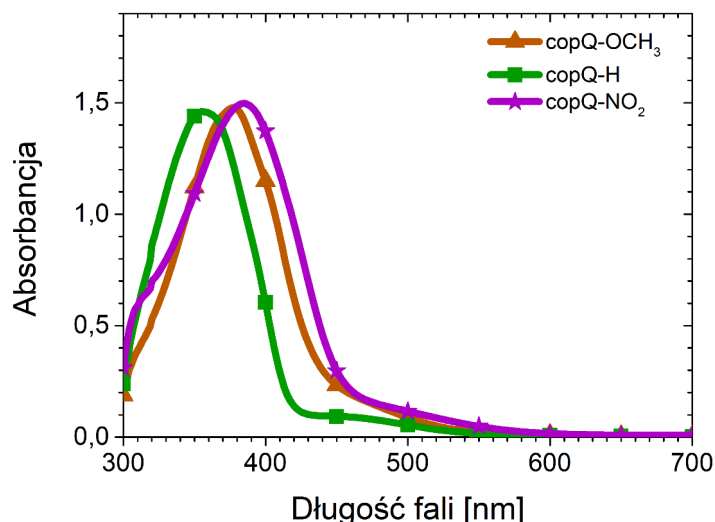
Widma absorpcji badanych związków (Rysunek 33) pokazują również, że podstawniki elektronodonorowe wywołują większe przesunięcia batochromowe niż ich odpowiedniki elektronoakceptorowe. W szczególności pasmo absorpcyjne $\pi \rightarrow \pi^*$ związku cop-OCH₃ jest przesunięte ku czerwieni mocniej niż pasma absorpcyjne $\pi \rightarrow \pi^*$ związków cop-COOH, cop-COCH₃, czy cop-CN, pomimo że wartość bezwzględna jego stałej Hammetta σ jest znacznie mniejsza (Tabela 2). Dodatkowo, silniejszy wpływ podstawników elektronodonorowych jest uwidoczniiony przez bardziej strome nachylenie dopasowania liniowego dla podstawników elektronodonorowych (czerwona linia na Rysunku 34) w porównaniu z podstawnikami elektronoakceptorowymi (niebieska linia na Rysunku 34). Obserwowany efekt wynika z różnic w architekturze elektronowej chromoforów obecnych w łańcuchach bocznych polimerów. Ponieważ chinolina jest grupą elektronoakceptorową, związek cop-H ma architekturę typu π -Akceptor (π -A), a przyłączenie podstawników elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych w pozycji *para* pierścienia fenyłowego prowadzi odpowiednio do układów typu Donor- π -Akceptor (D- π -A) lub Akceptor- π -Akceptor (A- π -A).

Zwiększenie siły elektronodonorowej podstawnika w układzie D- π -A podnosi energię najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO), obniżając przerwę energetyczną i przesuując pasmo absorpcyjne w kierunku fal dłuższych [45]. Ponadto architektura typu D- π -A wspiera wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku, który również wpływa na pasmo absorpcyjne powodując przesunięcie batochromowe [45]. Z kolei architektura typu A- π -A nie sprzyja wewnątrzcząsteczkowemu transferowi ładunku [199][200].

Wpływ podstawników obecnych w pozycji *para* pierścienia fenyłowego badanych związków na wielkość przerwy energetycznej HOMO-LUMO oraz wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku został przeanalizowany za pomocą obliczeń teoretycznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *Density Functional Theory*) [180].

4.1.2. Wpływ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinaldynie

Wpływ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego na widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinaldynie (2-metylocholinie) przedstawiono na Rysunku 35.



Rysunek 35: Wpływ podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego na widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów metakrylowych funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinaldynie (2-metylocholinie).

Wszystkie trzy badane związki oparte na chinaldynie (copQ-OCH₃, copQ-H oraz copQ-NO₂) wykazują silne pasmo absorpcji związane z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ (z maksimum pomiędzy 355 a 386 nm), częściowo nakładające się na pasmo absorpcji związane z przejściami $n \rightarrow \pi^*$, w związku z czym zaliczają się do grupy aminoazobenzenów.

Podobnie jak w przypadku związków opartych na chinolinie, zarówno przyłączenie podstawnika elektronodonorowego (metoksy, OCH₃), jak i elektronoakceptorowego (nitro, NO₂) w pozycji *para* pierścienia fenyłowego skutkuje przesunięciem maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w kierunku czerwieni w porównaniu do związku niepodstawionego (copQ-H). W przypadku związków opartych na chinaldynie przesunięcia batochromowe są jednak większe niż w przypadku związków opartych na chinolinie (Tabela 3).

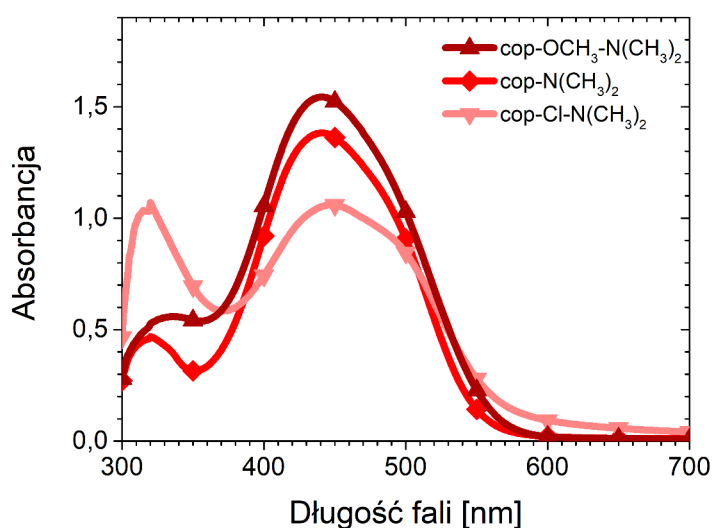
Tabela 3: Długości fali odpowiadające maksimum absorpcji (λ_{max} [nm]) cienkich warstw polimerów zawierających barwniki azowe oparte na chinaldynie (2-metylochinolinie) oraz, dla porównania, odpowiednich związków zawierających chromofory oparte na chinolinie.

Podstawnik w pozycji 2 chinoliny	Podstawnik w pozycji <i>para</i> pierścienia fenyłowego (R ₄)		
	λ_{max} [nm] dla R ₄ = OCH ₃	λ_{max} [nm] dla R ₄ = H	λ_{max} [nm] dla R ₄ = NO ₂
CH ₃	378	355	386
H	378	359	383

Przyłączenie grupy metylowej, która jest podstawnikiem elektronodonorowym, w pozycji 2 chinoliny osłabia jej charakter elektronoakceptorowy. W rezultacie wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku w związku copQ-H zostaje osłabiony, co skutkuje przesunięciem jego pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w stronę fal krótszych w porównaniu do cop-H. Gdy grupa nitrowa, będąca podstawnikiem elektronoakceptorowym, przyłączona jest w pozycji *para* pierścienia fenyłowego, osłabienie charakteru elektronoakceptorowego chinoliny przez podstawnik 2-metyłowy sprzyja transferowi ładunku w kierunku grupy NO₂. W efekcie pasmo absorpcyjne $\pi \rightarrow \pi^*$ związku copQ-NO₂ ulega przesunięciu w stronę niższych energii względem związku cop-NO₂. Osłabienie charakteru elektronoakceptorowego chinoliny przez podstawnik 2-metyłowy jest jednak na tyle niewielkie, że nie wpływa znacząco na wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku od elektronodonorowej grupy metoksyłowej w pozycji *para* pierścienia fenyłowego do chinoliny. W rezultacie położenie maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ związku copQ-OCH₃ pozostaje niezmiennione względem związku cop-OCH₃.

4.1.3. Wpływ podstawników *orto* i *meta* na strukturę energetyczną związków zawierających chromofory oparte na chinolinie z grupą dimetyloaminową w pozycji *para* pierścienia fenyłowego

Wpływ podstawników *orto*-chlorowego oraz *meta*-metoksyłowego na widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie, z grupą dimetyloaminową w pozycji *para* pierścienia fenyłowego przedstawiono na Rysunku 36.



Rysunek 36: Wpływ podstawników *orto*-chlorowego oraz *meta*-metoksyłowego na widma absorpcji cienkich warstw kopolimerów funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie, z grupą dimetyloaminową w pozycji *para* pierścienia fenyłowego.

Widma absorpcji wszystkich trzech związków zawierających grupę *para*-dimetyloaminową przy pierścieniu fenyłowym wykazują silne pasmo absorpcyjne z maksimum przy 441 nm ($\text{cop-N(CH}_3)_2$ oraz $\text{cop-OCH}_3\text{-N(CH}_3)_2$) lub 447 nm ($\text{cop-Cl-N(CH}_3)_2$) (Rysunek 36). W związkach tych pasmo absorpcji $n \rightarrow \pi^*$ nakłada się na pasmo absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$. Należą one do grupy pseudo-stylbenów.

Zarówno podstawnik *meta*-metoksyłowy (stała Hammetta σ równa 0,115 [181]) jak i *orto*-chlorowy [201] (stałych Hammetta σ nie wyznacza się dla pozycji *orto* z powodu obecności efektów sterycznych) są podstawnikami elektronoakceptorowymi, jednak ich wpływ na widma absorpcji badanych związków jest różny. Podstawienie *meta*-metoksyłowe nie zmienia

położenia maksimum absorpcji, podczas gdy podstawienie *orto*-chlorowe powoduje przesunięcie batochromowe pasma absorpcyjnego.

Efekty rezonansowe są wyraźne dla podstawień w pozycjach *orto* i *para*, natomiast są bardzo słabe w pozycji *meta* [196]. W związku z tym podstawienie *meta*-metoksyłowe nie wpływa na delokalizację elektronów wzdłuż całego układu π cząsteczki poprzez efekty mezomeryczne, a tym samym ma znikomy wpływ na położenie pasm absorpcyjnych azobenzenów [202][203]. Z kolei podstawienie w pozycji *orto* wpływa nie tylko na położenie pasma absorpcyjnego $\pi \rightarrow \pi^*$ poprzez efekt rezonansowy [202], ale również na położenie pasma absorpcyjnego $n \rightarrow \pi^*$ [204]. Przesunięcie batochromowe pasma absorpcyjnego $n \rightarrow \pi^*$ związku $\text{cop-Cl-N(CH}_3)_2$ względem związku $\text{cop-N(CH}_3)_2$ widoczne jest jako uwypuklenie zbocza oraz zwiększona intensywność ogona pasma absorpcji po stronie fal długich (Rysunek 36).

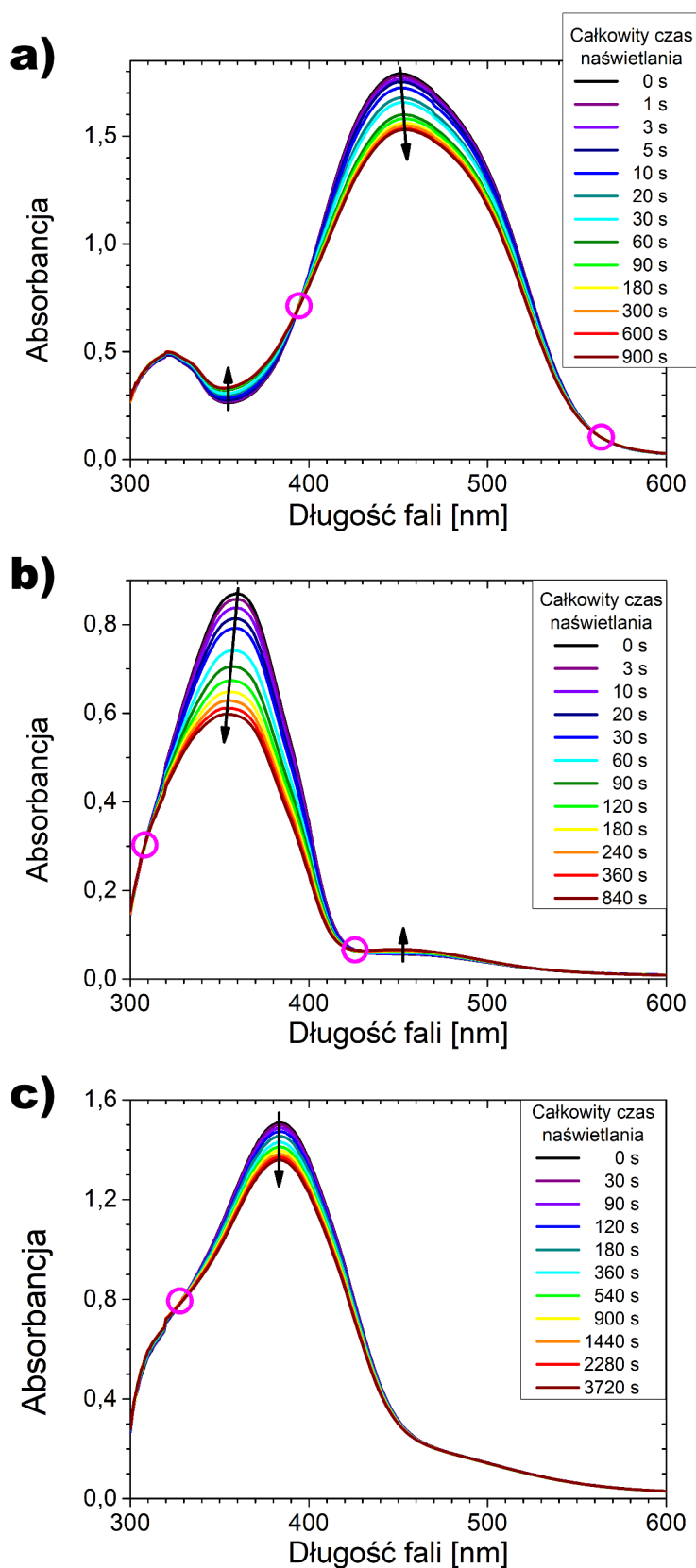
4.2. Fotoizomeryzacja oraz izomeryzacja termiczna

4.2.1. Fotoizomeryzacja

Zastosowania fotoniczne materiałów azobenzenowych opierają się na fotoizomeryzacji, a także na zjawiskach będących jej następstwem. W związku z tym pierwszym etapem prac nad oceną badanych związków pod kątem potencjalnych zastosowań fotonicznych było sprawdzenie, czy ulegają one tej reakcji.

Cienkie warstwy wszystkich związków wykazały odwracalne zmiany widm absorpcji wywołane naświetlaniem światłem o długościach fali 365 oraz 405 nm. W eksperymentach zaobserwowano, że fotoindukowanym zmianom widm absorpcji towarzyszyły punkty izobestyczne (Rysunek 37, Tabela 4). Fakt ten wskazuje, że podczas naświetlania dominowała reakcja fotoizomeryzacji, a istotnymi składnikami układu były formy *trans* i *cis* barwników azowych [196].

Fotoindukowane zmiany widm absorpcji związków zależały od podstawników obecnych w strukturze chromoforów. Większość badanych polimerów wykazała stosunkowo duży spadek intensywności pasma absorpcji związanego z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$, przy jednoczesnym niewielkim wzroście intensywności pasma absorpcji związanego z przejściami $n \rightarrow \pi^*$, a także nieznacznym wzroście absorpcji po stronie fal krótkich (Rysunek 37). W przypadku związków z podstawnikiem *para*-metoksyowym przy pierścieniu fenylowym (cop-OCH₃ oraz copQ-OCH₃), które charakteryzowały się największymi procentowymi zmianami absorbancji w maksimum (Tabela 4), wyznaczonymi jako $\Delta A_{\%}(\lambda_{max}) = \frac{A_0(\lambda_{max}) - A_{PSS}(\lambda_{max})}{A_0(\lambda_{max})} \cdot 100\%$, zaobserwowano pojawienie się nowego pasma absorpcji z maksimum przy około 340 nm. Z kolei dla związków z podstawnikiem *para*-nitrowym przy pierścieniu fenylowym (cop-NO₂ oraz copQ-NO₂), które wykazały najmniejsze zmiany absorbancji w maksimum, a także dla związku cop-OCH₃-N(CH₃)₂, nie zaobserwowano wyraźnych zmian intensywności pasma absorpcji związanego z przejściami $n \rightarrow \pi^*$. Należy jednak zaznaczyć, że małe zmiany absorbancji związków cop-NO₂ oraz copQ-NO₂ w końcowym etapie naświetlania zostały w czasie wykonywania eksperymentów błędnie zinterpretowane jako osiągnięcie stanu fotostacjonarnego. W rzeczywistości stan fotostacjonarny nie został dla tych związków osiągnięty.



Rysunek 37: Zmiany absorbancji cienkich warstw wybranych związków w czasie naświetlania. a) *cop-N(C₂H₅)₂*, b) *cop-H*, c) *cop-NO₂*. Różowe kółka pokazują położenie punktów izobestycznych, strzałki wskazują kierunek zmian absorpcji [180].

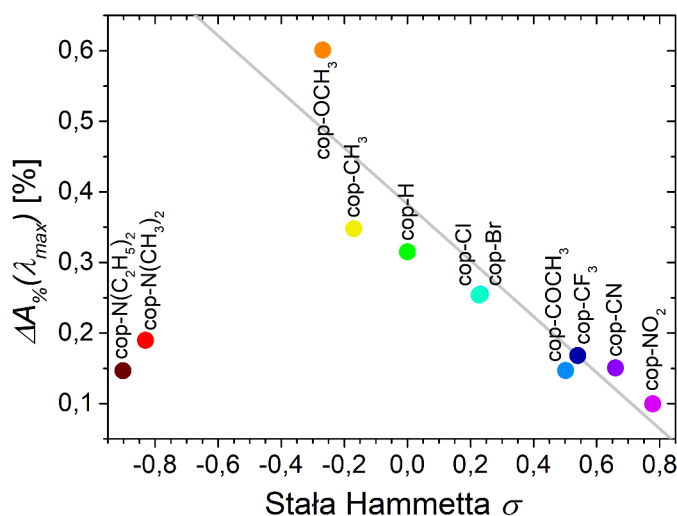
Tabela 4: Punkty izobestyczne, procentowe zmiany absorbancji w maksimum ($\Delta A_{\%}(\lambda_{max})$) oraz efektywne szybkości fotoizomeryzacji (p_{efekt}) związków zaobserwowane w czasie badań fotoizomeryzacji. Stałe Hammetta σ podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego (σ_p) [181] [182] oraz długości fali odpowiadające maksimum absorpcji przed naświetlaniem (λ_{max}) powtórzono aby ułatwić lekturę i zachować płynność wywodu.

Kopolimer	σ_p	λ_{max} [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	$\Delta A_{\%}(\lambda_{max})$ [%]	p_{efekt} [10^{-3} s^{-1}]
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	^a -0,902	451	394 / 563	14,7	12,6 ± 0,9
cop-Cl-N(CH ₃) ₂	^b -0,83	447	--- / 569	14,4	9,2 ± 1,1
cop-OCH ₃ -N(CH ₃) ₂	^b -0,83	441	341 / ---	18,9	7,83 ± 0,53
cop-N(CH ₃) ₂	^b -0,83	441	384 / 559	19,0	23,0 ± 2,2
cop-OCH ₃	^b -0,268	378	330 / 454	60,1	13,4 ± 3,2
cop-CH ₃	^b -0,170	362	312 / 432	34,8	6,8 ± 0,3
cop-H	^a 0	359	308 / 425	31,5	9,4 ± 1,4
cop-Cl	^b 0,227	368	314 / 434	25,4	4,59 ± 0,25
cop-Br	^b 0,232	368	312 / 437	25,5	4,7 ± 0,4
cop-COCH ₃	^b 0,502	372	314 / 450	14,7	3,4 ± 0,1
cop-CF ₃	^b 0,54	364	--- / 440	16,8	2,2 ± 0,3
cop-CN	^b 0,660	374	--- / 449	15,1	2,6 ± 0,1
cop-NO ₂	^b 0,778	383	327 / ---	10,0	0,78 ± 0,16
copQ-OCH ₃	^b -0,268	378	329 / 460	55,5	12,0 ± 5,5
copQ-H	^a 0	355	306 / 426	31,8	6,86 ± 0,53
copQ-NO ₂	^b 0,778	386	326 / ---	11,4	1,96 ± 0,04

^a[182] ^b[181]

Dla związków zawierających chromofory typu aminoazobenzenowego zaobserwowano zależność procentowej zmiany absorbancji w maksimum od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji *para* pierścienia fenyłowego. Zależności te znaleziono zarówno dla związków funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie (Rysunek 38, Tabela 4), jak i na chinaldynie (Tabela 4). Z kolei polimery funkcjonalizowane barwnikami typu

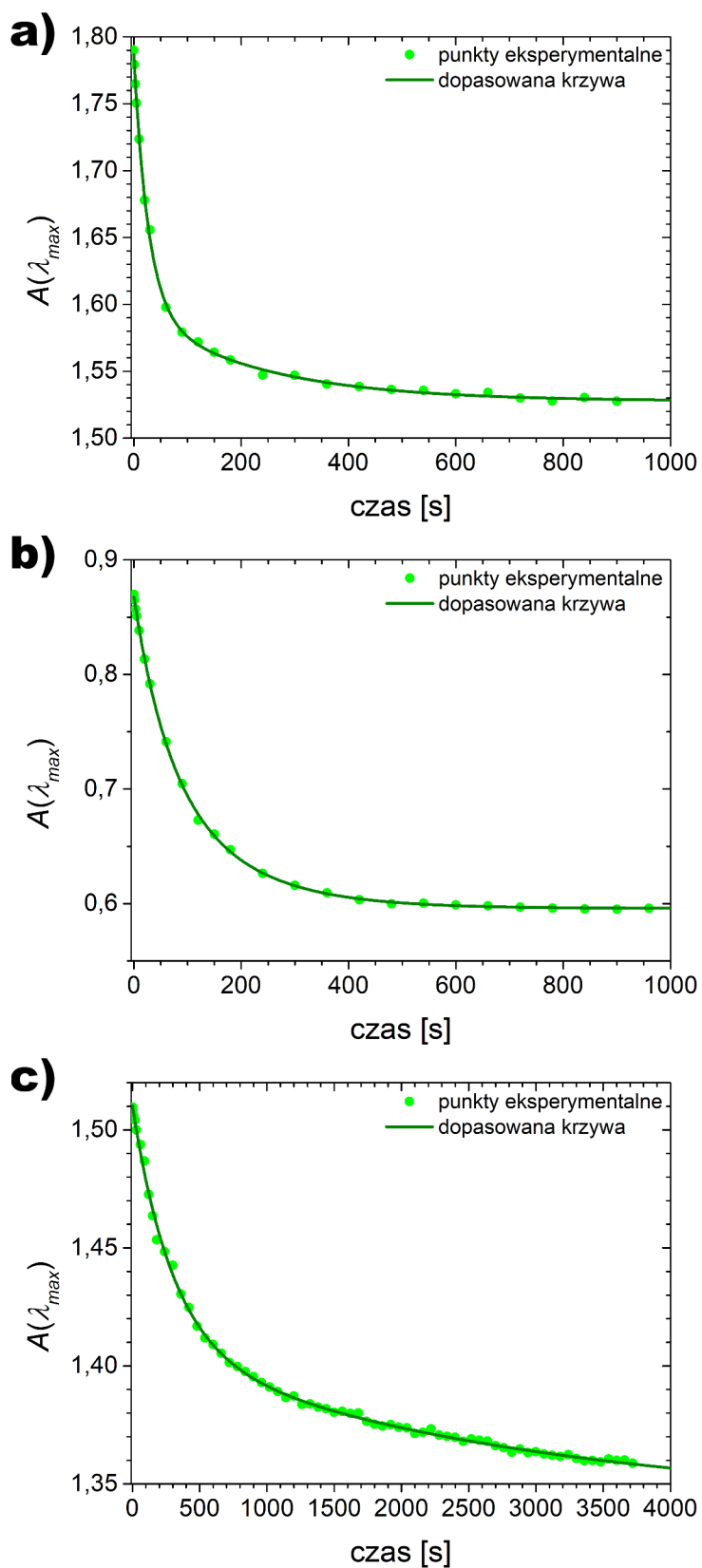
pseudo-stylbenowego wykazały mniejsze zmiany w porównaniu z materiałami typu aminoazobenzenowego zawierającymi podstawniki elektronodonorowe (Rysunek 38, Tabela 4).



Rysunek 38: Zależność procentowej zmiany absorbancji w maksimum ($\Delta A_{\%}(\lambda_{max})$) od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji para pierścienia fenyłowego, dla związków zawierających barwniki azowe oparte na chinolinie. W dopasowaniu liniowym nie uwzględniono związków $cop-N(C_2H_5)_2$ oraz $cop-N(CH_3)_2$.

Kinetyka reakcji fotoizomeryzacji, obserwowana jako zmiany absorbancji na długości fali odpowiadającej maksimum przed naświetlaniem, nie była dobrze odwzorowana przez funkcję jednowykładniczą opisaną równaniem (80). Lepsze dopasowanie danych uzyskano jednak przy zastosowaniu funkcji dwuwykładniczej w postaci $A(\lambda_{max}, t) = A_{PSS}(\lambda_{max}) + a_1(\lambda_{max}) \exp(-p_1 t) + a_2(\lambda_{max}) \exp(-p_2 t)$ (Rysunek 39).

Wielowykładnicza kinetyka reakcji fotoizomeryzacji azobenzenów w ciele stałym jest dobrze opisanym zjawiskiem i wiąże się z rozkładem wolnej objętości w otoczeniu barwników azowych [48][205]. Uznaje się, że chromofory, które znajdują się w otoczeniu o wystarczającej wolnej objętości, ulegają reakcji fotoizomeryzacji w normalnym (szybkim) tempie, podobnym do tego obserwowanego w roztworach. Chromofory znajdujące się w otoczeniu o niewystarczającej wolnej objętości, ograniczającej ich ruchy, nie mogą ulegać fotoizomeryzacji $trans \rightarrow cis$ dopóki wolna objętość nie zostanie zwiększona w wyniku ruchów łańcuchów głównych polimeru w ich pobliżu. Z tego powodu cząsteczki te ulegają reakcji fotoizomeryzacji w spowolnionym tempie [48].



Rysunek 39: Zmiany absorbancji cienkich warstw wybranych związków na długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (przed naświetlaniem) ($A(\lambda_{max})$) w czasie naświetlania. a) $cop-N(C_2H_5)_2$, b) $cop-H$, c) $cop-NO_2$.

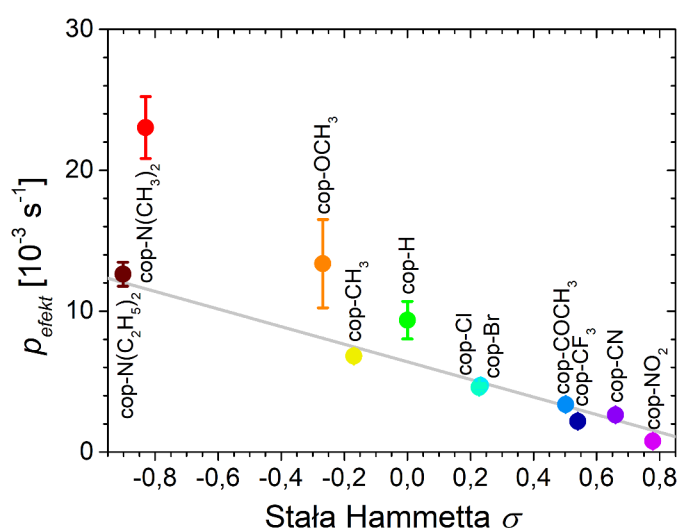
W celu porównania kinetyki reakcji fotoizomeryzacji różnych związków oceniono udział procesów szybkiego (A_1) oraz wolnego (A_2) obliczając ich wartości jako $A_i = \frac{a_i}{a_1 + a_2} \cdot 100\%$, gdzie a_i

jest zmianą absorbancji spowodowaną procesem i . Wielkości te wykazywały jednak pozornie losowy rozkład w zależności od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji *para* pierścienia fenyłowego oraz długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji, co utrudniało analizę danych eksperymentalnych. Z tego powodu wyznaczono efektywne szybkości fotoizomeryzacji, obliczone

jako $p_{\text{efekt}} = \frac{1}{\tau_{\text{sr}}^{\text{FI}}}$, gdzie $\tau_{\text{sr}}^{\text{FI}}$ jest średnim czasem fotoizomeryzacji obliczonym jako

$$\tau_{\text{sr}}^{\text{FI}} = \left(\frac{a_1}{p_1} + \frac{a_2}{p_2} \right) / (a_1 + a_2) \text{ (Tabela 4).}$$

Efektywne szybkości fotoizomeryzacji (Tabela 4) wykazują trend rosnący wraz ze wzrostem siły elektronodonorowej podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego oraz trend malejący ze wzrostem siły elektronoakceptorowej podstawników. Zależności te zaobserwowano zarówno dla związków funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie (Rysunek 40), jak i na chinaldynie. Z kolei dodatkowe podstawniki przy pierścieniu fenyłowym w związkach zawierających ugrupowanie *para*-dimetyloaminowe obniżają efektywne szybkości fotoizomeryzacji, a zmniejszenie efektywnej szybkości reakcji jest większe dla związku zawierającego podstawnik *meta*-metoksyłowy niż *orto*-chlorowy.



Rysunek 40: Zależność efektywnej szybkości fotoizomeryzacji (p_{efekt}) od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji *para* pierścienia fenyłowego, dla związków zawierających barwniki azowe oparte na chinolinie.

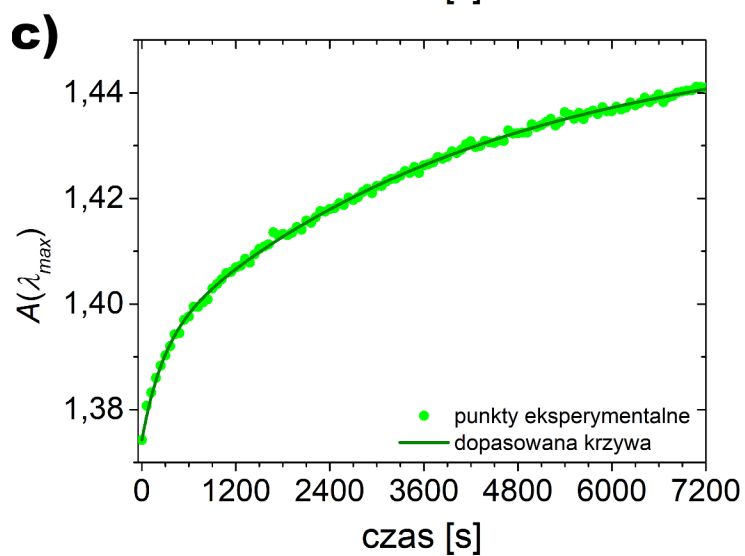
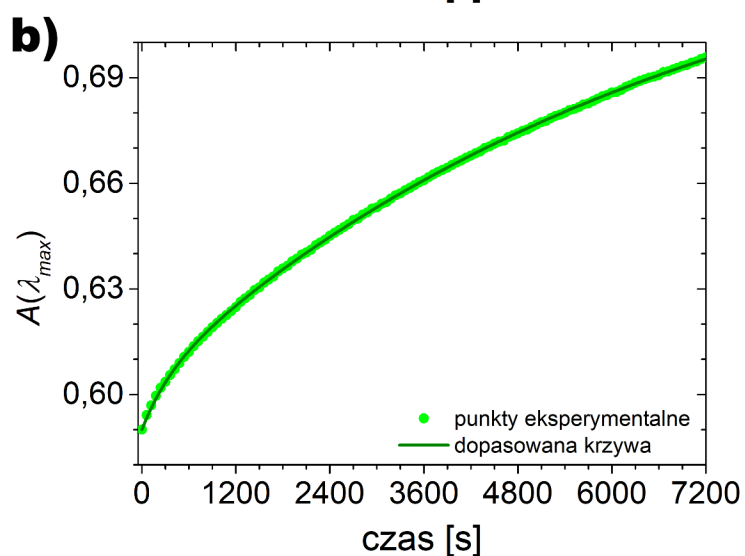
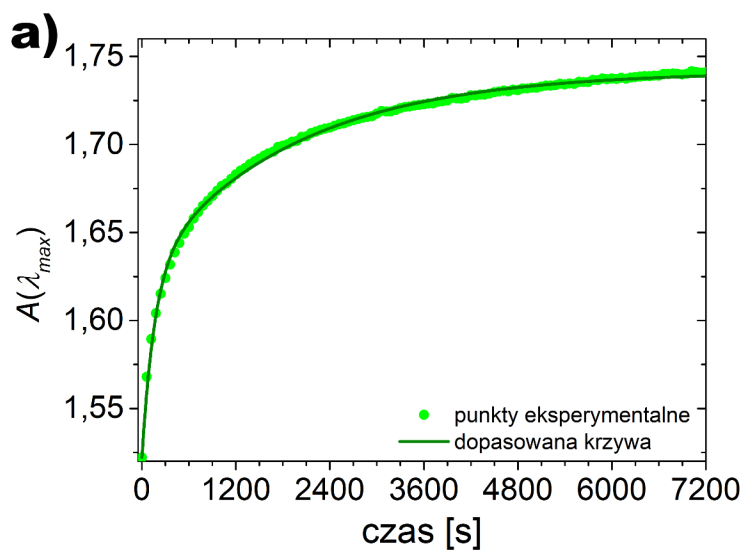
Przyczyna zaobserwowanych zależności efektywnych szybkości fotoizomeryzacji oraz procentowych zmian absorbancji w maksimum od stałej Hammetta σ podstawnika w pozycji *para* pierścienia fenylowego jest trudna do jednoznacznego określenia przy zastosowanej metodzie pomiarowej. Szybkość fotoizomeryzacji jest parametrem zależnym od wielu czynników, mianowicie od przekrojów czynnych na absorpcję izomerów *trans* i *cis*, wydajności kwantowych fotoizomeryzacji *trans*→*cis* oraz *cis*→*trans*, szybkości izomeryzacji termicznej *cis*→*trans*, a także od intensywności promieniowania inicjującego reakcję. Dodatkowo zastosowanie niemonochromatycznego źródła promieniowania komplikuje równania kinetyczne. Ponadto uwzględnienie procesu izomeryzacji termicznej, zachodzącej również przy braku naświetlania próbki w trakcie wykonywania pomiarów absorbancji, jest nietrywialne [206]. Z tego powodu, wyznaczone szybkości fotoizomeryzacji oraz procentowe zmiany absorbancji nie stanowią uniwersalnej miary właściwości związków. Odzwierciedlają one ich zachowanie wyłącznie w specyficznych warunkach eksperymentalnych i zostały określone jedynie w celu ułatwienia analizy jakościowej przeprowadzonych eksperymentów. Zagadnienie procesu fotoizomeryzacji badanych związków wymaga dalszych badań w kierunku ustalenia wydajności kwantowych fotoizomeryzacji *trans*→*cis* oraz *cis*→*trans*, a także przekrojów czynnych na absorpcję izomerów *trans* i *cis*.

4.2.2. Izomeryzacja termiczna

Stabilność termiczna izomerów *cis* związków azobenzenowych jest ważnym zagadnieniem ze względu na takie zastosowania jak fotochemiczne magazynowanie energii słonecznej [207], optyczne przechowywanie danych [7], czy optyczne przetwarzanie sygnałów [11], w których potrzebny jest odpowiednio długi czas życia izomeru *cis* lub szybka relaksacja *cis*→*trans* [208]. Z tego powodu przeprowadzono badania izomeryzacji termicznej *cis*→*trans*.

Obserwacja czasowej stabilności absorbancji próbek badanych związków, przeprowadzona w ciemności na długości fali odpowiadającej maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ izomeru *trans*, ukazała jej regenerację (Rysunek 41). Regeneracja absorbancji związana jest z izomeryzacją termiczną *cis*→*trans* barwników azowych przyłączonych w łańcuchach bocznych polimerów.

Podobnie jak w przypadku fotoizomeryzacji, kinetyka reakcji izomeryzacji termicznej nie była dobrze odwzorowana przez funkcję jednowykładniczą (Równanie (81)). Ponownie, dobre odwzorowanie danych eksperymentalnych uzyskano po zastosowaniu funkcji dwuwykładniczej w postaci $A(\lambda_{max}, t) = A(\lambda_{max}, 0) + b_1(\lambda_{max})[1 - \exp(-k_1 t)] + b_2(\lambda_{max})[1 - \exp(-k_2 t)]$, a udział składowej wolnej B_1 i szybkiej B_2 wyznaczono według wzoru $B_i = \frac{b_i}{b_1 + b_2} \cdot 100\%$ (Tabela 5).



Rysunek 41: Regeneracja absorbancji cienkich warstw wybranych związków na długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (przed naświetlaniem) ($A(\lambda_{\max})$) obserwowana w ciemności. a) $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, b) cop-H , c) cop-NO_2 [180].

Tabela 5: Szybkości (k_1 – wolna, k_2 – szybka) i udział procesów (B_1 , B_2), oraz efektywna szybkość (k_{efekt}) izomeryzacji termicznej $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$. Stałe Hammetta σ podstawników w pozycji para pierścienia fenylowego (σ_p) [181][182] oraz długości fali odpowiadające maksimum absorpcji przed naświetlaniem (λ_{max}) powtórzono aby ułatwić lekturę i zachować płynność odbioru.

Kopolimer	σ_p	λ_{max} [nm]	k_1 [10^{-6} s^{-1}]	k_2 [10^{-6} s^{-1}]	B_1 [%]	B_2 [%]	k_{efekt} [10^{-3} s^{-1}]
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	^a -0,902	451	525 ± 13	6150 ± 220	51,8 ± 1,4	48,2 ± 1,4	0,939 ± 0,032
cop-Cl-N(CH ₃) ₂	^b -0,83	447	457 ± 12	6200 ± 210	52,1 ± 1,2	47,9 ± 1,3	0,821 ± 0,026
cop-OCH ₃ -N(CH ₃) ₂	^b -0,83	441	432 ± 9	5470 ± 200	60,5 ± 1,2	39,5 ± 1,1	0,679 ± 0,019
cop-N(CH ₃) ₂	^b -0,83	441	469 ± 10	5710 ± 200	58,0 ± 1,2	42,0 ± 1,2	0,763 ± 0,021
cop-OCH ₃	^b -0,268	378	241 ± 3	2430 ± 70	85,7 ± 0,6	14,3 ± 0,4	0,276 ± 0,004
cop-CH ₃	^b -0,170	362	156 ± 2	2120 ± 67	85,4 ± 0,6	14,6 ± 0,3	0,181 ± 0,003
cop-H	^a 0	359	145 ± 2	2840 ± 95	91,8 ± 1,2	8,3 ± 0,2	0,157 ± 0,003
cop-Cl	^b 0,227	368	197 ± 4	3050 ± 150	86,2 ± 1,3	13,8 ± 0,5	0,226 ± 0,006
cop-Br	^b 0,232	368	198 ± 3	3140 ± 110	84,6 ± 1,0	15,4 ± 0,4	0,231 ± 0,005
cop-COCH ₃	^b 0,502	372	232 ± 7	3330 ± 190	78,3 ± 1,5	21,7 ± 0,9	0,291 ± 0,011
cop-CF ₃	^b 0,54	364	153 ± 4	2950 ± 140	86,5 ± 2,2	13,5 ± 0,6	0,176 ± 0,007
cop-CN	^b 0,660	374	228 ± 8	3400 ± 200	77,5 ± 1,7	22,5 ± 1,0	0,289 ± 0,012
cop-NO ₂	^b 0,778	383	241 ± 7	3830 ± 210	77,0 ± 1,5	23,0 ± 0,9	0,307 ± 0,011
copQ-OCH ₃	^b -0,268	378	250 ± 3	2840 ± 82	83,2 ± 0,6	16,8 ± 0,4	0,296 ± 0,004
copQ-H	^a 0	355	143 ± 3	2700 ± 20	91,4 ± 1,6	8,6 ± 0,3	0,154 ± 0,004
copQ-NO ₂	^b 0,778	386	263 ± 7	4220 ± 220	75,6 ± 1,3	24,4 ± 0,9	0,341 ± 0,011

^a[182] ^b[181]

Dwuwykładnicza dynamika procesu izomeryzacji termicznej wskazuje na istnienie dwóch rodzajów cząsteczek o różnych szybkościach przebiegu reakcji [209][210]. Podobnie jak w przypadku fotoizomeryzacji, lokalne środowisko chemiczne w otoczeniu chromoforów wpływa również na szybkość ich izomeryzacji termicznej [211][212]. W szklistej matrycy polimerowej głównym czynnikiem jest wolna objętość [48][213]. Część chromoforów w konfiguracji *cis*, która została utworzona w miejscach o małej wolnej objętości, izomeryzuje termicznie anormalnie

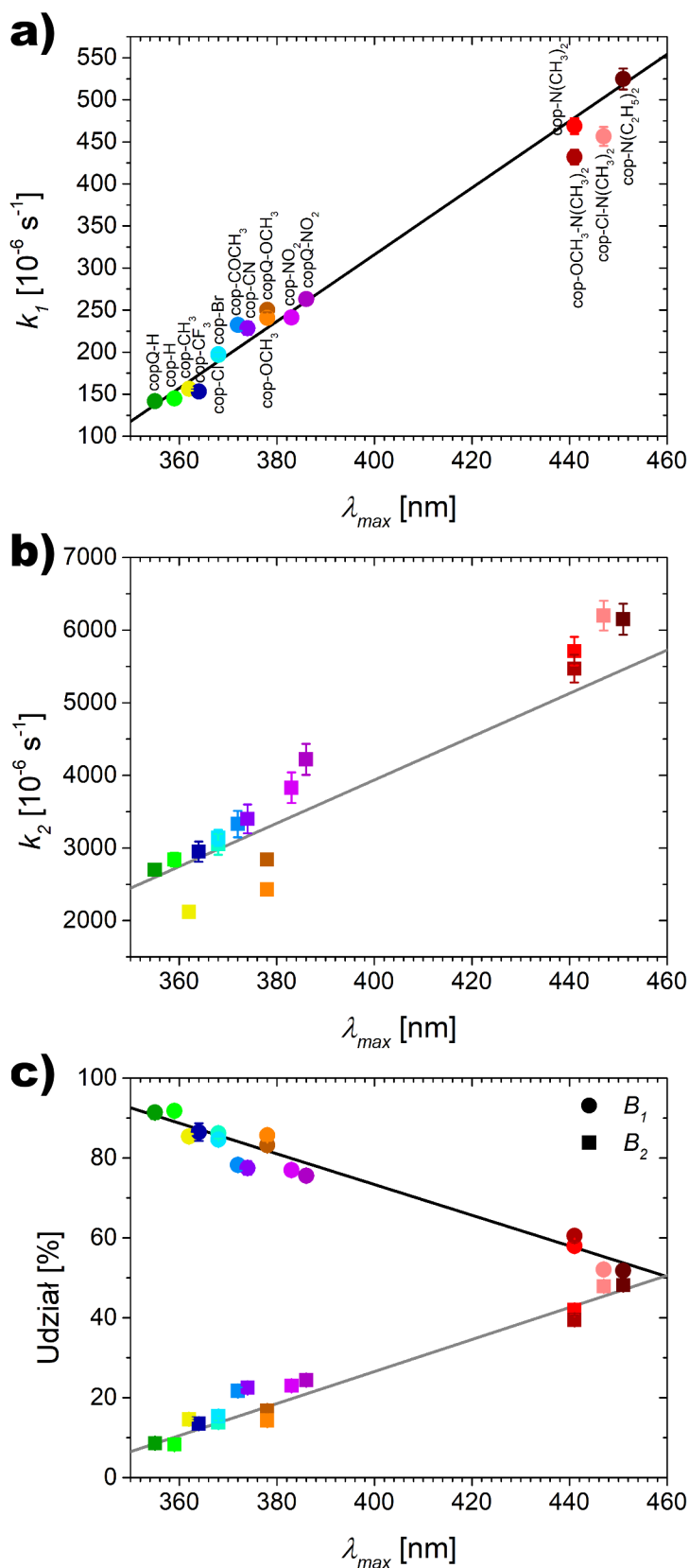
szybko. Z drugiej strony pozostałe barwniki azowe, znajdujące się w miejscach o większej wolnej objętości, ulegają relaksacji do formy *trans* w normalnym tempie [49].

Podstawniki obecne w strukturze chromoforów wpływają na szybkości izomeryzacji termicznej *cis*→*trans* związków (Tabela 5). Zaobserwowano, że szybkości obu procesów izomeryzacji termicznej, wolnego (k_1) i szybkiego (k_2), związków zawierających chromofory oparte na chinolinie rosną wraz ze wzrostem siły elektronodonorowej oraz elektronoakceptorowej podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyłowego. W przypadku związków typu aminobenzenowego zawierających podstawniki elektronodonorowe (cop-CH₃ i cop-OCH₃) szybkość procesu szybkiego jest jednak mniejsza niż w przypadku związku niepodstawionego (cop-H). Natomiast w przypadku związku z grupą trifluorometylową (cop-CF₃) szybkości obu procesów są najniższe spośród wszystkich związków zawierających podstawniki elektronoakceptorowe.

Związki zawierające chromofory oparte na chinaldynie wykazały podobne zależności, przy czym związek zawierający podstawnik para-metoksyłowy przy pierścieniu fenyłowym (copQ-OCH₃) charakteryzuje się zwiększoną szybkością obu procesów względem związku niepodstawionego. Jednocześnie, obie te wielkości są mniejsze od szybkości związku zawierającego podstawnik para-nitrowy (copQ-NO₂). Zmiany szybkości izomeryzacji termicznej spowodowane przyłączeniem podstawnika 2-metyłowego do chinoliny nie są jednak duże.

Na szybkości izomeryzacji termicznej nie wpływa w znaczącym stopniu również podstawnik *orto*-chlorowy przy pierścieniu fenyłowym związku zawierającego ugrupowanie dimetyloaminowe. Nieznacznie zmniejszył on szybkość procesu wolnego oraz w małym stopniu zwiększył szybkość procesu szybkiego związku cop-Cl-N(CH₃)₂ względem cop-N(CH₃)₂. Szybkość procesu wolnego izomeryzacji termicznej wyraźniej zmienił podstawnik *meta*-metoksyłowy, powodując jej obniżenie dla związku cop-OCH₃-N(CH₃)₂ względem cop-N(CH₃)₂, jednocześnie jedynie lekko zmniejszając szybkość procesu szybkiego. Może to wynikać zwiększenia objętości sterycznej chromoforu przez podstawnik metoksyłowy, jako że grupa ta podstawiona w pozycji *meta* nie wykazuje efektu donorowego przez rezonans i nie wpływa znacząco na układ π -sprzężony chromoforu.

Zauważono, że ogólny trend szybkości izomeryzacji termicznej odpowiada tendencji obserwowanej dla przesunięć maksimum pasm absorpcyjnych związanych z przejściami π → π^* materiałów, to znaczy wraz z przesunięciem widma absorpcyjnego w kierunku czerwieni wzrastają szybkości procesów szybkiego i wolnego. Co więcej, zauważono że wraz ze wzrostem szybkości izomeryzacji udział wolnego procesu w izomeryzacji termicznej staje się mniej znaczący, w przeciwieństwie do udziału procesu szybkiego, który wzrasta (Tabela 5, Rysunek 42).



Rysunek 42: Zależność parametrów opisujących dynamikę izomeryzacji termicznej *cis*→*trans* od długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (λ_{max}) związków: a) wolna składowa (k_1), b) szybka składowa (k_2) izomeryzacji termicznej; c) udział obu procesów w izomeryzacji termicznej (B_1 – kółka, B_2 – kwadraty) [180].

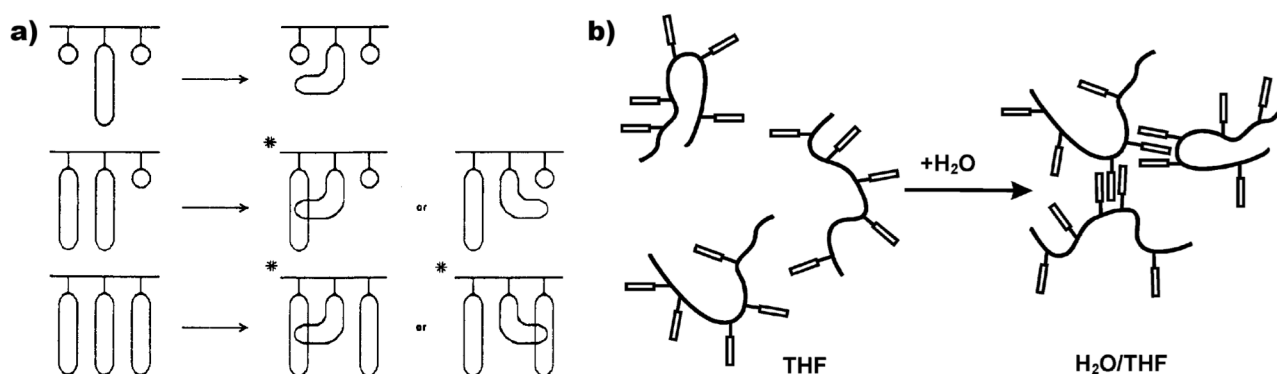
Związek szybkości izomeryzacji termicznej z przesunięciem batochromowym widma absorpcji można wyjaśnić następująco. Siła elektronodonorowa lub elektronowoakceptorowa podstawników wpływa na delokalizację elektronów π w cząsteczce [214]. Wzmocniony efekt sprzężenia elektronów π prowadzi do przesunięcia pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w kierunku czerwieni, w związku z czym przesunięcie to może służyć jako wskaźnik stopnia delokalizacji elektronów [215]. Izomeryzacja związków azowych opartych na chinolinie zachodzi poprzez mechanizm inwersji wspomaganej rotacją [176], który wymaga osłabienia charakteru wiązania podwójnego $N=N$, aby umożliwić swobodną zmianę geometrii wokół mostka azowego [6]. Ponieważ zwiększone sprzężenie elektronów π prowadzi do zmniejszenia charakteru wiązania podwójnego $N=N$ [214], podstawniki o właściwościach elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych obniżają barierę energetyczną dla mechanizmu rotacyjnego [176][216]. Przyspiesza to proces izomeryzacji termicznej, ponieważ mechanizm rotacyjny jest szybszy [213]. Dodatkowo szybkości izomeryzacji *cis* $\rightarrow$ *trans* zwiększają się wraz ze wzrostem objętości sterycznej podstawników [169].

Przyczynę obserwacji dwóch rodzajów cząstek izomeryzujących termicznie w szklistej matrycy polimerowej wyjaśnili Cojocariu i Rochon [213]. Według ich modelu zwiększenie objętości sterycznej chromoforu zwiększa wolną przestrzeń wymaganą przez niego do fotoizomeryzacji oraz podnosi prawdopodobieństwo zakończenia procesu fotoizomeryzacji w naprężonej konformacji, co następnie sprzyja szybszej izomeryzacji termicznej. W innej pracy tej grupy [209] autorzy tłumaczą liczbę rodzajów izomeryzujących cząsteczek w kopolimerach z chromoforami w łańcuchach bocznych, w ciele stałym, jako zależną od składu monomerów sąsiadujących z izomeryzującą jednostką strukturalną (Rysunek 43a).

W przypadku badanych związków obserwowane dwa rodzaje cząsteczek, o wolnej lub szybkiej izomeryzacji termicznej, można interpretować jako odpowiadające odpowiednio brakowi lub obecności jednej funkcjonalizowanej jednostki strukturalnej w sąsiedztwie jednostki izomeryzującej, gdyż przy założeniu statystycznego rozmieszczenia monomerów prawdopodobieństwo wystąpienia sekwencji trzech monomerów zawierających chromofory w kopolimerach o stopniu funkcjonalizacji 25% jest stosunkowo niewielkie.

Powyższy model może również uwzględniać interakcje dipol-dipol pomiędzy pobliskimi barwnikami azowymi, co jest zgodne z badaniami Haitjemy i współpracowników [217] nad szybkościami izomeryzacji termicznej roztworów kopolimerów z łańcuchami bocznymi o różnym stopniu funkcjonalizacji. Wzrost szybkości izomeryzacji oraz jednoczesne przesunięcie absorpcji w kierunku fioletu wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji zostały przypisane przez tych autorów między innymi sprzężeniu ekscytonowemu między sąsiadującymi grupami bocznymi. Kopolimery z łańcuchami bocznymi o różnym stopniu funkcjonalizacji były również badane

w roztworze przez Norman i Barretta [210]. Zaobserwowali oni dwueksponencjalną izomeryzację termiczną, a wzrost stopnia funkcjonalizacji polimeru skutkował wyższymi szybkościami reakcji, którym towarzyszyło poszerzenie pasma absorpcyjnego. Ich model zakłada antyrównoległą agregację chromoforów w sąsiadujących łańcuchach polimerowych (Rysunek 43b) i przypisuje wolną oraz szybką izomeryzację termiczną odpowiednio niezagregowanym i zagregowanym cząsteczkom.



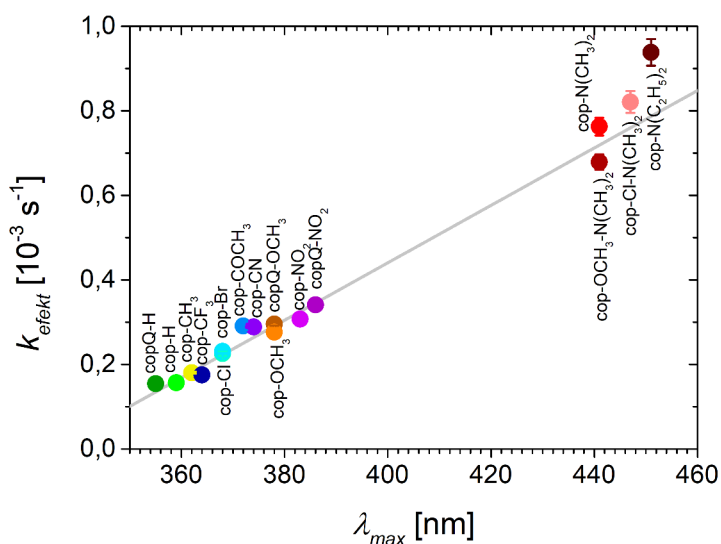
Rysunek 43: a) Różnice w izomeryzacji trans-cis dla centralnej jednostki w triadach (podłużne struktury symbolizują barwniki azowe, a kółka monomery niezawierające chromoforów). Prawdopodobieństwo, iż sąsiadujący chromofor znajduje się w konfiguracji trans, jest bliskie jedności. Dla struktur oznaczonych gwiazdką izomer cis jest wyjątkowo naprężony i dlatego ma tendencję do szybszego powrotu do stanu trans niż w przypadku pozostałych dwóch struktur [209]. b) Sugerowana agregacja amfifilowych kopolimerów badanych w roztworze [210].

Model oparty na jednoczesnym wpływie efektu sterycznego oraz interakcji dipol-dipol może stanowić jakościowe wyjaśnienie wyników uzyskanych w przeprowadzonych eksperymentach. Chromofory obecne w większości kopolimerów charakteryzujących się wyższymi szybkościami izomeryzacji termicznej zawierają w pierścieniu fenylowym podstawniki o większej objętości sterycznej [196][218]. Wykazują one również wyższe momenty dipolowe [180], co może sprzyjać silniejszym oddziaływaniom międzycząsteczkowym oraz agregacji. Przy zastosowanych metodach pomiarowych wyjaśnienie to należy jednak traktować jako interpretację pośrednią, a nie potwierdzony mechanizm.

W celu oceny stabilności izomerów cis w cienkich warstwach badanych polimerów wyznaczono ich efektywne szybkości izomeryzacji termicznej $cis \rightarrow trans$ $k_{efekt} = \frac{1}{\tau_{IT}^{IT}}$, gdzie τ_{sr}^{IT} jest

średnim czasem życia izomeru *cis* obliczonym jako $\tau_{sr}^{IT} = \left(\frac{b_1}{k_1} + \frac{b_2}{k_2} \right) / (b_1 + b_2)$ (Tabela 5, Rysunek 44).

Obliczone na ich podstawie okresy półtrwania izomerów *cis* zawierają się w przedziale od około 12 minut (cop-N(C₂H₅)₂) do około 75 minut (copQ-H).



Rysunek 44: Zależność efektywnej szybkości izomeryzacji termicznej *cis*→*trans* (k_{efekt}) od długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (λ_{max}) związków.

Uzyskane wyniki pokazują, że cienkie warstwy badanych związków są znacznie mniej stabilne niż o-tetrafluoroazobenzen, którego okres półtrwania w roztworze wynosi około 700 dni [219]. Jednocześnie, należy podkreślić, że porównanie to ma charakter orientacyjny, ponieważ dotyczy różnych związków i różnych środowisk pomiarowych. Badane układy nie są również tak niestabilne jak, na przykład, barwnik Disperse Orange 3 w matrycy poli(4-winylopirydynowej) (P4VP), którego okres półtrwania szacowany jest na 4,1 sekundy [220].

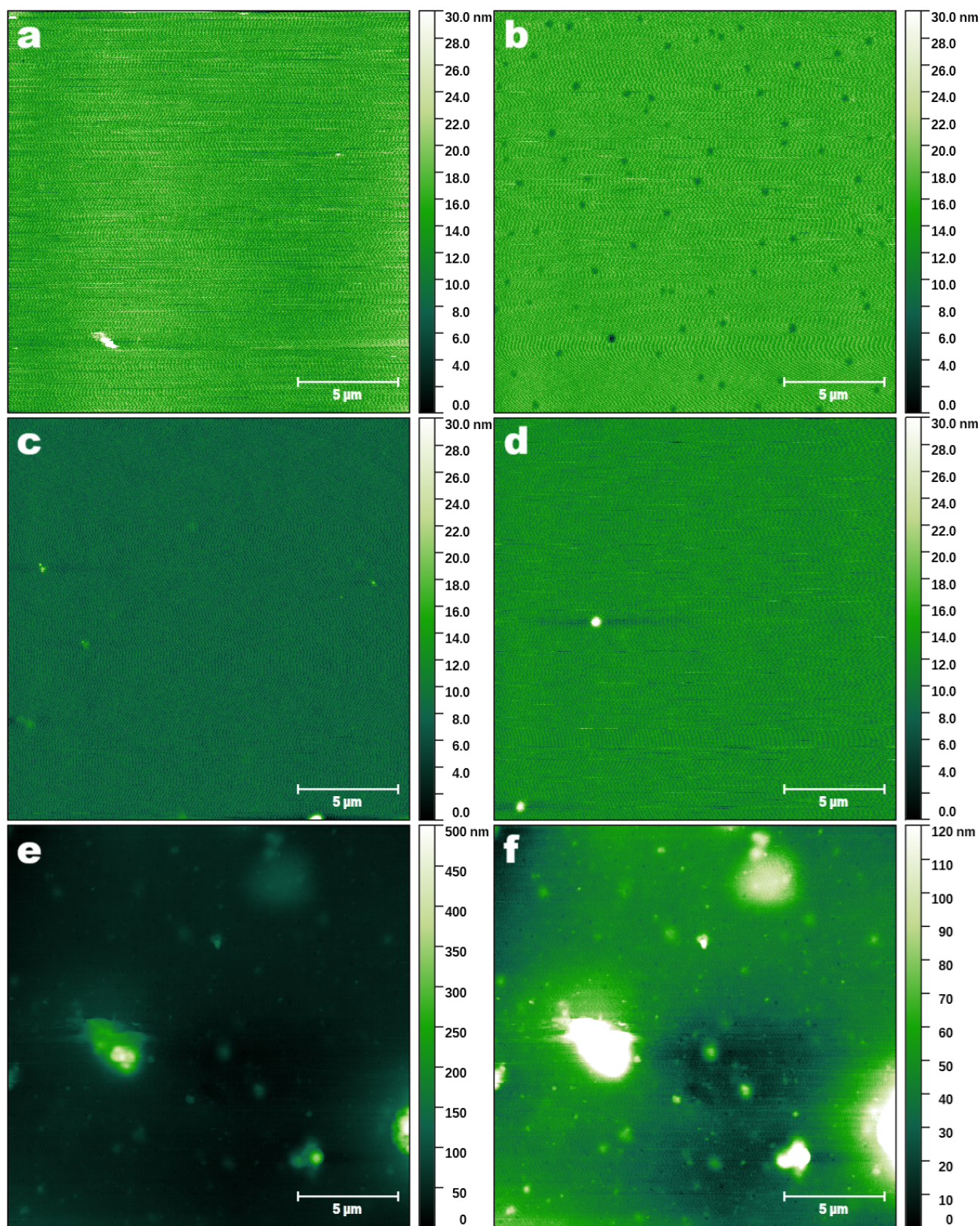
4.3. Reliefowe siatki dyfrakcyjne

4.3.1. Jakość powierzchni cienkich warstw polimerów po wytworzeniu

Eksperymenty rejestracji reliefowych siatek dyfrakcyjnych zostały poprzedzone analizą topografii oraz chropowatości powierzchni cienkich warstw polimerów przy użyciu mikroskopii sił atomowych (Rysunek 45). Stwierdzono, że większość próbek charakteryzuje się gładką powierzchnią, co potwierdzają parametry chropowatości R_a w zakresie od 0,99 nm do 4,90 nm oraz R_q w zakresie 1,21–5,76 nm (Tabela 6). Jedynie próbka cop-Cl-N(CH₃)₂ (Rysunki 45e i f) wyróżnia się wyraźnie podwyższoną chropowatością powierzchni (R_a = 16,15 nm, R_q = 34,17 nm). Niektóre warstwy wykazywały obecność małych porów (cop-N(CH₃)₂ (Rysunek 45b), cop-OCH₃ oraz cop-CF₃), które powstały najprawdopodobniej wskutek odparowywania rozpuszczalnika podczas procesu powlekania obrotowego. Pory przyjmowały postać niewielkich zagłębień w powierzchni.

Tabela 6: Parametry chropowatości cienkich warstw badanych polimerów po wytworzeniu.

Kopolimer	R_a [nm]	R_q [nm]
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	2,31	3,18
cop-Cl-N(CH ₃) ₂	16,15	34,17
cop-OCH ₃ -N(CH ₃) ₂	4,90	5,76
cop-N(CH ₃) ₂	1,83	2,23
cop-OCH ₃	2,25	3,42
cop-CH ₃	3,73	4,47
cop-H	1,32	1,63
cop-Cl	0,99	1,21
cop-Br	1,37	2,12
cop-COCH ₃	1,66	1,98
cop-CF ₃	1,82	4,51
cop-CN	2,87	3,45
cop-NO ₂	1,53	1,91
copQ-OCH ₃	1,87	2,28
copQ-H	1,53	1,88
copQ-NO ₂	2,66	3,28



Rysunek 45: Obrazy cienkich warstw kopolimerów na podłożach krzemowych uzyskane metodą mikroskopii sił atomowych: a) *cop-N(C₂H₅)₂*, b) *cop-N(CH₃)₂*, c) *cop-H*, d) *cop-NO₂*, [190] e) *cop-Cl-N(CH₃)₂* (pełna skala), f) *cop-Cl-N(CH₃)₂* (skala zredukowana w celu lepszego zobrazowania szczegółów).

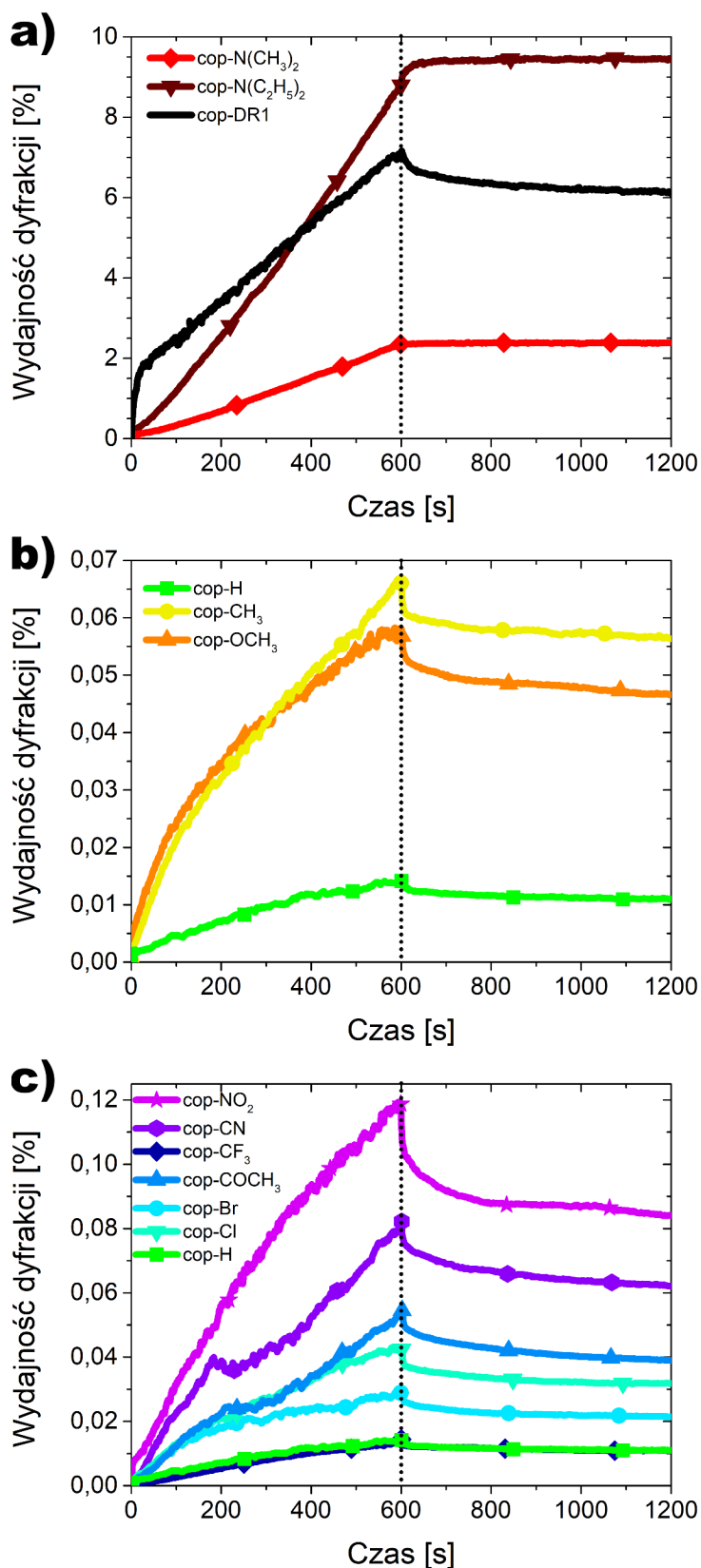
4.3.2. Wpływ podstawników w strukturze chromoforów na zapis reliefowych siatek dyfrakcyjnych

W celu zbadania zjawiska fotoindukowanego transportu masy w analizowanych polimerach, przeprowadzono eksperymenty dotyczące zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych. Omawiane związki absorbują światło wiązek zapisujących o długości fali 532 nm, a większość z nich jest przezroczysta dla wiązki sondującej o długości fali 632,8 nm. Jedynym wyjątkiem jest polimer cop-Cl-N(CH₃)₂, który wykazuje niewielką absorpcję w zakresie czerwonym widma.

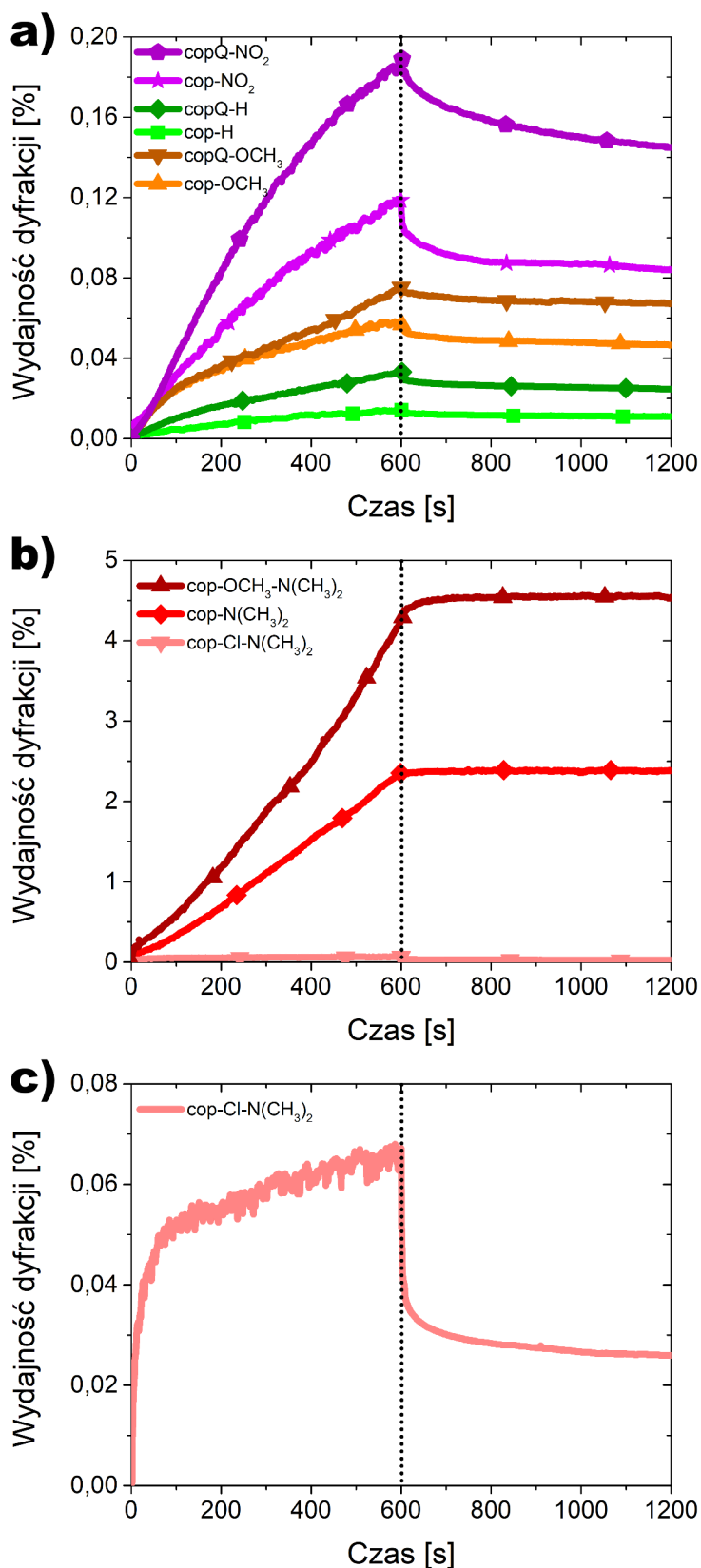
Ewolucja czasowa wydajności dyfrakcji podczas eksperymentu (Rysunki 46 i 47) ujawnia podobne zachowanie dla większości próbek – stały wzrost wydajności dyfrakcji w trakcie początkowych 10 minut naświetlania wiązkami rejestrującymi, monitorowany za pomocą wiązki sondującej. Krzywa wzrostu ma przebieg pośredni między liniowym a wykładniczym (Rysunki 46b, 46c, 47a i 47c). W przypadku dwóch próbek (cop-COCH₃ oraz cop-CN) początkowy, powolny wzrost wydajności dyfrakcji zakłócony jest krótkotrwałym spadkiem (Rysunek 46c), po którym narastanie sygnału jest kontynuowane.

Po wyłączeniu wiązek rejestrujących w dziesiątej minucie eksperymentu większość próbek (z wyjątkiem cop-N(C₂H₅)₂ (Rysunek 46a), cop-OCH₃-N(CH₃)₂ (Rysunek 47b) i cop-N(CH₃)₂ (Rysunki 46a oraz 47b) wykazuje niewielki wykładniczy spadek wydajności dyfrakcji. Po 10 minutach relaksacji próbki te zachowują od 70% do 90% wydajności dyfrakcji osiągniętej podczas ekspozycji na wiązki zapisujące. W przypadku próbki cop-Cl-N(CH₃)₂ (Rysunek 47c) spadek jest znacznie silniejszy niż dla pozostałych próbek i sygnał dyfrakcji maleje o około 60%.

W przeciwieństwie do opisanej wyżej dynamiki, próbki o najwyższych wydajnościach dyfrakcji - cop-N(C₂H₅)₂ (Rysunek 46a), cop-OCH₃-N(CH₃)₂ (Rysunek 47b) oraz cop-N(CH₃)₂ (Rysunki 46a oraz 47b) - wykazują odmienne zachowanie. Podczas pierwszych kilku sekund zapisu reliefowych siatek dyfrakcyjnych obserwuje się niewielki, lecz szybki wzrost wydajności dyfrakcji, po którym narastanie sygnału następuje wolniej, niemal liniowo. Po wyłączeniu wiązek rejestrujących sygnał dyfrakcji wzrasta przez kilka sekund (o około 1-7%), a następnie się stabilizuje (Rysunki 46a oraz 47b).



Rysunek 46: Wpływ a), b) podstawników elektronodonorowych oraz c) podstawników elektronoakceptorowych w pozycji para pierścienia fenyłowego na tworzenie reliefowej siatki dyfrakcyjnej na powierzchni cienkich warstw polimerów zawierających chromofory oparte na chinolinie. Pionowa przerywana linia wskazuje moment wyłączenia wiązek zapisujących [190].



Rysunek 47: Wpływ a) podstawników w pozycji para pierścienia fenyłowego chromoforów opartych na chinaldynie, b) podstawnika meta-metoksyłowego oraz c) podstawnika orto-chlorowego w strukturze chromoforów zawierających podstawnik para-dimetylaminowy przy pierścieniu fenyłowym, na tworzenie reliefowej siatki dyfrakcyjnej na powierzchni cienkich warstw polimerów. Pionowa przerywana linia wskazuje moment wyłączenia wiązek zapisujących [190].

W przypadku próbki cop-DR1 (Rysunek 46a), która pełni rolę próbki referencyjnej, podczas pierwszych kilku sekund eksperymentu zaobserwowano gwałtowny wzrost wydajności dyfrakcji, po którym następował znacznie wolniejszy i mniej stromy proces tworzenia siatki dyfrakcyjnej. Po wyłączeniu wiązek zapisujących siatkę, w trakcie 10-minutowej relaksacji, wydajność dyfrakcji zmniejsza się o około 15%. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami dotyczącymi reliefowych siatek dyfrakcyjnych w polimerach zawierających DR1 [103][184][185][186].

Początkowy szybki wzrost wydajności dyfrakcji wynika z formowania siatki fazowej związanej z dwójłomnością indukowaną w objętości próbki. Natomiast wolniejszy proces w późniejszej fazie eksperymentu przypisuje się formowaniu siatki reliefowej [103][221]. Zachowanie sygnału dyfrakcyjnego po wyłączeniu wiązek rejestrujących zależy od względnego udziału tych dwóch typów siatek. Jeżeli dominującym mechanizmem jest objętościowa siatka dwójłomnościowa, obserwuje się spadek wydajności dyfrakcji z powodu termicznej relaksacji orientacji chromoforów [221]. Natomiast jeżeli dominującą rolę odgrywa siatka reliefowa, obserwuje się wzrost sygnału spowodowany termiczną i mechaniczną stabilizacją transportu masy polimeru [221] lub wzrostem współczynnika załamania światła [222] wywołanym izomeryzacją termiczną *cis*→*trans* chromoforów [223].

Krzywe ewolucji wydajności dyfrakcji (Rysunki 46 i 47) pokazują, że w przypadku większości polimerów w całkowitej wydajności dyfrakcji dominuje udział objętościowej siatki dwójłomnościowej. Natomiast polimery cop-N(CH₃)₂ (Rysunki 46a i 47b), cop-OCH₃-N(CH₃)₂ (Rysunek 47b) oraz cop-N(C₂H₅)₂ (Rysunek 46a) charakteryzują się przewagą siatki reliefowej nad objętościową siatką dwójłomnościową. Należy zauważyć, że dla polimeru cop-DR1 (Rysunek 46a) udział objętościowej siatki dwójłomnościowej jest znacznie większy niż dla chromoforów typu pseudo-stylbenowego opartych na chinolinie.

Analiza wyników zapisów reliefowej siatki dyfrakcyjnej dla polimerów zawierających chromofory oparte na chinolinie z podstawnikami w pozycji *para* pierścienia fenyłowego (Rysunek 46, Tabela 7) pokazuje, że polimery zawierające podstawniki o większej sile elektronodonorowej wykazują wyższą wydajność dyfrakcji η (Rysunki 46a i 46b). Jednakże trend ten jest zaburzony przez próbkę cop-OCH₃, która ma niższą wydajność dyfrakcji niż próbka cop-CH₃, mimo obecności podstawnika o większej sile elektronodonorowej (Rysunek 46b). Obserwacja ta jest zgodna z wcześniejszymi badaniami [178], które wykazały również, że polimer cop-OCH₃ charakteryzuje się wysoką masą cząsteczkową [178][180] i znacznie dłuższymi łańcuchami w porównaniu z innymi polimerami w tej serii, co może utrudniać formowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej [64][114]. Najwyższe wydajności dyfrakcji, wynoszące 2,38% i 9,43%, wykazały odpowiednio próbki

cop-N(CH₃)₂ i cop-N(C₂H₅)₂ (zmierzone w 20 minucie eksperymentu), co odpowiada wartościom odpowiednio prawie 240- i 940-krotnie większym względem próbki niepodstawionej (cop-H).

Podobny wpływ podstawników na formowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej zaobserwowano dla chromoforów zawierających podstawniki elektronoakceptorowe, dla których wydajność dyfrakcji jest wyższa w obecności podstawników powodujących większe przesunięcie widma w kierunku czerwieni (Rysunek 46c, Tabela 7). Najwyższe wzmocnienie wydajności dyfrakcji, wynoszące (w 20 minucie eksperymentu) prawie ośmiokrotność wartości dla cop-H, uzyskano dla próbki cop-NO₂. Co interesujące, polimer cop-Br wykazał niższą wydajność dyfrakcji η niż polimer cop-Cl, mimo takiej samej wartości λ_{max} (Tabela 7) oraz nieco większej siły elektronoakceptorowej bromu w porównaniu z chlorem. Podobną obserwację poczynili Rosalyn i współpracownicy [224] podczas badań polimerów funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na naftolu. Wynik ten można wiązać z wpływem bromu na ruchliwość łańcuchów polimeru cop-Br. Brom, będąc znacznie cięższym atomem niż chlor, prawdopodobnie utrudnia przemieszczanie segmentów łańcuchów podczas formowania reliefowej siatki dyfrakcyjnej.

Wydajności dyfrakcji próbek zawierających chromofory oparte na chinaldynie (Rysunek 47a, Tabela 7) były od 1,3- do 3-krotnie większe niż η odpowiadających im próbek opartych na chinolinie, mierzone po 10 minutach zapisu siatki. Przewaga ta była nieco większa po 10-minutowej relaksacji następującej po zapisie siatki (współczynnik wzmocnienia od 1,4 do 3). Chociaż najsilniejszy sygnał dyfrakcyjny dla próbek z tej grupy zaobserwowano dla polimerów zawierających grupę nitrową (ponad dwukrotnie wyższy niż η copQ-OCH₃ i prawie sześciokrotnie wyższy niż η copQ-H), to największe wzmocnienie wydajności dyfrakcji w porównaniu do odpowiednika opartego na chinolinie zaobserwowano dla copQ-H, którego η było ponad dwukrotnie większe niż η cop-H).

Jak pokazano we wcześniejszych badaniach, obecność elektronodonorowego podstawnika dimetyloaminowego w pozycji *para* pierścienia fenyłowego sprzyja efektywnemu formowaniu reliefowej siatki dyfrakcyjnej [178]. Materiał taki można dalej funkcjonalizować przez wprowadzenie do pierścienia fenyłowego podstawnika *orto*-chlorowego lub *meta*-metoksylowego. Funkcjonalizacja drugiego rodzaju zwiększyła wydajność dyfrakcji prawie dwukrotnie na końcu eksperymentu (Rysunek 47b, Tabela 7), podczas gdy pierwsza wywołała efekt przeciwny, silnie tłumiąc zdolność materiału do formowania reliefowej siatki dyfrakcyjnej i powodując prawie 80-krotny spadek wydajności dyfrakcji w porównaniu do polimeru cop-N(CH₃)₂ (w 20 minucie eksperymentu) (Rysunki 47b i 47c, Tabela 7).

Na podstawie powtarzanych zapisów reliefowej siatki dyfrakcyjnej na powierzchni wybranej próbki (cop-N(C₂H₅)₂) oszacowano względny błąd związany z pomiarami wydajności dyfrakcji na poziomie 15% sygnału.

Tabela 7: Wydajności dyfrakcji (η) oraz głębokości modulacji powierzchni (Γ) reliefowych siatek dyfrakcyjnych zapisanych na cienkich warstwach badanych związków. Dla ułatwienia porównania zestawiono również długości fali odpowiadające maksimum absorpcji (λ_{max}).

Kopolimer	λ_{max} [nm]	Wydajność dyfrakcji, η [%]		Głębokość modulacji powierzchni, Γ [nm]
		w 10. minucie eksperymentu (przed wyłączeniem wiązek zapisujących)	w 20. minucie eksperymentu (10 minut po zapisie)	
cop-N(C ₂ H ₅) ₂	451	8,80	9,43	279 ± 8
cop-Cl-N(CH ₃) ₂	447	0,07	0,03	7,9 ± 0,6
cop-OCH ₃ -N(CH ₃) ₂	441	4,29	4,54	163,6 ± 2,4
cop-N(CH ₃) ₂	441	2,36	2,38	118 ± 1
cop-OCH ₃	378	0,06	0,05	12,0 ± 0,1
cop-CH ₃	362	0,07	0,06	16,5 ± 0,6
cop-H	359	0,01	0,01	7,05 ± 0,33
cop-Cl	368	0,04	0,03	7,65 ± 0,33
cop-Br	368	0,03	0,02	6,05 ± 0,82
cop-COCH ₃	372	0,06	0,04	7,71 ± 0,43
cop-CF ₃	364	0,01	0,01	6,13 ± 0,21
cop-CN	374	0,09	0,06	10,7 ± 0,4
cop-NO ₂	383	0,12	0,08	13,46 ± 0,55
copQ-OCH ₃	378	0,08	0,07	15 ± 2
copQ-H	355	0,03	0,03	8,51 ± 0,33
copQ-NO ₂	386	0,19	0,15	15,93 ± 0,41
cop-DR1	469	7,16	6,11	197,4 ± 2,4

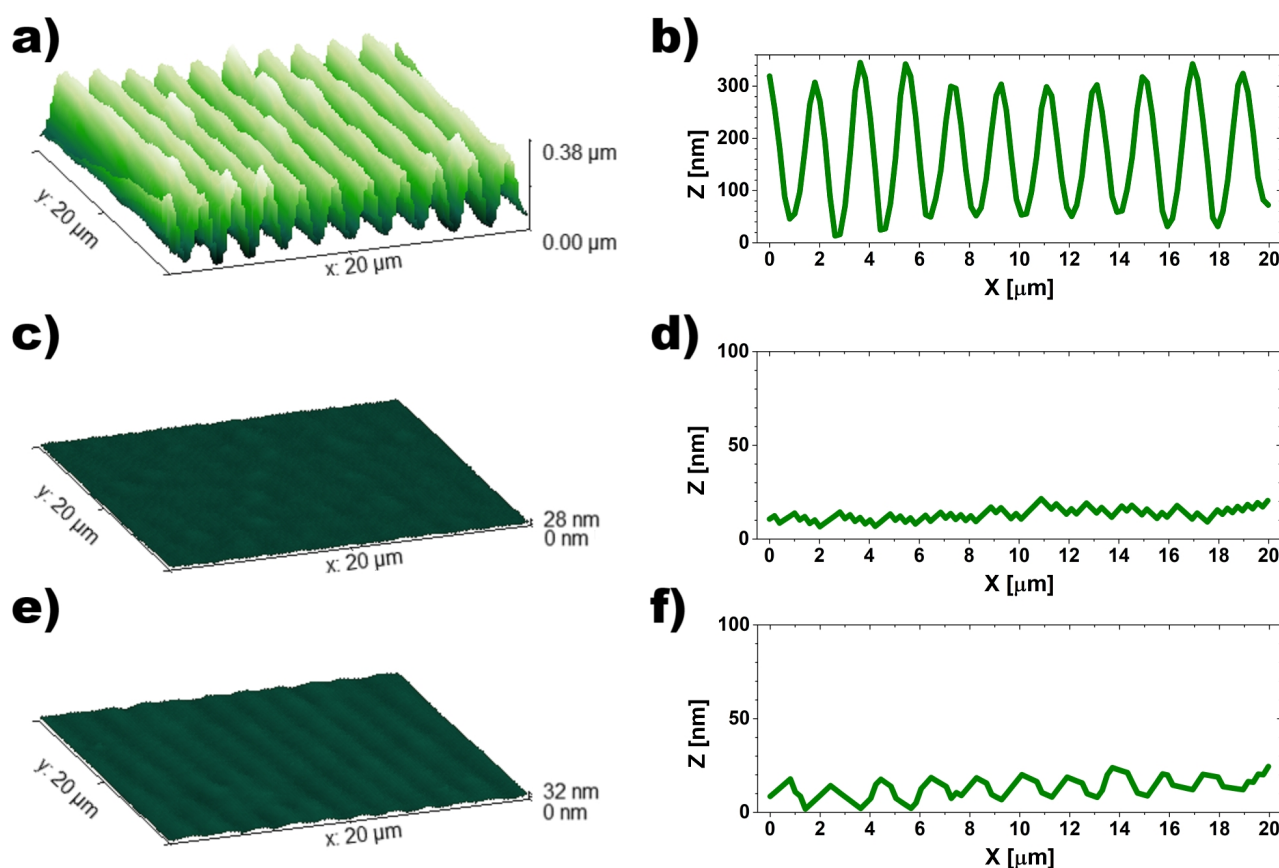
Uformowanie reliefowych siatek dyfrakcyjnych na powierzchni próbek zostało potwierdzone za pomocą obrazowania mikroskopią sił atomowych, wykonanego na obszarze uprzednio naświetlonym interferującymi wiązkami laserowymi. Wszystkie próbki wykazały modulację powierzchni będącą następstwem oświetlenia. Zastosowana kombinacja polaryzacji wiązek zapisujących (RCP:LCP) oraz mały kąt interferencji wiązek ($2\theta = 16^\circ$) prowadzą do powstania wzoru interferencyjnego z modulowaną polaryzacją i niską modulacją amplitudy (około 3,8%). Zastosowane warunki eksperymentalne pozwalają uznać efekty termiczne oraz ablację za mało prawdopodobne jako przyczynę modulacji powierzchni próbek.

Typowe obrazy AFM oraz odpowiadające im profile głębokości modulacji powierzchni zarejestrowanych reliefowych siatek dyfrakcyjnych przedstawiono na Rysunku 48. Obrazy AFM dla pozostałych próbek są bardzo podobne. Wszystkie okresy siatek, oszacowane na podstawie obrazów AFM, zgadzają się z obliczeniami teoretycznymi, które dla kątów padania wiązek zapisujących $\theta = \pm 8^\circ$ wynoszą $\Lambda = 1,91 \mu\text{m}$ (Równanie ((37))). Stanowi to dodatkowe potwierdzenie, że obserwowana modulacja powierzchni była związana z fotoindukowanym transportem masy.

Ponieważ wydajność dyfrakcji rośnie wraz z grubością siatki dyfrakcyjnej w zakresie małych grubości (Równanie (79)), można oczekiwać, że próbki o wysokich wartościach η będą wykazywały największe głębokości modulacji powierzchni Γ . Rzeczywiście zaobserwowano związek między η i Γ dla badanych próbek (Tabela 7), chociaż zależność ta nie jest liniowa. Wydajności dyfrakcji większości siatek zarejestrowanych na cienkich warstwach polimerów z barwnikami opartymi na chinolinie, zawierającymi podstawniki w pozycji *para* pierścienia fenyłowego, wynosiły od 0,1% do 0,9% wartości η próbki cop-N(C₂H₅)₂, podczas gdy odpowiadające im głębokości modulacji powierzchni wynosiły od 2% do 6% wartości Γ tej próbki. Ponadto wydajność dyfrakcji próbki cop-N(C₂H₅)₂ jest odpowiednio 4- i 2-krotnie większa niż η próbek cop-N(CH₃)₂ i cop-OCH₃-N(CH₃)₂, co znajduje odzwierciedlenie w głębokościach modulacji powierzchni tych próbek wynoszących odpowiednio 42% i 59% wartości Γ próbki cop-N(C₂H₅)₂.

Polimer cop-Br stanowi jednak wyjątek od opisanego powyżej trendu. Jego wartość Γ jest najniższa wśród próbek zawierających podstawniki elektronoakceptorowe i jest porównywalna z wartościami dla cop-H oraz cop-CF₃ w granicach niepewności eksperymentalnej. Tymczasem η cop-Br była około dwukrotnie większa niż η obu tych polimerów. Zaobserwowano również rozbieżności między wartościami Γ polimerów zawierających grupy elektronodonorowe i elektronoakceptorowe o porównywalnych wydajnościach dyfrakcji. Rozbieżności te mogą mieć dwojakie przyczyny. Po pierwsze, różne udziały siatek dwójłomnościowej w objętości

oraz reliefowej na powierzchni próbek w całkowitej wydajności dyfrakcji mogą prowadzić do rzeczywistych różnic w wartościach Γ przy porównywalnych η . Po drugie, obserwowane rozbieżności mogą częściowo wynikać z niepewności eksperymentalnej pomiarów AFM, gdyż głębokości modulacji powierzchni są największe w centrach reliefowych siatek dyfrakcyjnych [94] (Rysunek 19). Precyzyjna lokalizacja centr siatek jest utrudniona, zwłaszcza dla próbek o niskich wydajnościach dyfrakcji. Wiarygodność uzyskanych danych potwierdzono przez powtarzanie skanów AFM na nieznacznie różniących się obszarach próbek, które dawały spójne wyniki.



Rysunek 48: a), c), e) Obrazy AFM oraz b), d), f) profile modulacji powierzchni reliefowych siatek dyfrakcyjnych zarejestrowanych na cienkich warstwach polimerów: a), b) *cop-N(C₂H₅)₂*; c), d) *cop-H*; oraz e), f) *cop-NO₂* [190].

Podobnie jak w przypadku wydajności dyfrakcji, głębokości modulacji powierzchni polimerów zawierających chromofory oparte na chinaldynie są większe w porównaniu do ich odpowiedników opartych na chinolinie. Jednakże wzmocnienie wartości Γ wydaje się mniej zależeć od podstawnika obecnego w pozycji *para* pierścienia fenyłowego niż wzmocnienie η . Stosunek Γ

polimerów opartych na chinaldynie do Γ odpowiadających im polimerów opartych na chinolinie wynosi około 1,2 dla wszystkich badanych par, niezależnie od rodzaju podstawnika na pierścieniu fenylowym. Ponieważ η jest bardziej zróżnicowane niż Γ w zależności od podstawnika, wyniki te sugerują, że podstawnik 2-metylowy przy chinolinie wywiera odmienny wpływ na siatkę reliefową oraz objętościową siatkę dwójłomnościową.

Głębokości modulacji powierzchni odzwierciedlały również trendy obserwowane dla wydajności dyfrakcji w przypadku polimerów z podstawnikiem *para*-dimetyloaminowym przy pierścieniu fenylowym, przy czym polimer cop-OCH₃-N(CH₃)₂ wykazywał większą, a cop-Cl-N(CH₃)₂ mniejszą głębokość modulacji powierzchni w porównaniu z polimerem cop-N(CH₃)₂. Jak już wspomniano, pomiary AFM (Rysunki 45e i 45f) wykazały większą chropowatość powierzchni próbki z podstawnikiem *orto*-chlorowym (Tabela 6), a reliefowa siatka dyfrakcyjna zarejestrowana na tej próbce była trudna do zidentyfikowania pośród licznych struktur koleczastych widocznych na jej powierzchni. Agregacja materiału jest najprawdopodobniej przyczyną obniżonej zdolności polimeru cop-Cl-N(CH₃)₂ do tworzenia reliefowej siatki dyfrakcyjnej. Zaburzenie procesu rejestracji siatki powierzchniowej przez absorpcję wiązki sondującej przez polimer cop-Cl-N(CH₃)₂ jest mało prawdopodobne. Próbka tego związku wykazała znaczny udział objętościowej siatki dwójłomnościowej w wydajności dyfrakcji (Rysunek 47c), skutkujący sygnałem dyfrakcyjnym porównywalnym z materiałami typu aminoazobenzenowego (Rysunki 46b, 46c i 47a). Absorpcja wiązki sondującej mogła jednak spowodować zanik orientacji chromoforów po wyłączeniu wiązek zapisujących siatkę, co tłumaczy względnie duży spadek sygnału dyfrakcyjnego w czasie obserwacji następującej po rejestracji siatki.

Warto podkreślić, że najwyraźniejsze reliefowe siatki dyfrakcyjne zaobserwowano w przypadku polimeru cop-N(C₂H₅)₂, co potwierdzają zarówno wydajność dyfrakcji, jak i głębokość modulacji powierzchni (Tabela 7). Ponadto, chociaż polimery cop-N(C₂H₅)₂ i cop-DR1 mają podobną strukturę, siatka reliefowa zarejestrowana na powierzchni próbki cop-N(C₂H₅)₂ jest znacznie bardziej wyraźna niż w przypadku próbki cop-DR1. Wynik ten wskazuje, że zastosowanie ubogich w elektrony ugrupowań heterocyklicznych zamiast podstawników elektronoakceptorowych przyłączonych do pierścienia fenylogo (chinolina w cop-N(C₂H₅)₂ kontra grupa *para*-nitrowa przy pierścieniu fenylowym w cop-DR1) może stanowić jeden z czynników sprzyjających efektywnemu fotoindukowanemu transportowi masy, choć ostateczna ocena tej strategii wymaga weryfikacji na szerszym zbiorze materiałów. Należy jednak zauważyć, że istnieją również inne, drobne różnice między tymi dwoma polimerami, a mianowicie miejsce

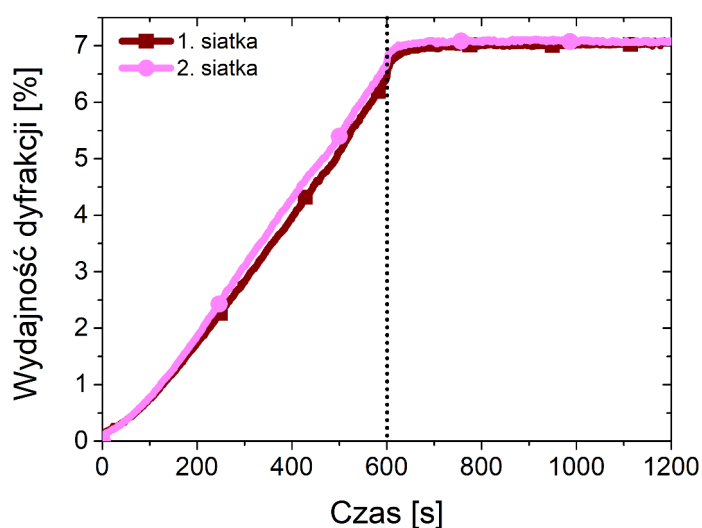
wiązania chromoforu do metakrylanu metylu oraz stosunek kopolimerów (1:3 dla cop-N(C₂H₅)₂ wobec 35:65 dla cop-DR1).

Zaobserwowano, że wydajności dyfrakcji oraz głębokości modulacji powierzchni siatek reliefowych są większe dla materiałów charakteryzujących się większym przesunięciem batochromowym w widmie absorpcji, a co za tym idzie, przeciętnie większymi szybkościami izomeryzacji termicznej (Tabela 5). Jednakże czasy życia izomerów *cis* badanych polimerów - rzędu minut, ze względu na izomeryzację termiczną *cis*→*trans* - są zbyt długie, aby miały istotny wpływ na powstawanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej. Dominującą rolę w tworzeniu siatek odgrywa zatem fotoizomeryzacja *trans-cis-trans*. W przypadku badanych materiałów typu aminoazobenzenowego światło o długości fali 532 nm, stosowane do zapisu siatek, odpowiada zakresowi pasma absorpcji $n\rightarrow\pi^*$, podczas gdy pseudo-stylbeny wykazują absorpcję na tej długości fali zarówno w paśmie $n\rightarrow\pi^*$, jak i $\pi\rightarrow\pi^*$. Słabsza zdolność do tworzenia reliefowych siatek dyfrakcyjnych przez polimery zawierające chromofory typu aminoazobenzenowego może być zatem częściowo związana z ich mniejszą absorpcją światła o długości fali 532 nm w porównaniu z pseudo-stylbenami, ponieważ wykazano, że wydajności kwantowe fotoizomeryzacji są większe dla przejść $n\rightarrow\pi^*$ niż dla przejść $\pi\rightarrow\pi^*$ [41][225][226]. Należy jednak zaznaczyć, że polimer cop-DR1 wykazuje największą absorpcję światła o długości fali 532 nm spośród wszystkich badanych materiałów (Rysunek 27), a mimo to reliefowa siatka dyfrakcyjna zarejestrowana na próbce cop-N(C₂H₅)₂ była bardziej wyraźna. Obserwacja ta wskazuje, że absorpcja światła przy długości fali wiązki zapisującej nie jest głównym czynnikiem determinującym efektywność formowania reliefowej siatki dyfrakcyjnej.

4.3.3. Dalsze badania zdolności polimeru cop-N(C₂H₅)₂ do formowania reliefowych siatek dyfrakcyjnych

Na podstawie wyników eksperymentów nad formowaniem reliefowej siatki dyfrakcyjnej w badanych materiałach wybrano polimer charakteryzujący się najwyższą wydajnością dyfrakcji (cop-N(C₂H₅)₂) do zbadania możliwości zapisu multipleksowanych siatek dyfrakcyjnych. Ponieważ jedną z technik zwiększenia gęstości zapisu informacji na nośniku holograficznym jest multipleksowanie z obrotem próbki (ang. *peristrophic multiplexing*) [227], zapisano ortogonalnie nałożone siatki reliefowe na próbce polimeru cop-N(C₂H₅)₂ o grubości około 450 nm w celu oceny możliwości zastosowania tej techniki z badanym materiałem. Wydajności dyfrakcji obu siatek, zmierzone w chwili wyłączenia wiązek zapisujących, były bardzo zbliżone (Rysunek 49) i wynosiły

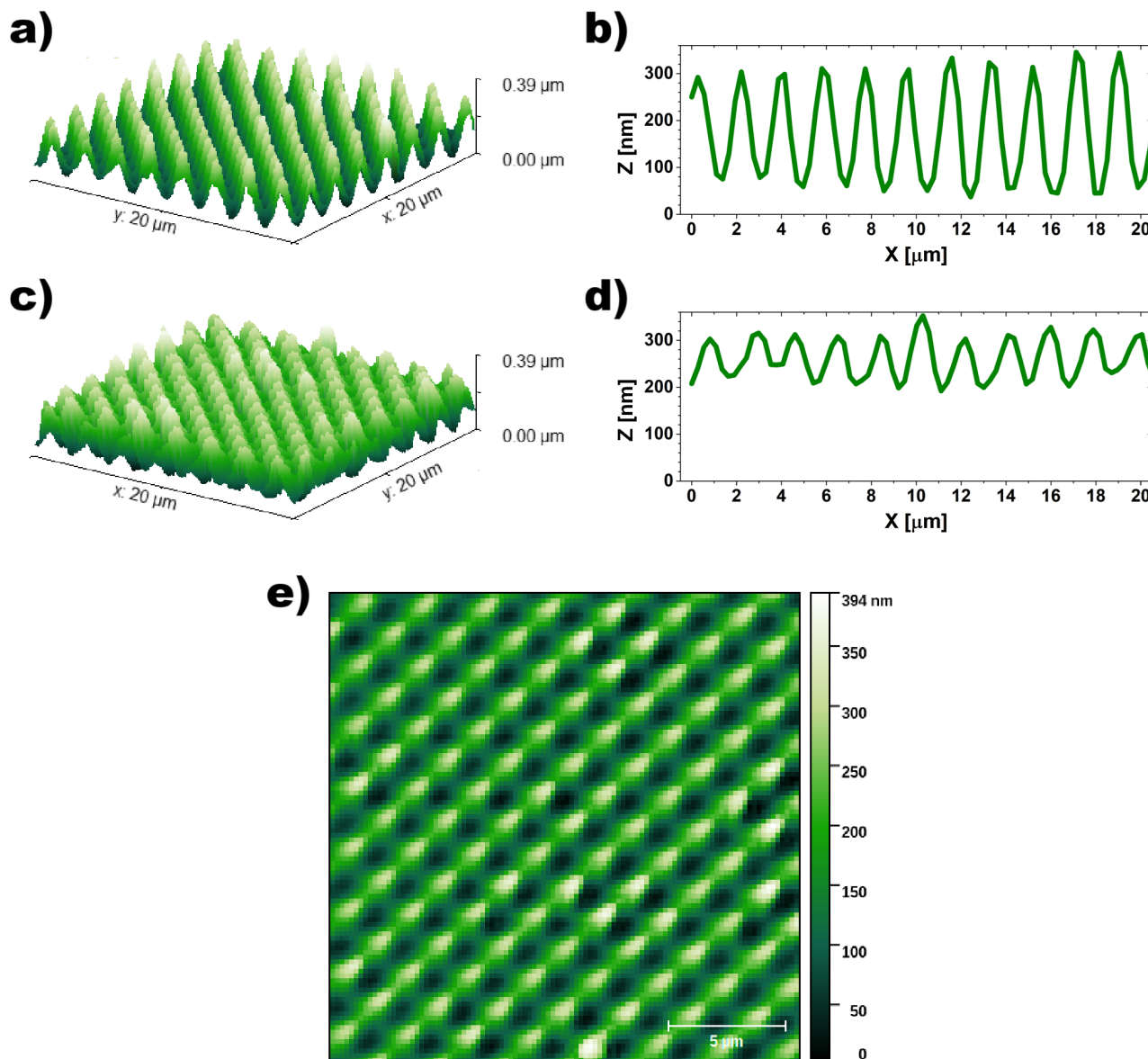
odpowiednio 6,44% (siatka pierwsza, zapisana na nowym obszarze próbki) oraz 6,65% (siatka druga, zapisana na tym samym obszarze, po obrocie próbki o 90° względem normalnej do jej powierzchni), mieszcząc się w granicach niepewności eksperymentalnej. Po 10 minutach relaksacji w ciemności η obu siatek wzrosły do 7,08%, co jest zgodne z wcześniej opisanym zachowaniem badanego materiału (Rozdział 4.3.2.). Krzywe kinetyki zapisu obu siatek były niemal identyczne, co wskazuje, że obecność pierwszej siatki nie wpłynęła na proces zapisu drugiej, ortogonalnie nałożonej siatki.



Rysunek 49: Kinetyka zmian wydajności dyfrakcji podczas zapisu ortogonalnie nałożonych reliefowych siatek dyfrakcyjnych na próbce polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Siatka pierwsza została zapisana na nowym obszarze próbki, siatka druga - na tym samym obszarze po obróceniu próbki o 90° względem normalnej do jej powierzchni. Pionowa przerywana linia wskazuje moment wyłączenia wiązek zapisujących [190].

Obrazowanie AFM (Rysunek 50) wykazało, że głębokość modulacji powierzchni pierwszej siatki, zmierzona bezpośrednio po jej zapisie wynosiła (261 ± 5) nm, a po zapisaniu siatki nałożonej ortogonalnie wartość ta nie uległa istotnej zmianie i wynosiła $\Gamma_1 = (259 \pm 5)$ nm, podczas gdy głębokość modulacji drugiej siatki wynosiła $\Gamma_2 = (112 \pm 5)$ nm. Niezmiennosc Γ_1 po zapisaniu drugiej siatki potwierdza, że proces zapisu drugiej siatki nie wpłynął na strukturę powierzchniową pierwszej. Znaczna różnica między wartościami Γ_1 i Γ_2 prawdopodobnie wynika z nieprecyzyjnego ustawienia próbki podczas obrotu między zapisami obu siatek, co potwierdzają wyniki analizy różnych obszarów próbki z nałożonymi siatkami. Zaobserwowano odwrotną zależność między Γ_1

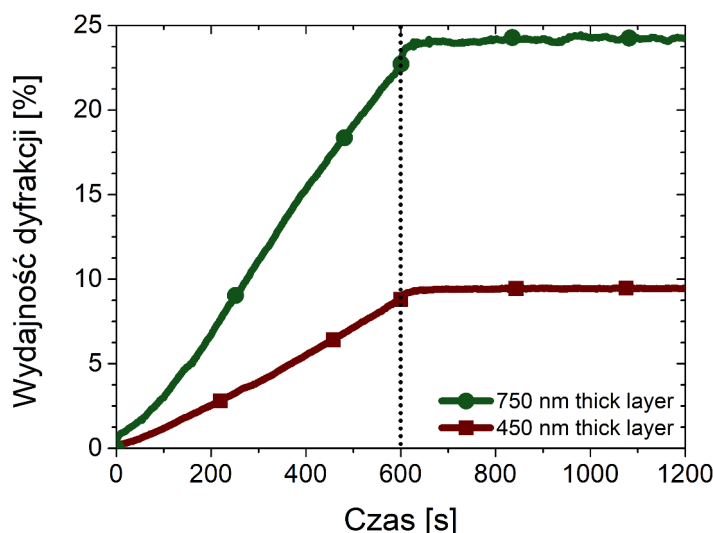
i Γ_2 : w miejscach, gdzie Γ_2 była większa, wartość Γ_1 ulegała odpowiedniemu zmniejszeniu, co może świadczyć o wzajemnym przesunięciu centrów siatek.



Rysunek 50: Wyniki pomiarów AFM dla eksperymentu multipleksowania z obrotem próbki (polimer $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, grubość ~ 450 nm): a) obraz AFM i b) profil modulacji powierzchni siatki pierwszej; c) obraz AFM i d) profil modulacji powierzchni siatki drugiej (zapisanej po obróceniu próbki o 90° względem normalnej do jej powierzchni); e) mapa topograficzna AFM (widok 2D) obszaru z ortogonalnie nałożonymi siatkami [190].

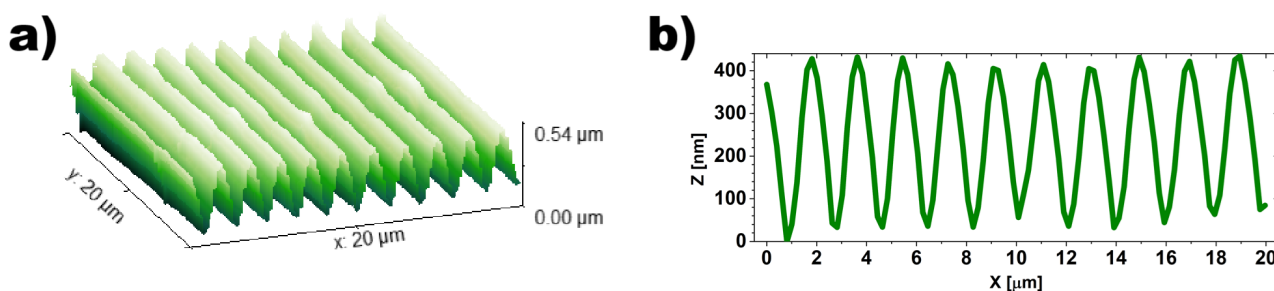
Aby zbadać możliwości zwiększenia wydajności dyfrakcji oraz głębokości modulacji powierzchni reliefowych siatek dyfrakcyjnych zapisanych w warstwach polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, przygotowano warstwę tego polimeru o grubości około 750 nm (w porównaniu z poprzednio

stosowaną warstwą o grubości około 450 nm). Zwiększenie grubości próbki spowodowało wzrost wydajności dyfrakcji (Rysunek 51). Wydajność dyfrakcji próbki o zwiększonej grubości osiągnęła wartości $\eta_{750} = 22,7\%$ po 10 minutach zapisu i $24,2\%$ po 10 minutach obserwacji relaksacji, w porównaniu z odpowiednio $\eta_{450} = 8,8\%$ i $9,4\%$ uzyskanymi dla cieńszej próbki, co odpowiada 2,6-krotnemu wzrostowi η .



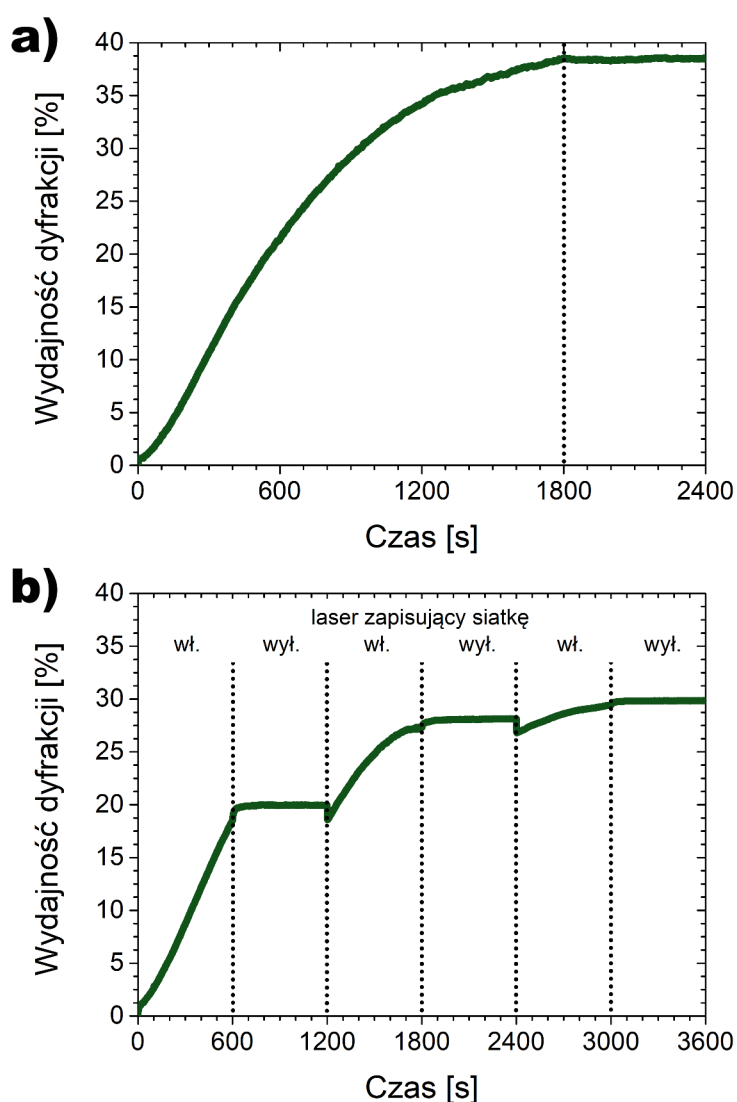
Rysunek 51: Kinetyka zmian wydajności dyfrakcji podczas zapisu reliefowej siatki dyfrakcyjnej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm; dla porównania przedstawiono również dane dla warstwy o grubości około 450 nm. Pionowa przerywana linia wskazuje moment wyłączenia wiązek zapisujących [190].

Obrazowanie AFM (Rysunek 52) wykazało, że głębokość modulacji powierzchni siatki zapisanej na warstwie o grubości 750 nm wynosiła $\Gamma_{750} = (381 \pm 5)$ nm, co stanowi około 1,4-krotny wzrost w porównaniu z $\Gamma_{450} = (279 \pm 8)$ nm uzyskanym dla cieńszej próbki.



Rysunek 52: a) Obraz topograficzny AFM oraz b) profil modułacji powierzchni reliefowej siatki dyfrakcyjnej zapisanej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm [190].

Jak wynika z Rysunku 51 10-minutowy czas zapisu reliefowej siatki dyfrakcyjnej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości 750 nm nie jest wystarczający do osiągnięcia nasycenia wydajności dyfrakcji. W związku z tym warstwę tę wykorzystano do 30-minutowego zapisu siatki, przeprowadzonego na dwa sposoby: w pierwszym, siatkę zapisywano ciągle przez 30 minut; w drugim, 10-minutowe okresy zapisu oddzielone były 10-minutowymi przerwami. W obu przypadkach wydajność dyfrakcji osiągnęła plateau, nie uzyskując jednak pełnego nasycenia (Rysunek 53), przy czym oba podejścia dały jednak różne wartości maksymalnej wydajności dyfrakcji.

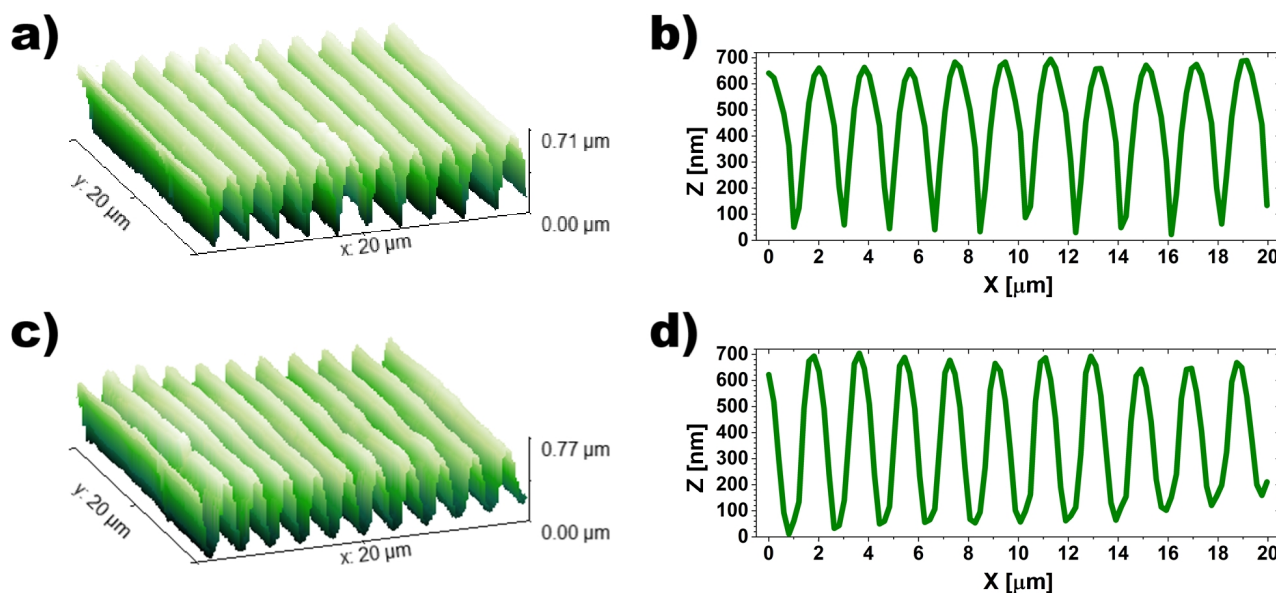


Rysunek 53: Kinetyka zmian wydajności dyfrakcji podczas 30-minutowego zapisu reliefowej siatki dyfrakcyjnej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm: a) zapis ciągły; b) zapis przerywany (naprzemienne okresy zapisu i przerw po 10 minutach). Pionowe przerywane linie wskazują momenty wyłączenia i włączenia wiązek zapisujących [190].

Po 30-minutach ciągłego zapisu wydajność dyfrakcji osiągnęła 38% (Rysunek 53a). W przypadku zapisu sekwencyjnego (Rysunek 53b) η wynosiła odpowiednio: 19% po pierwszym cyklu zapisu i 20% po 10 minutach relaksacji w ciemności, 27% i 28% po drugim cyklu; 29% i 30% po trzecim cyklu.

Istotną różnicę zaobserwowano w zmianach wydajności dyfrakcji po wyłączeniu wiązek zapisujących. Po ciągłym 30-minutowym zapisie wydajność dyfrakcji ustabilizowała się na wartości 38%. Natomiast za każdym razem po wyłączeniu wiązek w zapisie sekwencyjnym wydajność dyfrakcji wykazywała szybki lecz niewielki wzrost, po którym osiągała plateau. Po ponownym włączeniu wiązek zapisujących, wydajność dyfrakcji natychmiast malała do wartości porównywalnej do obserwowanej bezpośrednio przed ich wyłączeniem. Następnie wydajność dyfrakcji ponownie wzrastała z szybkością porównywalną do obserwowanej przed przerwą.

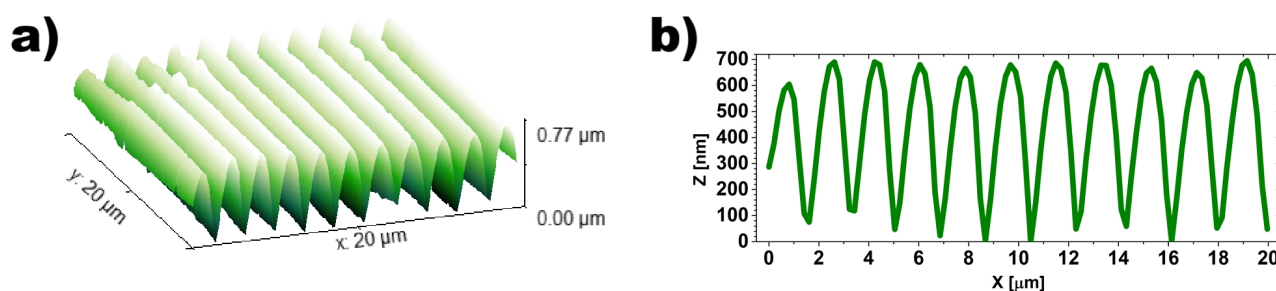
Obrazowanie AFM (Rysunek 54) wykazało, że oba podejścia doprowadziły do uformowania siatek o porównywalnych głębokościach modulacji powierzchni. Zapis ciągły poskutkował głębokością modulacji powierzchni na poziomie (623 ± 5) nm, a zapis sekwencyjny dał wartość (608 ± 11) nm. Istotną różnicę zaobserwowano natomiast w profilach modulacji powierzchni (Rysunki 54b i 54d): zapis sekwencyjny prowadził do profilu sinusoidalnego, podczas gdy zapis ciągły poskutkował niesinusoidalną modulacją powierzchni.



Rysunek 54: Obrazy topograficzne AFM i profile modulacji powierzchni reliefowych siatek dyfrakcyjnych zapisanych na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm: a) obraz AFM i b) profil modulacji powierzchni dla zapisu ciągłego; c) obraz AFM i d) profil modulacji powierzchni dla zapisu sekwencyjnego (naprzemienne okresy zapisu i przerw po 10 minut) [190].

Należy podkreślić, że wysoka wydajność dyfrakcji siatki zapisanej w sposób ciągły związana jest z jej dużą modulacją powierzchni tej siatki. Wartość współczynnika d/Λ wynosi dla niej około 0,33, co oznacza, że siatka ta wykracza poza skalarny zakres dyfrakcji, w którym teoretyczny limit wydajności dyfrakcji dla siatek fazowych wynosi 34%.

Długoterminowa stabilność reliefowych siatek dyfrakcyjnych jest istotna dla zastosowań w urządzeniach wykorzystujących takie siatki, na przykład holograficznych nośników danych [227]. Z tego powodu zbadano trwałość siatki o największej wydajności dyfrakcji, uzyskanej podczas ciągłego 30-minutowego zapisu na warstwie związku $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm, wykonując pomiar AFM dwa lata po zapisie siatki (Rysunek 55). Głębokość modulacji powierzchni siatki wynosiła wówczas (630 ± 9) nm, co jest zgodne w granicach niepewności eksperymentalnej z wartością zmierzoną bezpośrednio po zapisie $((623 \pm 5) \text{ nm})$. Wynik ten wskazuje na bardzo dobrą długoterminową stabilność czasową badanej reliefowej siatki dyfrakcyjnej zarejestrowanej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

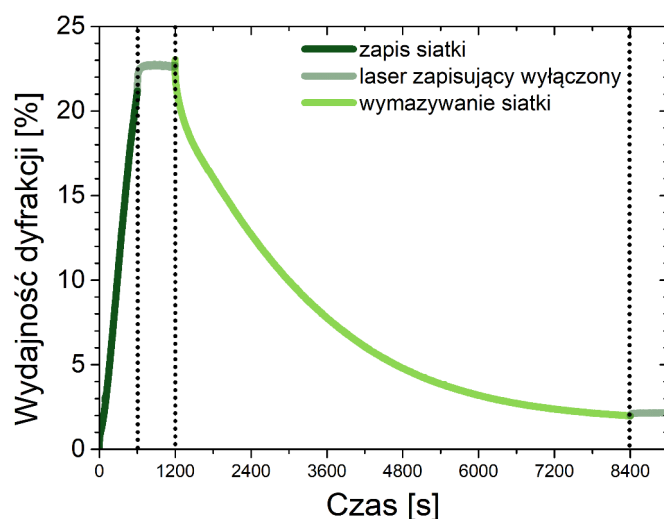


Rysunek 55: a) Obraz topograficzny AFM oraz b) profil modulacji powierzchni reliefowej siatki dyfrakcyjnej zapisanej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm podczas ciągłego, 30-minutowego zapisu, zmierzone dwa lata po wytworzeniu siatki.

Możliwość usunięcia uprzednio zapisanej reliefowej siatki dyfrakcyjnej jest istotna z punktu widzenia przestrajalnych urządzeń, takich jak lasery z rozproszonym sprzężeniem zwrotnym [228] czy optyczne nośniki danych z możliwością wielokrotnego zapisu. Siatki reliefowe zapisane w polimerach zawierających azobenzeny mogą zostać usunięte przez ogrzanie materiału powyżej temperatury zeszklenia [65]. Technika ta jest jednak niepraktyczna, gdyż wymaga podgrzania całej próbki i uniemożliwia selektywne usuwanie siatek. Wykazano, że reliefowe siatki dyfrakcyjne można usuwać również za pomocą pojedynczej wiązki laserowej o odpowiedniej polaryzacji [229] [230], ponieważ transport masy odbywa się w kierunku polaryzacji światła [61], co stanowi bardziej użyteczne rozwiązanie. Dodatkowo, jeśli wiązka jest spolaryzowana kołowo, usuwa ona

nie tylko siatkę reliefową, lecz prowadzi również do utraty orientacji chromoforów, a co za tym idzie, do zaniku objętościowej siatki dwójłomnościowej [96].

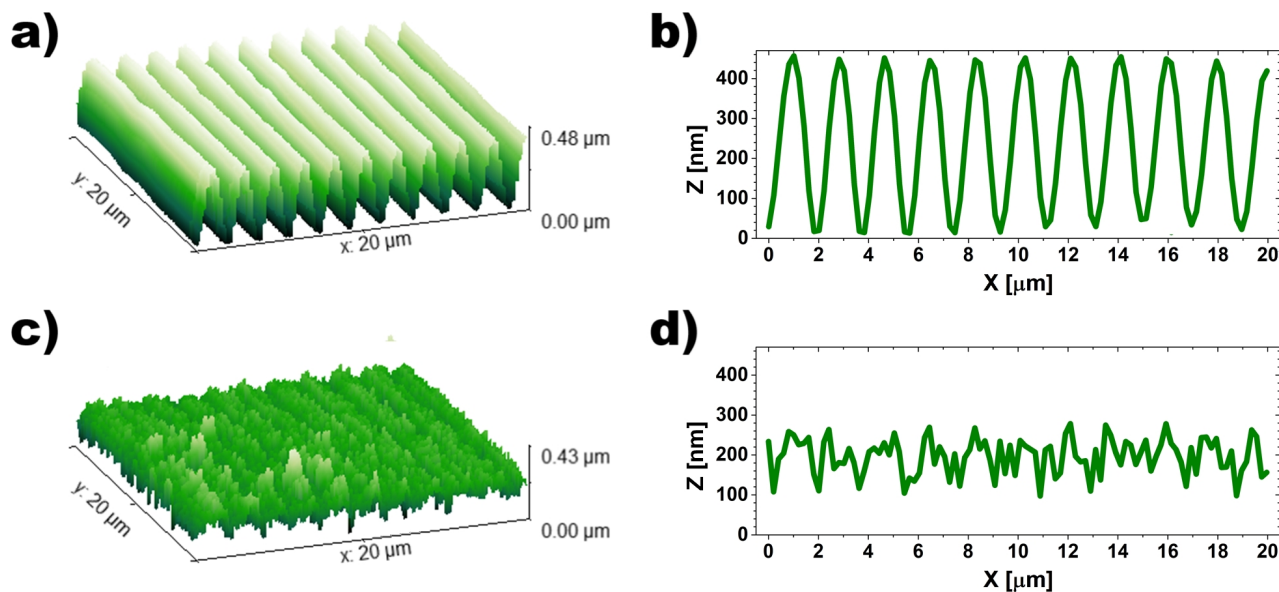
Możliwość usunięcia reliefowej siatki dyfrakcyjnej z powierzchni próbki została sprawdzona na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości 750 nm. W pierwszym kroku zarejestrowano siatkę na nowym obszarze próbki. Wydajność dyfrakcji po 10 minutach zapisu osiągnęła 21%, a następnie wzrosła do 23% po 10 minut relaksacji w ciemności (Rysunek 56). Rysunek 57a przedstawia obraz AFM tak uzyskanej siatki. W kolejnym kroku ten sam obszar próbki naświetlano przez dwie godziny pojedynczą wiązką spolaryzowaną kołowo (Rysunek 56). Po zakończeniu naświetlania wydajność dyfrakcji spadła poniżej 2%, co wskazuje na niemal całkowite usunięcie siatki. Po zablokowaniu wiązki wymazującej η wzrosła nieznacznie w ciągu kolejnych 10 minut, osiągając wartość nieco powyżej 2%, co można przypisać częściowej relaksacji orientacji chromoforów.



Rysunek 56: Kinetyka zmian wydajności dyfrakcji podczas zapisu (0-600 s) i usuwania (1200-8400 s) reliefowej siatki dyfrakcyjnej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm. Przedziały 600-1200 s oraz po 8400 s odpowiadają relaksacji w ciemności przy wyłączonych wiązках [190].

Pomiary AFM (Rysunek 57) potwierdziły, że mimo zmniejszenia głębokości modulacji powierzchni z (424 ± 3) nm bezpośrednio po zapisie siatki do (147 ± 5) nm po dwugodzinnym naświetlaniu wiązką wymazującą, reliefowa siatka dyfrakcyjna nie została całkowicie usunięta. Ponadto, mimo zaniku sinusoidalnego profilu modulacji powierzchni (Rysunek 57a), chropowatość

powierzchni pozostała wysoka ($R_a = 38,47$ nm, $R_q = 49,78$ nm), a pozostałości struktury periodycznej były nadal zauważalne na obrazie AFM (Rysunek 57c).



Rysunek 57: Obrazy topograficzne AFM i profile modulacji powierzchni reliefowej siatki dyfrakcyjnej zapisanej na warstwie polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o grubości około 750 nm: a) obraz AFM i b) profil modulacji powierzchni po zapisie siatki; c) obraz AFM i d) profil modulacji powierzchni po usunięciu siatki wiązką spolaryzowaną kołowo [190].

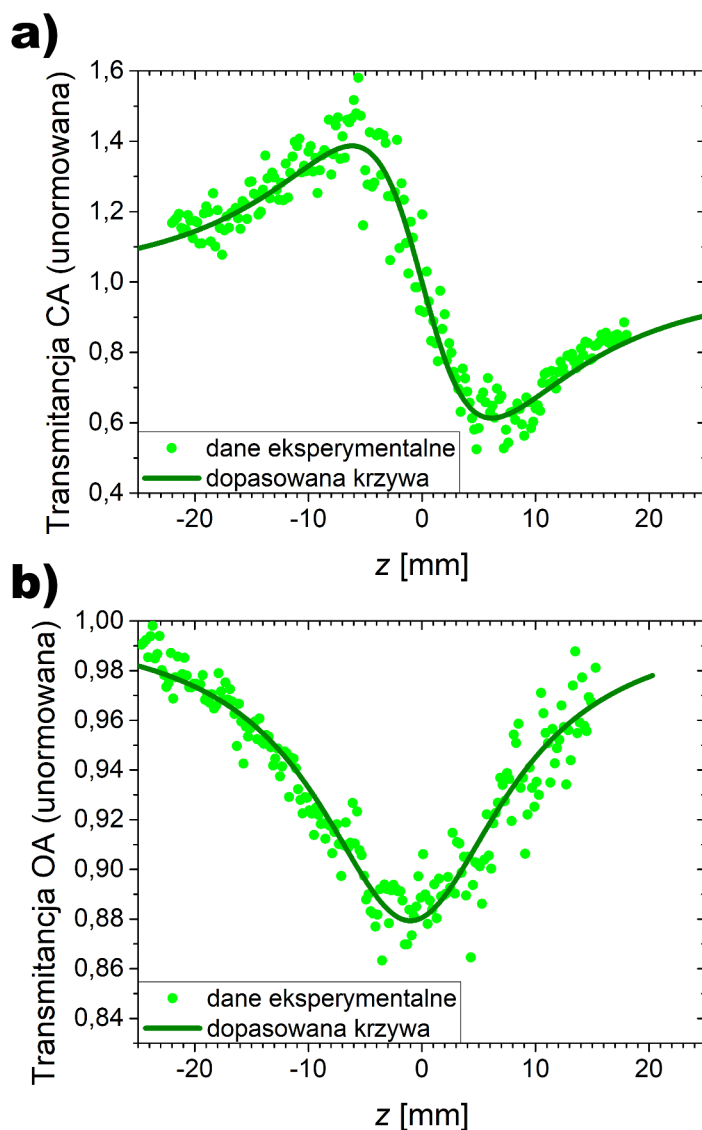
4.4. Nieliniowe właściwości optyczne trzeciego rzędu

Nieliniowe właściwości optyczne trzeciego rzędu (absorpcja dwufotonowa oraz nieliniowy współczynnik załamania) wybranych związków (cop-CN, cop-Cl, cop-H, cop-OCH₃, cop-N(CH₃)₂ oraz cop-N(C₂H₅)₂) rozpuszczonych w tetrahydrofuranie zbadano za pomocą techniki Z-skan. Eksperymenty przeprowadzono w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, w którym badane związki są przezroczyste, i który odpowiada podwojonym długościom fal związanych z przejściami jednofotonowymi. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem lasera emitującego impulsy femtosekundowe o stosunkowo niskiej częstotliwości repetycji, co pozwoliło na zminimalizowanie wpływu absorpcji ze stanów wzbudzonych na wyniki badań absorpcji dwufotonowej [231] oraz efektów termicznych [232] obecnych podczas badań nieliniowego współczynnika załamania przy użyciu laserów o wysokiej częstotliwości repetycji [233].

Krzywe eksperymentalne uzyskane w układzie z otwartą przesłoną unormowano do jedności, a następnie dopasowano do nich krzywe teoretyczne opisane równaniami (68) i (69). Pozwoliło to na wyznaczenie współczynników absorpcji dwufotonowej według (70), na podstawie których, korzystając z równania (71) obliczono przekroje czynne na absorpcję dwufotonową powtarzającej się jednostki strukturalnej polimeru, tzn. fragment kopolimeru zawierającego jeden chromofor.

Krzywe uzyskane z pomiarów w układzie z zamkniętą przesłoną podzielono przez odpowiednie krzywe uzyskane w pomiarach z przesłoną otwartą, dzięki czemu wydzielono wkład nieliniowego współczynnika załamania do zmiany transmitancji układu CA. Następnie, w celu wydzielenia wpływu polimeru na nieliniowy współczynnik załamania roztworu, krzywe uzyskane ze skanów z zamkniętą przesłoną dla czystego rozpuszczalnika unormowano, po czym odjęto je od unormowanych krzywych uzyskanych dla roztworów [195]. Uzyskane w ten sposób krzywe eksperymentalne dopasowano zgodnie z równaniem (66), a następnie obliczono nieliniowe współczynniki załamania według (67).

Przykładowe wyniki pojedynczych pomiarów, obejmujące dane eksperymentalne po przeprowadzeniu opisanej powyżej procedury normalizacji i korekcji, a także dopasowane do nich krzywe teoretyczne, przedstawiono na Rysunku 58. Analiza uzyskanych widm absorpcji dwufotonowej badanych materiałów przedstawiona jest w podrozdziale 4.4.1. *Absorpcja dwufotonowa wybranych kopolimerów*, a zależności spektralnych nieliniowego współczynnika załamania – w podrozdziale 4.4.2. *Nieliniowy współczynnik załamania wybranych kopolimerów*.



Rysunek 58: Przykładowe krzywe otrzymane z eksperymentów Z-skan (punkty) oraz dopasowane krzywe teoretyczne (linia ciągła): a) transmitancja układu z zamkniętą przesłoną (krzywa uzyskana przy użyciu promieniowania o długości fali 1000 nm), b) transmitancja układu z otwartą przesłoną (pomiar wykonany przy użyciu promieniowania o długości fali 875 nm). Obie krzywe uzyskano dla roztworu polimeru $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i przedstawiają dane po normalizacji i korekcji opisanej w tekście.

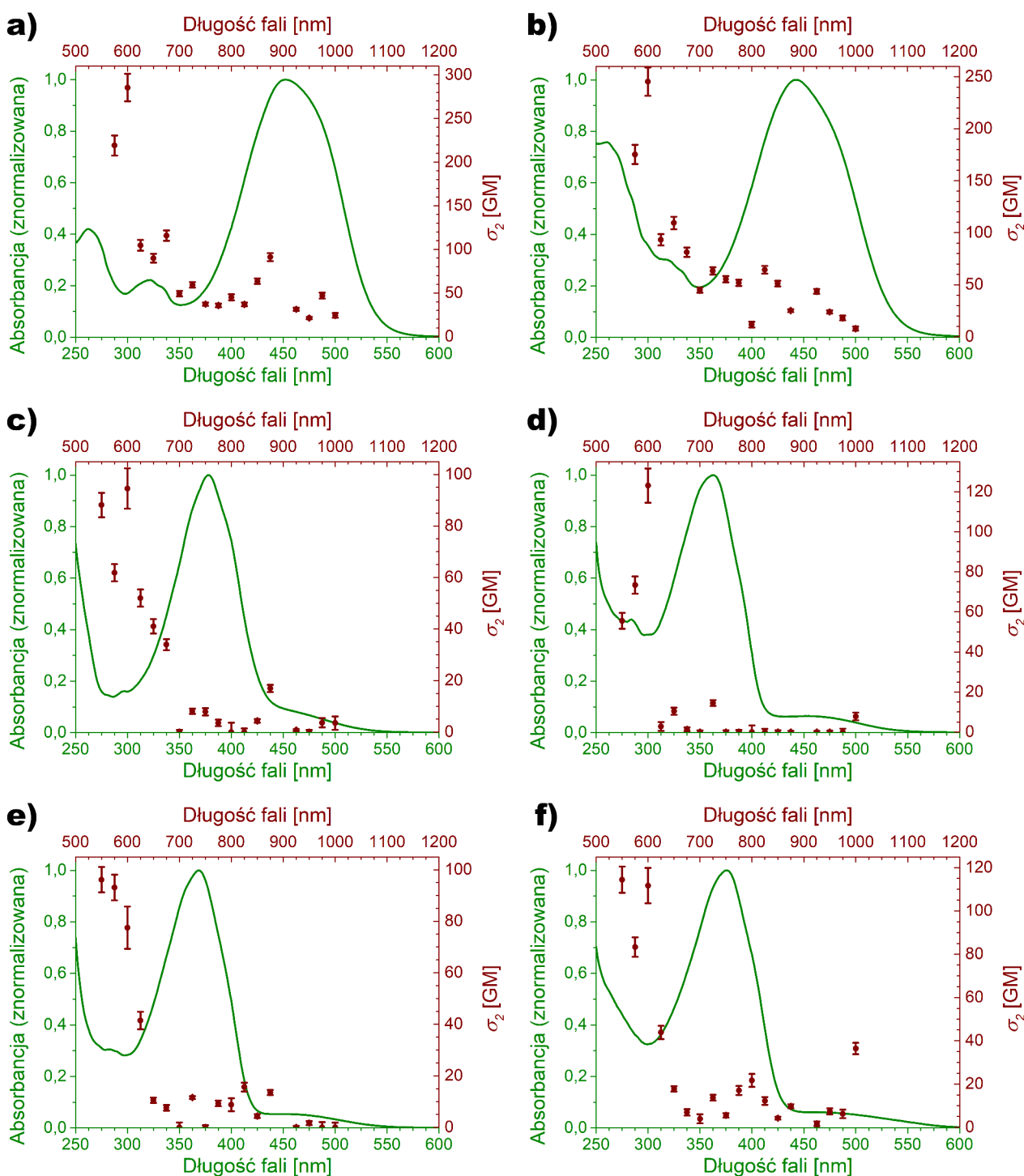
4.4.1. Absorpcja dwufotonowa wybranych kopolimerów

Wszystkie roztwory badanych związków wykazują najsilniejszą absorpcję dwufotonową dla długości fal odpowiadających energiom pojedynczego fotonu wyższym niż połowa energii przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ widocznych w widmach absorpcji liniowej, to znaczy dla długości fal krótszych niż około 700 nm dla związków cop-N(C₂H₅)₂, cop-N(CH₃)₂ oraz cop-OCH₃ oraz krótszych niż około 625 nm dla cop-H, cop-Cl oraz cop-CN. Roztwory wykazują również względnie niską bądź umiarkowaną absorpcję dwufotonową dla długości fal odpowiadających przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$ (Rysunek 59).

Wzrost absorpcji dwufotonowej w pobliżu pasm absorpcji jedno-fotonowej opisywano w wielu pracach dotyczących różnych pochodnych azobenzenu [234][235][236][237]. Autorzy pracy [234] przypisują takie zachowanie rezonansowemu wzmocnieniu absorpcji dwufotonowej prowadzącej do wyższych stanów wzbudzonych.

Chromofory obecne w badanych kopolimerach pozbawione są centrum symetrii. W takich molekułach przejścia dozwolone jednofotonowo są również dozwolone dwufotonowo [121][122], dlatego można oczekiwać pasm absorpcji dwufotonowej odpowiadających przejściom w absorpcji liniowej [234][236][237]. W większości widm absorpcji dwufotonowej badanych kopolimerów (z wyjątkiem cop-N(C₂H₅)₂) nie obserwuje się jednak wyraźnych pasm i ani wyróżniających się maksimów lokalnych. Podobną sytuację opisano w pracy [158], której autorzy wyjaśnili je jako skutek fotoizomeryzacji. Jak pokazały przedstawione w niej obliczenia kwantowo-mechaniczne, w widmie absorpcji dwufotonowej izomerów *cis* widoczne są dwa pasma absorpcji leżące po stronie energii niższych oraz wyższych od pasma absorpcji dwufotonowej izomeru *trans*. Fotoizomeryzacja *trans* $\rightarrow$ *cis* może być przyczyną braku wyraźnych pasm absorpcji dwufotonowej również w badanym przypadku, jako że podczas eksperymentów nie zapewniono stałej kompozycji izomerycznej roztworu.

Pomimo braku wyraźnych pasm w widmach absorpcji dwufotonowej badanych związków, ich przekroje czynne na absorpcję dwufotonową rosną wraz ze wzrostem siły elektronodonorowej lub elektronoakceptorowej podstawników w pozycji *para*- pierścienia fenyłowego. Takie zachowanie jest zgodne z przewidywaniami, ponieważ większy moment dipolowy przejścia sprzyja absorpcji dwufotonowej w molekułach bez centrum symetrii [122].



Rysunek 59: Widma absorpcji liniowej (zielone) oraz przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową σ_2 (bordowe) roztworów badanych polimerów w THF: a) $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, b) $\text{cop-N}(\text{CH}_3)_2$, c) cop-OCH_3 , d) cop-H , e) cop-Cl , f) cop-CN .

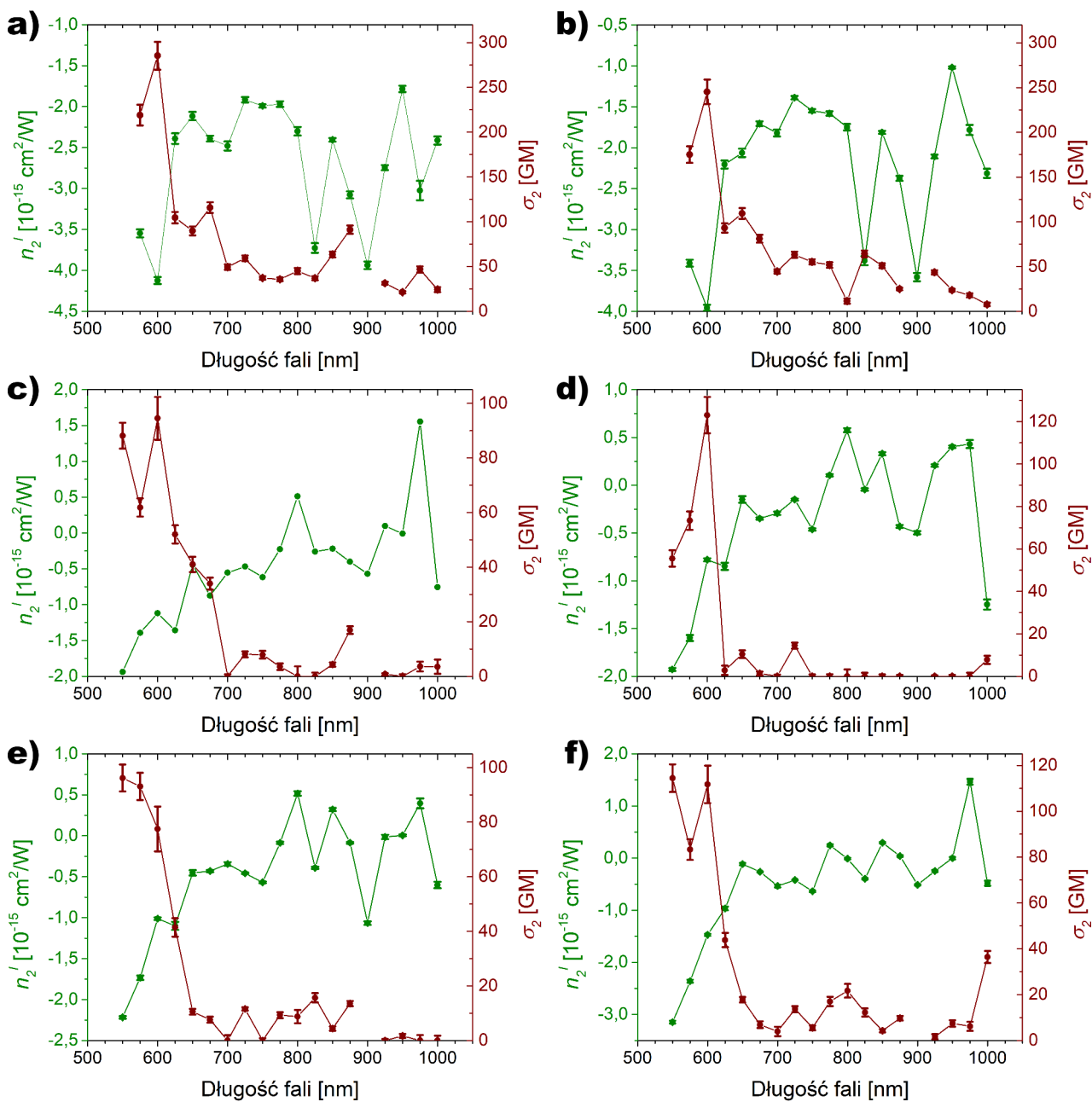
Przekroje czynne na absorpcję dwufotonową badanych związków są znacznie większe niż wartości otrzymane dla prostych pochodnych azobenzenu (z podstawnikami przy pierścieniach fenylowych), które wynoszą poniżej 1 GM dla molekuł typu aminoazobenzenowego oraz poniżej 5 GM dla pseudo-stylbenów [238]. Należy jednak odnotować, że ci sami autorzy w swojej kolejnej pracy [234] podają inne, znacznie wyższe wartości dla tych samych związków. Wartości przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową badanych związków typu aminoazobenzenowego są porównywalne z wartościami przekrojów czynnych innych związków, w których jeden z pierścieni fenylowych azobenzenu został zastąpiony innym układem aromatycznym, jak na przykład naftalen [235] lub tiazol [158]. Związki typu pseudo-stylbenowego wykazują większe przekroje czynne na absorpcję dwufotonową, osiągające wartości porównywalne z wartościami dla pochodnych azobenzenu modyfikowanych prostymi poliynami [239]. Przekroje czynne badanych związków pseudo-stylbenowych są jednak mniejsze niż wartości osiągnięte dla bardziej złożonych pochodnych azobenzenu zawierających rozbudowane układy sprzężone [236][237][239].

4.4.2. Nieliniowy współczynnik załamania wybranych kopolimerów

Spektralne zależności nieliniowych współczynników załamania badanych związków (Rysunek 60) wykazują wartości malejące przy długościach fal krótszych niż 800 nm dla związków typu aminoazobenzenowego i krótszych niż 700 nm dla pseudo-stylbenów. Wartości n_2 są ogólnie tym mniejsze, im większa jest siła elektronodonorowa lub elektronoakceptorowa podstawnika w pozycji *para*- pierścienia fenyłowego. W przedziale 800 – 1000 nm wartości n_2 dla większości badanych związków wykazują znaczne fluktuacje, największe dla materiałów zawierających chromofory typu pseudo-stylbenowego. Zjawisko to może wynikać z fotoizomeryzacji, ponieważ wywołana nią zmiana współczynnika załamania [240][241][242] może być nawet o kilka rzędów wielkości większa niż wkład elektronowej nieliniowości optycznej [136][243]. W konsekwencji nawet niewielki stopień izomeryzacji chromoforów może wywoływać zmiany n_2 porównywalne do zmian wywołanych nieliniowym efektem optycznym.

Trudno również określić przyczynę spadku nieliniowego współczynnika załamania związków dla długości fal poniżej 800 nm (dla związków aminoazobenzenowych) i 700 nm (dla pseudo-stylbenów). Spadek ten może wynikać z dyspersji nieliniowego współczynnika załamania w pobliżu przejść rezonansowych [244]. Zakres ten odpowiada jednak również najsilniejszej absorpcji dwufotonowej związków, a zatem w tym zakresie można oczekiwać najsilniejszej fotoizomeryzacji. Nie można również wykluczyć wpływu efektu termicznego. Pokazano, że efekt ten występuje w obecności absorpcji dwufotonowej nawet przy częstotliwości repetycji lasera tak niskiej jak 1 kHz [245], a ponieważ większość materiałów wykazuje rozszerzalność termiczną, efekt ten powoduje ujemną zmianę współczynnika załamania [246].

Wartości nieliniowych współczynników załamania badanych materiałów są o 1-2 rzędy wielkości mniejsze od literaturowych wartości elektronowego n_2 [136]. Trudno jednak ocenić, czy zakłócenia spowodowane fotoizomeryzacją lub efektem termicznym, bądź oboma równocześnie były na tyle duże, by całkowicie zdominować odpowiedź refrakcyjną materiałów i przesłonić odpowiedź wynikającą z elektronowego wkładu do nieliniowego współczynnika załamania. Zagadnienie to pozostaje nierozstrzygnięte i wymaga dalszych badań.



Rysunek 60: Spektralne zależności nieliniowego współczynnika załamania n_2^I (zielone, lewa oś) oraz przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową σ_2 (bordowe, prawa oś) roztworów badanych polimerów w THF: a) $\text{cop-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, b) $\text{cop-N}(\text{CH}_3)_2$, c) cop-OCH_3 , d) cop-H , e) cop-Cl , f) cop-CN .

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy scharakteryzowano serię szesnastu kopolimerów metakrylowych zawierających barwniki azowe oparte na chinolinie w łańcuchu bocznym pod kątem właściwości optycznych, fotofizycznych i fotochemicznych istotnych dla zastosowań fotonicznych i optyki nieliniowej. W szczególności podjęto próbę identyfikacji czynników strukturalnych chromoforów wpływających na wyżej wymienione właściwości. Pokazano, że istotnie wpływają na nie podstawniki chromoforów, a istotnym parametrem jest ich zdolność do oddawania lub przyjmowania elektronów. Wykazano związek siły elektronodonorowej lub elektronoakceptorowej podstawników z takimi właściwościami jak przesunięcie maksimum widma absorpcji, szybkości fotoizomeryzacji i izomeryzacji termicznej, wydajność fotoindukowanego transportu masy oraz nieliniowe właściwości optyczne trzeciego rzędu. Stwierdzono również, że wpływ podstawnika zależy od pozycji podstawienia w chromoforze. Te obserwacje mają szczególne znaczenie dla projektowania nowych związków o właściwościach zoptymalizowanych pod kątem konkretnych zastosowań. Łącząc poczynione w niniejszej pracy obserwacje, można by podjąć próbę syntezy kopolimerów zawierających kombinacje podstawników zwiększających efektywność fotoindukowanego transportu masy: podstawnik dietyloaminowy w pozycji *para* pierścienia fenylowego, podstawnik *meta*-metoksylowy przy pierścieniu fenylowym lub podstawnik metylowy w pozycji 2 ugrupowania chinolinowego.

Ważnymi obserwacjami z przedstawionych badań są również dobra jakość powierzchni cienkich warstw kopolimerów, wzmocniona absorpcja dwufotonowa związków zawierających chromofory oparte na chinolinie względem innych azobenzenów o prostszej strukturze oraz zwiększona wydajność fotoindukowanego transportu masy w związku zawierającym podstawnik dietyloaminowy w pozycji *para* pierścienia fenylowego. Właściwości te sprawiają, że badane materiały mogą znaleźć zastosowanie w fotonice oraz optyce nieliniowej. Należy jednak podkreślić, że mało wydajny transport masy w związkach typu aminoazobenzenowego nie dyskwalifikuje ich automatycznie ze wszystkich zastosowań fotonicznych, jako że formowanie reliefowej siatki dyfrakcyjnej jest efektem niepożądanym na przykład dla trójwymiarowego holograficznego zapisu danych. Z tego powodu przedstawione w niniejszej pracy badania warto by uzupełnić o eksperymenty dotyczące fotoindukowanej orientacji przy zastosowaniu wiązki zapisującej o długości fali leżącej w obszarze nakrywania się pasm absorpcyjnych $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$ materiałów, co umożliwiłoby ocenę przydatności badanych związków do holograficznego zapisu danych.

Istotnym ograniczeniem przedstawionych w niniejszej pracy badań nieliniowych właściwości optycznych trzeciego rzędu była fotoizomeryzacja barwników azowych. Z tego

powodu badania te warto byłoby powtórzyć w warunkach zapewniających stały skład izomeryczny roztworów, na przykład stosując kувety umożliwiające przepływ roztworu.

Bibliografia

- [1] T. Ben-Nun, T. Hoefler, „Demystifying Parallel and Distributed Deep Learning: An In-depth Concurrency Analysis", *ACM Computing Surveys* 52 (2019), 1-43; <https://doi.org/10.1145/3320060>.
- [2] J.M. Shalf, R. Leland, „Computing beyond Moore's Law", *Computer* 48 (2015), 14-23; <https://doi.org/10.1109/MC.2015.374>.
- [3] N. Jones, „How to stop data centres from gobbling up the world's electricity", *Nature* 561 (2018), 163-166; <https://doi.org/10.1038/d41586-018-06610-y>.
- [4] J. Feldmann, N. Youngblood, M. Karpov, H. Gehring, X. Li, M. Stappers, M. Le Gallo, X. Fu, A. Lukashchuk, A.S. Raja, J. Liu, C.D. Wright, A. Sebastian, T.J. Kippenberg, W.H.P. Pernice, H. Bhaskaran, „Parallel convolutional processing using an integrated photonic tensor core", *Nature* 589 (2021), 52–58; <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03070-1>.
- [5] Y. Zhang, X. Liu, C. Yang, J. Xiang, H. Yan, T. Fu, K. Wang, Y. Su, Z. Sun, X. Guo, „Direct tensor processing with coherent light", *Nat. Photon.* 20 (2026), 102–108; <https://doi.org/10.1038/s41566-025-01799-7>.
- [6] D. Bandara, S.C. Burdette, „Photoisomerization in different classes of azobenzene", *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 1809–1825; <https://doi.org/10.1039/C1CS15179G>.
- [7] M. Ishikawa, Y. Kawata, C. Egami, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, „Reflection-type confocal readout for multilayered optical memory", *Opt. Lett.* 23 (1998), 1781-1783; <https://doi.org/10.1364/OL.23.001781>.
- [8] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, „Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Applied Optics* 23 (1984), 4309-4312; <https://doi.org/10.1364/AO.23.004309>.
- [9] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, „Two-Stage Optical Data Storage in Azo Polymers", *pn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1558-1561; <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.1558>.
- [10] K. Harada, M. Itoh, T. Yatagai, S.-i. Kamemaru, „Application of Surface Relief Hologram Using Azobenzene Containing Polymer Film", *OPT REV* 12 (2005), 130–134; <https://doi.org/10.1007/s10043-004-0130-3>.

- [11] J. Wang, X. Han, Y. Wang, Z. Cui, Z. Shi, „All-Optical Azobenzene MMI Modulator based on Photoisomerization", SSRN; <https://doi.org/10.2139/ssrn.4956903>.
- [12] M. Becker, J. Riegelmeyer, M.D. Seyfried, B.J. Ravoo, C. Schuck, B. Risse, „Adaptive Photochemical Nonlinearities for Optical Neural Networks", *Adv. Intell. Syst.* 5 (2023), 2300229; <https://doi.org/10.1002/aisy.202300229>.
- [13] C.U. Bang, A. Shishido, T. Ikeda, H. Kurihara, „Surface Relief Grating Couplers Using Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 458 (2006), 149-159; <https://doi.org/10.1080/15421400600932603>.
- [14] L.M. Goldenberg, V. Lisinetskii, Y. Gritsai, J. Stumpe, S. Schrader, „Second order DFB lasing using reusable grating inscribed in azobenzene-containing material", *Opt. Mater. Express*, 2 (2012), 11–19; <https://doi.org/10.1364/OME.2.000011>.
- [15] F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, „Light-induced second-harmonic generation in azo-dye polymers", *Optics Letters* 18 (1993), 941-943; <https://doi.org/10.1364/OL.18.000941>.
- [16] D.J. Griffiths, „Podstawy elektrodynamiki" (Wyd. 2.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [17] E. Hecht, „Optics, Global Edition" (Wyd. 5.), Pearson Education Limited, Harlow 2017.
- [18] R.L. Sutherland, „Handbook of Nonlinear Optics" (Wyd. 2.), CRC Press, Boca Raton 2003; <https://doi.org/10.1201/9780203912539>.
- [19] R.W. Boyd, „Nonlinear Optics" (Wyd. 4.), Academic Press, London 2020; <https://doi.org/10.1016/C2015-0-05510-1>.
- [20] W. Demtröder, „Spektroskopia laserowa", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [21] F. Wooten, „Optical Properties of Solids", Academic Press, Nowy Jork i Londyn 1972.
- [22] G. Chartier, „Introduction to Optics", Springer Science+Business Media, Inc. 2005.
- [23] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, „Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990), 760-769; <https://doi.org/10.1109/3.53394>.
- [24] „Gaussian beam", https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam.
- [25] J. Bojarski, „Chemia Organiczna", Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2003.

- [26] W. Kołos, J. Sadlej, „Atom i cząsteczka”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
- [27] W. Kołos, „Chemia kwantowa”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978.
- [28] H. Haken, H.C. Wolf, „Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [29] B. Valeur, „Molecular Fluorescence, Principles and Applications”, Wiley-VCH 2001.
- [30] L.D.S. Yadav, „Organic Spectroscopy”, Springer Science+Business Media, Dordrecht 2005; <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2575-4>.
- [31] Z. Kęcki, „Podstawy spektroskopii molekularnej” (Wyd. 2.), Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1975.
- [32] D.A. Skoog, F. J. Holler, S.R. Crouch, „Principles of Instrumental Analysis” (Wyd. 6.), Thomson Brooks/Cole, Belmont 2007.
- [33] E. Mitscherlich, „Über das Stickstoffbenzid”, Ann. Pharm. 12 (1834), 311–314; <https://doi.org/10.1002/jlac.18340120282>.
- [34] X. Wang, „Azo Polymers - Synthesis, Functions and Applications”, Springer, Berlin Heidelberg 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53424-3>.
- [35] G.S. Hartley, „The Cis-form of Azobenzene”, Nature 140 (1937), 281–281; <https://doi.org/10.1038/140281a0>.
- [36] Z. Mahimwalla, K.G. Yager, J. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, C.J. Barrett, „Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications”, Polym. Bull. 69 (2012), 967–1006; <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0>.
- [37] „Photoreactive Organic Thin Films”, Z. Sekkat, W. Knoll (red.), Academic Press 2002; DOI: 10.1016/B978-0-12-635490-4.X5000-8.
- [38] Ľ. Vetráková, V. Ladányi, J. Al Anshori, P. Dvořák, J. Wirz, D. Heger, „The absorption spectrum of cis-azobenzene”, Photochem Photobiol Sci 16 (2017), 1749–1756; <https://doi.org/10.1039/c7pp00314e>.
- [39] „Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals”, Y. Zhao, T. Ikeda (Red.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2009; <https://doi.org/10.1002/9780470439098>.

- [40] Y. Wu, J.H. Cha, H.K. Shim, H.J. Seo, S.I. Kim, „Determination of photoisomerization parameters for a PMMA thinfilm doped with disperse orange 3", *Optical Materials* 73 (2017); DOI: 10.1016/j.optmat.2017.09.027.
- [41] V. Ladányi, P. Dvořák, J. Al Anshori, E. Vetráková, J. Wirz, D. Heger, „Azobenzene photoisomerization quantum yields in methanol redetermined", *Photochem. Photobiol. Sci.* 16 (2017), 1757-1761; <https://doi.org/0.1039/c7pp00315c>.
- [42] A. Volker, J.D. Steen, S. Crespi, „A fiber-optic spectroscopic setup for isomerization quantum yield determination", *Beilstein J. Org. Chem.* 20 (2024), 1684–1692; <https://doi.org/10.3762/bjoc.20.150>.
- [43] A.K. Schnack-Petersen, M. Pápai, K.B. Møller, „Azobenzene photoisomerization dynamics: Revealing the key degrees of freedom and the long timescale of the trans-to-cis process", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 428 (2022), 113869; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113869>.
- [44] I.C.D. Merritt, D. Jacquemin, M. Vacher, „cis → trans photoisomerisation of azobenzene: a fresh theoretical look", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021), 19155-19165; <https://doi.org/10.1039/D1CP01873F>.
- [45] F. Bureš, „Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules", *RSC Adv.* 4 (2014), 58826-58851; <https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>.
- [46] G.S. Kumar, D.C. Neckers, „Photochemistry of azobenzene-containing polymers", *Chem. Rev.* 89 (1989), 1915–1925; <https://doi.org/10.1021/cr00098a012>.
- [47] C.D. Eisenbach, „Effect of Polymer Matrix on the Cis-Trans Isomerization of Azobenzene Residues in Bulk Polymers", *Makromol. Chem.* 179 (1978), 2489-2506; <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021791014>.
- [48] L. Lamarre, C.S.P. Sung, „Studies of Physical Aging and Molecular Motion by Azochromophoric Labels Attached to the Main Chains of Amorphous Polymers", *Macromolecules* 16 (1983), 1729-1736; <https://doi.org/10.1021/ma00245a009>.
- [49] C.S. Paik, H. Morawetz, „Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk", *Macromolecules* 5 (1972), 171–177; <https://doi.org/10.1021/ma60026a015>.
- [50] C. Cojocariu, P. Rochon, „Light-induced motions in azobenzene-containing polymers", *Pure Appl. Chem.* 76 (2004), 1479–1497; <https://doi.org/10.1351/pac200476071479>.

- [51] M. Utecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, „Optical absorption and excitonic coupling in azobenzenes forming self-assembled monolayers: a study based on density functional theory", : Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011), 21608–21614; <https://doi.org/10.1039/c1cp22793a>.
- [52] K.G. Yager, C.J. Barrett, „Light-Induced Nanostructure Formation using Azobenzene Polymers", w „Polymeric Nanostructures and Their Applications", H.S. Nalwa (Red.), 1-38, American Scientific Publishers 2006.
- [53] A. Teitel, „Über eine besondere mechanische Wirkung des polarisierten Lichts", Naturwissenschaften 44 (1957), 370–371; <https://doi.org/10.1007/BF00629440>.
- [54] X. Meng, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, „Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 10. Cooperative Motion of Polar Side Groups in Amorphous Polymers", Macromolecules 29 (1996), 946–952; <https://doi.org/10.1021/ma951255d>.
- [55] M. Bugakov, V. Shibaev, N. Boiko, „Photoinduced Anisotropy in Thin Films of Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Supramolecular Complexes of Various Polymer Architecture", ChemPhysChem 26 (2025), e202400677; <https://doi.org/10.1002/cphc.202400677>.
- [56] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, „Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films", Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 1166-1168; <https://doi.org/10.1063/1.113845>.
- [57] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, „Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 136-138; <https://doi.org/10.1063/1.113541>.
- [58] K.G. Yager, C.J. Barrett, „Temperature modeling of laser-irradiated azo-polymer thin films", J. Chem. Phys. 120 (2004), 1089–1096; <https://doi.org/10.1063/1.1631438>.
- [59] S. Bian, J.M. Williams, D.Yu. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. Tripathy, „Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films", J. Appl. Phys. 86 (1999), 4498–4508; <https://doi.org/10.1063/1.371393>.
- [60] A. Miniewicz, A. Sobolewska, W. Piotrowski, P. Karpinski, S. Bartkiewicz, E. Schab-Balcerzak, „Thermocapillary Marangoni Flows in Azopolymers", Materials 13 (2020), 2464; <https://doi.org/10.3390/ma13112464>.
- [61] P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig, L. Brehmer, „From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field", Nature Mater 4 (2005), 699–703; <https://doi.org/10.1038/nmat1459>.

- [62] N.S. Yadavalli, S. Loebner, T. Papke, E. Sava, N. Hurduc, S. Santer, „A comparative study of photoinduced deformation in azobenzene containing polymer films", *Soft Matter*, 12 (2016), 2593--2603; <https://doi.org/10.1039/C6SM00029K>.
- [63] A. Ambrosio, L. Marrucci, F. Borbone, A. Roviello, P. Maddalena, „Light-induced spiral mass transport in azo-polymer films under vortex-beam illumination", *Nat Commun* 3 (2012), 989; <https://doi.org/10.1038/ncomms1996>.
- [64] C.J. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, „Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8836-8842; <https://doi.org/10.1021/jp953300p>.
- [65] N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Surface relief structures on azo polymer films", *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1941-1955; <https://doi.org/10.1039/A902424G>.
- [66] P. Lefin, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, „Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes", *Optical Materials* 9 (1998), 323-328; [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00100-6](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00100-6).
- [67] N.K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S.K. Tripathy, J. Kumar, „A Detailed Investigation of the Polarization-Dependent Surface-Relief-Grating Formation Process on Azo Polymer Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999), 5928; <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5928>.
- [68] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.-Y. Kim, T.S. Lee, S. Tripathy, „Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 2096–2098; <https://doi.org/10.1063/1.121287>.
- [69] Z. Sekkat, „Vectorial motion of matter induced by light fueled molecular machines", *OSA Continuum* 1 (2018), 668-681; <https://doi.org/10.1364/OSAC.1.000668>.
- [70] H.S. Kang, H.-T. Kim, J.-K. Park, S. Lee, „Light-Powered Healing of a Wearable Electrical Conductor", *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014), 7273–728; <https://doi.org/10.1002/adfm.201401666>.
- [71] Y.B. Gaididei, P.L. Christiansen, P.S. Ramanujam, „Theory of photoinduced deformation of molecular films", *Appl Phys B* 74 (2002), 139–146; <https://doi.org/10.1007/s003400100779>.
- [72] S. Loebner, N. Lomadze, A. Kopyshev, M. Koch, O. Guskova, M. Saphiannikova, S. Santer, „Light-Induced Deformation of Azobenzene-Containing Colloidal Spheres: Calculation and Measurement of Opto-Mechanical Stresses", *J. Phys. Chem. B* 122 (2018), 2001–2009; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b11644>.

- [73] M. Saphiannikova, V. Toshchevikov, N. Tverdokhlebov, „Optical deformations of azobenzene polymers: orientation approach vs. other concepts", *Soft Matter* 20 (2024), 2688-2710; <https://doi.org/10.1039/D4SM00104D>.
- [74] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, „Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers", *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), 89-92; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.89>.
- [75] N.S. Yadavalli, S. Santer, „In-situ atomic force microscopy study of the mechanism of surface relief grating formation in photosensitive polymer films", *J. Appl. Phys.* 113 (2013), 224304; <https://doi.org/10.1063/1.4809640>.
- [76] S. Loebner, B. Yadav, N. Lomadze, N. Tverdokhlebov, H. Donner, M. Saphiannikova, S. Santer, „Local Direction of Optomechanical Stress in Azobenzene Containing Polymers During Surface Relief Grating Formation", *Macromol. Mater. Eng.* 307 (2022), 2100990; <https://doi.org/10.1002/mame.202100990>.
- [77] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S.H. Chang, S.K. Gray, G.P. Wiederrecht, G.C. Schatz, „Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures", *Nano Lett.* 5 (2005) 615-619; <https://doi.org/10.1021/nl047956i>.
- [78] S.L. Oscurato, F. Borbone, P. Maddalena, A. Ambrosio, „Light-Driven Wettability Tailoring of Azopolymer Surfaces with Reconfigured Three-Dimensional Posts", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017), 30133–30142; <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08025>.
- [79] A. Berdin, H.T. Rekola, A. Priimagi, „Complex Fourier Surfaces by Superposition of Multiple Gratings on Azobenzene Thin Films", *Adv. Optical Mater.* 12 (2024), 2301597; <https://doi.org/10.1002/adom.202301597>.
- [80] A. Kravchenko, A. Shevchenko, V. Ovchinnikov, A. Priimagi, M. Kaivola, „Optical Interference Lithography Using Azobenzene-Functionalized Polymers for Micro- and Nanopatterning of Silicon", *Adv. Mater.* 23 (2011) 4174-4177; <https://doi.org/10.1002/adma.201101888>.
- [81] G. Tadeson, R.G. Sabat, „Enhancement of the Power Conversion Efficiency of Organic Solar Cells by Surface Patterning of Azobenzene Thin Films", *ACS Omega* 4 (2019) 21862-21872; <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02844>.

- [82] J. Kim, H.-J. Park, S.-I. Na, Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, „A facile approach to improve light extraction for organic light emitting diodes via azobenzene surface relief gratings", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014), 08NF02; <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.08NF02>.
- [83] L.M. Soroko, „Holography and Coherent Optics", Plenum Press, New York 1980; <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3420-0>.
- [84] „Handbook of Optics, Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments" (Wyd. 3.), M. Bass, C.M. DeCusatis, J.M. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V.N. Mahajan, E. Van Stryland (Red.), McGraw-Hill Companies, Inc. 2010.
- [85] M. Xu, D.K.G. de Boer, C.M. van Heesch, A.J.H. Wachtters, H. P. Urbach, „Photoanisotropic polarization gratings beyond the small recording angle regime", *Optics Express* 18 (2010), 6703-6721; <https://doi.org/10.1364/OE.18.006703>.
- [86] H.J. Eichler, P. Günter, D.W. Pohl, „Laser-Induced Dynamic Gratings", Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, New York 1986; <https://doi.org/10.1007/978-3-540-39662-8>.
- [87] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, „Podstawy fizyki, Tom 4", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [88] C. Palmer, E. Loewen, „Diffraction Grating Handbook" (Wyd. 7.), Richardson Gratings, New York 2014.
- [89] H. Nakano, T. Tanino, Y. Shiota, „Surface relief grating formation on a single crystal of 4-(dimethylamino)azobenzene", *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), 061910; <https://doi.org/10.1063/1.2009065>.
- [90] H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Andoa, Y. Shiota, „Relationship between molecular structure and photoinduced surface relief grating formation using azobenzene-based photochromic amorphous molecular materials", *J. Mater. Chem.* 18 (2008), 242-246; <https://doi.org/10.1039/b713400b>.
- [91] N. Zettsu, T. Ogasawara, R. Arakawa, S. Nagano, T. Ubukata, T. Seki, „Highly Photosensitive Surface Relief Gratings Formation in a Liquid Crystalline Azobenzene Polymer: New Implications for the Migration Process", *Macromolecules* 40 (2007), 4607–4613; <https://doi.org/10.1021/ma0706428>.

- [92] R. Czaplicki, O. Krupka, Z. Essaïdi, A. El-Ghayoury, F. Kajzar, J.G. Grote, B. Sahraoui, „Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA", *Optics Express* 15 (2007), 15268-15273; <https://doi.org/10.1364/OE.15.015268>.
- [93] X. Wang, J. Vapaavuori, X. Wang, R.G. Sabat, C. Pellerin, C.G. Bazuin, „Influence of Supramolecular Interaction Type on Photoresponsive Azopolymer Complexes: A Surface Relief Grating Formation Study", *Macromolecules* 49 (2016), 4923–4934; <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01009>.
- [94] A. Kozanecka-Szmigiel, A. Hernik, K. Rutkowska, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, „Surface Relief Modulated Grating in Azo Polymer—From the Tailoring of Diffraction Order to Reshaping of a Laser Beam", *Materials* 15 (2022), 8088; <https://doi.org/10.3390/ma15228088>.
- [95] S. Moujdi, A. Rahmouni, T. Mahfoud, D.V. Nesterenko, M. Halim, Z. Sekkat, „Surface relief gratings in azo-polymers revisited", *J. Appl. Phys.* 124 (2018), 213103; <https://doi.org/10.1063/1.5058746>.
- [96] J. Jelken, S. Santer, „Light induced reversible structuring of photosensitive polymer films", *RSC Adv.* 9 (2019), 20295-20305; <https://doi.org/10.1039/C9RA02571E>.
- [97] D.Y. Kim, L. Li, X.L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Gratings on Polymer Films", *Macromolecules* 28 (1995), 8835–8839; <https://doi.org/10.1021/ma00130a017>.
- [98] X. Wang, J. Yin, X. Wang, „Epoxy-based polymers functionalized with bisazo chromophores: Synthesis, characterization and photoresponsive behavior", *Polymer* 52 (2011), 3344-3356; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.05.040>.
- [99] M.-J. Kim, J.D. Lee, C. Chun, D.-Y. Kim, S. Higuchi, T. Nakayama, „Control of Photodynamic Motions of Azobenzene-Derivative Polymers by Laser Excitation Wavelength", *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007), 1753–1763; <https://doi.org/10.1002/macp.200700159>.
- [100] P.U. Veer, U. Pietsch, M. Saphiannikova, „Time and temperature dependence of surface relief grating formation in polymers containing azobenzene groups with different dipole moment", *J. Appl. Phys.* 106 (2009), 014909; <https://doi.org/10.1063/1.3159652>.
- [101] C. Jäger, T. Bieringer, S.J. Zilker, „Bicolor surface reliefs in azobenzene side-chain polymers", *Applied Optics* 40 (2001), 1776-1778; <https://doi.org/10.1364/AO.40.001776>.

- [102] A. Goulet-Hanssens, T.C. Corkery, A. Priimagi, C.J. Barrett, „Effect of head group size on the photoswitching applications of azobenzene Disperse Red 1 analogues", *J. Mater. Chem. C* 2 (2014), 7505-5712; <https://doi.org/10.1039/c4tc00996g>.
- [103] F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, „Analyses of the Diffraction Efficiencies, Birefringence, and Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Films", *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 2654-2662; <https://doi.org/10.1021/jp980050e>.
- [104] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, „Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation", *Synthetic Metals* 115 (2000), 121-125; [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00332-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00332-5).
- [105] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, „Two-photon-induced birefringence in azo-dye bearing polyimide; the birefringence changes versus the writing power", *Appl. Phys. B* 105 (2011), 851–855; <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4547-7>.
- [106] J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, „Large and highly stable photoinduced birefringence in poly(amideimide)s with two azochromophores per structural unit", *Optical Materials* 39 (2015), 199-206; <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.026>.
- [107] L. Qiu, J. Zhang, J. Zhai, Y. Shen, „Synthesis and Characterization of Photonic Polyesters Containing Azo Chromophore in the Side Chain", *Polymer Journal* 28 (1996), 1027-1032; <https://doi.org/10.1295/polymj.28.1027>.
- [108] V. Börger, Kuliskovska, K. G.-Hubmann, J. Stumpe, M. Huber, H. Menzel, „Novel Polymers to Study the Influence of the Azobenzene Content on the Photo-Induced Surface Relief Grating Formation", *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005), 1488–1496; <https://doi.org/10.1002/macp.200500147>.
- [109] S. Ahmadi-Kandjani, P. Tajalli, H. Khoshsim, R. Barille, J.M. Nunzi, S. Kucharski, H. Tajalli, „Birefringence Properties and Surface Relief Grating Formation on Methylacrylate Polymers with Photochromic Side Chains", *International Journal of Optics and Photonics* 4 (2010), 23-30.
- [110] I. Naydenova, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, L. Nikolova, T. Todorov, „Polarization holographic gratings with surface relief in amorphous azobenzene containing methacrylic copolymers", *Pure Appl. Opt.* 7 (1998), 723–731; <https://doi.org/10.1088/0963-9659/7/4/009>.

- [111] D. Wang, G. Ye, Y. Zhu, X. Wang, „Photoinduced Mass-Migration Behavior of Two Amphiphilic Side-Chain Azo Diblock Copolymers with Different Length Flexible Spacers", *Macromolecules* 42 (2009), 2651-2657; <https://doi.org/10.1021/ma8026063>.
- [112] V. Börger, S. Pohle, O. Kuliskovska, K. Gharaggozloo-Hubmann, J. Stumpe, H. Menzel, „Azobenzene-Containing Polymers for Surface Relief Gratings", *Macromol. Symp.* 275-276 (2009), 257–265; <https://doi.org/10.1002/masy.200950128>.
- [113] A.R. Luca, I.A. Moleavin, N. Hurduc, M. Hamel, L. Rocha, „Mass transport in low Tg azo-polymers: Effect on the surface relief grating induction and stability of additional side chain groups able to generate physical interactions", *Applied Surface Science* 290 (2014), 172– 179; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.027>.
- [114] V. Börger, H. Menzel, M.R. Huber, „Influence of the Molecular Weight of Azopolymers on the Photo-Induced Formation of Surface Relief Gratings", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 430 (2005), 89–97; <https://doi.org/10.1080/15421400590946217>.
- [115] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N.K. Viswanathan, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Photofabrication of Surface Relief Grating on Films of Azobenzene Polymer with Different Dye Functionalization", *Macromolecules* 33 (2000), 4220-4225; <https://doi.org/10.1021/ma991803d>.
- [116] B. Derkowska-Zielińska, „Charakteryzacja materiałów metodami optyki nieliniowej, Wybrane zagadnienia – efekty trzeciorzędowe", Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2013.
- [117] Y. Sha, Z. Tao Xie, J. Wu, H.Y. Fu, Q. Li, „All-optical switching in epsilon-near-zero asymmetric directional coupler", *Scientific Reports* 12 (2022), 17958; <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22573-7>.
- [118] L. Wu, Y. Dong, J. Zhao, D. Ma, W. Huang, Y. Zhang, Y. Wang, X. Jiang, Y. Xiang, J. Li, Y. Feng, J. Xu, H. Zhang, „Kerr Nonlinearity in 2D Graphdiyne for Passive Photonic Diodes", *Adv. Mater.* 31 (2019), 1807981; <https://doi.org/10.1002/adma.201807981>.
- [119] S. Yefet, A. Pe’er, „A Review of Cavity Design for Kerr Lens Mode-Locked Solid-State Lasers", *Appl. Sci.* 3 (2013), 694-724; <https://doi.org/10.3390/app3040694>.
- [120] J. Zhan, D. Li, D. Bongiovanni, Y. Xiang, S. Chen, Y. Zhang, L. Tang, D. Song, J. Yang, R. Morandotti, Z. Chen, „Nonlinear generation of hollow beams in tunable plasmonic nanosuspensions", *APL Photon.* 8 (2023), 076102; <https://doi.org/10.1063/5.0153856>.

- [121] M. Rumi, J.W. Perry, „Two-photon absorption: an overview of measurements and principles", *Advances in Optics and Photonics* 2 (2010), 451–518; <https://doi.org/10.1364/AOP.2.000451>.
- [122] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, „Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), 3244–3266; <https://doi.org/10.1002/anie.200805257>.
- [123] M. Dudek, N. Tarnowicz-Staniak, M. Deiana, Z. Pokładek, M. Samoć, K. Matczyszyn, „Two-photon absorption and two-photon-induced isomerization of azobenzene compounds", *RSC Adv.* 10 (2020), 40489–40507; <https://doi.org/10.1039/D0RA07693G>.
- [124] R.K.P. Benninger, D.W. Piston, „Two-Photon Excitation Microscopy for the Study of Living Cells and Tissues", *Curr Protoc Cell Biol.* 59 (2013), 4.11.1–4.11.24; <https://doi.org/10.1002/0471143030.cb0411s59>.
- [125] Z.-X. Liang, Y.-Y. Zhao, J.-T. Chen, X.-Z. Dong, F. Jin, M.-L. Zheng, X.-M. Duan, „Two-photon absorption under few-photon irradiation for optical nanoprinting", *Nat Commun.* 16 (2025), 2086. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-57390-9>.
- [126] K. Ogawa, Y. Kobuke, „Recent Advances in Two-Photon Photodynamic Therapy", *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* 8 (2008), 269–279; <https://doi.org/10.2174/187152008783961860>.
- [127] S. Pascal, Q. Bellier, S. David, P.-A. Bouit, S.-H. Chi, N.S. Makarov, B. Le Guennic, S. Chibani, G. Berginc, P. Feneyrou, D. Jacquemin, J.W. Perry, O. Maury, C. Andraud, „Unraveling the Two-Photon and Excited-State Absorptions of Aza-BODIPY Dyes for Optical Power Limiting in the SWIR Band", *J. Phys. Chem. C* 123 (2019), 23661–23673; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08376>. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 23661–23673.
- [128] G.A. Selivanova, „Azo chromophores for nonlinear-optical application", *Russ. Chem. Bull.* 70 (2021), 213–238; <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3080-z>.
- [129] C. Fiorini, F. Charra, J.-M. I. Nunzi, P. Raimond, „Photoinduced non-centrosymmetry in azo-dye polymers", *Nonlinear Optics* 9 (1995), 339–347.
- [130] S.W. Magennis, F.S. Mackay, A.C. Jones, K.M. Tait, P.J. Sadler, „Two-Photon-Induced Photoisomerization of an Azo Dye", *Chem. Mater.* 17 (2005), 2059–2062; <https://doi.org/10.1021/cm048020d>.

- [131] J. Si, J. Qiu, J. Guo, G. Qian, M. Wang, K. Hirao, „Photoinduced birefringence of azodye-doped materials by a femtosecond laser", *Applied Optics* 42 (2003), 7170-7173; <https://doi.org/10.1364/AO.42.007170>.
- [132] C.R. Mendonça, U.M. Neves, L. De Boni, A.A. Andrade, D.S. dos Santos Jr., F.J. Pavinatto, S.C. Zilio, L. Misoguti, O.N. Oliveira Jr., „Two-photon induced anisotropy in PMMA film doped with Disperse Red 13", *Optics Communications* 273 (2007), 435–440; <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.01.035>.
- [133] Y. Hu, Z. Zhang, Y. Chen, Q. Zhang, W. Huang, „Two-photon-induced polarization-multiplexed and multilevel storage in photoisomeric copolymer film", *Optics Letters* 35 (2010), 46-48; <https://doi.org/10.1364/OL.35.000046>.
- [134] H. Ishitobi, S. Shoji, T. Hiramatsu, H.-B. Sun, Z. Sekkat, S. Kawata, „Two-photon induced polymer nanomovement", *Optics Express* 16 (2008), 4106-4114; <https://doi.org/10.1364/OE.16.014106>.
- [135] A. Ambrosio, E. Orabona, P. Maddalena, A. Camposeo, M. Polo, A.A.R. Neves, D. Pisignano, A. Carella, F. Borbone, A. Roviello, „Two-photon patterning of a polymer containing Y-shaped azochromophores", *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 011115; <https://doi.org/10.1063/1.3058820>.
- [136] L. Brzozowski, E.H. Sargent, „Azobenzenes for photonic network applications: Third-order nonlinear optical properties", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 12 (2001), 483-489; <https://doi.org/10.1023/A:1012446007088>.
- [137] Z. Sekkat, A. Knoesen, V.Y. Lee, R.D. Miller, „Observation of Reversible Photochemical “Blow Out” of the Third-Order Molecular Hyperpolarizability of Push-Pull Azo Dye in High Glass Transition Temperature Polyimides", *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 4733-4739; <https://doi.org/10.1021/jp970524u>.
- [138] Q. Xie, Z. Shao, Y. Zhao, L. Yang, Q. Wu, W. Xu, K. Li, Y. Song, H. Hou, „Novel photo-controllable third-order nonlinear optical (NLO) switches based on azobenzene derivatives", *Dyes and Pigments* 170 (2019), 107559; <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107599>.
- [139] M. Born, E. Wolf, „Principles of Optics" (wyd. 7.), Cambridge University Press, Cambridge 2019.
- [140] D.I. Bower, „An Introduction to Polymer Physics" , Cambridge University Press, New York 2002; <https://doi.org/10.1017/CBO9780511801280>.

- [141] R.J. Young, P.A. Lovell, „Introduction to Polymers" (Wyd. 3.), CRC Press, Boca Raton 2011; <https://doi.org/10.1201/9781439894156>.
- [142] M. Rubinstein, R.H. Colby, „Polymer Physics", Oxford university Press, Oxford 2003; <https://doi.org/10.1093/oso/9780198520597.001.0001>.
- [143] U. Ali, K.J. Abd Karim, N.A. Buang, „A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate)(PMMA)", Polymer Reviews 55 (2015), 678-705; <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [144] S. Sansul, E. Yousif, K. Zainulabdeen, „A review study of the structure, properties and general application of poly(methyl methacrylate)", Characterization and Application of Nanomaterials 6 (2023), 2537; <https://doi.org/10.24294/can.v6i1.2537>.
- [145] F. Rahman, D.J. Carbaugh, J.T. Wright, P. Rajan, S.G. Pandya, S. Kaya, „A review of polymethyl methacrylate (PMMA) as a versatile lithographic resist – With emphasis on UV exposure", Microelectronic Engineering 224 (2020), 111238; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111238>.
- [146] E. Pawar, „A Review Article on Acrylic PMMA", IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering 13 (2016), 1-4; <https://doi.org/10.9790/1684-1302010104>.
- [147] N. Deka, A. Bera, D. Roy, P. De, „Methyl Methacrylate-Based Copolymers: Recent Developments in the Areas of Transparent and Stretchable Active Matrices", ACS Omega 7 (2022), 36929–36944; <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04564>.
- [148] D. Zaremba, R. Evert, L. Neumann, R. Caspary, W. Kowalsky, H. Menzel, H.-H. Johannes, „Methacrylate-Based Copolymers for Polymer Optical Fibers", Polymers 9 (2017), 34; <https://doi.org/10.3390/polym9020034>.
- [149] S.-J. Park, K.-S. Cho, C.-G. Choi, „Effect of fluorine plasma treatment on PMMA and their application to passive optical waveguides", Journal of Colloid and Interface Science 258 (2003), 424–426; [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00094-2).
- [150] S. Crespi, N.A. Simeth, B. König, „Heteroaryl azo dyes as molecular photoswitches", Nat. Rev. Chem. 3 (2019), 133–146; <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0074-6>.
- [151] C. Cativiela, J.I. Garcia, „Electronic effects of heterocyclic substituents. Spectroscopical and theoretical (AM1) study in a series of heterocyclic carboxaldehydes", Can. J. Chem. 68 (1990), 1477-1481; <https://doi.org/10.1139/v90-226>.

- [152] B.A. Reinhardt, R. Kannan, J.C. Bhatt, „Expanding role of aromatic heterocyclic rings as functional groups in the design of new nonlinear optical materials", *Proc. SPIE* 2229 (1994), 24-32; <https://doi.org/10.1117/12.179590>.
- [153] K. Piechowska, A. Baranowska-Łączkowska, K.Z. Łączkowski, J. Konieczkowska, M. Siwy, M. Vasylieva, P. Gnida, P. Nitschke, E. Schab-Balcerzak, „Novel Azocoumarin Derivatives—Synthesis and Characterization", *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022), 5767; <https://doi.org/10.3390/ijms23105767>.
- [154] P.J. Coelho, C.M. Sousa, M.C.R. Castro, A.M.C. Fonseca, M.M.M. Raposo, „Fast thermal cis–trans isomerization of heterocyclic azo dyes in PMMA polymers", *Optical Materials* 35 (2013), 1167–1172; <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.01.007>.
- [155] M.R. Yazdanbakhsh, A. Mohammadi, E. Mohajerani, H. Nemati, N.H. Nataj, A. Moheghi, E. Naeemikhah, „Novel azo disperse dyes derived from N-benzyl–N-ethyl–aniline: Synthesis, solvatochromic and optical properties", *J. Mol. Liq.* 151 (2010), 107–112; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.11.010>.
- [156] M.S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn, P. Rochon, „Synthesis and Optical Properties of Poly{(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazolyl]]diazene}", *Macromolecules* 29 (1996), 4613-4618; <https://doi.org/10.1021/ma951432a>.
- [157] J. Konieczkowska, D. Neugebauer, A. Kozanecka-Szmigiel, A. Mazur, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, „Photoresponse of new azo pyridinefunctionalized poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate)", *Sci. Rep.* 14 (2024, 9078); <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59704-1>.
- [158] B. Derkowska-Zielinska, K. Matczyszyn, M. Dudek, M. Samoć, R. Czaplicki, A. Kaczmarek-Kędziera, V. Smokal, A. Biitseva, O. Krupka, „All-Optical Poling and Two-Photon Absorption in Heterocyclic Azo Dyes with Different Side Groups", *J. Phys. Chem. C* 123 (2019), 725–734; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10621>.
- [159] B. Derkowska-Zielinska, D. Szmigiel, A. Kysil, O. Krupka, A. Kozanecka-Szmigiel, „Photoresponsive Behavior of Heterocyclic Azo Polymers with Various Functional Groups", *J. Phys. Chem. C* 124 (2020), 939–944; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10495>.
- [160] R. Barille, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, S. Ahmadi-Kandjani, E. Ortyl, S. Kucharski, „Nonlocal communication with photoinduced structures at the surface of a polymer film", *Opt. Express* 13 (2005), 10697-10702; <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.010697>.

- [161] A.Z. El-Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.F. Shoair, N.M. Beshry, „Thermal properties, geometrical structures, antimicrobial activity and DNA binding of supramolecular azo dye complexes”, *J. Mol. Liq.* 218 (2016), 400-420; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.043>.
- [162] A.A. Al-Sarawy, S.A. El-Korashy, A.A. El-Bindary, M.M. El-Sayed, „Stereochemistry of new nitrogen-containing heterocyclic compounds. XV. Potentiometric, thermodynamic and biological activity studies of azoquinolines and their metal complexes”, *Bull. Electrochem.* 20 (2004), 391-397.
- [163] Y.F. Cheng, Z.Q. Liu, M. Shi, Q. Zhao, F.Y. Li, T. Yi, C.H. Huang, „Novel Chromogenic Chemosensors for Fluoride Anion Based on 8-Hydroxyquinoline Azo Derivatives”, *Chin. J. Chem.* 25 (2007), 616-622; <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790115>.
- [164] Ö. Arslan, B. Aydın, E. Yalçın, B. Babür, N. Seferoğlu, Z. Seferoğlu, „8-Hydroxyquinoline based push-pull azo dye: Novel colorimetric chemosensor for anion detection”, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017), 499-509; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.001>.
- [165] A. Ghanadzadeh Gilani, V. Taghvaei, E. Moradi Rofchahi, M. Mirzaei, „Photo-physical and structural studies of some synthesized arylazoquinoline dyes”, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 185 (2017), 11-124; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.035>.
- [166] M. Szala, J.E. Nycz, G.J. Malecki, R. Sokolova, S. Ramesova, A. Switlicka-Olszewska, R. Strzelczyk, R. Podsiadly, B. Machura, „Synthesis of 5-azo-8-hydroxy-2-methylquinoline dyes and relevant spectroscopic, electrochemical and computational studies”, *Dyes. Pigm.* 142 (2017), 277-292; <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.043>.
- [167] P. Ball, C.H. Nicholls, „Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds – a review”, *Dyes Pigm.* 3 (1982), 5-26; [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(82\)80010-7](https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80010-7).
- [168] A. Ghanadzadeh Gilani, M.R. Yazdanbakhsh, N. Mahmoodi, M. Moghadam, E. Moradi, „Solvatochromism and dichroism of fluorinated azoquinolin-8-ol dyes in liquid and liquid crystalline solutions”, *J. Mol. Liq.* 139 (2008), 72–79; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.11.002>.
- [169] H. Rashidnejad, M. Ramezanitaghartapeh, N.N. Pesyan, P.J. Mahon, M.M.M. Raposo, P.J. Coelho, A.N.K. Lup, A. Soltan, „A comprehensive spectroscopic, solvatochromic and photochemical analysis of 5-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline mono-azo dyes”, *J. Mol. Struct.* 1223 (2021), 129323; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129323>.

- [170] N.A. El-Ghamaz, A.A. El-Bindary, A.Z. El-Sonbati, N.M. Beshry, „Geometrical structures, thermal, optical and electrical properties of azo quinoline derivatives”, *J. Mol. Liq.* 211 (2015), 628–639; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.050>.
- [171] N.A. El-Ghamaz, E.M. El-Menyawy, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.Z. El-Sonbati, S.G. Nozha, „Optical and dielectrical properties of azo quinoline thin films”, *Solid State Sci.* 30 (2014), 44-54; <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.005>.
- [172] H.M. Zeyada, N.A. El-Ghamaz, E.A. Gaml, „Effect of substitution group variation on the optical functions of -5-sulfono-7-(4-x phenyl azo)-8-hydroxy quinoline thin films”, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013), 1960-1966; <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.08.004>.
- [173] H.M. Zeyada, N.A. El-Ghamaz, E.A. Gaml, „Alternating current conductivity and dielectrical properties of -5-sulfono-7-(4-x phenyl azo)-8-hydroxy quinoline derivatives”, *Phys. B: Condens.* 519 (2017), 76–81; <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.05.045>.
- [174] Z. Yan, S. Guang, H. Xu, X.Y. Liu, „Quinoline-based azo derivative assembly: Optical limiting property and enhancement mechanism”, *Dyes Pigm.* 99 (2013), 720-726; <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.07.007>.
- [175] H. Rashidnejad, H. Motiei, M. Ramezanitaghartapeh, N.N. Pesyan, A.P. Marjani, A.N.K. Lup, „Third-order nonlinear optical properties and thermal lens effect of 5-hydroxyquinoline azo dyes”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 426 (2022), 113763; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113763>.
- [176] K. Bujak, A. Wasiak, A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, J.G. Malecki, J.E. Nycz, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, „A family of azoquinoline derivatives: Effect of the substituent at azo linkage on thermal cis-trans isomerization based on an experimental and computational approach”, *Dyes and Pigments* 175 (2020), 108151; <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108151>.
- [177] O.N. Lygo, V.O. Shvydkii, E.N. Khodot, V.A. Ogurtsov, L.N. Kurkovskaya, I.I. Levina, T.D. Nekipelova, „Spectral and Time-Resolved Properties of Novel Hetarylazo Dyes Containing Hydrogenated Quinolines and Triazole Moieties”, *High Energy Chemistry* 48 (2014), 260–265; <https://doi.org/10.1134/S0018143914040080>.
- [178] D. Chomicki, O. Kharchenko, L. Skowronski, J. Kowalonek, A. Kozanecka-Szmigiel, D. Szmigiel, V. Smokal, O. Krupka, B. Derkowska-Zielinska, „Physico-Chemical and Light-Induced Properties of Quinoline Azo-dyes Polymers", *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020), 5755; <https://doi.org/10.3390/ijms21165755>.

- [179] D. Chomicki, O. Kharchenko, L. Skowronski, J. Kowalonek, V. Smokal, O. Krupka, B. Derkowska-Zielinska, „Influence of methyl group in a quinoline moiety on optical and light-induced properties of side-chain azo-polymers", *Applied Nanoscience* 12 (2022), 897-905; <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01764-0>.
- [180] D. Chomicki, O. Kharchenko, A. Kaczmarek-Kędziera, R. Czaplicki, O. Krupka, D. Kowalska, A. Jahani, V. Smokal, B. Derkowska-Zielinska, „Thermal Isomerization Rates of New Azoquinoline-Functionalized Copolymers as a Function of Substitution Patterns", *ChemPhysChem* 26 (2025), e202401155; <https://doi.org/10.1002/cphc.202401155>.
- [181] D.H. McDaniel, H.C. Brown, „An Extended Table of Hammett Substituent Constants Based on the Ionization of Substituted Benzoic Acids", *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420-427; <https://doi.org/10.1021/jo01097a026>.
- [182] C.C. Price, W.J. Belanger, „The Rate of Saponification of Some Alkyl m- and p-Dialkylaminobenzoates", *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2682-2684; <https://doi.org/10.1021/ja01639a025>.
- [183] H.A. Saadeh, K.A. Sweidan, M.S. Mubarak, „Recent Advances in the Synthesis and Biological Activity of 8-Hydroxyquinolines", *Molecules* 25 (2020), 4321; <https://doi.org/10.3390/molecules25184321>.
- [184] O. Henneberg, T. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, P. Rochon, A. Natansohn, „Formation and dynamics of polymer surface relief gratings", *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 272-279; [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00444-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00444-5).
- [185] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, „Optical erasures and unusual surface reliefs of holographic gratings inscribed on thin films of an azobenzene functionalized polymer", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4020-4029; <https://doi.org/10.1039/B200810F>.
- [186] R. Kirby, R.G. Sabat, J.M. Nunzi, O. Lebel, „Disperse and disordered: a mexylaminotriazine-substituted azobenzene derivative with superior glass and surface relief grating formation", *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 841-847; <https://doi.org/10.1039/C3TC32034K>.
- [187] „Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques", <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.
- [188] D. Meyerhofer, „Characteristics of resist films produced by spinning", *J. Appl. Phys.* 49 (1978), 3993; <https://doi.org/10.1063/1.325357>.

- [189] „Operating Manual, SPECORD PLUS UV/Vis Spectrophotometer", https://www.analytik-jena.com/import/assets/0000006648_Manual_SPECORD_PLUS_ASpectUV_en.pdf.
- [190] D. Chomicki, V. Smokal, R. Czaplicki, O. Kharchenko, O. Krupka, B. Derkowska-Zielinska, „Enhancement of surface relief grating inscription in new 5-azoquinoline functionalized copolymers", *Appl. Surf. Sci.* 716 (2026), 164611; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164611>.
- [191] O. Sakhno, L.M. Goldenberg, M. Wegener, J. Stumpe, „Deep surface relief grating in azobenzene-containing materials using a low-intensity 532 nm laser", *Opt. Mater.: X* 1(2019), 100006; <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100006>.
- [192] „EDU-AFM1 Educational Atomic Force Microscope User Guide", https://www.thorlabs.com/drawings/feaa406f2f5870f2-D854DDEC-067B-F72A-3F56BBD17BF05AD9/EDU-AFM1_M-EnglishManual.pdf.
- [193] M. Gordel-Wójcik, R. Kołkowski, M. Nyk, M. Samoć, „Strong Enhancement of Two-Photon Absorption and Emergence of Unusual Extinction Saturation in Silver Sulfide Quantum Dots Integrated with Gold and Silica Nanostructures", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025), 28484–28494; <https://doi.org/10.1021/acsami.5c00984>.
- [194] D. Milam, „Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica", *Appl. Opt.* 37 (1998), 546-550; <https://doi.org/10.1364/AO.37.000546>.
- [195] M.R. Ferdinandus, M. Reichert, T.R. Ensley, H. Hu, D.A. Fishman, S. Webster, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, „Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements", *Optical Materials Express* 2 (2012), 1776-1790; <https://doi.org/10.1364/OME.2.001776>.
- [196] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, „Modern Physical Organic Chemistry", University Science Books 2006.
- [197] S.A. Holmes, T.D. Thomas, „Electron Distribution in Trifluoromethylbenzenes. Electron Donation by the Trifluoromethyl Group", *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975), 2337–2341; <https://doi.org/10.1021/ja00842a004>.
- [198] H. Szatyłowicz, A. Jezuita, K. Ejsmont, T.M. Krygowski, „Most of the field/inductive substituent effect works through the bonds", *J. Mol. Model.* 25 (2019), 350; <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4204-3>.

- [199] D.J. Stewart, M.J. Dalton, R.N. Swiger, J.L. Fore, M.A. Walker, T.M. Cooper, J.E. Haley, L.S. Tan, „Symmetry- and Solvent-Dependent Photophysics of Fluorenes Containing Donor and Acceptor Groups“ J. Phys. Chem. A 2014, 118, 5228-5237; <https://doi.org/10.1021/jp504319u>.
- [200] F. Gao, L. Yang, L. Yang, H. Li, S. Zhang, „Efficiently Tuning the Absorption and Fluorescence Spectroscopy of the Novel Branched p-Nitro-stilbene Derivatives with Chemical Strategy“ J. Fluoresc. 2010, 20, 353-364; <https://doi.org/10.1007/s10895-009-0564-x>.
- [201] R.W. Taft Jr., „Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters", J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3120–3128; <https://doi.org/10.1021/ja01132a049>.
- [202] E. Sawicki, „Physical Properties of the Aminoazobenzene Dyes. VIII. Absorption Spectra in Acid Solution", J. Org. Chem. 22 (1957), 1084–1088; <https://doi.org/10.1021/jo01360a024>.
- [203] A.L. Sanna, T. Pachova, A. Catellani, A. Calzolari, G. Sforazzini, „Meta-Substituted Asymmetric Azobenzenes: Insights into Structure–Property Relationship", Molecules 29 (2024), 1929; <https://doi.org/10.3390/molecules29091929>.
- [204] D.B. Konrad, G. Savasci, L. Allmendinger, D. Trauner, C. Ochsenfeld, A.M. Ali, „Computational Design and Synthesis of a Deeply Red-Shifted and Bistable Azobenzene", J. Am. Chem. Soc. 142 (2020), 6538–6547; <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10430>.
- [205] Y.Q. Shen, H. Rau, „The environmentally controlled photoisomerization of probe molecules containing azobenzene moieties in solid poly(methyl methacrylate)", Makromol. Chem. 192 (1991), 945-957; <https://doi.org/10.1002/macp.1991.021920417>.
- [206] K. Stranius, K. Börjesson, „Determining the Photoisomerization Quantum Yield of Photoswitchable Molecules in Solution and in the Solid State", Sci. Rep. 7 (2017), 41145; <https://doi.org/10.1038/srep41145>.
- [207] C. Wallace, K. Griffiths, B.L. Dale, S. Roberts, J. Parsons, J.M. Griffin, V. Görtz, „Understanding Solid-State Photochemical Energy Storage in Polymers with Azobenzene Side Groups", ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023), 31787–31794; <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04631>.
- [208] J. García-Amorós, D. Velasco, „Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials", Beilstein J. Org. Chem. 8 (2012), 1003–1017; <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.113>.

- [209] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, „Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends", *Macromolecules* 27 (1994), 4781–4786; <https://doi.org/10.1021/ma00095a019>.
- [210] L.L. Norman, C.J. Barrett, „Solution Properties of Self-Assembled Amphiphilic Copolymers Determined by Isomerization Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 8499-8503; <https://doi.org/10.1021/jp013619b>.
- [211] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, „Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Substituted Azobenzenes II. Substituent and Solvent Effects", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976), 1381-1387; <https://doi.org/10.1246/bcsj.49.1381>.
- [212] P.D. Wildes, J.G. Pacifici, G. Irick Jr., D.G. Whitten, „Solvent and Substituent Effects on the Thermal Isomerization of Substituted Azobenzenes. A Flash Spectroscopic Study", *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), 2004–2008; <https://doi.org/10.1021/ja00737a027>.
- [213] C. Cojocariu, P. Rochon, „Synthesis and optical storage properties of a novel polymethacrylate with benzothiazole azo chromophore in the side chain", *J. Mater. Chem.* 14 (2004), 2909-2916; <https://doi.org/10.1039/B405711B>.
- [214] N. Biswas, S. Umapathy, „Structures, Vibrational Frequencies, and Normal Modes of Substituted Azo Dyes: Infrared, Raman, and Density Functional Calculations", *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), 2734-2745; <https://doi.org/10.1021/jp9929263>.
- [215] B. Chen, S. Ni, L. Sun, X. Luo, Q. Zhang, Y. Song, Q. Zhong, Y. Fang, C. Huang, S. Chen, W. Wu, „Intramolecular charge transfer tuning of azo dyes: Spectroscopic characteristic and third-order nonlinear optical properties", *Dyes and Pigments* 158 (2018), 474-481; <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.063>.
- [216] D.M. Shin, D.G. Whitten, „Solvent-Induced Mechanism Change in Charge-Transfer Molecules. Inversion versus Rotation Paths for the Z→E Isomerization of Donor-Acceptor Substituted Azobenzenes", *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), 5206–5208; <https://doi.org/10.1021/ja00223a058>.
- [217] H.J. Haitjema, Y.Y. Tan, G. Challa, „Thermal Isomerization of Azobenzene-Based Acrylic Monomers and (Co)Polymers with Dimethylamino Substituents in Solution. Influence of Addition of (Poly)Acid, Copolymer Composition, Spacer Length, and Solvent Type", *Macromolecules* 28 (1995), 2867—2873; <https://doi.org/10.1021/ma00112a036>.

- [218] H. Förster, F. Vögtle, „Steric Interactions in Organic Chemistry: Spatial Requirements of Substituents", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977), 429-441; <https://doi.org/10.1002/anie.197704291>.
- [219] D. Bléger, J. Schwarz, A.M. Brouwer, S. Hecht, „o-Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), 20597–20600; <https://doi.org/10.1021/ja310323y>.
- [220] S. Vesamäki, H. Meteling, R. Nasare, A. Siiskonen, J. Patrakka, N. Roas-Escalona, M. Linder, M. Virkki, A. Priimagi, „Strategies to control humidity sensitivity of azobenzene isomerisation kinetics in polymer thin films", *Commun. Mater.* 5 (2024), 209; <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00642-w>.
- [221] J.P. Chen, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon, „Highly Stable Optically Induced Birefringence and Holographic Surface Gratings on a New Azocarbazole-Based Polyimide", *Macromolecules* 32 (1999) 8572-8579; <https://doi.org/10.1021/ma990753>.
- [222] H. Ando, T. Takahashi, H. Nakano, Y. Shiota, „Comparative Studies of the Formation of Surface Relief Grating. Amorphous Molecular Material vs Vinyl Polymer", *Chemistry Letters* 32 (2003), 710-711; <https://doi.org/10.1246/cl.2003.710>.
- [223] T. Matsui, S. Yamamoto, M. Ozaki, K. Yoshino, F. Kajzar, „Relaxation kinetics of photoinduced surface relief grating on azopolymer films", *J. Appl. Phys.* 92 (2002), 6959-6965; <https://doi.org/10.1063/1.1516264>.
- [224] P.D.S. Rosalyn, P. Kannan, A.Y. Nooraldeen, P. Mangayarkarasi, P.K. Palanisamy, „Azonaphthol dyes based polymethacrylate films and their substituent effects in the holography investigations", *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008), 3368-3376.
- [225] J. Otsuki, K. Suwa, K.K. Sarker, C. Sinha, „Photoisomerization and Thermal Isomerization of Arylazoimidazoles", *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), 1403-1409; <https://doi.org/10.1021/jp066816p>.
- [226] P.P. Birnbaum, D.W.G. Style, „The photo-isomerization of some azobenzene derivatives", *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954), 1192-1196; <https://doi.org/10.1039/TF9545001192>.
- [227] „Holographic Data Storage", H.J. Coufal, D. Psaltis, G.T. Sincerbox (Red.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000; <https://doi.org/10.1007/978-3-540-47864-5>.
- [228] T. Ubukata, T. Isoshima, M. Hara, „Wavelength-Programmable Organic Distributed-Feedback Laser Based on a Photoassisted Polymer-Migration System", *Adv. Mater.* 17 (2005), 1630-1633; <https://doi.org/10.1002/adma.200402080>.

- [229] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, S. K. Tripathy, „Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 2502; <https://doi.org/10.1063/1.121400>.
- [230] X. Li, H. Huang, X. Wang, „Optical Erasure and Reconfiguration of Surface-Relief-Gratings of Azo Polymer and Azo Molecular Glass: A Comparative Study on Soft-Lithographic Duplicates", *Adv. Photonics Res.* 4 (2023), 2200077; <https://doi.org/10.1002/adpr.202200077>.
- [231] R. Medishetty, J.K. Zaręba, D. Mayer, M. Samoć, R.A. Fischer, „Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017), 4976; <https://doi.org/10.1039/c7cs00162b>.
- [232] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery, „Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples", *Journal of Applied Physics* 36 (1965), 3–8; <https://doi.org/10.1063/1.1713919>.
- [233] A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini, „Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects", *Optics Express* 13 (2005), 7976-7981; <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.007976>.
- [234] L. De Boni, L. Misoguti, S.C. Zílio, C.R. Mendonça, „Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds", *ChemPhysChem* 6 (2005), 1121-1125; <https://doi.org/10.1002/cphc.200400391>.
- [235] M. Dudek, A. Kaczmarek-Kędziera, R. Deska, J. Trojnar, P. Jasik, P. Młynarz, M. Samoć, K. Matczyszyn, „Linear and Nonlinear Optical Properties of Azobenzene Derivatives Modified with an (Amino)naphthalene Moiety", *J. Phys. Chem. B* 126 (2022), 6063–6073; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c03078>.
- [236] Z. Ye, L. De Boni, U. Martins Neves, C. R. Mendonça, X.R. Bu, „Synthesis and two-photon absorption property of novel salen complexes incorporated with two pendant azo dyes", *Tetrahedron Letters* 50 (2009), 1371–1373; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.12.112>.
- [237] L. De Boni, L. Misoguti, S.C. Zílio, C.R. Mendonça, „Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds", *ChemPhysChem* 6 (2005), 1121-1125; <https://doi.org/10.1002/cphc.200400391>.
- [238] DeBoniTPAiACL. De Boni, J.J. Rodrigues Jr., D.S. dos Santos Jr., C.H.T.P. Silva, D.T. Balogh, O.N. Oliveira Jr., S.C. Zilio, L. Misoguti, C.R. Mendonça, „Two-photon absorption in

azoaromatic compounds", *Chemical Physics Letters* 361 (2002), 209–213; [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00892-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00892-8).

[239] D. Kruszewska-Bąk, R. Deska, K. Matczyszyn, S. Szafert, B. Pigulski, „Hybrids of Polyynes and Azo Dyes: Synthesis, Characterization, and Two-Photon Absorption", *J. Phys. Chem. C* 127 (2023), 11720–11729; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02530>.

[240] S. Morino, S. Machida, T. Yamashita, K. Horie, „Photoinduced Refractive Index Change and Birefringence in Poly(methyl methacrylate) Containing p-(Dimethylamino)azobenzene", *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 10280–10284; <https://doi.org/10.1021/j100025a032>.

[241] E. Ortyl, S. Kucharski, „Kinetics of refractive index changes in polymeric photochromic films", *Macromol. Symp.* 212 (2004), 321–326; <https://doi.org/10.1002/masy.200450837>.

[242] A. Kovach, J. He, P.J.G. Saris, D. Chen, A.M. Armani, „Optically tunable microresonator using an azobenzene monolayer", *AIP Advances* 10 (2020), 045117; <https://doi.org/10.1063/1.5143253>.

[243] B. Derkowska-Zielinska, K. Fedus, H. Wang, C. Cassagne, G. Boudebs, „Nonlinear optical characterization of Disperse Orange 3", *Optical Materials* 72 (2017), 545–548; <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.055>.

[244] D.N. Christodoulides, I. Choon Khoo, G.J. Salamo, G.I. Stegeman, E.W. Van Stryland, „Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes", *Advances in Optics and Photonics* 2 (2010), 60–200; <https://doi.org/10.1364/AOP.2.000060>.

[245] K. Kamada, A. Yoshino, K. Ohta, „Influence of TPA-induced thermal effect on high repetition femtosecond Z-scan measurement", *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications* (2000), ThB17; <https://doi.org/10.1364/NLO.2000.ThB17>.

[246] S.J. Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne, „Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", *Applied Optics* 21 (1982), 1663–1669; <https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>.

Streszczenie

Rozwój fotoniki oraz optyki nieliniowej wymaga projektowania nowych materiałów funkcjonalnych o właściwościach dostosowanych do konkretnych zastosowań. Szczególnie interesującą grupę stanowią polimery fotochromowe zawierające chromofory azobenzenowe, zdolne do odwracalnej fotoizomeryzacji *trans*→*cis* oraz wykazujące szereg efektów indukowanych światłem. Właściwości te decydują o ich potencjale aplikacyjnym we współczesnych technologiach optycznych.

Celem pracy była ocena nowej klasy kopolimerów metakrylowych funkcjonalizowanych barwnikami azowymi opartymi na chinolinie pod kątem ich potencjalnych zastosowań w fotonice i optyce nieliniowej oraz określenie zależności pomiędzy strukturą chemiczną chromoforów a właściwościami badanych materiałów. Scharakteryzowano serię szesnastu kopolimerów pod względem ich właściwości optycznych, fotochemicznych i fotofizycznych, ze szczególnym uwzględnieniem fotoizomeryzacji i izomeryzacji termicznej, fotoindukowanego transportu masy oraz nieliniowych właściwości optycznych trzeciego rzędu.

Wykazano, że kluczowy wpływ na właściwości badanych materiałów mają charakter elektronodonorowy lub elektronoakceptorowy podstawników oraz ich położenie w chromoforze. Ujawniono zależność pomiędzy właściwościami elektronowymi podstawników a położeniem maksimum absorpcji, szybkością procesów fotoizomeryzacji oraz izomeryzacji termicznej, wydajnością fotoindukowanego transportu masy, a także przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową oraz nieliniowym współczynnikiem załamania. Ponadto zaobserwowano wysoką efektywność fotoindukowanego transportu masy dla kopolimeru zawierającego podstawnik dietyloaminowy w pozycji *para* pierścienia fenyłowego chromoforu oraz zwiększoną absorpcję dwufotonową polimerów zawierających chromofory azowe oparte na chinolinie względem prostszych układów azobenzenowych. Uzyskane wyniki dostarczają wskazówek dotyczących projektowania nowych materiałów fotochromowych przeznaczonych do zastosowań w fotonice i optyce nieliniowej.

Abstract

The development of photonics and nonlinear optics requires the design of new functional materials with properties tailored to specific applications. A particularly interesting group of such materials consists of photochromic polymers containing azobenzene chromophores, which are capable of reversible *trans*→*cis* photoisomerization and exhibit a variety of light-induced effects. These properties determine their application potential in modern optical technologies.

The aim of this work was to evaluate a new class of methacrylic copolymers functionalized with quinoline-based azo dyes with respect to their potential applications in photonics and nonlinear optics, and to determine the relationships between the chemical structure of the chromophores and the properties of the investigated materials. A series of sixteen copolymers was characterized in terms of their optical, photochemical, and photophysical properties, with a focus on photoisomerization and thermal isomerization, photoinduced mass transport, and third-order nonlinear optical properties.

It was demonstrated that the key factors influencing the properties of the investigated materials are the electron-donating or the electron-withdrawing strength of the substituents and their position within the chromophore structure. A relationship between the electronic properties of the substituents and the absorption maximum wavelength, the rates of photoisomerization and thermal isomerization, the efficiency of photoinduced mass transport, as well as the two-photon absorption cross-section and the nonlinear refractive index was revealed. Furthermore, high photoinduced mass transport efficiency was observed for the copolymer containing a diethylamino substituent in the *para* position of the chromophore's phenyl ring. Moreover, enhanced two-photon absorption was observed for polymers containing quinoline-based azo chromophores compared with structurally simpler azobenzene systems. The obtained results provide guidelines for the design of new photochromic materials intended for applications in photonics and nonlinear optics.

Artykuły naukowe:

1. D. Chomicki, V. Smokal, R. Czaplicki, O. Kharchenko, O. Krupka, B. Derkowska-Zielińska, „Enhancement of surface relief grating inscription in new 5-azoquinoline functionalized copolymers”, *Appl. Surf. Sci.* 716 (2026), 164611; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164611>.
2. D. Chomicki, O. Kharchenko, A. Kaczmarek-Kędziera, R. Czaplicki, O. Krupka, D. Kowalska, A. Jahani, V. Smokal, B. Derkowska-Zielińska, „Thermal Isomerization Rates of New Azoquinoline-Functionalized Copolymers as a Function of Substitution Patterns”, *ChemPhysChem* 26 (2025), e202401155; <https://doi.org/10.1002/cphc.202401155>.
3. A. Mikaeeli, D. Korte, T. Rerek, D. Chomicki, B. Gündüz, B. Derkowska-Zielińska, A.D. Wieck, O. Krupka, M. Pawlak, „Influence of the Dipole Moment on the Increase in the Thermal Conductivity of Thin Films Functionalized with Azo Dye”, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024), 15558–15565; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02834>.
4. A. Mikaeeli, D. Korte, H. Cabrera, D. Chomicki, D. Dziczek, O. Kharchenko, P. Song, J. Liu, A.D. Wieck, M. Pawlak, „Measuring Thermal Diffusivity of Azoheteroarene Thin Layers by Photothermal Beam Deflection and Photothermal Lens Methods”, *Materials* 16 (2023), 6312; <https://doi.org/10.3390/ma16186312>.
5. B. Derkowska-Zielińska, A. Kozanecka-Szmigiel, D. Chomicki, V. Smokal, Y. Kawabe, O. Krupka, „Effect of 2-methylthiazole group on photoinduced birefringence of thiazole-azo dye host-guest systems at different wavelengths of irradiation”, *Molecules* 27 (2022), 6655; <https://doi.org/10.3390/molecules27196655>.
6. D. Chomicki, O. Kharchenko, L. Skowroński, J. Kowalonek, V. Smokal, O. Krupka, B. Derkowska-Zielińska, „Influence of methyl group in a quinoline moiety on optical and light-induced properties of side-chain azo-polymers”, *Appl. Nanosci.* 12 (2022), 897–905; <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01764-0>.
7. B. Derkowska-Zielińska, A. Kaczmarek-Kędziera, M. Sypniewska, D. Chomicki, R. Szczesny, L. Skowroński, V. Figa, O. Krupka, „Distance Effects of Phenylpiperazine-Containing Methacrylic Polymers on Optical and Structural Properties”, *J. Phys. Chem. B* 125 (2021), 10629–10638; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05654>.
8. D. Chomicki, O. Kharchenko, Ł. Skowroński, J. Kowalonek, A. Kozanecka-Szmigiel, D. Szmigiel, V. Smokal, O. Krupka, B. Derkowska-Zielińska, „Physico-Chemical and Light-

- Induced Properties of Quinoline Azo-dyes Polymers”, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020), 5755; <https://doi.org/10.3390/ijms21165755>.
9. B. Derkowska-Zielińska, K. Matczyszyn, M. Dudek, M. Samoc, L. Skowroński, D. Chomicki, V. Smokal, A. Kysil, A. Biitseva, O. Krupka, „Linear and nonlinear optical properties of heterocyclic azo dyes with hetaryldiazenyl substitution”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 670 (2018), 153–159; <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542075>.
 10. B. Derkowska-Zielińska, L. Skowroński, M. Sypniewska, D. Chomicki, V. Smokal, O. Kharchenko, M. Naparty, O. Krupka, „Functionalized Polymers with Strong Push-pull Azo Chromophores in Side Chain for Optical Application”, *Opt. Mater.* 85 (2018), 391–398; <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008>.
 11. M. Twardowska, D. Chomicki, I. Kamińska, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski, „Fluorescence imaging of hybrid nanostructures composed of natural photosynthetic complexes and reduced graphene oxide”, *Nanospectroscopy* 1 (2015), 33–39; <https://doi.org/10.1515/nansp-2015-0002>

Konferencje naukowe:

1. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022), 25-27.08.2022, Lwów, Ukraina
„Surface relief gratings in methacrylic polymers containing quinoline-based azo-dyes” (referat ustny)
2. 17th International Conference OPTO 2022, 18-21.07.2022 Warszawa, Polska
„Influence of substitution on surface patterning of methacrylic polymers containing quinoline-based azo-dyes” (referat ustny)
3. XXV Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC), 21-24.09.2021, Kijów, Ukraina
„Solvatochromism of 8-Hydroxy-Quinoline Based Azo Dyes” (referat ustny)
4. 16th International Conference OPTO 2021, 12-15.07.2021, Wrocław, Polska
„Solvatochromic behavior of 8-hydroxy-quinoline based azo-dyes” (referat ustny)
5. V Ogólnopolska Studencka Fizyczno-Optyczna Konferencja FOKA 2020, 11-13.12.2020, on-line
„Wpływ podstawników na odpowiedź optyczną polimerów metakrylowych zawierających w łańcuchu bocznym barwniki azowe oparte na 8-hydroksychinolinie” (referat ustny)
6. 8th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2020), 26-27.08.2020, Lwów, Ukraina

- „Influence of substituents on photoresponsive behavior of methacrylic polymers containing 8-hydroxy-quinoline azodyes in side-chain” (referat ustny)
7. 15th International Conference OPTO 2020, 1-4.07.2020, Gdańsk, Polska
„Azo-quinoline containing methacrylic polymers” (referat ustny)
 8. 7th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2019), 27-30.08.2019, Lwów, Ukraine
„Influence of substituents on photo-physical properties of methacrylic polymers containing quinoline azo-dyes in side chain” (referat ustny)
 9. 14th International Conference OPTO 2019, 23-27.07.2019, Toruń, Polska
„Optical properties of methacrylic polymers containing quinoline azo-dyes in side chain” (referat ustny)
„Influence of 2-methylbenzothiazole group on optical properties of heterocyclic azo dye” (plakat)
 10. 11th International Conference “Electronic processes in organic and inorganic materials” (ICEPOM-11), 21-25.05.2018, Ivano-Frankivsk, Ukraina
„Linear and nonlinear optical properties of heterocyclic azo dyes with hetaryldiazenyl substitution” (plakat)
 11. International Symposium on Nanostructured Functional Materials, 15-18.06.2014, Pułtusk, Polska
„Fluorescence imaging of hybrid nanostructures consisting of reduced graphene oxide and photosynthetic complexes” (plakat)

Stáže naukowe:

1. 14.04 – 18.09.2025 – Laboratorium Chemiczne, École Normale Supérieure, Lyon, Francja
2. 22.10 – 25.10.2024 – Wydział Chemii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska
3. 22.01 – 26.07.2024 – Laboratorium Chemiczne, École Normale Supérieure, Lyon, Francja
4. 3.07 – 31.07.2023 – Laboratorium Mikro i Nanomedycyny Translacyjnej, Uniwersytet w Angers, Francja
5. 1.06 – 30.06.2023 – Laboratorium Fotoniki Angers, Uniwersytet w Angers, Francja
6. 25.09 – 15.10.2022 – Instytut Inżynierii i Technologii Materiałowych, Uniwersytet Techniczny w Wiedniu, Austria
7. 19.09 – 24.09.2022 – Wydział Chemii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska
8. 1.04 – 14.04.2019 – Wydział Chemii, Kijowski Uniwersytet Narodowy im. Tarasa Szewczenki, Kijów, Ukraina

Udział w grantach:

- 22.01.2024 – 26.07.2024 – „*DGA PRO-IR – PROtection optique en PROfondeur dans le PROche-InfraRouge*”, Laboratorium Chemiczne , École Normale Supérieure de Lyon, Lyon, Francja; wykonawca; finansowanie: Direction générale de l’armement, Francja