

**INSTYTUT TECHNOLOGII ORGANICZNEJ I TWORZYW SZTUCZNYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

mgr inż. Katarzyna Diduch

PRACA DOKTORSKA

pt.

**UKŁADY POLIMEROWE
O WŁASNOŚCIACH FOTOREFRAKTYWNYCH**

Promotor: Prof. Stanisław Kucharski

Wrocław 2004

Podziękowania

Chciałabym gorąco podziękować Profesorowi Stanisławowi Kucharskiemu za opiekę naukową, wyrozumiałość, cierpliwość i życzliwość, jaką mi okazywał podczas realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję również wszystkim pracownikom, doktorantom i dyplomantom Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, na których wszechstronną pomoc i wsparcie zawsze mogłam liczyć.

1	STRESZCZENIE.....	3
2	WSTĘP.....	5

I Wstęp teoretyczny

3	PRZEGLĄD LITERATURY.....	8
3.1	PODSTAWOWE WIADOMOŚCI Z OPTYKI NIELINIOWEJ.....	8
3.2	PODSTAWY PROCESU FOTOREFRAKCJI.....	11
3.2.1	<i>Efekt fotorefraktywny</i>	12
3.2.2	<i>Właściwości polimerów fotorefraktywnych</i>	15
3.2.2.1	Absorpcja w polimerach fotorefraktywnych.....	16
3.2.2.2	Właściwości przewodzące.....	19
3.2.2.3	Odpowiedź elektrooptyczna.....	20
3.2.3	<i>Standardowe techniki holograficzne</i>	20
3.2.3.1	Pomiary metodą mieszania czterech fal (four wave mixing – FWM).....	21
3.2.3.2	Pomiary metodą sprzęgania dwóch wiązek (two beam coupling – 2BC).....	23
3.3	CHROMOFORY NLO.....	26
3.4	KLASYFIKACJA POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW FOTOREFRAKTYWNYCH.....	29
3.4.1	<i>Polimery NLO</i>	31
3.4.2	<i>Polimery inertne</i>	32
3.4.3	<i>Polimery przewodzące</i>	33
3.4.4	<i>Polimery multi-funkcjonalne</i>	37
4	MODELOWANIE WŁAŚCIWOŚCI NLO Z UŻYCIEM OBLICZEŃ KWANTOWO-CHEMICZNYCH.....	39
5	CEL I ZAKRES PRACY.....	45

II Badania własne

6	MATERIAŁY I METODY.....	46
6.1	CHARAKTERYSTYKA UŻYTYCH SUROWCÓW.....	46
6.2	PRZEPISY PREPARATYWNE.....	48
6.2.1	<i>Syntezy bi-funkcyjnych chromoforów etylokarbazolowych</i>	48
6.2.2	<i>Syntezy bi-funkcyjnych monomerów metakrylanowych</i>	51
6.2.3	<i>Reakcje homo- i kopolimeryzacji</i>	55
6.3	METODY POMIARÓW I SPOSOBY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK.....	57
6.4	OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE.....	61
7	WYNIKI BADAŃ ICH DYSKUSJA.....	62
7.1	WYNIKI OBLICZEŃ KWANTOWO-CHEMICZNYCH.....	62

7.1.1	<i>Modelowanie właściwości nieliniowo optycznych małych cząsteczkowych związków z ugrupowaniem chromoforowym.</i>	63
7.1.2	<i>Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych dla bi-funkcyjnych monomerów metakrylanowych.</i>	67
7.2	SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW	69
7.2.1	<i>Omówienie syntez chromoforów etylokarbazolowych, monomerów i polimerów z ugrupowaniem chromoforowym.</i>	69
7.2.2	<i>Charakterystyka chemiczna i fizyczna produktów przeprowadzonych syntez</i>	70
7.3	FOTOIZOMERYZACJA WYBRANYCH CHROMOFORÓW ETYLOKARBAZOLOWYCH.	77
7.4	FOTOGENERACJA ŁADUNKU I POMIARY FOTOPRZEWODNICTWA W HOMO- I KOPOLIMERACH.	80
7.5	GENERACJA ŁADUNKU W UKŁADACH POLIMEROWYCH TYPU „GOŚĆ – GOSPODARZ”.	86
7.6	ZAPIS SIATKI FOTODYFRAKCYJNEJ W BADANYCH UKŁADACH POLIMEROWYCH.	89
7.6.1	<i>Właściwości fotorefraktywne. Pomiary metodą sprzęgania dwóch fal (2BC)</i>	90
7.6.2	<i>Właściwości fotochromowe. Pomiary metodą mieszania czterech fal (FWM)</i>	92
7.7	RELAKSACJA DIELEKTRYCZNA WYBRANYCH POLIMERÓW CHROMOFOROWYCH.	94
8	WNIOSKI	101
9	LITERATURA	104

1 Streszczenie

Materiał fotorefraktywny musi wykazywać oprócz właściwości nieliniowo optycznych również zdolność do fotogeneracji prądu i fotoprzewodnictwa. W niniejszej pracy opisano syntezę oraz właściwości fotorefraktywne i fotochromowe szeregu układów polimerowych zawierających bi-funkcyjne ugrupowania chromoforowe.

Wyboru ugrupowań chromoforowych dokonano na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych. Obliczenia przeprowadzono dla cząsteczek izolowanych (przy zerowym zewnętrznym polu), przy pomocy programu GAUSSIAN 98, metodami *ab initio* z wykorzystaniem bazy funkcjonalnej 3-21 G. Wykazano, że chromofory zawierające w swej strukturze ugrupowanie benzotiazolowe charakteryzują się wyższymi wartościami momentu dipolowego oraz pierwszej hiperpolaryzowalności, w stosunku do odpowiednich pochodnych benzoimidazolowych. Stwierdzono również, że o ile wprowadzenie do rozważanych struktur chromoforowych grupy alifatycznej, nie wpływa na wielkości μ i β^0 , to przyłączenie do fragmentu benzenowego dodatkowej grupy elektroakceptorowej ma zdecydowanie niekorzystny wpływ na te wartości.

Zaproponowane bi-funkcyjne monomery metakrylanowe (2{3-((E)[4-{4-[(2,6-dimetylopirydyn-4-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu (*SSmet*), 2{3-((E)[4-{4-[(pirymidyn-2-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu (*SDmet*), 2{3-((E)[4-{4-[(1,3-tiazol-2-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu (*STmet*), 2{3-((E)-{5-[(4-nitrofenylo) sulfonylo] -1,3-tiazol-2-yl} diazenylo) -9H-karbazol -9-yl} etylo metakrylanu (*NPSTmet*), 2{3-[(E)-(6-nitro-1,3-benzotiazol-2-yl) diazenylo] -9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu (*NBTmet*)) zdolne do polimeryzacji rodnikowej, zgodnie z uzyskanymi wynikami obliczeń, charakteryzowały się wysokimi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności, w przypadku NBTmet i NPSTmet siedmiokrotnie przewyższającymi wartości nieliniowo optyczne obliczone dla *p*-nitroaniliny (PNA). Obliczone dla rozważanych struktur wielkości wskaźnika przydatności chromoforu FOM (figure-of-merit), wskazują na dominację efektów liniowych.

Syntezę wytypowanych chromoforów bi-funkcyjnych przeprowadzono na drodze sprzęgania N-etylokarbazolu z solami diazoniowymi otrzymanymi w wyniku diazowania odpowiednio *p*-nitroaniliny, sulfadiazyny, sulfisomidymy, sulfatiazolu,

2 – amino – 5 (4 - nitrofenylosulfonylo) tiazolu oraz 2 – amino – 6 - nitrobenzotiazolu. Bi-funkcyjne monomery metakrylanowe otrzymano również na drodze sprzęgania z odpowiednimi solami diazoniowymi. Produktem wyjściowym był w tym przypadku monomer: 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo-2-metakrylan, który otrzymano w reakcji hydroksyetylokarbazolu z bezwodnikiem kwasu metakrylowego. W wyniku reakcji polimeryzacji rodnikowej uzyskano z wydajnością 67-99% szereg homo- i kopolimerów z metakrylanem butylu. Wszystkie otrzymane produkty i półprodukty charakteryzowano metodami spektroskopowymi (^1H NMR, UV-VIS), w przypadku związków polimerowych wykonano również oznaczenie mas cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej.

Na podstawie widm UV-VIS układów „gość-gospodarz” zawierających chromofory NBTC i NPSTC stwierdzono zdolność tych związków do odwracalnej izomeryzacji *cis – trans* oraz możliwość generowania w nich fotoprądu o charakterze katodowym. Dalsze badania powyższych układów dowiodły znaczącego wpływu rodzaju użytej matrycy polimerowej na wielkość generowanego fotoprądu.

Bazując na wynikach obliczeń kwantowo-chemicznych oraz rezultatach badań wstępnych dotyczących możliwości uzyskiwania trwałych, transparentnych filmów polimerowych, do badań wytypowano homo- i kopolimery: NBT/homo, NPST/homo, NBT/2 oraz NPST/2.

Wytypowane polimery wykazywały zdolność zarówno do fotogeneracji prądu, jak i do fotoprzewodnictwa. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy wielkością generowanego fotoprądu a mocą stosowanego zewnętrznego pola elektrycznego i temperaturą pomiarów. W przeprowadzonych doświadczeniach polimery z nitrobenzotiazolowym (NBT) ugrupowaniem chromoforowym wykazywały wyższą czułość fotoprzewodnictwa niż polimery z ugrupowaniem nitrofenylosulfatiazolowym (NPST). W przypadku wszystkich badanych polimerów zaobserwowany został proces asymetrycznego transferu energii w procesie sprzęgania dwóch fal. Stwierdzono zdolność badanych homo i kopolimerów do zapisu siatki fotodyfrakcyjnej. Analiza widm relaksacji dielektrycznej oraz obserwacje mikroskopowe wykazały zdolność NPST/homo do tworzenie struktur ciekłokrystalicznych.

2 Wstęp

W dobie powszechnej komputeryzacji i automatyzacji, gdy dzięki internetowi świat staje się „globalną wioską”, rośnie zapotrzebowanie na efektywne sposoby przekazywania, przetwarzania i przechowywania informacji. Pociąga to za sobą rozkwit takich dziedzin nauki jak optoelektronika, fotonika czy optyka nieliniowa. Ze względu na gwałtowny rozwój systemów informatycznych i związaną z tym konieczność używania coraz bardziej rozbudowanych systemów operacyjnych oraz oprogramowania multimedialnego, dotychczasowe techniki zapisu informacji oparte na kryształach związków nieorganicznych, wykazujących właściwości nieliniowo optyczne, takich jak np. nioban litu LiNbO_3 , kwaśny fosforan amonu ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) czy kwaśny fosforan potasu (KH_2PO_4), mogą już wkrótce okazać się niewystarczające. Zapotrzebowanie na pamięć zwiększa dynamiczność badań prowadzonych zarówno nad nowymi metodami zapisu informacji jak i nad nowymi materiałami nieliniowo optycznymi, które pozwoliłyby sprostać wciąż rosnącym wymaganiom.

Największe nadzieje wiąże się z rozwojem technologii optycznych, a dokładniej z holograficznymi metodami zapisu informacji. Układy holograficzne łączą w sobie dwie zalety – jednoczesny i wręcz błyskawiczny dostęp do zapisanych informacji oraz dużą pojemność nośnika. Podstawową przeszkodą we wprowadzeniu na rynek pamięci holograficznych jest znalezienie odpowiedniego materiału. Idealne tworzywo do skonstruowania nośnika holograficznego musi cechować się przede wszystkim wysoką czułością optyczną, dużą wydajnością dyfrakcji, czyli zdolnością do tworzenia wydajnego hologramu oraz znaczną rozdzielczością, czyli dużą gęstością zapisu.

Obecnie najlepsze materiały do stałych pamięci holograficznych, spełniające powyższe wymagania, to układy oparte na związkach organicznych wykazujących właściwości fotorefraktywne i fotochromowe. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się w tym przypadku polimery. Pozwalają one bowiem uzyskać w stosunkowo łatwy sposób materiał o właściwościach nieliniowo optycznych, który, w porównaniu do kryształów nieorganicznych, charakteryzuje się atrakcyjnymi właściwościami mechanicznymi i wyższą stabilnością chemiczną, łatwością przetwarzania i modyfikowania, a ponadto tworzy cienkie transparentne warstwy na różnorodnych

podłożach takich jak np. szkło czy metale. Dodatkową zaletą tego typu materiałów jest ich niski koszt produkcji.

Najprostszym do otrzymania i najczęściej stosowanym rodzajem materiału polimerowego są układy typu „gość – gospodarz”. W materiałach tych, cząsteczki o założonych właściwościach nieliniowo optycznych (chromofory), przewodzących i generujących ładunek rozpuszczone są w odpowiednio dobranej matrycy polimerowej. Wprowadzenie do matrycy polimerowej małowielkocząsteczkowych domieszek stwarza jednak możliwość tworzenia się niekorzystnych dla procesu generacji i transportu ładunku mikrodomen.

Zdecydowanie większą stabilnością i ujednoliceniem układu charakteryzują się materiały polimerowe, w których decydujące o właściwościach nieliniowo optycznych grupy funkcyjne przyłączone są do łańcuchów polimerowych wiązaniami chemicznymi. Odnosi się to zarówno do polimerów z chromoforami w postaci ugrupowań bocznych (z ang. side-chain polymers) jak i polimerów z ugrupowaniami chromoforowymi wbudowanymi w łańcuch główny (z ang. main-chain polymers). Ciekawym rozwiązaniem, zastosowanym w niniejszej pracy, wydaje się również otrzymywanie materiałów na bazie polimerów multi-funkcyjnych. W polimerach tych wszystkie lub jedynie wybrane rodzaje grup funkcyjnych (chromofory, ugrupowania przewodzące i generujące ładunek) związane są ze szkieletem polimerowym, bądź to jako integralne części łańcucha głównego, bądź to jako jego ugrupowania boczne.

Kluczową kwestią przy projektowaniu materiału nieliniowo optycznego jest właściwy dobór ugrupowania chromoforowego. Poszukiwania nowych chromoforów organicznych zmierzają w kierunku otrzymania struktur charakteryzujących się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej. Wartości te związane są ściśle z budową chemiczną chromoforu, a dokładnie z właściwościami elektronodonorowymi i elektroakceptorowymi odpowiednich podstawników oraz długością sprzężonego układu wiązań podwójnych między nimi. Niezwykle pomocne przy modelowaniu struktur nowych związków chromoforowych są kwantowo-chemiczne metody obliczeniowe, które pozwalają symulować odpowiednie właściwości zaprojektowanych struktur. W niniejszej pracy wykorzystano metody obliczeniowe *ab initio* (Gaussian), na podstawie których wytypowano najbardziej obiecujące struktury monomerów bi-funkcyjnych pod względem ich właściwości nieliniowo optycznych.

I WSTĘP TEORETYCZNY

3 Przegląd literatury

3.1 Podstawowe wiadomości z optyki nieliniowej

W ośrodku materialnym pod wpływem pola magnetycznego lub fali elektromagnetycznej obserwuje się zjawisko polaryzacji elektrycznej. Zmiana rozkładu elektronów w materii prowadzi do powstania indukowanego momentu dipolowego. Światło emitowane przez źródła klasyczne (świeca, żarówka) nie jest spójne w czasie i przestrzeni (t, \mathbf{r}) ani monochromatyczne. Natężenie pola elektrycznego tego typu źródeł światła mieści się w granicach od 10 (w przypadku promieniowania słonecznego) do 10^3 V/cm. Pola elektryczne tego rzędu są polami słabymi i indukowana przez nie polaryzacja (P) jest liniową funkcją ich natężenia (E) :

$$P(t, \mathbf{r}) = \chi^{(1)} E(t, \mathbf{r}) \quad (3.1)$$

gdzie $\chi^{(1)}$ jest tensorem podatności elektrycznej pierwszego rzędu.

W przeciwieństwie do wymienionych wcześniej klasycznych źródeł światła, odkryte w 1960 roku lasery umożliwiają otrzymanie równoległej wiązki światła monochromatycznego, spójnego w czasie i przestrzeni o olbrzymim natężeniu. W zależności od rodzaju urządzenia, natężenie wiązki laserowej może wynosić od 10^{-2} do 10^9 W/cm² a nawet, w przypadku zogniskowania promieniowania laserów dużej mocy, może osiągnąć wartości przewyższające 10^{12} W/cm². Natężenia pola elektrycznego związane ze światłem laserowym są na tyle duże ($10^5 - 10^8$ V/cm), że dorównują natężeniom pól elektrycznych panujących w materii. W tak silnych polach zmieniają się właściwości atomów lub molekuł. Działanie światła o tak dużej mocy powoduje znaczne przesunięcie ładunku w cząsteczce, co objawia się jej polaryzacją. W takich warunkach polaryzacja elektryczna P nie będzie już zależna liniowo od pola E , ale będzie opisywana wzorem:

$$P(t, \mathbf{r}) = \chi_{ij}^{(1)} E_j(t, \mathbf{r}) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t, \mathbf{r}) E_k(t, \mathbf{r}) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(t, \mathbf{r}) E_k(t, \mathbf{r}) E_l(t, \mathbf{r}) + \dots, \quad (3.2)$$

gdzie $\chi_{ij}^{(1)}$ to polaryzowalność pierwszego rzędu a $\chi_{ijk}^{(2)}$ i $\chi_{ijkl}^{(3)}$ to odpowiednio pierwsza i druga hiperpolaryzowalność. Nieliniowe podatności optyczne wyższych rzędów ($\chi_{ij}^{(n)}$) tak samo jak liniowa podatność optyczna ($\chi_{ij}^{(1)}$) określone są przez fizyczne właściwości ośrodków materialnych.

Indukowany moment dipolowy dla molekuly μ_i jest definiowany w osiach związanych z molekułą i opisać go można zgodnie z konwencją sumacyjną Eisteina jako:

$$\mu_i = \alpha_{ij} \mathbf{E}_j + \beta_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \gamma_{ijkl} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots, \quad (3.3)$$

gdzie $E_{j,k,l}$ to składowe lokalnego pola elektrycznego, α_{ij} to składowe tensora polaryzowalności molekularnej a β_{ijk} i γ_{ijkl} to składowe tensora odpowiednio pierwszo- i drugorzędowej hiperpolaryzowalności. Hiperpolaryzowalność molekularna β_{ijk} będąca tensorem trzeciego rzędu, w ogólnym przypadku o 27 niezależnych składowych, jest odpowiedzialna za efekty drugorzędowe.

Drugorzędowe zjawiska optyczne opisywane przez $\chi^{(2)}$ obserwowane są w szerokiej grupie materiałów przy dużym natężeniu fali świetlnej. Do najczęściej wykorzystywanych drugorzędowych procesów optycznych należą: generacja drugiej harmonicznej, parametryczna konwersja, parametryczne wzmocnienie, efekt Pockelsa [1,2]. Efekty trzeciorzędowe ($\chi^{(3)}$) mają największe zastosowanie w nieliniowych procesach optycznych. Urojone składowe tensora $\chi^{(3)}$, tak jak $\chi^{(1)}$ opisują wymianę energii pomiędzy falą elektromagnetyczną i ośrodkiem m.in. w procesach wymuszonego rozpraszania Ramana (SRS), wymuszonego rozpraszania Brillouina (SBS), dwufotonowej absorpcji (TPA) [3]. W oparciu o te efekty możliwe jest budowanie wydajnych urządzeń optycznych, takich jak: wzmacniacze optyczne czy ograniczniki mocy [4]. Klasyfikacja ważniejszych liniowych i nieliniowych procesów optycznych została przedstawiona w Tabelach 3-1 i 3-2 [5]. W opisie podatności elektrycznej przyjęto konwencję, że częstości kołowe ω fal wychodzących z ośrodka oznaczone są znakiem minus a częstości kołowe fal wchodzących - znakiem plus.

Tabela 3-1 Parametryczne procesy optyczne [5].

Częstość kołowa fali padającej	Częstość kołowa fali generowanej	Podatność elektryczna	Proces optyczny
(1) Pasywne efekty optyczne-liniowe			
ω	----	0	propagacja światła w próżni
ω	ω	$\chi^{(1)}(-\omega, \omega)$	propagacja światła w nieabsorbującym ośrodku
(2) Parametryczne nieliniowe efekty optyczne			
(2.1) Efekty drugiego rzędu			
ω_1, ω_2	ω_3	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	SFG – generacja częstości sumacyjnej
ω	2ω	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	SGH – generacja drugiej harmonicznej
$\omega, 0$	ω	$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	liniowy efekt elektrooptyczny (efekt Pokelsa)
ω_1	ω_2, ω_3	$\chi^{(2)}(-\omega_3; -\omega_2, \omega_1)$	parametryczna fluorescencja trójfalowa
ω_1, ω_2	ω_3	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	trójfazowe parametryczne mieszanie
2ω	ω	$\chi^{(2)}(-\omega; -\omega, 2\omega)$	zdegenerowana trójfazowa generacja różnicowa
ω	0	$\chi^{(2)}(0; -\omega, \omega)$	odwrotny efekt elektrooptyczny (prostowanie optyczne)
(2.2) Efekty trzeciego rzędu			
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	ω_4	$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	czterofalowa generacja częstości sumacyjnej
ω	3ω	$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	THG – generacja trzeciej harmonicznej
ω_1, ω_2	ω_3, ω_4	$\chi^{(3)}(-\omega_3; -\omega_4, \omega_1, \omega_2)$	czterofalowe różnicowe mieszanie częstości
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega)$	DFWM – zdegenerowane mieszanie czterech fal
$\omega, 0$	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$	nieliniowy (drugorzędowy) efekt elektrooptyczny (Kerra)
$\omega, 0$	2ω	$\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$	stałoprądowe indukowanie SHG (DCSHG lub EFISH)

Tabela 3-2 Nieparametryczne procesy optyczne [5].

Częstość kołowa fali padającej	Częstość kołowa fali generowanej	Podatność elektryczna	Proces optyczny
(3) Nieparametryczny efekt liniowy			
ω	ω	$\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$	liniowa absorpcja
(4) Nieparametryczne efekty nieliniowe trzeciego rzędu			
ω_1	ω_2	$\chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$	wymuszone rozpraszanie Ramana; wymuszone rozpraszanie Brillouina
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$	zdegenerowana absorpcja dwufotonowa
ω_1, ω_2	ω_1, ω_2	$\chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$	niezdegenerowana absorpcja dwufotonowa
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$	nasycalna absorpcja

Wiele z procesów wymienionych w powyższych tabelach znalazło praktyczne zastosowanie przy przetwarzaniu informacji optycznej. Zaletą nieliniowych, parametrycznych procesów optycznych jest możliwość uzyskania bardzo dużej szybkości przetwarzania sygnałów. Niestety wiąże się to z koniecznością stosowania bardzo wysokich mocy światła laserowego, co wynika z niskiej wydajności efektów nieliniowych. Dla procesów nieparametrycznych zapotrzebowanie energetyczne jest dużo mniejsze, lecz czasy odpowiedzi ulegają znacznemu wydłużeniu.

3.2 Podstawy procesu fotorefrakcji

Efekt fotorefraktywny można zdefiniować jako przestrzenną modulację współczynnika załamania światła wywołowaną zmianą rozkładu ładunku w materiale nieliniowo optycznym. Zjawisko to występuje, gdy nośniki ładunku indukowanego światłem są najpierw rozdzielane w procesach dryftu i dyfuzji, a następnie pułapkowane, co prowadzi do nierównomiernego rozkładu ładunku przestrzennego w materiale. W efekcie końcowym, otrzymane w ten sposób wewnętrzne pole elektryczne ładunku przestrzennego moduluje współczynnik załamania światła i tworzy w badanym materiale siatkę dyfrakcyjną lub hologram, które mogą ugiąć wiązkę światła.

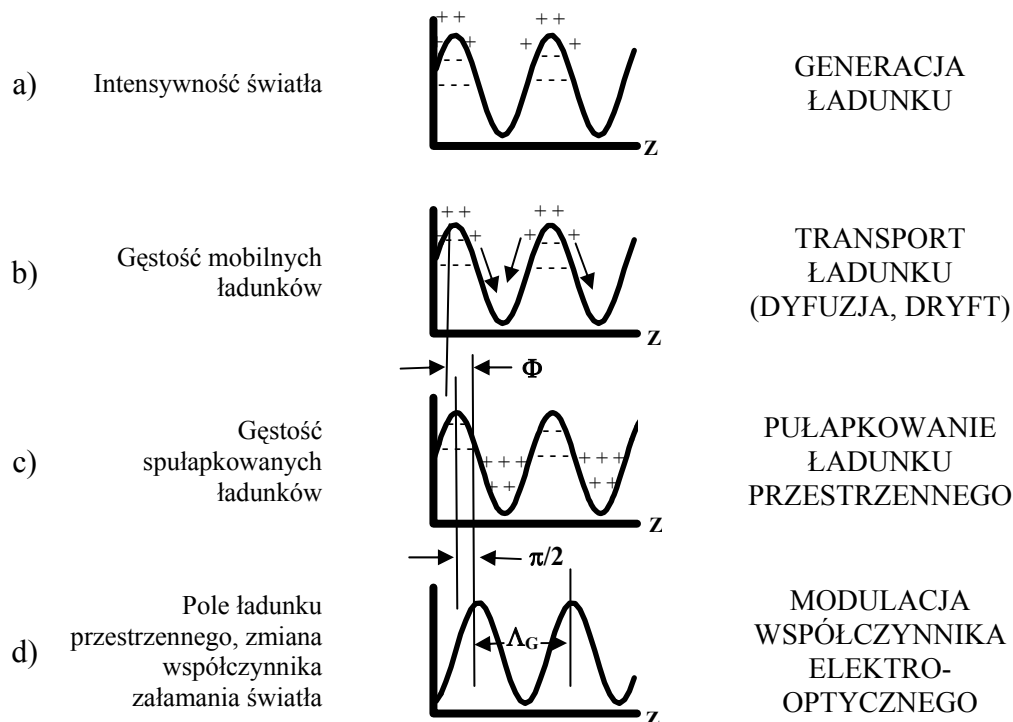
Zjawisko to po raz pierwszy zostało zupełnie przypadkowo zaobserwowane w kryształach LiNbO₃ i LiTaO₃ w 1966 roku [6]. Opisano je wtedy jako niepożądane zjawisko „niszczenia optycznego”, przyczyniało się bowiem do degradacji badanych

układów nieliniowo optycznych bazujących na wymienionych wyżej kryształach nieorganicznych. Jednakże już dwa lata później opublikowano pracę dotyczącą holograficznego zapisu informacji w kryształach LiNbO_3 przy użyciu tego nowo odkrytego efektu [7]. W 1969 roku S.F. Chen zaproponował ogólny model, który wyjaśniał obserwowany w eksperymentach efekt. Opierał się on na zjawisku migracji fotowzbudzonych elektronów i stanowił podstawę przyszłych prac eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących tego tematu [8]. Do niedawna jeszcze efekt fotorefrakcji badano jedynie w kryształach nieorganicznych takich jak, oprócz wymienionego wyżej LiNbO_3 i LiTaO_3 , KNbO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), InP:Fe , GaAs i innych [5]. Kryształy nieorganiczne, które wykazują właściwości fotorefraktywne, znalazły liczne zastosowania między innymi do wytwarzania pamięci optycznych, przetwarzania obrazów (korelacja, rozpoznawanie obrazów), w symulacjach sieci neuronowych, do wytwarzania pamięci asocjacyjnych czy też programowalnych optycznych połączeń korelacyjnych. Jednakże znaczne trudności w hodowli kryształów oraz przygotowaniu próbek dobrze spełniających wymagania stawiane materiałom fotorefraktywnym, bardzo ograniczyły możliwości powszechnego ich zastosowania. Niezależnie jednak od tego, intensywne badania pomogły zrozumieć efekt fotorefraktywny w skali mikroskopowej oraz odkryć nowe zjawiska takie jak zjawisko fotowoltaiczne [9-11] czy polaryzacje stanów wzbudzonych [12].

Dziś, prawie czterdzieści lat po odkryciu, mechanizm efektu fotorefraktywnego jest dość dobrze poznany. Badania rozszerzono o nowe rodzaje materiałów. I tak na początku lat dziewięćdziesiątych rozpoczęto badania nad organicznymi materiałami fotorefraktywnymi, najpierw kryształami organicznymi a potem materiałami polimerowymi różnego typu (homo i kopolimery, układy typu „gość-gospodarz” i inne).

3.2.1 Efekt fotorefraktywny

Efekt fotorefraktywny jest skomplikowanym zjawiskiem składającym się z szeregu połączonych ze sobą zjawisk takich jak generacja ładunku, jego transport w procesie pułapkowania czy też zjawiska elektrooptyczne. Może on być obserwowany jedynie w takich materiałach, które wykazują fotoprzewodnictwo i w których następuje



Rys.3.1. Mechanizm efektu fotorefraktywnego. Sinusoidalny rozkład intensywności światła powoduje przestrzenną zmianę generacji ładunku. Mobilne ładunki rozpraszają się i w procesie pułapkowania przenoszone są do stref ciemnych. Ustala się pole ładunku przestrzennego, co poprzez efekt elektrooptyczny moduluje współczynnik załamania światła [13].

zmiana współczynnika załamania światła pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Organiczny materiał fotorefraktywny musi zawierać w sobie takie elementy jak fotojonizujące generatory ładunku, medium transportujące ładunek, miejsca jego pułapkowania oraz molekuly wykazujące właściwości nieliniowo optyczne.

Na rysunku 3.1 schematycznie przedstawiono procesy mikroskopowe zachodzące podczas tworzenia hologramu (siatki). Rysunek 3.1(a) przedstawia model optycznej fali stojącej z obszarami o różnym natężeniu światła (tzw. obszary jasne i ciemne), wytworzonej przez dwa przecinające się, koherentne strumienie światła. W pierwszym etapie następuje generacja mobilnych ładunków (elektronów i dziur elektronowych oznaczonych na rysunku odpowiednio minusami i plusami) w maksimach intensywności światła. Fotogeneracja ładunku następuje zwykle w wyniku absorpcji światła przez odpowiednie cząsteczki, które w kolejnym etapie redukują się, czego wynikiem jest wstrzykiwanie dziur elektronowych do materiału. Dobrymi generatorami ładunku są kompleksy donorowo-akceptorowe takie jak na przykład układy karbazolowo-trinitrofluorenowe, fulireny (np. C_{60}) czy też barwniki

stosowane w przemyśle fotograficznym. Ponieważ polimery fotorefraktywne są materiałami holografii w czasie rzeczywistym (holografia dynamiczna) muszą cechować się odwracalnością procesów optycznych. Dlatego też w kolejnych etapach następuje powrót miejsc generacji ładunku do stanu początkowego.

W kolejnym etapie (rys.3.1(b)) następuje transport wygenerowanych ładunków. Jak już zaznaczono poprzednio zjawisko transportu fotogenerowanych ładunków jest jednym z niezbędnych elementów fotorefrakcji. Dla związków organicznych charakterystyczna jest zwiększona ruchliwość dziur elektronowych. Transport ładunku wspomagają procesy fizyczne związane zarówno z dyfuzją, zgodnie z gradientem gęstości ładunku, jak i te związane ze zjawiskiem dryftu w zewnętrznym polu elektrycznym. W obu przypadkach obserwowany jest efekt polegający na przeskoku ładunku z jednego miejsca pułapkowania na drugie. W większości materiałów polimerowych zdolność przemieszczania wygenerowanego ładunku w zerowym polu elektrycznym jedynie poprzez proces dyfuzji jest znacznie ograniczona. Dlatego też dominującym mechanizmem transportu ładunku w tym przypadku jest dryft w polu elektrycznym. Transport ładunków (lub dziur elektronowych) jest prowadzony poprzez sieć zdolnych do utleniania się molekuł (charge transport agent CTA), które są wystarczająco blisko siebie by mógł nastąpić między nimi przeskoczek ładunku (rys.3.2). Przykładem tego typu cząstek transportujących są pochodne karbazolu, hydrazyny np. dietyloaminobenzaldehydo-difenylohydrazyna (DEH), aminy aryłowe takie jak tritoliłamina (TTA) czy N,N'-bis(3-metylfenylo)-N,N'-bis(fenylo)benzydyna (TPD). Molekuły transportujące mogą być wprowadzone do materiału w formie domieszki lub też zostać przyłączone do łańcucha polimerowego, jak to ma miejsce np. w poliwinylkarbazolu (PVK).

Trzecim elementem istotnym dla efektu fotorefraktywnego jest obecność w materiale miejsc pułapkowania mogących przytrzymać mobilne ładunki. W ogólnym pojęciu, miejsce pułapkowania to obszar, w którym mobilne ładunki są przetrzymywane (pułapkowane) przez pewien okres czasu, czyli następuje zahamowanie ich dalszego przemieszczania się. W następstwie procesów separacji ładunki gromadzące się w minimach intensywności światła (rys.3.1(c)) tworzą pole ładunku przestrzennego. Prowadzi to do wytworzenia w materiałach elektrooptycznie aktywnych miejsc różniących się współczynnikiem załamania światła – następuje formowanie siatki zapisu fotorefraktywnego (rys.3.1(d)). Można zatem powiedzieć, że

w przypadku zjawiska fotorefrakcji współczynnik załamania światła dla materiału zmienia się w odpowiedzi na lokalne pole elektryczne.

Najważniejszym aspektem tworzenia się siatki fotorefraktywnej jest przestrzenne przesunięcie w fazie maksymów wzoru interferencyjnego (rys.3.1(d)), co wskazuje na nielokalną naturę procesu. Niezerowe przesunięcie faz, oznaczone symbolem Φ , prowadzi do asymetrycznego transferu energii pomiędzy dwiema wiązkami światła piszącego, co jest jednoznacznym dowodem na zaistnienie zapisu fotorefraktywnego (proces sprzęgania dwóch fal). Proces ten omówiony zostanie w dalszej części pracy. W przypadku kryształów nieorganicznych, w których dominującym procesem transportu ładunku przy braku zewnętrznego pola elektrycznego jest dyfuzja, przesunięcie faz wynosi $\Phi = \pi/2$, czyli 90° . Przy zastosowaniu zewnętrznego pola elektrycznego Φ odbiega znacznie od 90° a spowodowane jest to jednoczesnym wystąpieniem obu rodzajów transportu - dryftu i dyfuzji. Dopiero przy wystarczająco dużych polach, gdy dominującym procesem transportu jest dryft, Φ znowu osiąga wartości zbliżone do $\pi/2$. W polimerach fotorefraktywnych, w przypadku których wymagane są wysokie pola a procesy dyfuzji mają niewielki udział lub nie występują wcale, Φ zwykle dąży do 90° .

3.2.2 Właściwości polimerów fotorefraktywnych

W materiałach organicznych występuje szereg zjawisk fizycznych i zależności, które generalnie nie są obserwowane w kryształach nieorganicznych. Po pierwsze, wydajność kwantowa generacji ładunku ϕ w organicznych materiałach fotoprzewodzących jest silnie zależna od pola. Absorpcja fotonu powoduje powstanie pary elektron – dziura przewodząca (ekscyton Frankela), w wyniku zaś separacji tej pary wytworzona zostaje wolna dziura elektronowa. Problem zależności fotogeneracji ładunku od pola w dobry sposób opisuje teoria Onsagera [14-18].

Po drugie, w nieorganicznych kryształach fotorefraktywnych, ruchliwość nośników ładunku jest w zasadzie niezależna od pola. W przypadku zaś polimerów, szczególnie tych domieszkowanych, ruchliwość ładunków indukowanych światłem jest zależna zarówno od pola jak i od temperatury [19,20]. Oprócz zależności od pola i temperatury, ruchliwość ładunków zależy również silnie od odległości między

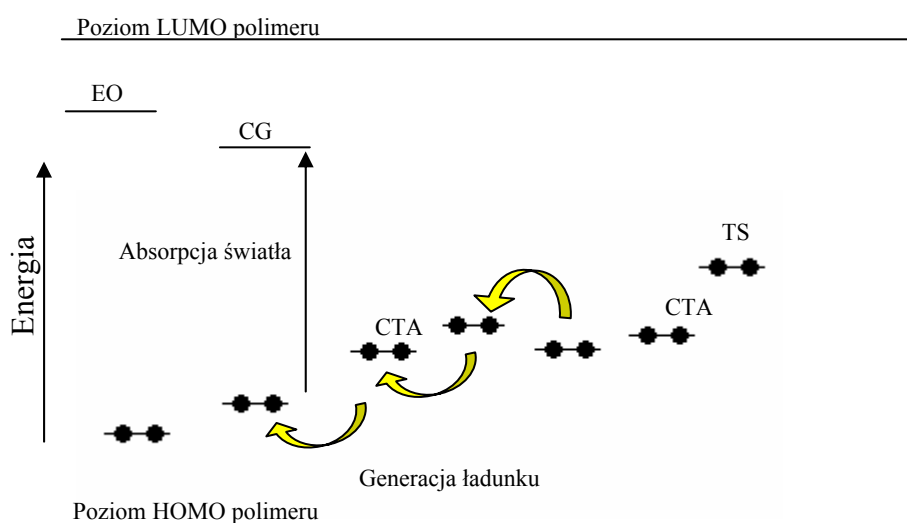
cząsteczkami transportującymi. Oznacza to, że cząsteczki transportujące muszą występować w materiale w na tyle wysokim stężeniu, by móc tworzyć sieć przenoszącą ładunki. W wielu przypadkach obecność cząsteczek polarnych lub użycie matrycy polimerowej o charakterze polarnym powoduje zmniejszenie obserwowanej ruchliwości. Zbyt duże stężenia chromoforów, które prawie zawsze są polarne, mogą powodować spadek ruchliwości ładunków w materiale.

Po trzecie, na obecność nieliniowości drugiego ($\chi^{(2)}$) rzędu indukowanej w polimerze ma wpływ stopień uporządkowywania chromoforów oraz obecność centrów symetrii w materiale [21,22]. Stan uporządkowania osiąga się poprzez działanie pola elektrycznego na materiał. Uporządkowanie to może być zarówno trwałe (a właściwieomalże trwałe), wtedy molekuly pozostają uporządkowane po usunięciu pola, jak i tymczasowe. W tym ostatnim przypadku molekuly pozostają w stanie uporządkowania tak długo, jak długo materiał poddawany jest działaniu pola. Aby pozyskać trwałe zorientowanie w materiale polimerowym zwykle stosuje się następującą procedurę: ogrzewa się materiał do temperatury bliskiej temperaturze zeszklenia T_g , poddaje się działaniu pola elektrycznego, chłodzi materiał poniżej T_g a następnie wyłącza pole. W temperaturze niższej niż T_g molekuly nie mogą już w łatwy sposób wrócić do poprzedniego stanu przypadkowego rozmieszczenia.

3.2.2.1 Absorpcja w polimerach fotorefraktywnych

Choć głównym zadaniem światła działającego na materiał fotorefraktywny jest generacja mobilnego ładunku, badany materiał powinien absorbować w stosowanym zakresie fal. W celu optymalizacji polimerów fotorefraktywnych należy w bardzo staranny sposób dobierać właściwości absorpcyjne szeregu ich komponentów. Dotyczy to w szczególności molekuł transportujących ładunki oraz chromoforów NLO. Oba rodzaje komponentów dla zmaksymalizowania nieliniowości optycznej oraz transportu ładunków obecne są w materiale polimerowym w dość wysokich stężeniach. Generalnie, matryce polimerowe używane w układach fotorefraktywnych są transparentne w zakresie widzialnym. Ich przejścia HOMO-LUMO następują w ultrafiolecie (10-380 nm).Większość chromoforów NLO silnie absorbuje w zielonym (490–560nm) lub niebieskim (440–490nm) zakresie światła widzialnego. W przypadku zaś generatorów ładunku oraz molekuł transportujących, absorpcja następuje przy

większych długościach fali. W takiej sytuacji możliwy jest taki dobór długości fali świetlnej, który zminimalizuje absorpcję światła wszystkich komponentów układu z wyjątkiem generatorów ładunku. Światło będzie preferencyjnie absorbowane przez te molekuly a absorpcja pozostałych komponentów nie będzie powodować wzrostu tzw. tła absorpcji. Ze względu na możliwość tworzenia się w materiale konkurencyjnego zapisu fotochromowego oraz zmniejszenie efektu mieszania dwóch fal (2BC), występowanie w materiale tego typu absorpcji szczątkowej powinno być minimalizowanie.



Rys.3.2. Schemat procesu formowania pola ładunku przestrzennego w polimerze fotorefraktywnym.

Na rysunku 3.2 przedstawiono schemat procesu tworzenia się pola ładunku przestrzennego w polimerze fotorefraktywnym. Rysunek przedstawia najwyższe obsadzone i najniższe nieobsadzone poziomy (odpowiednio HOMO i LUMO) inertnego łańcucha polimerowego, sensybilizatora, czyli miejsca generacji ładunku (z ang. charge generating site – CG) oraz chromoforu nieliniowo optycznego (EO) wraz z poziomami HOMO molekuł transportujących ładunek (z ang. charge transport agent – CTA) i miejsca pułapkowania (z ang. trapping site – TS). Strzałkami zaznaczono fotojonizację kompleksu przeniesienia ładunku pomiędzy sensybilizatorem a molekułami transportującymi ładunek. Dziura elektronowa jest przenoszona poprzez molekuly transportujące aż zostanie spułapkowana w miejscu o niskim potencjale jonizacji.

Grupy chromoforowe nie uczestniczą w procesie tworzenia pola ładunku przestrzennego pomimo, iż mogłyby odgrywać rolę sensybilizatorów przy niższych długościach falach. Jednakże, ponieważ preferowane są układy, w których istnieje wyraźny rozdział pomiędzy grupami funkcyjnymi odpowiedzialnymi za generowanie ładunku i efekt elektrooptyczny, nie łączy się tych funkcji w ramach jednej cząsteczki.

Pokazany na rysunku 3.2 porządek poziomów HOMO różnych komponentów polimerów fotorefraktywnych jest prawdziwy dla przypadku, gdy nośnikami ładunku są dziury elektronowe. Względą lokalizację poziomów energetycznych można określić na podstawie wielkości potencjału jonizacji i pomiarów powinowactwa elektronowego. Jednakże dla polimerowych mieszanin fotorefraktywnych nie można w łatwy sposób zastosować tego typu technik. Z literatury znane są alternatywne metody określenia względnej lokalizacji poziomów energetycznych. Przy założeniach dotyczących stabilności rozpuszczalników i energii polaryzacji, względna lokalizacja poziomów HOMO dla różnych składników polimerowej mieszaniny fotorefraktywnej może zostać określona elektrochemicznie i dyskutowana w oparciu o potencjał utleniania cząsteczki E_{ox} . Potencjał ten odpowiada energii koniecznej do przeniesienia elektronu z cząsteczki na elektrodę standardową w nietożnym rozpuszczalniku i elektrolicie. Ponieważ molekuly transportujące ładunek (CTA) np. DEH, tworzą w polimerze specyficzną sieć, transport ładunku może przebiegać poprzez przeskok z cząsteczki na cząsteczkę. Z tego powodu, aby przekazanie dziur elektronowych z molekuł generujących ładunek do sieci je transportującej było energetycznie korzystne, E_{ox} dla generatora ładunku musi być znacznie większy niż w przypadku molekuł transportujących ładunek. Istotnym jest również by potencjał utleniania E_{ox} dla chromoforów NLO były znacznie większy niż dla molekuł transportujących ładunek. W przeciwnym wypadku (podobnie jak w przypadku wysokich stężeń) chromofory NLO zaczną pełnić funkcje pułapek, a co za tym idzie, nastąpi spadek fotoprzewodnictwa w materiale. Podsumowując proces transportu dziurowego należy powiedzieć, że generator ładunku ulega fotoredukcji, a pułapka zostaje utleniona w czasie formowania się zapisu.

3.2.2.2 Właściwości przewodzące

Pierwszym krokiem przy charakteryzacji polimerów o potencjalnych właściwościach fotorefraktywnych jest określenie ich zdolności do transportu (przewodzenia) ładunku. Właściwości transportujące polimerów fotorefraktywnych są wyraźnie różne niż te dla fotorefraktywnych kryształów nieorganicznych. Głównym parametrem rządzącym transportem ładunku jest fotoprzewodnictwo σ_{ph} , które można opisać dla przypadku mobilnych dziur elektronowych wzorem:

$$\sigma_{ph} = pe\mu = (\phi \alpha I r_{eff} / h \nu) e\mu \quad (3.4)$$

gdzie p to gęstość mobilnych dziur elektronowych powstających w wyniku działania światła o natężeniu I , e to ładunek elementarny, ν częstotliwość optyczna, h stała Planck'a a μ to ruchliwość wygenerowanych dziur elektronowych. Efektywny czas życia nośników r_{eff} jest kontrolowany przez procesy rekombinacji i pułapkowania. Fotoprzewodnictwo można zmierzyć przy użyciu prostych technik [23-29], w których prąd mierzony jest w obecności światła i w ciemnościach, a wyniki wyrażone są w ilości przewodzonego ładunku na jednostkę natężenia światła. Wartości otrzymywane dla polimerów fotorefraktywnych mieszczą się w zakresie 10^{-14} - 10^{-9} $(\Omega/\text{cm})^{-1}/(\text{W}/\text{cm}^2)$. Inną metodą pomiarów jest technika rozładowania kserograficznego [30], gdzie mierzy się stosunek rozładowania nieszczelnego kondensatora tworzonego przez próbkę w obecności światła i w ciemnościach. Pomiar rozładowań kserograficznych, choć znacznie trudniejsze eksperymentalnie, dają rzetelniejsze wyniki. W każdym z wymienionych powyżej przypadku prawdziwa fotogeneracja musi być odróżniana od przewodnictwa „ciemnego”. Wydajność kwantową fotogeneracji ładunku można określić przez proste analizy fotoprzewodnictwa.

Ruchliwość nośników ładunku (dziur elektronowych) określana jest przy użyciu standardowych technik, polegających na pomiarze czasu przelotu ładunku przez cienką warstwę badanego materiału. Ładunek generowany jest za pomocą światła o odpowiedniej długości fali w warstwie próbki przylegającej do oświetlanej elektrody. Następnie podlega on, pod wpływem przyłożonego pola, propagacji w kierunku drugiej elektrody. Mierzony spadek napięcia sygnalizuje przybycie ładunków na drugą elektrodę. Wiedza na temat stosowanego pola, grubości próbki, i r_T pozwala obliczyć μ .

3.2.2.3 Odpowiedź elektrooptyczna

Szereg różnych metod stosowanych jest do pomiarów współczynnika elektrooptycznego w filmach polimerowych. Najczęściej stosowaną metodą przy pomiarach w grubych warstwach polimerowych jest technika interferometryczna Macha-Zehndera [31, 32]. W metodzie tej próbka zamocowana jest w interferometrze z obrotowym stolikiem, który pozwala na zmiany kąta padania światła. Padający strumień światła jest spolaryzowany prostopadle w stosunku do osi obrotu próbki (np. polaryzacja S). Prąd podawany na próbkę w najogólniejszym przypadku składa się z dwóch komponentów: napięcia prądu zmiennego, zwykle 20-100 V o częstotliwości f z zakresu od 1 do 100 kHz, oraz stałego napięcia polaryzacji wynoszącego około 10 kV. Przesunięcie fazowe wywołane przez pole prądu zmiennego jest mierzone przy użyciu wzmacniacza homodynamicznego, który rejestruje zmianę mocy strumienia światła wzbudzającego interferometr przy podstawowej częstotliwości f pola prądu zmiennego. Z tego przesunięcia fazowego można policzyć zmianę współczynnika załamania światła oraz współczynniki elektro-optyczne.

We wszystkich przypadkach, to co aktualnie mierzymy jest zmianą w drodze optycznej próbki modulowanej przez pole elektryczne. Oznacza to, że zarówno zmiany we współczynniku załamania światła, jak i zmiany w grubości próbki, mają swój wkład w obserwowany sygnał. Materiał niecentrosymetryczny ma nie tylko niezerowy współczynnik elektro-optyczny, ale także niezerowy współczynnik piezoelektryczny. Z tego też powodu, przy oznaczaniu współczynnika elektro-optycznego, unikać należy rezonansu piezoelektrycznego próbki, który występować może przy niskich częstotliwościach. Ponieważ jednak w polu prądu stałego różnorodne kwadratowe efekty elektro-optyczne mogą być uznane za liniową odpowiedź elektro-optyczna, muszą być również uwzględnione jako źródło obserwowanego sygnału.

3.2.3 Standardowe techniki holograficzne

Omówione w poprzednim rozdziale zjawiska będące elementami składowymi efektu fotorefraktywnego (np. fotoprzewodnictwo), mogą być obserwowane w materiałach polimerowych, które jednak nie wykazują właściwości

fotorefraktywnych. Dowodem na zaistnienie efektu fotorefraktywnego, a dokładnie na jego dominację nad innymi, konkurencyjnymi zjawiskami takimi jak np. fotochromizm, jest wpisanie siatki (hologramu) w badany materiał. Zapisu i odczytu siatki można łatwo dokonać przy użyciu szeregu standardowych technik holografii optycznej. W rozdziale tym opisane zostaną najbardziej znane z nich: metoda mieszania czterech fal (FWM – four wave mixing) oraz metoda sprzężenia dwóch wiązek (2BC – two beam coupling).

Rezultaty badań wykonywanych przy użyciu wyżej wymienionych metod zależą od takich parametrów jak: natężenie wiązek światła padających na badaną próbkę, widoczność tworzonych prążków, polaryzacja wiązek, stała siatki (zwykle definiowana przez kąt pomiędzy wiązkami piszącymi w materiale i długość fali) oraz kąt nachylenia próbki.

3.2.3.1 Pomiary metodą mieszania czterech fal (four wave mixing – FWM)

W pomiarach wykonywanych metodą mieszania czterech fal (FWM) wiązka (światła) czytająca jest rozpraszana na siatce indukowanej przez dwie interferujące, koherentne wiązki piszące. Schemat geometrii tego typu pomiarów przedstawiony został na rysunku 3.3. Wiązki piszące oznaczone na rysunku numerami 1 i 2 posiadają tę samą polaryzację (polaryzacja S lub P). Krzyżują się one ze sobą w warstwie polimerowej a kąt pomiędzy nimi wynosi $2\theta_0 = \theta_2 - \theta_1$. Stosunek między intensywnością wiązki ugiętej (wiązka 4) mierzonej po przejściu przez próbkę a intensywnością wiązki czytającej (wiązka 3) mierzoną przed próbką określa tzw. współczynnik dyfrakcji $\eta = I_4/I_3$. Ze względu na znikomy wpływ wiązki czytającej na zapis siatki, jej intensywność jest z reguły znacznie mniejsza niż intensywności wiązek piszących. Zwykle wiązka czytająca ma tę samą długość fali co wiązki piszące i jest przeciwnie skierowana w stosunku do jednej z nich (geometria zdegenerowanej metody mieszania czterech fal). Kierunek padania wiązki czytającej musi spełniać warunek Bragga [33].

Wiązka ugięta jest skierowana do detektora jako sygnał wolny od tła, co pozwala zmierzyć nawet bardzo słabe sygnały odpowiadające bardzo słabemu zapisowi siatki. Oczywiście, istnieje również możliwość wypróbowania zapisanej siatki przez

zasłonięcie jednej i obserwacji ugięcia drugiej z wiązek piszących. Jednakże ta metoda nie pozwala na zapis η jako funkcji w czasie podczas procesu zapisu [34].

Nachylenie próbki jest charakteryzowane przez kąt nachylenia θ_G zdefiniowany jako kąt pomiędzy wektorem zapisu K_G a osią prostopadłą do powierzchni próbki (rysunek). Kąt ten opisać można wzorem [33]:

$$\theta_G = \frac{\pi}{2} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2} \quad (3.5)$$

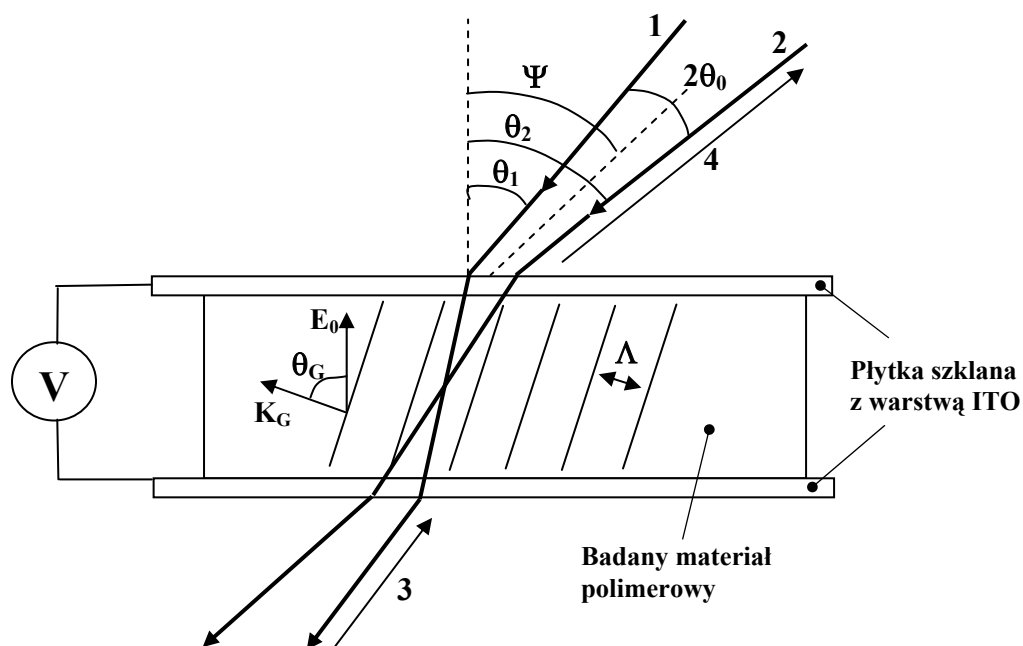
gdzie α_1 i α_2 są kątami pomiędzy wiązkami piszącymi, a prostą prostopadłą do powierzchni próbki, mierzonymi wewnątrz próbki. Zależność pomiędzy zewnętrznymi (θ_1, θ_2) i wewnętrznymi (α_1, α_2) kątami padania wiązek światła opisać można najprościej prawem Snella. Stała siatki opisana jest wzorem [33]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin[(\alpha_2 - \alpha_1)/2]} \quad (3.6)$$

gdzie n to współczynnik załamania światła charakterystyczny dla badanego materiału i λ długość fali. Wielkość wektora K_G można powiązać ze stałą indukowanej w materiale siatki wyrażeniem:

$$K_G = 2\pi / \Lambda \quad (3.7)$$

Grupy chromoforowe w badanym materiale orientują się w kierunku działającego na nie pola, w naszym przypadku prostopadle do powierzchni próbki. Zatem warunkiem otrzymania niezerowej składowej odpowiedzi elektro-optycznej, skierowanej wzdłuż wektora K_G , jest takie dobranie kąta pod jakim padają wiązki światła, by nie był on wielokrotnością kąta prostego. Ponadto powstawanie pola ładunku przestrzennego w materiałach polimerowych silnie uzależnione jest od obecności składowej pola elektrycznego E_0 , zorientowanej w kierunku zgodnym z wektorem K_G . Niezerowy składnik stosowanego zewnętrznego pola prądu stałego zorientowany wzdłuż K_G umożliwia dryft fotogenerowanych nośników ładunku w kierunku K_G . By osiągnąć warunki idealne, czyli takie przy których wektor K_G jest

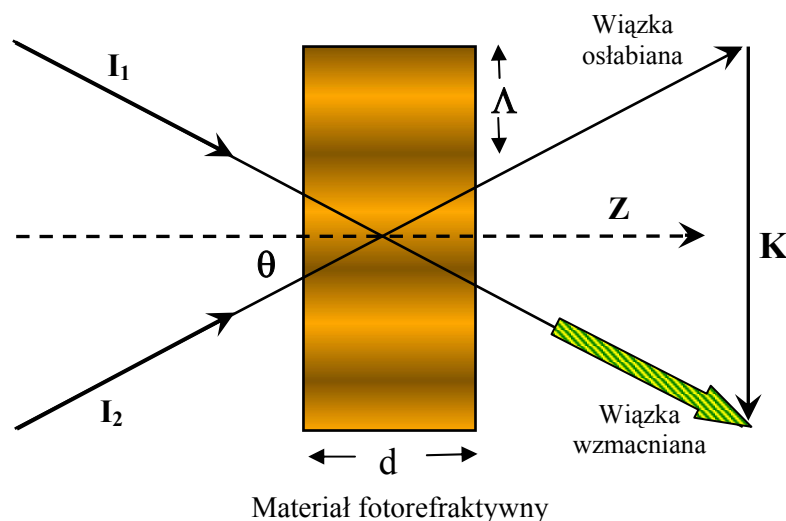


Rys.3.3. Schemat układu do pomiarów metodą mieszania czterech fal (FWM).

równoległy do E_0 , należałoby skierować wiązki 1 i 2 z przeciwległych stron próbki. Zmiana kąta pomiędzy wiązkami piszącymi zmienia wartość stałej siatki a wyrażenie $(\alpha_2 - \alpha_1)$ ze wzoru 3.6 nazwać można funkcją orientacji próbki. Z reguły w doświadczeniach opisanych w literaturze kąt zewnętrzny pomiędzy wiązkami piszącymi wynosi 30° , a odchylenie próbki od normalnej wynosi 45° [14, 34].

3.2.3.2 Pomiary metodą sprzężenia dwóch wiązek (two beam coupling – 2BC)

W celu ostatecznej weryfikacji natury zapisanej w badanym materiale siatki i udowodnienia, że jest to zapis fotorefraktywny, oprócz pomiarów metodą FWM powinny być przeprowadzane pomiary metodą sprzężenia dwóch fal (2BC). Metoda ta polega na pomiarze koherentnego transferu energii z jednej wiązki (światła) piszącej do drugiej. Geometria układu pomiarowego dla metody 2BC (rys.3.4) jest taka sama jak stosowana w pomiarach metodą mieszania czterech fal (FWM) z tą jednak różnicą, że eksperyment dotyczy pomiarów intensywności wiązek piszących 1 i 2 w funkcji czasu,



Rys.3.4. Schemat zjawiska sprzężenia dwóch fal (2BC). I_1 , I_2 to intensywności wiązek padających, Λ - stała siatki, θ - połowa kąta pomiędzy padającymi wiązkami światła mierzonego w materiale, d - grubość próbki, K - wektor zapisu.

funkcji E_0 lub K_G . Uproszczoną geometrię zjawiska sprzężenia dwóch fal w materiale fotorefraktywnym przedstawia rysunek 3.4.

W eksperymencie 2BC dwie koherentne wiązki światła krzyżują się wewnątrz warstwy materiału polimerowego. Następuje zapis siatki, która częściowo ugina każdą z wiązek. Rodzaj zapisu można określić na podstawie obserwacji intensywności obu wiązek piszących w momencie tworzenia siatki. Jeśli założymy, że wiązki światła przed przejściem przez próbkę są dokładnie identyczne to istnieją trzy możliwości [14]:

1) Symetryczne wzmocnienie lub strata w obu wiązkach piszących będące wynikiem odpowiednio spadku lub wzrostu wartości współczynnika absorpcji. Może to wynikać z takich procesów zachodzących w badanym materiale jak procesy fotochemiczne, procesy obsadzania stanów wzbudzonych, zjawiska elektronowe $\chi^{(3)}$ lub też efekty termalne.

2) Brak zmian w intensywności wiązek piszących. W tym przypadku można mówić o zapisie zgodnym „w fazie” ze zmianą współczynnika załamania światła albo zapisie w fazie przesuniętej o 90° .

3) Asymetryczna zmiana w intensywności wiązek piszących np. wzrost intensywności jednej z wiązek i odpowiednio identyczny spadek w intensywności drugiej z wiązek. Zmiana taka jest jednoznacznym dowodem właściwości fotorefraktywnych badanego materiału.

Na podstawie zmian intensywności transmitowanej wiązki można określić tzw. stosunek sprzężenia γ_0 . Definiuje się go jako stosunek intensywności wiązki transmitowanej I_1 (próbkującej) przy włączonej i wyłączonej wiązce pompującej I_2 [34].

$$\gamma_0 = \frac{I_1(I_2 \neq 0)}{I_1(I_2 = 0)} \quad (3.8)$$

Zapisany w materiale wzór siatki powoduje niejednorodny rozkład ładunków. Tworzone zaś w ten sposób pole ładunku przestrzennego powoduje przesunięcie w fazie maksimów wzoru interferencyjnego. Proces ten opisano w rozdziale 3.2.1. Równania fal sprzężonych przyjmą postać:

$$\frac{d}{dz} I_1 = -\Gamma \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} - \alpha I_1 \quad (3.9)$$

$$\frac{d}{dz} I_2 = \Gamma \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} - \alpha I_2 \quad (3.10)$$

gdzie α to współczynnik absorpcji, I_1 i I_2 to intensywności wiązek padających a Γ to stała sprzężenia. Stałą sprzężenia opisać można wyrażeniem:

$$\Gamma = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda \cos \theta} \sin \Phi \quad (3.11)$$

gdzie Δn to zmiana współczynnika załamania światła, λ długość fali światła, θ to połowa kąta pomiędzy wiązkami padającymi mierzona wewnątrz próbki a Φ oznacza wartość przesunięcia w fazie maksimów wzoru interferencyjnego. Znak przy stałej sprzężenia we wzorach 3.9 i 3.10 decyduje o kierunku, w którym nastąpi przepływ energii pomiędzy wiązkami działającego na materiał fotorefraktywny światła.

Kolejne przekształcenia matematyczne równań fal sprzężonych dadzą nam wyrażenie opisujące wykładniczy współczynnik wzmocnienia γ :

$$\gamma = \frac{1}{L} \left\{ \ln \left[\frac{I_2(E \neq 0)}{I_2(E = 0)} \right] - \ln \left[\frac{I_1(E \neq 0)}{I_1(E = 0)} \right] \right\} \quad (3.12)$$

Współczynnik ten w literaturze [33] częściej opisywany jest symbolem Γ i powiązany z opisywanym wyżej współczynnikiem sprzężenia γ_0 wzorem:

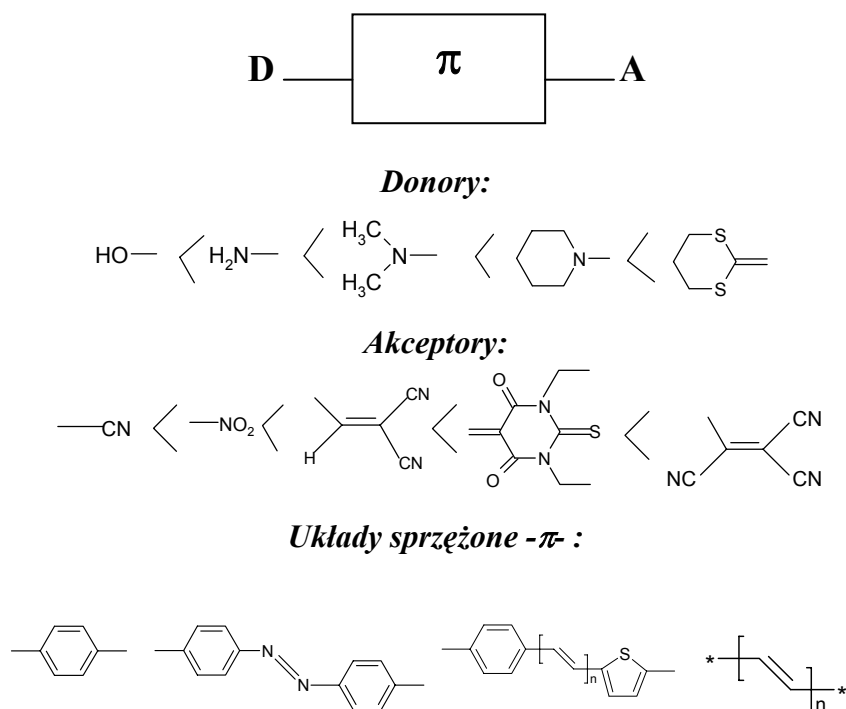
$$\Gamma = \frac{1}{L} [\ln(\gamma_0 \beta) - \ln(\beta + 1 - \gamma_0)] \quad (3.13)$$

gdzie β to stosunek intensywności wiązek pompującej i próbującej mierzonej przed ich przejściem przez próbkę, $L = d/\cos\theta$ jest zaś drogą optyczną wiązki próbującej. Należy zaznaczyć, że efekty takie jak np. różna długość drogi, całkowita absorpcja czy straty wynikające z odbicia wiązek są zanedbywane.

3.3 Chromofory NLO

Wybór odpowiedniego ugrupowania chromoforowego to podstawowy i jeden z najistotniejszych problemów przy projektowaniu nowych materiałów polimerowych o właściwościach nieliniowo optycznych [35, 36]. Zgodnie z definicją encyklopedyczną chromoforem (grupą chromoforową) nazwać należy grupę nienasyconą lub układ sprzężonych wiązań podwójnych w cząsteczce związku organicznego powodujący absorpcję w zakresie światła widzialnego lub ultrafioletu. W przypadku materiałów NLO mianem chromoforu określa się cząsteczki lub ich fragmenty wykazujące właściwości nieliniowo optyczne.

Chromofory NLO powinny charakteryzować się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej, która jest rezultatem obecności w cząsteczce wiązań typu π np. pomiędzy atomami węgla (C=C) lub atomami azotu (N=N). Molekuły, które dobrze spełniają powyższe założenie to cząsteczki typu „push-pull”, zawierające ugrupowania elektrono-donorowe (D) i elektrono-akceptorowe (A) rozdzielone mostkiem wiązań sprzężonych. Najprostsza cząsteczka tego typu jest *p*-nitroanilina [37] Schemat budowy cząsteczek D- π -A przedstawia rysunek 3.5. Donorowo-akceptorowy system sprzężony π -wiązaniami wykazuje asymetryczną dystrybucję ładunku, co bezpośrednio ma swoje przełożenie na wysoki moment dipolowy cząsteczki.



Rys.3.5. Przykłady ugrupowań elektronodonorowych i elektroakceptorowych oraz układów wiązań sprzężonych.

Zgodnie z zaproponowanym przez Oudara i Chemla'ę [38] modelem dwóch poziomów (ang. two-level model) wartości pierwszej hiperpolaryzowalności β_{CT} , związane z transportem ładunku, są wprost proporcjonalne do momentu dipolowego μ cząsteczki:

$$\beta_{CT}^0 = \frac{3(\mu_e - \mu_g)\mu_t^2}{2\varepsilon_0 h^2 c^2 \nu_t^2} \quad (3.14)$$

gdzie μ_g , μ_e to momenty dipolowe w stanie podstawowym i wzbudzonym, μ_t to moment dipolowy przejścia pomiędzy tymi stanami, ε_0 przenikalność dielektryczna próżni, h stała Plancka, ν_t częstotliwość przejścia pomiędzy stanem podstawowym a pierwszym stanem wzbudzonym. Zgodnie z modelem dwóch poziomów wartość pierwszej hiperpolaryzowalności β może być zoptymalizowana przez takie projektowanie struktury chromoforu, by przejście ze stanu podstawowego do wzbudzonego objawiało się możliwie dużą zmianą w momencie dipolowym oraz maksymalizacją mocy oscylatora. Osiągnąć to można poprzez wprowadzenie do cząsteczki chromoforu odpowiednio dobranych ugrupowań donorowych i akceptorowych [39-42].

Inny model optymalizacji chromoforów znany jako EIF (ang. Equivalent Internal Field) [43]. Model ten wiąże wartość pierwszej hiperpolaryzowalności β z długością L systemu skoniugowanych wiązań typu π zależnością $\beta \sim L^3$. Zgodnie z tym, wzrost liczby sprzężonych π -wiązań w cząsteczce z jednej strony zwiększa jej rozmiar, z drugiej zaś strony, powoduje wzrost hiperpolaryzowalności. Zatem „dłuższe” cząsteczki wykazują wyższe wartości β [44].

Powyższy opis prowadzić może do konkluzji, że przydatność danego związku chromoforowego do zastosowań fotorefraktywnych determinowana jest głównie poprzez wielkość jego cząsteczki. Jednakże, istnieją również inne, dodatkowe właściwości niezwykle istotne przy charakterystyce i późniejszym ewentualnym wyborze związku chromoforowego. Są takie parametry jak: rozpuszczalność w polimerze (w przypadku układów „gość-gospodarz” stężenia chromoforów w zakresie 30-50% nie jest czymś niezwykłym), zdolność do krystalizacji i agregacji chromoforów przy wysokich stężeniach oraz tendencja do formowania antyrównoległych par podczas agregacji. Ważnym parametrem jest tu również zdolność do orientacji chromoforów pod wpływem pola elektrycznego, które prowadzi do pożądanego uporządkowania molekularnego materiału i przez to wzmocnienia konwencjonalnych efektów elektro-optycznych [45]. Kryterium oceny uwzględniające wymienione wyżej cechy chromoforów zaproponowane zostało przez Mardera i innych [46] oraz Würthnera i innych [47].

W przypadku chromoforów nieliniowo optycznych w polimerach fotorefraktywnych o niskich temperaturach zeszklenia kryterium przydatności (z ang. figure-of-merit) FOM [48-54], definiuje się biorąc pod uwagę zarówno dwójłomność jak i efekt elektro-optyczny. Kryterium FOM zależy od parametrów molekularnych chromoforów i definiowane jest jako suma dwóch składników. Pierwszy człon wyrażenia określa zdolność chromoforu do orientacji wzdłuż wewnętrznego pola elektrycznego (udział dwójłomności orientowanej) (FOM_{OB}), drugi zaś odpowiada za efekt elektrooptyczny Pockelsa (FOM_{PEO}) Cytując za Kippelenem i innymi [55] wskaźnik przydatności dla chromoforów w polimerach fotorefraktywnych przyjmie formę:

$$FOM = FOM_{OB} + FOM_{PEO} \quad (3.15)$$

$$FOM_{OB} = \frac{2}{9kT} \mu^2 \Delta\alpha \quad (3.16)$$

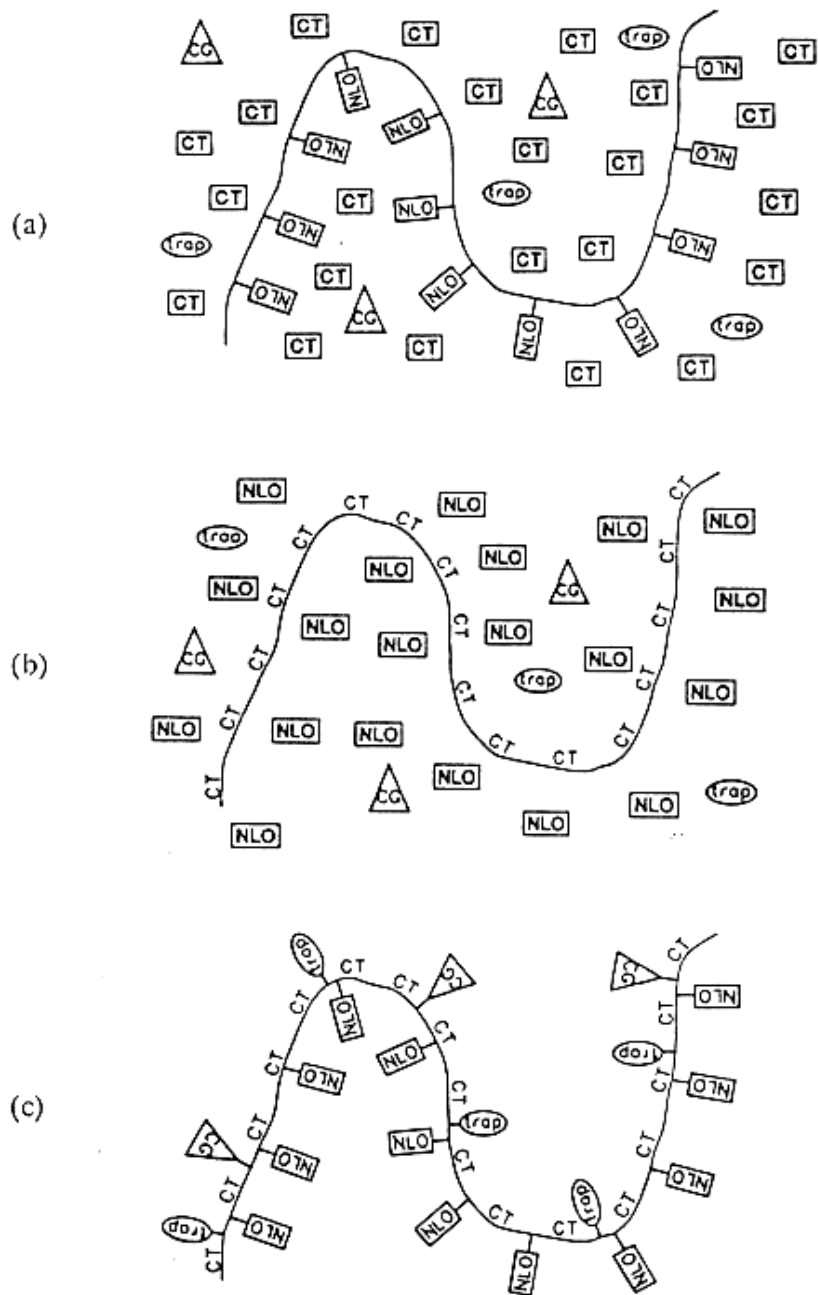
$$FOM_{PEO} = \mu\beta \quad (3.17)$$

gdzie k – stała Boltzmana, T – temperatura, μ – moment dipolowy cząsteczki, $\Delta\alpha$ – wartość anizotropii polaryzowalności molekularnej, β – wartość pierwszej hiperpolaryzowalności.

3.4 Klasyfikacja polimerowych materiałów fotorefraktywnych

Rozwój takich dziedzin jak optoelektronika czy optyka nieliniowa wymusił poszukiwania nowych efektywniejszych metod i materiałów służących do zapisu informacji. Dotychczasowe techniki zapisu informacji opierające się głównie na związkach nieorganicznych takich jak np. $BaTiO_3$, $LiNbO_3$, czy też kwarc okazują się być niewystarczające. Nowa obiecująca klasa materiałów do optycznego zapisu informacji są polimerowe materiały fotorefraktywne [56].

Jak już poprzednio zaznaczono, materiał fotorefraktywny musi być zdolny do generowania ładunku pod wpływem światła, transportu wygenerowanego ładunku, musi posiadać miejsca jego pułapkowania oraz wykazywać nieliniowość elektro-optyczną. Materiał polimerowy łączący w sobie te właśnie właściwości można otrzymać generalnie dwoma drogami. Po pierwsze, poprzez wbudowanie bezpośrednio w łańcuch główny odpowiednich grup warunkujących wymienione wyżej właściwości (z ang. main-chain polymers) lub też poprzez przyłączenie ich do łańcucha głównego w postaci ugrupowań bocznych (z ang. side-chain polymers). Po drugie, poprzez wprowadzenie cząsteczek o założonych właściwościach nieliniowo optycznych, przewodzących czy fotogenerujących ładunek, do matrycy polimerowej w formie domieszki (układy typu „gość-gospodarz”). Rysunek 3.6 przedstawia zaproponowany przez Moernera i Silence [13] ogólny podział materiałów fotorefraktywnych.



Rys.3.6. Typy fotorefraktywnych materiałów polimerowych. (a) Grupy o właściwościach nieliniowo optycznych (NLO) są przyłączone do łańcucha polimerowego, pozostałe grupy odpowiedzialne za generację ładunku (CG), jego transport (CT) oraz pułapkowanie (trap) włączone są jako cząsteczki „goście” do matrycy polimerowej. (b) Grupy transportujące CT włączone są w łańcuch główny, pozostałe grupy funkcjonalne włączone są w matrycę polimerową jako „goście”. (c) Wszystkie rodzaje ugrupowań funkcjonalnych przyłączone są w sposób chemiczny do łańcucha głównego (polimer multi-funkcyjny)[13].

Pierwsze dwa rodzaje materiałów fotorefraktywnych przedstawione z rys.3.6 to materiały typu „gość-gospodarz”. Zazwyczaj w układach tego typu polimer stanowiący matrycę nie jest materiałem zupełnie inertnym. Zwykle posiada właściwości przewodzące (rys.3.6(b) – *Polimery fotoprzewodzące*) lub też nieliniowo optyczne (rys.3.6(a) – *Polimery NLO*) dzięki wbudowanym w łańcuch główny grupom chromoforowym. Na rysunku grupy odpowiadające za przewodzenie ładunku oznaczono symbolem CT (z ang. charge transfer), zaś ugrupowania chromoforowe oznaczono jako NLO. W obu przypadkach do matrycy polimerowej wprowadzane są odpowiednie domieszki – cząsteczki odpowiedzialne za generację ładunku CG (z ang. charge generation) i jego pułapkowanie *trap* (z ang. trapping). Wprowadzanie jednak do matrycy polimerowej domieszek małowymiarowych, stwarza możliwość tworzenia się tzw. mikrodomen, czyli regionów o dużym stężeniu jednego ze składników, które zakłócają transport ładunku w próbce.

W trzecim typie materiałów (rys.3.6(c)) wszystkie rodzaje grup funkcyjnych związane są ze szkieletem polimerowym chemicznie przez wbudowanie ich w łańcuch główny, albo poprzez przyłączenie ich do łańcucha głównego jako ugrupowań bocznych. Uformowany w ten sposób materiał polimerowy określany jest mianem materiału multi-funkcyjnego lub jednokomponentowego (z ang. single component polymer). Tego typu materiały, w porównaniu z poprzednio omawianymi grupami, wyróżniają się ujednoczeniem oraz stabilnością układu. Gwarantują one właściwe „wymieszanie” wszystkich rodzajów grup funkcyjnych, co z kolei pozwala na uniknięcie miejscowego zagęszczenia jednego ze składników. Konsekwencją braku mikrodomen jest wysoka stabilność współczynnika elektrooptycznego otrzymanego materiału.

3.4.1 Polimery NLO.

W grupie materiałów bazujących na polimerach nieliniowo optycznych (NLO), chromofory występują zwykle jako grupy boczne przyłączone do inertnego elektrooptycznie szkieletu polimerowego, zaś za transport ładunku odpowiedzialne są domieszkowane w dość dużych ilościach cząsteczki – „goście”.

Pierwszy polimerowy układ fotorefraktywny, w którym zastosowano tego typu polimer opisany został przez Ducharme i in. w 1991 [57]. Materiał ten bazował na

częściowo usieciowanym polimerze epoksydowym bisA-NPDA, w którym bisfenol eteru diglicydowego (bisA) związany był z bi-funkcyjnym chromoforem 4-nitro-1,2-fenylenodiaminą (NPDA) spełniającym w tym układzie również rolę generatora ładunku. Jako dodatku przewodzącego użyto dietylamino-benzaldehydo difenylohydrazyny (DEH) w ilości 30% wagowych. Podobny materiał polimerowy badał Liphardt i wsp. [58]. Badany polimer bisfenol-A-4,4'-nitroaminostilbenu (bisA-NAS) w mieszaninie z DEH (29%wag.) w pomiarach 2BC wykazywał współczynnik wzmocnienia $\Gamma=56 \text{ cm}^{-1}$ oraz wydajność dyfrakcji 12% dla próbek o grubości 145 μm . Ciekawą i dużą grupę stanowią polimery akrylowe [59] i metakrylowe [60-63], poliuretany, poliestry oraz poliamidy [64-68] zawierające najczęściej chromofory azobenzenowe lub stilbenowe.

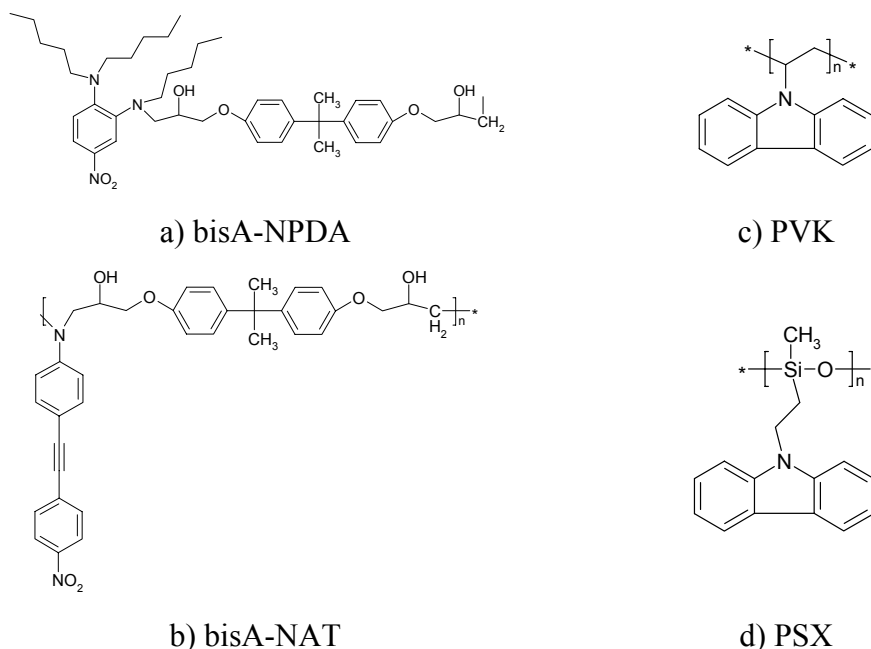
3.4.2 Polimery inertne.

Kolejną metodą otrzymywania materiałów fotorefraktywnych jest zastosowanie inertnej matrycy polimerowej do związania wszystkich niezbędnych domieszek aktywnych. Zaletą tej metody jest przede wszystkim możliwość modelowania właściwości materiału fotorefraktywnego poprzez wybór zarówno odpowiedniej matrycy polimerowej jak i pozostałych komponentów – cząsteczek „gości”.

Najczęściej używanym w takich układach polimerem jest polimetakrylan metylu (PMMA) [69-72]. Szerokie studium nad różnorodnymi rodzajami materiałów fotorefraktywnych tego rodzaju przeprowadzone zostało przez Silence i wsp. [70]. Badane były materiały zawierające różnego rodzaju bi-funkcyjne chromofory NLO, w których matrycę stanowił polimetakrylan metylu (PMMA). Najlepsze wyniki otrzymano dla układu PMMA:C₆₀:DTNBI (1,3-dimetylo-2,2-alkileno-5-nitrobenzoimidazol). Badano również mieszaniny z chromoforem FDEANST (3-fluoro-(4-N,N-dietyloamino)- β -nitrostyren) oparte o inne niż PMMA polimery inertne takie jak polistyren, poliwinylbutyral oraz poliimid.

Inny ciekawy przykład materiału fotorefraktywnego z tej grupy opisany został przez Burzyńskiego i wsp. [73]. Materiał ten składał się z matrycy bisfenylo-A-poliwęglanowej (PC), chromoforu N-(4-nitrofenylo)-(L)-proliny (NPP) oraz tri-*p*-

tolylaminy (TTA) odpowiedzialnej za przewodzenie ładunku. Materiał ten wykazywał 14% wydajność dyfrakcji w próbkach o grubości 100 μm przy długości fali 633nm. Skład wagowy badanego materiału to odpowiednio 50%(PC):30%(NPP):20%(TTA) oraz 0,25% sensybilizatora C₆₀.



Rys.3.7. Struktury polimerów stanowiących matryce polimerowe omawianych przykładów. Polimery NLO: a) bisfenol-A-4-nitro-1,2-fenilenodiaminy bisA-NPDA; b) bisfenol-A-4,4'-nitroaminostilbenu (bisA-NAT). Polimery przewodzące: c) poliwinylkarbazol (PVK); d) polisiloksan PSX.

3.4.3 Polimery przewodzące

Materiały fotorefraktywne, w których matryce stanowi polimer przewodzący, są jednymi z najczęściej opisywanych w literaturze [74-84, 85-107]. Ponieważ liczba polimerów o właściwościach przewodzących jest stosunkowo niewielka, układy takie stanowią dobry poligon doświadczalny dla różnorodnych chromoforów NLO. W Tabeli 3-3 zestawiono kilka znanych z literatury, różniących się rodzajem zastosowanego chromoforu, fotorefraktywnych układów polimerowych na bazie PVK i PSX.

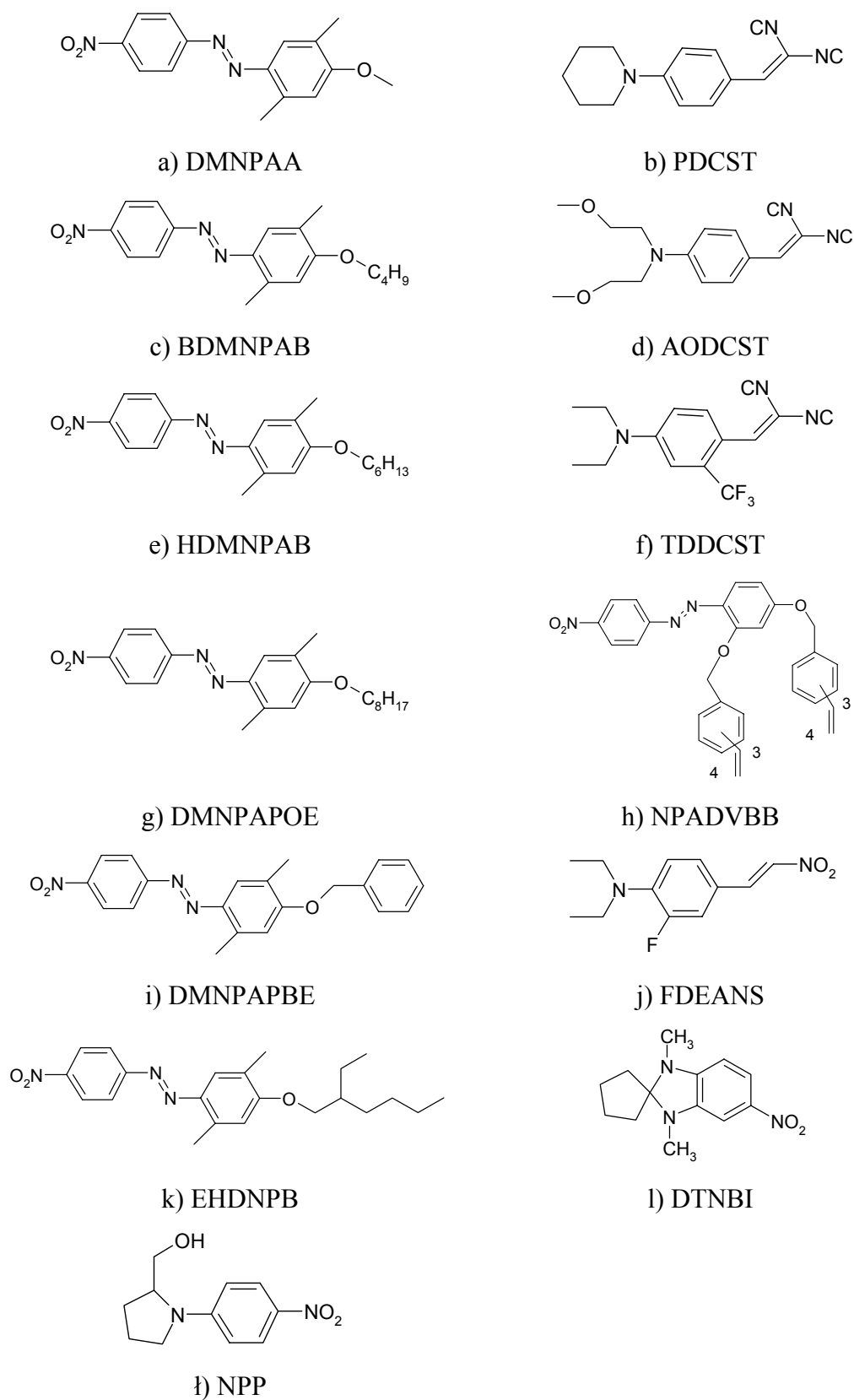
Poliwinylkarbazol jest jednym z lepiej poznanych i zbadanych polimerów przewodzących. Metody otrzymywania zarówno PVK jak i innych rodzajów polimerów z ugrupowaniem karbazolowym opisane zostały w pracy przeglądowej [85]. Pierwsze doniesienia na temat fotorefrakcji w układach opierających się o PVK pojawiły się

w roku 1992 [61,86,87]. Badany przez Meerholza i współpracowników materiał składający się z PVK domieszkowanego w 50% wag. chromoforem NLO, którym był 2,5-dimetylo-4-(p-nitrofenylazo)anizol (DMNPAA), wykazywał zaskakująco wysoką wartość współczynnika wzmocnienia (200cm^{-1}) oraz wysoką wydajność dyfrakcji sięgająca prawie 100%. Zważywszy na wysoką wartość temperatury zeszklenia PVK ($\sim 200^\circ\text{C}$), materiał ten domieszkiwany był dodatkowo plastyfikatorem N-etylokarbazolem (ECZ) (16%wag.) oraz sensybilizatorem 2,4,7-nitro-9-fluorenem (TNF), który tworzy z PVK kompleksy CT (charge transfer). Równie obiecujące wyniki otrzymano dla układu z polisiloksanem PSX, w którym wykorzystano ten sam chromofor DMNPAA [88]. W tym przypadku wartość współczynnika wzmocnienia wynosiła 220cm^{-1} , zaś wydajność dyfrakcji 60%.

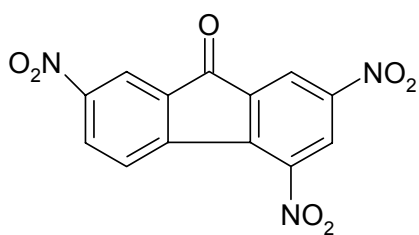
Tabela 3-3 Właściwości wybranych układów fotorefraktywnych na bazie polimerów przewodzących

<i>Polimer</i>	<i>Chromofor</i>	<i>Sensybilizator</i>	η [%]	Γ [cm^{-1}]	<i>ref.</i>
PVK	EHDNPB	TNF, TNFDM, C_{60}	60	120	93-96
PVK	DMNPAA	TNF	86	200	61, 52, 97-99
PVK	NPADVBB	TNF	29 ^b	50 ^b	51, 53
PVK	BDMNPAB	TNF	43 ^c	195 ^c	98
PVK	HDMNPAB	TNF	28	110	98,100
PVK	PDCST	C_{60}	-	73 ^d	101, 102
PVK	AODST	C_{60}	-	80	101, 102
PVK	TDDCST	C_{60}	-	62	101, 102
PVK	DMNPAPOE	TNF	-	50 ^a	103
PVK	DMNPAPBE	TNF	-	65 ^a	103
PSX	DMNPAA	TNF	60	220	104, 105, 98
PSX	FDEANST	TNF	98	33	106, 107
PSX	DTNBI	TNF	50	20	106, 107

a) grubość próbki $100\mu\text{m}$, pole $E=60\text{V}/\mu\text{m}$, moc światła $I=200\text{ mW}/\text{cm}^2$; b) pole $E=85\text{V}/\mu\text{m}$, grubość próbki $450\mu\text{m}$; c) pole $E=70\text{ V}/\mu\text{m}$; grubość próbki $100\mu\text{m}$; d) pole $E= 50\text{ V}/\mu\text{m}$; moc światła $I=200\text{ mW}/\text{cm}^2$, grubość próbki $100\mu\text{m}$.



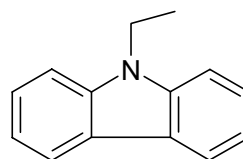
Rys.3.8 Chromofory NLO stosowane w układach na bazie polimerów przewodzących.



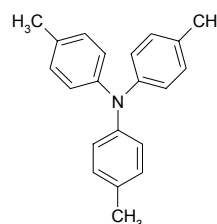
a) TNF



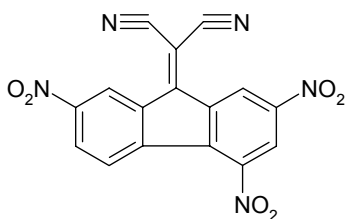
b) C₆₀



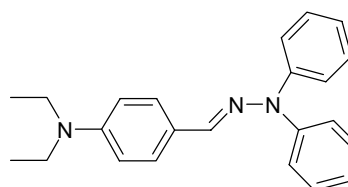
d) ECZ



e) TTA



c) TNFDM



f) DEH

Rys.3.9. Domieszki w polimerowych układach fotorefraktywnych. Sensybilizatory: a) 2,4,7-trinitro-9-fluorenon, b) fuleren C₆₀, c) 2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenu)malonitryl (TNFDM); cząsteczki transportujące ładunek: e) tritolylamina (TTA), f) dietyloamino benzoaldehydodifenylohydrazyny (DEH); plastyfikator: d) N-etylokarbazol (ECZ).

Przegląd literatury ostatnich lat wskazuje, że najczęściej badanymi układami fotorefraktywnymi są te wykorzystujące poliwinylkarbazol (PVK) oraz pochodne polisilanowe (PSX). Nie są to jednak jedyne znane polimery przewodzące. W badaniach wykorzystywano również pochodne poli(tiofenów) [89], metakrylany z ugrupowaniem tioksantenowym [90], pochodne poli(trifenyloaminowe) [91], pochodne poliimidowe [92] i inne.

3.4.4 *Polimery multi-funkcjonalne.*

Ostatnią grupą polimerów, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w materiałach fotorefraktywnych, są polimery multi-funkcjonalne. Jak opisywano już poprzednio, w polimerach tych chromofory NLO oraz molekuly transportujące ładunki związane są chemicznie z łańcuchem głównym polimeru. W porównaniu z omawianymi wyżej układami typu „gość-gospodarz” ten typ materiałów fotorefraktywnych posiada liczne zalety. Jest to przede wszystkim wysoka stabilność omawianych układów. W przypadku polimerów multi-funkcjonalnych nie obserwuje się zjawiska separacji faz czy też sublimacji któregoś ze składników w trakcie przygotowywania próbek. Dodatkowo, znaczne ujednoczenie stężenia grup aktywnych (brak mikrodomen) oraz zminimalizowanie objętości inertnych wpływa korzystnie na stabilność współczynnika elektrooptycznego materiału.

Najczęstszym problemem związanym z polimerami multi-funkcjonalnymi jest przewodzenie ładunku. W przypadku polimerów przewodzących transport ładunku przebiega bez zakłóceń wzdłuż łańcucha polimerowego zarówno bezpośrednio poprzez łańcuch główny (np. w polisilanach) jak i poprzez grupy boczne (np. PVK). W polimerach jednokomponentowych grupy odpowiedzialne za transport rozmieszczone są wzdłuż łańcucha głównego losowo, w dość przypadkowy sposób. Choć nie obserwuje się tu agregacji grup przewodzących i tworzenia się mikrodomen, jak ma to miejsce w przypadku układów „gość-gospodarz”, rozdzielenie merów przewodzących innymi merami może w znacznym stopniu utrudnić przewodzenie ładunków. Należy również zaznaczyć, że droga syntezy tego typu polimerów jest trudna, a otrzymanie polimeru o założonych właściwościach nieliniowo optycznych, chemicznych i fizycznych jest dużym wyzwaniem.

Większość z opisywanych w literaturze bi-funkcyjnych układów polimerowych łączy właściwości przewodzące z nieliniowo optycznymi. Chociaż olbrzymią większość polimerów bi-funkcyjnych stanowią akrylany [108,109] i metakrylany [110-115] z grupami funkcyjnymi w łańcuchu bocznym, opisanych zostało również wiele polimerów z grupami funkcyjnymi w łańcuchu głównym [113-119]. Polimery bi-funkcyjne podzielić można ogólnie na dwie grupy. Pierwsza to polimery otrzymane na drodze kopolimeryzacji monomerów z ugrupowaniem przewodzącym z monomerami chromoforowymi [120]. Drugą grupę stanowią polimery, w których ugrupowanie przewodzące i chromoforowe zawarte są w obrębie jednego meru [121-123]. W tym

ostatnim przypadku komonomerem dla monomeru bi-funkcyjnego może być zarówno monomer przewodzący jak i monomer inertny (np. z łańcuchem alifatycznym).

Wang i wsp. [109] zaproponował akrylanowy polimer fotorefraktywny zawierający w łańcuchu bocznym grupy: chromoforową będącą pochodną 2,5-dimetylo-4-(*p*-nitrofenylazo)anizolu (DMNPEA) oraz przewodzącą będącą pochodną etylokarbazolu. Jako fotosensybilizatora użyto TNF (1%wag.). Obniżenie temperatury zeszklenia do około 20°C osiągnięto poprzez dodanie 34% wag. ECZ. Badany materiał wykazywał dobre właściwości nieliniowo optyczne. Dla próbek grubości 100μm przy zewnętrznym polu elektrycznym $E = 92,4\text{V}/\mu\text{m}$ współczynnik sprzężenia wyniósł 78cm^{-1} a wydajność dyfrakcji 12%. Zwiększenie stężenia TNF do 2% skutkuje wzrostem wartości współczynnika sprzężenia do 122cm^{-1} i wydajności dyfrakcji do $\eta=34\%$ ($E=76\text{ V}/\mu\text{m}$) [108].

Ciekawym przykładem multifunkcjonalnego polimeru fotorefraktywnego jest polimer otrzymany i scharakteryzowany przez Yu i wsp. [124]. W tym przypadku do łańcucha polimerowego wprowadzono grupy odpowiedzialne za generacje, transport i pułapkowanie ładunku, oraz grupy chromoforowe. Otrzymany poliuretan wykazywał dwa piki absorpcji; jeden charakterystyczny dla grupy generującej ładunek w zakresie 550-600nm, drugi zaś przy 380nm dla chromoforu i grupy transportującej ładunek. Polimer ten wykazywał dobre właściwości fotoprzewodzące. Odpowiedź fotoprądowa na poziomie 1,4μA następowała po 100 ms.

4 Modelowanie właściwości NLO z użyciem obliczeń kwantowo-chemicznych

Właściwości nieliniowo optyczne badanego materiału wynikają przede wszystkim z budowy chemicznej związków wchodzących w jego skład. Właściwy dobór ugrupowań aktywnych i ich odpowiednie wzajemne rozmieszczenie w strukturze chemicznej związku jest kluczowym etapem na drodze do otrzymania materiału o założonych właściwościach. Przy wykorzystaniu kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych, w łatwy i tani sposób modelować można struktury nowych związków NLO już na poziomie molekularnym tak, by otrzymać materiał o oczekiwanych właściwościach. Metody obliczeniowe pozwalają nie tylko na ocenę właściwości nieliniowo optycznych badanych związków jeszcze przed ich syntezą. Umożliwiają również poznanie struktury elektronowej całej cząsteczki bądź też jej fragmentów oraz wpływu, jaki wywiera ta struktura na obserwowane właściwości nieliniowe [125,126].

Stosowane dziś metody modelowania molekularnego oparte są o obliczenia klasyczne (mechanika molekularna) oraz kwantowo-chemiczne (metody *ab initio* i semi-empiryczne). Krótką charakterystykę wymienionych wyżej metod zawarto w tabeli 4.1.

Termin „Mechanika Molekularna” opisuje takie metody obliczeń komputerowych, które stosują zasady mechaniki i fizyki klasycznej do analizy struktury i dynamiki oraz interpretacji zachowań atomów i cząsteczek w tzw. układzie molekularnym. W obliczeniach prowadzonych tą metodą cząsteczka rozpatrywana jest na poziomie atomowym a wzajemne oddziaływania pomiędzy atomami opisywane są tu przez dość proste dwu, trzy lub cztero składowe funkcje energii. Funkcje te są funkcjami empirycznymi będącymi z reguły kombinacją obliczeń kwantowo – mechanicznych i wyników doświadczalnych. Takie klasyczne przybliżenie oparte na empirycznych polach siłowych pozwala na opis układów molekularnych złożonych z olbrzymiej ilości atomów. Modele mechaniki molekularnej nie opisują jednak dysocjacji wiązań kowalencyjnych.

Tabela 4-1 Ogólny podział kwantowo – chemicznych metod obliczeniowych.

Rodzaj metody obliczeniowej	Charakterystyka metody (Zalety)	Wady	Zastosowanie
Mechanika molekularna	<ul style="list-style-type: none"> • Opiera się o zasady fizyki klasycznej • Używa biblioteki pól siłowych z parametrami empirycznymi • Ma stosunkowo nieduże wymagania sprzętowe/komputerowe • Może być wykorzystana do obliczeń dla dużych cząstek np. enzymów 	<ul style="list-style-type: none"> • Pole siłowe może być zastosowane tylko w przypadku niektórych cząsteczek • Nie możliwe są obliczenia właściwości elektrycznych • Wymaga parametrów eksperymentalnych (lub z obliczeń <i>ab initio</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • Obliczenia dla dużych układów (tysiące atomów) • Opis układów i procesów (bez tworzenia i zrywania wiązań)
Semi-empiryczna	<ul style="list-style-type: none"> • Opiera się o zasady fizyki kwantowej • Bazuje na eksperymentalnie wyznaczonych parametrach empirycznych • Używa przybliżeń • Mniej wymagająca sprzętowo niż metoda <i>ab initio</i> • Umożliwia obliczenia stanów wzbudzenia i stanów przejścia 	<ul style="list-style-type: none"> • Wymaga parametrów eksperymentalnych (lub z obliczeń <i>ab initio</i>) • Mniej dokładna niż metoda <i>ab initio</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Obliczenia dla średniej wielkości układów (setki atomów) • Obliczenia na poziomie przejść elektronowych
<i>Ab initio</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Opiera się o zasady fizyki kwantowej • Dokładność matematyczna, brak parametrów empirycznych • Liczne przybliżenia i aproksymacje • Nie zależy od danych eksperymentalnych • Umożliwia obliczenia stanów wzbudzenia i stanów przejścia 	<ul style="list-style-type: none"> • Metoda wymagająca sprzętowo 	<ul style="list-style-type: none"> • Obliczenia dla małych układów (dziesiątki atomów) • Obliczenia na poziomie przejść elektronowych • Modelowanie cząsteczek i układów cząsteczkowych bez danych eksperymentalnych • Obliczenia z dużą dokładnością matematyczną

Metody *ab initio* (z łac. „od początku”) są czysto matematycznymi metodami obliczeniowymi, które w swym założeniu prowadzić mają do rozwiązania równania Schrödingera dla rozważanego układu [127-129]. W przypadku tej metody do schematu obliczeniowego nie są wprowadzane żadne parametry empiryczne oraz nie są zanedbywane żadne z elementów pojawiających się w równaniach. Ze względu jednak na bardzo skomplikowaną postać, nawet dla bardzo prostych układów takich jak np. atom wodoru, znalezienie dokładnego i obiektywnego rozwiązania równania Schrödingera nie jest możliwe. W metodzie *ab initio* korzysta się więc z szeregu aproksymacji i przybliżeń.

W pierwszym etapie obliczeń wykorzystuje się aproksymację Borna-Oppenheimera, w której poddaje się rozprężeniu elektrony i jądra atomowe i traktuje je jak osobne elementy. Wykonanie obliczeń struktury elektronowej dla każdej z możliwych konfiguracji elektronów i jąder atomowych pozwala na określenie położenia każdego z atomów w cząsteczce. Następnie obliczona zostaje przy użyciu równań elektronowych Schrödingera powierzchnia energii potencjalnej (potential energy surface) PES, której minima odpowiadają równowagowym strukturom różnych izomerów cząsteczki, zaś punkty siodłowe – stanom przejściowym pomiędzy nimi. W kolejnym etapie następuje wybór bazy funkcyjnej, na podstawie której dokonuje się transformacji równania Schrödingera do formy algebraicznej, która może być już rozwiązana metodami numerycznymi. Baza funkcyjna stanowi matematyczny opis orbitali a jej wielkość określa dokładność przybliżenia orbitali. W obliczeniach *ab initio* korzysta się z baz o wymiarach skończonych i wybiera się takie funkcje rozwinięcia, by przeprowadzane obliczenia wykonane były względnie prostymi metodami. Bazy uszeregować można następująco według wzrastającej wielkości: minimalne – STO-3G, walencyjne – 3-21G, polaryzacyjne – 6-31G(d), 6-311G(d, p), dyfuzyjne – 6-311+G(d, p) i inne [130].

Poszukując rozwiązania równania Schrödingera w metodach *ab initio* stosuje się kolejną aproksymację a mianowicie metodę samouzgodnionego pola (SCF – self consistent field) Hartree-Focka (HF) [131]. Metoda ta zwana również metodą orbitali molekularnych zakłada, że każdy elektron porusza się w średnim potencjale pozostałych elektronów i nie jest możliwe jednoznaczne określenie jego pozycji (układ powłok zamkniętych). Ma ona jednak pewne ograniczenia (Hartree-Fock limit) wynikające z nieścistości i różnic pomiędzy opisem sparowanych elektronów w teorii a stanem

realnym. Zgodnie z teorią HF istnieje takie samo prawdopodobieństwo znalezienia dwóch elektronów w tym samym miejscu w przestrzeni co w różnych jej miejscach. Również energia wzajemnego odpychania elektronów w metodzie HF jest uśredniona dla całego orbitalu molekularnego. Wynikający z tych niedoskonałości teorii HF błąd korygowany jest przy pomocy różnych metod takich jak np.: perturbacyjna teoria Møllera-Plesseta (MP), metody wzajemnego mieszania konfiguracji (configuration interaction - CI) czy metody sprzężonych skupisk (coupled cluster – CC).

Czas trwania skomplikowanych obliczeń *ab initio* można znacznie skrócić wprowadzając w miejsce trudnych do obliczenia fragmentów schematu rachunkowego parametry empiryczne. Takie uproszczenie prowadzi do powstania metod semi-empirycznych [132]. Metody semiempiryczne upraszczają teorię Hartree-Focka poprzez wprowadzenie poprawek wynikających z wyników eksperymentalnych. Najczęściej używane metody (MNDO, AM1, PM3) opierają się na metodzie NDDO (Neglect of

Tabela 4-2 Popularne semi-empiryczne metody obliczeniowe.

Akronim nazwy	Pełna nazwa	Przybliżenie zasadnicze	Liczba Parametrów	Liczba pasujących parametrów
CNDO	Całkowite zaniedbanie przenikania różniczkowego <i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>	CNDO	-	-
INDO	Pośrednie zaniedbanie przenikania różniczkowego <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>	INDO	-	-
MINDO/3	Modyfikowane Pośrednie zaniedbanie przenikania różniczkowego, wersja 3 <i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, version 3</i>	INDO	10	2
MNDO	Modyfikowane zaniedbanie przenikania różniczkowego <i>Modified Neglect of Differential Overlap</i>	NDDO	10	5
AM1	Model Austina 1 <i>Austin Model 1</i>	NDDO	13	8
PM3	Model parametryczny, numer 3 <i>Parametric Model number 3</i>	NDDO	13	13

Differential Diatomic Overlap) zaniechania dwuatomowego przenikania różniczkowego, podczas gdy w starszych metodach (CNDO i INDO) używa się prostszych schematów całkowych. Wymienione powyżej metody aproksymacji zaliczyć należy do większej grupy metod określanych jako metody zerowego przenikania różniczkowego ZDO (Zero Differential Overlap). W metodach tych zaniechanie się dwuelektrodowe całki wymagające dwucentrowego rozkładu ładunku.

II BADANIA WŁASNE

5 Cel i zakres pracy

Wnikliwa analiza danych literaturowych dotyczących aktualnych kierunków rozwoju optoelektroniki pozwoliła na wyznaczenie celu i zakresu niniejszej pracy. Biorąc pod uwagę zarówno kryteria konieczne, jakie spełniać musi materiał fotorefraktywny, jak i znane z literatury rezultaty badań licznych ośrodków badawczych, określony został ogólny cel prezentowanej pracy.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie i charakterystyka polimerowych materiałów fotorefraktywnych w oparciu o nowe bi-funkcyjne monomery metakrylowe, zawierające w jednej strukturze chemicznej zarówno ugrupowanie chromoforowe jak i fragment fotoprzewodzący.

Zakres rozprawy obejmuje:

1. opis stanu wiedzy w zakresie polimerowych układów fotorefraktywnych, teorii zjawiska fotorefrakcji oraz holograficznych metod pomiarowych w oparciu o wiadomości zaczerpnięte z literatury,
2. wyniki obliczeń kwantowo – chemicznych służących optymalizacji struktury chromoforu NLO,
3. opis przeprowadzonych syntez chromoforów etylokarbazolowych, monomerów i polimerów bi-funkcyjnych oraz charakterystykę chemiczną i fizyczną produktów,
4. przedstawienie wyników pomiarów fotogeneracji ładunku, fotoprzewodnictwa, oraz właściwości fotorefraktywnych badanych układów.

6 Materiały i metody

6.1 Charakterystyka użytych surowców

Tabela 6-1 Charakterystyka użytych surowców

<i>Surowiec</i>	<i>Czystość</i>	<i>Właściwości</i>	<i>Producent</i>
Karbazol	96%	ciało stałe M = 167,21 T _t = 240-243	Aldrich
2-chloroetanol	cz.	ciecz bezbarwna M = 80,51 T _w = 127-129 d = 1,202	Synchemika
4-nitroanilina	98%	Żółty proszek M = 138,13 T _t = 149-151	Aldrich
4-(dimetylamino)pirydyna (DMAP)	99%	ciało stałe M = 122,17 T _t = 108-114	Aldrich
2,6-di-butyl-4-metylfenol (BHT)	99%	ciało stałe M = 220,36 T _t = 69-70	Aldrich
Bezwodnik kwasu metakrylowego	94%	ciecz M = 154,17 T _w = 80	Aldrich
Metakrylan butylu		Ciecz M = 142,2 T _t = 160-163	Aldrich
Sulfisomidyna	98%	ciało stałe M = 278,34 T _t = 242-243 °C	Aldrich
Sulfadiazyna	99%	ciało stałe M = 250,28 T _t = 253	Aldrich
Sulfatiazol	98%	ciało stałe M = 255,32 T _t = 200-202	Aldrich
2-amino-6-nitrobenzotiazol	97%	ciało stałe M = 195,2 T _t = 247-249	Aldrich
2-amino-5-(4-nitrofenylsulfonyl)tiazol		ciało stałe M = 285,30 T _t = 222-226	Aldrich
Kwas amidosulfonowy NH ₃ SO ₃	cz.	ciało stałe M = 97,09 T _t = 200	POCh Gliwice
1,1'-azoizobutyrylnitryl AIBN	cz.d.a	ciało stałe M = 164,21 T _t = 102-105	Fluka

<i>Surowiec</i>	<i>Czystość</i>	<i>Właściwości</i>	<i>Producent</i>
γ -butyrolakton	cz.	ciecz bezbarwna M = 86,09 T _w = 204 d = 1,1254	Sigma
2-metoksyetanol	cz.	ciecz bezbarwna M = 76,10 T _w = 124,5 d = 0,96	Aldrich
DMSO – d ₆	99,9% 1% v/v TMS	ciecz M = 84,18 T _w = 55 / 5 mm d = 1,190	Aldrich
1-bromoetan	cz.	ciecz bezbarwna M = 108,97 T _w = 37,4 d = 1,460	Aldrich
Trietyloamina	99,5	ciecz M = 101,19 T _w = 88,8 d = 0,726	Aldrich
Azotyn sodowy NaNO ₂	cz.	ciało stałe M = 69,00 T _t = 271	POCh Gliwice

Skróty stosowane w tabeli:

M – masa molowa [g/mol]
T_t – temperatura topnienia [°C]
T_w – temperatura wrzenia [°C]
d – gęstość [g/cm³]
cz. – czysty
cz.d.a. – czysty do analiz

Pozostałe niewymienione w tabeli surowce, takie jak np. pospolite rozpuszczalniki organiczne, kwasy i zasady nieorganiczne, środki suszące, i inne, o czystości cz. lub cz.d.a. pochodziły z POCh Gliwice.

6.2 Przepisy preparatywne

6.2.1 Syntezy bi-funkcyjnych chromoforów etylokarbazolowych.

Synteza N-etylokarbazolu zgodnie z opisem literaturowym [133-135]

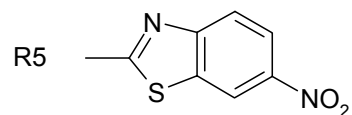
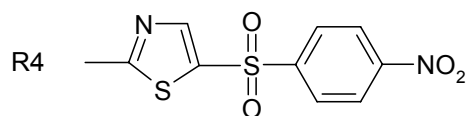
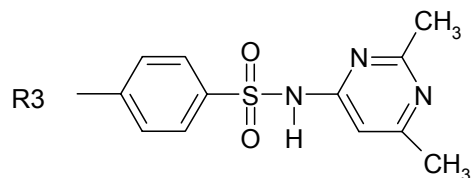
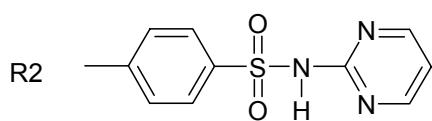
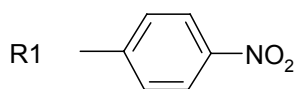
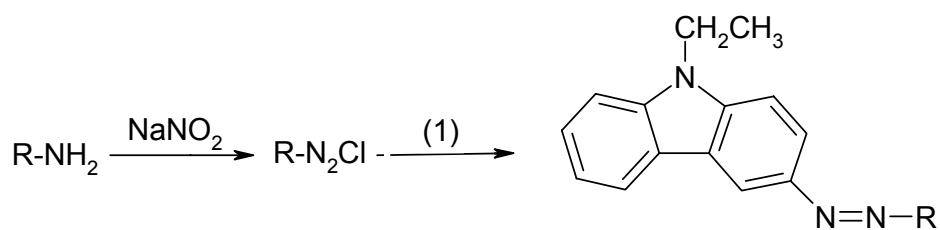
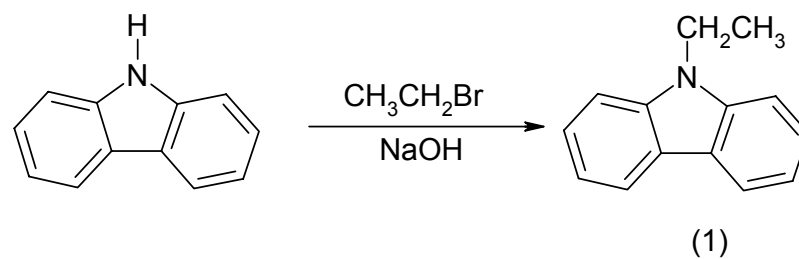
W kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną, lekko ogrzewając, rozpuszczono 0,06 mola (10g) karbazolu w 30ml benzenu. Przy ciągłym mieszaniu (mieszadło magnetyczne) dodawano porcjami 35ml 50% wodnego roztworu NaOH i 5ml trietyloaminy. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono 0,06 mola (6,5ml) bromoetanu. Całości mieszano w temperaturze pokojowej jeszcze przez dwie godziny. Następnie mieszaninę poreakcyjną umieszczono w rozdzielaczu, po dodaniu do niej wody wytrząsano kilkakrotnie z octanem etylu. Frakcje organiczna gromadzono a następnie odparowywano z niej rozpuszczalnik do sucha na wyparce rotacyjnej. Produkt krystalizowano dwukrotnie z etanolu. N-etylokarbazol otrzymano z wydajnością 92% (10,8g) w postaci białych igieł. Temperatura topnienia otrzymanego produktu wynosiła 67°C i była zgodna z danymi literaturowymi.

Uwagi:

1. Trietyloamina użyta do reakcji suszona była przez ogrzewanie do wrzenia z tabletkami wodorotlenku potasu, a następnie poddana destylacji. $T_w = 90^\circ\text{C}$

Synteza 2-[3- $\{(E)(4\text{-nitrofenylo})\text{diazol}\}$ -9H-karbazol-9-yl]etanu (KARB) [118,136]

W zlewce o pojemności 250 ml odważono 2,76g (0,02 mola) 4-nitroaniliny a następnie rozpuszczono ją w gorącej mieszaninie stężonego HCl (6ml), wody (40 ml) i lodowatego kwasu octowego (60 ml). Mieszaninę ogrzewano jednocześnie mieszając do uzyskania klarownego roztworu a następnie chłodzono w łaźni lodowej do temperatury 0-4 °C. W kolejnym kroku zawartość zlewki diazowano wkraplając powoli do mieszaniny roztwór 1,6g NaNO₂ w 4ml wody. Aby nie dopuścić do przekroczenia przez mieszaninę reakcyjną temperatury 4°C, po każdej porcji dodanego roztworu azotynu sodowego mieszaninę dokładnie mieszano i pozostawiano na około minutę. Po 20 minutach od dodania ostatniej porcji roztworu NaNO₂ nadmiar kwasu azotawego



Symbol	R
KARB	R ₁
EKSD	R ₂
EKSS	R ₃
NPSTC	R ₄
NBTC	R ₅

Rys.6.1. Schemat reakcji otrzymywania chromoforów etylokarbazolowych.

w mieszaninie reakcyjnej odmywany był przez dodatek kilku kropeł nasyconego roztworu kwasu amidosulfonowego. Obecność kwasu azotawego weryfikowana była przy użyciu papierków jodoskrobiowych.

Równolegle w drugiej zlewce przygotowano roztwór 3,5g (0,018 mola) N-etylokarbazolu w 100 ml lodowatego kwasu octowego. Ze względu na krystalizację N-etylokarbazolu roztwór schładzano jedynie do 14-16°C. Następnie, wlewano go cienkim strumieniem przy jednoczesnym mieszaniu do otrzymanej uprzednio soli diazoniowej. Po dodaniu do mieszaniny małymi porcjami przy ciągłym mieszaniu 10g bezwodnego octanu sodu, mieszaninę chłodzono i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze około 6°C. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano trzykrotnie wodą. Wytrącony barwny osad odsączano na lejku ze spiekim, przemywano kilkakrotnie wodą i suszono. Produkt oczyszczano przez krystalizację z lodowatego kwasu octowego. Produkt w postaci ciemnoczerwonych kryształów otrzymano z wydajnością 64,5% (4,03g). Temperatura topnienia produktu wynosiła 67°C i była zgodna z danymi literaturowymi.

Synteza 2-[3-((E){4-[4-(pirydyn-2yl) amino] sulfonyl] fenyl} diazo)-9H-karbazol-9-yl] etanu (EKSD)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego chromoforu KARB. W miejsce 4-nitroaniliny zastosowano 0,018 mola (4,5g) sulfadiazyny. Otrzymano 6,73g surowego produktu w postaci barwnego proszku. Wydajność 82%.

Synteza 2-[3-((E){4-[4-(2,6-dimetylopirydyn-4yl) amino] sulfonyl] fenyl} diazo)-9H-karbazol-9-yl] etanu (EKSS)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego chromoforu KARB. W miejsce 4-nitroaniliny zastosowano 0,018 mola (5 g) sulfisomidyny. Otrzymano 6,01g surowego produktu w postaci barwnego proszku. Wydajność 69%.

Synteza 2-[3-((E){5-[(4-nitrofenylo) sulfonyl] -1,3-tiazol-2-yl} diazo) -9H-karbazol -9-yl] etanu (NPSTC)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego chromoforu KARB. W miejsce 4-nitroaniliny zastosowano 0,018 mola (5,13g) 2-amino-5(4-nitrofenylosulfonylo)tiazolu. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Otrzymano 7,6g produkt w postaci barwnego proszku. Wydajność 86%.

Synteza 2-{3-[(E)-(6-nitro-1,3-benzotiazol-2-yl) diazo]-9H-karbazol-9-yl} etanu (NBTC)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego chromoforu KARB. W miejsce 4-nitroaniliny zastosowano 0,018 mola (3,5g) 2-amino-6-nitrobenzotiazolu. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Otrzymano 6,42g produkt w postaci barwnego proszku. Wydajność 89%.

6.2.2 Syntezy bi-funkcyjnych monomerów metakrylanowych.

Synteza 2(9H-karbazol-9-yl)etanolu zgodnie z opisem literaturowym [137]

W kolbie okrągłodennej z mieszadłem mechanicznym umieszczono 14,0 g pastylek KOH oraz 80 ml DMF. Po 10 minutach intensywnego mieszania do roztworu dodano porcjami 0,04 mola (6,6 g) karbazolu. Całość mieszano dalej przez 45 minut. Po tym czasie rozpoczęto powolne wkraplanie przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu 0,05 mola (3,35ml) 2-chloroetanolu. Po 10 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej, mieszaninę poreakcyjną wylewano do dużej ilości wody (około 1,2 l). Strącony biały osad odsączano, przemywano wodą i suszono. W kolejnym etapie, otrzymany produkt rozpuszczano w 70% roztworze etanolu. Nierozpuszczalną pozostałość odsączano a przesącz wylewano do wody. Otrzymany w ten sposób oczyszczony produkt w postaci białych bawełnianych kłaczek odsączano i suszono. Wydajność 2(9H-karbazol-9-yl)etanolu 76% (6,4g). Temperatura topnienia otrzymanego produktu wynosiła 83 °C i była zgodna z danymi literaturowymi.

Synteza 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo 2-metakrylanu

W kolbie okrągłodennej w bezwodnej pirydynie (35ml) rozpuszczono 2(9H-karbazol-9-yl) etanol (0,067mole; 14,2g), 4-(dimetylamino)pirydynie (0,0055mole; 0,673g) oraz 4-metoksyfenol (0,047g). Następnie stopniowo małymi porcjami dodawano do tej mieszaniny bezwodnik kwasu metakrylowego (0,079mole; 12,11g). Po przedmuchaniu kolby i chłodnicy azotem, mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce rotacyjnej a suchą pozostałość rozpuszczano w octanie etylu, przemywano kilkakrotnie wodnym 0,1M roztworem NaHCO₃ i wodą. Zebraną warstwę organiczną suszono nad bezwodnym Na₂SO₄ przez 12 godzin. Następnie rozpuszczalnik był odparowywany na wyparce rotacyjnej a sucha pozostałość rekrytalizowana w metanolu. Otrzymany produkt w postaci białego proszku odsączano na lejku ze spiekem i suszono w temperaturze 40-50°C. Wydajność otrzymanego 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo2-metakrylanu wynosiła 61,2% (11,5g). Temperatura topnienia 82°C.

Synteza 2{3-((E)[4-{4-[(2,6-dimetylopirydyn-4-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu. (SSmet)

Sulfisomidyma (0,02 mola, 5,57g) została rozpuszczona w gorącej mieszaninie stężonego HCl (6ml), wody (40 ml) i lodowatego kwasu octowego (60 ml). Mieszaninę chłodzono w łaźni lodowej do temperatury 0-4 °C. Następnie wkraplano powoli do mieszaniny roztwór NaNO₂ (1,6g) w wodzie (4 ml). Po 20 minutach nadmiar kwasu azotawego był odmywany przez dodatek kilku kropel nasyconego roztworu kwasu amidosulfonowego. Obecność kwasu azotawego weryfikowana było przy użyciu papierków jodoskrobiowych. Roztwór 2-(9H-karbazol-9-yl)etyl 2-metakrylanu (0,03 mola; 6,4g) w 50 ml 2-metoksyetanolu schładzano do temperatury 0-4 °C a następnie dolewano cienkim strumieniem przy jednoczesnym mieszaniu do otrzymanej uprzednio soli diazoniowej. Po dodaniu do mieszaniny 10g bezwodnego octanu sodu mieszaninę przechowywano w temperaturze około 6°C przez 24 godziny. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano wodą trzykrotnie. Wytrącony barwny osad odsączano na lejku ze spiekem przemywano kilkakrotnie wodą i suszono. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Wydajność 81,2%. Temperatura topnienia 199-204°C.

Synteza 2{3-((E)[4-{4-(pirymidyn-2-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu. (SDmet)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego monomeru SSmet. W miejsce sulfisomidyny zastosowano 0,02 mola (5g) sulfadiazyny. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Właściwy barwny produkt otrzymano z wydajnością 67,6%. Temperatura topnienia produktu 159-164 °C.

Synteza 2{3-((E)[4-{4-(1,3-tiazol-2-yl) amino] sulfonylo} fenylo] diazenylo)-9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu. (STmet)

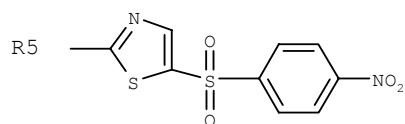
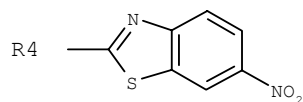
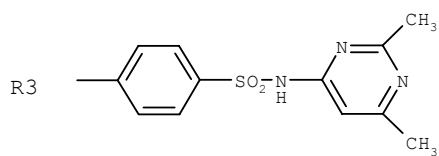
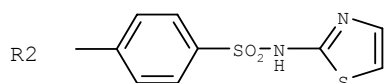
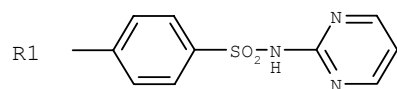
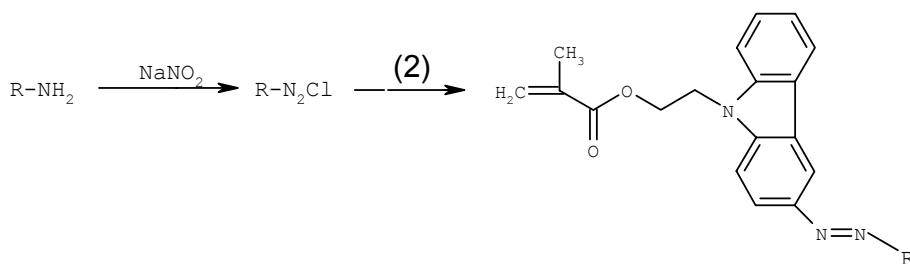
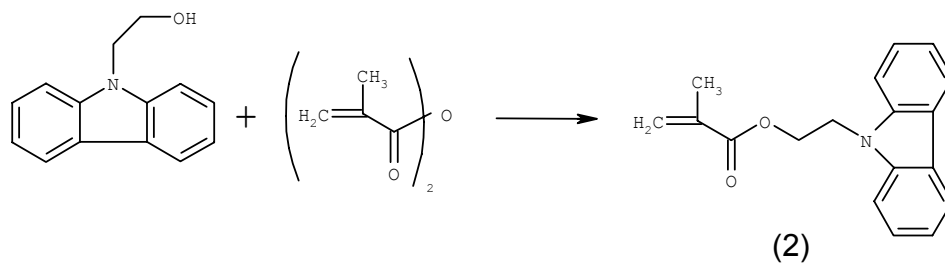
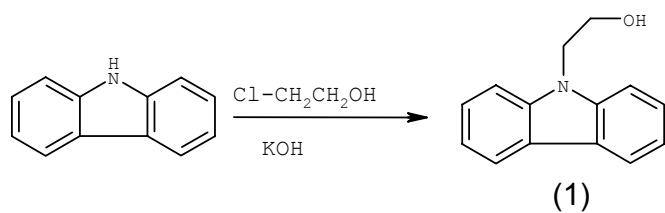
Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego monomeru SSmet. W miejsce sulfisomidyny zastosowano 0,02 mola (5,1g) sulfatiazolu. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Barwny produkt otrzymano z wydajnością 71,3%. Temperatura topnienia produktu 158-167 °C.

Synteza 2{3-((E)-{5-[4-nitrofenylo] sulfonylo} -1,3-tiazol-2-yl} diazenylo) -9H-karbazol -9-yl} etylo metakrylanu. (NPSTmet)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego monomeru SSmet. W miejsce sulfisomidyny zastosowano 0,02 mola (5,7g) 2-amino-5(4-nitrofenylosulfonylo)tiazolu. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Wydajność otrzymanego barwnego produktu wynosiła 89,4%. Temperatura topnienia produktu 79-80 °C.

Synteza 2{3-[(E)-(6-nitro-1,3-benzotiazol-2-yl) diazenylo] -9H-karbazol-9-yl} etylo metakrylanu. (NBTmet)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną w przypadku syntezy bi-funkcyjnego monomeru SSmet. W miejsce sulfisomidyny zastosowano 0,02 mola (3,9g) 2-amino-6-nitrobenzotiazolu. Produkt oczyszczano przez wytrącanie kroplami wody z DMF. Wydajność otrzymanego barwnego produktu wynosiła 90,8%. Temperatura topnienia 78-79 °C.



Symbol	R
SDmet	R ₁
STmet	R ₂
SSmet	R ₃
NBTmet	R ₄
NPSTmet	R ₅

Rys.6.2. Schemat reakcji otrzymywania monomerów chromoforowych.

6.2.3 Reakcje homo- i kopolimeryzacji

Proces polimeryzacji homopolimerów i kopolimerów z metakrylanem butylu prowadzono według następującej procedury:

W kolbie okrągłodennej umieszczano odpowiednie ilości monomerów i inicjatora AIBN (azoizobutyronitryl) (10% wag. monomerów) i usuwano z niej powietrze przedmuchiując kolbę azotem przez kilka minut. Następnie dodawano 30 cm³ mieszaniny rozpuszczalników THF/ γ -butyrolakton (7:3) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 72 godziny. Po tym czasie zawartość kolby wylewano do zlewki z wodą i jeżeli było to konieczne pozostawiano na kilka tygodni, zmieniając co jakiś czas wodę. Gdy osad stwardniał, odlewano wodę, osad suszono na powietrzu, rozdrabniano a następnie suszono w temperaturze 40-50 °C. Polimery oczyszczano z nieprzereagowanych monomerów przez ponowne rozpuszczenie w THF i wylanie do metanolu lub etanolu. Stosunki wagowe komonomerów wziętych do reakcji, wydajności oraz akronimy nazwy otrzymanych polimerów zawarte są w Tabeli 6.1.

Uwagi:

1. Przed przystąpieniem do procesu kopolimeryzacji z handlowego metakrylanu butylu usuwano inhibitor według następującej procedury [138]. W rozdzielniku umieszczano równe części komonomeru i 10% roztworu NaOH. Całość wytrząsano a następnie usuwano cięższą fazę wodną. Procedurę tę powtarzano do momentu, gdy roztwór NaOH nie ulegał zabarwieniu. Następnie komonomer przemuwano kilkakrotnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu ekstraktu wodnego (odczyn sprawdzano papierkiem lakmusowym) i suszono nad bezwodnym siarczanem sodu (około 100g Na₂SO₄ na 1 dm³ komonomeru) przez dobę.
2. THF użyty do reakcji suszony był nad sitami molekularnymi 4A.
3. Mieszaninę rozpuszczalników THF/ γ -butyrolakton sporządzano bezpośrednio przed syntezą.

Tabela 6-2 Warunki reakcji polimeryzacji

<i>Użyty monomer chromoforowy</i>	<i>Nazwa polimeru</i>	m_{ch}^* [g]	m_n^* [g]	m_{ch}/m_n [%wag.]	m_p^* [g]	<i>Wydajność</i> [%]
NPSTmet	NPST/homo	1,8	-	100 / 0	1,49	82,5
	NPST/1	1	4	20 / 80	4,38	87,6
	NPST/2	2	2	50 / 50	3,81	95,2
	NPST/4	2	0,5	80 / 20	1,57	62,8
NBTmet	NBT/homo	2	-	100 / 0	1,95	97,6
	NBT/1	1	4	20 / 80	4,42	88,4
	NBT/2	2	2	50 / 50	3,85	96,2
	NBT/4	2	0,5	80 / 20	1,82	72,8
SSmet	SS/homo	2	-	100 / 0	1,97	98,6
	SS/1	1	4	20 / 80	4,84	96,7
	SS/2	2	2	50 / 50	3,70	92,6
	SS/4	2	0,5	80 / 20	2,37	94,6
SDmet	SD/homo	2	-	100 / 0	1,98	99,0
	SD/1	1	4	20 / 80	4,52	90,5
	SD/2	2	2	50 / 50	3,82	95,5
	SD/4	2	0,5	80 / 20	2,46	98,6
STmet	ST/homo	0,96	-	100 / 0	0,85	88,5
	ST/1	1	4	20 / 80	4,61	92,2
	ST/2	2	2	50 / 50	3,31	82,9
	ST/4	2	0,5	80 / 20	2,13	85,3

* użyte oznaczenia:

m_{ch} – masa monomeru chromoforowego

m_n – masa monomeru niechromoforowego

m_p – masa produktu syntezy

6.3 *Metody pomiarów i sposoby przygotowania próbek*

6.4.1. *Charakterystyka produktów syntez.*

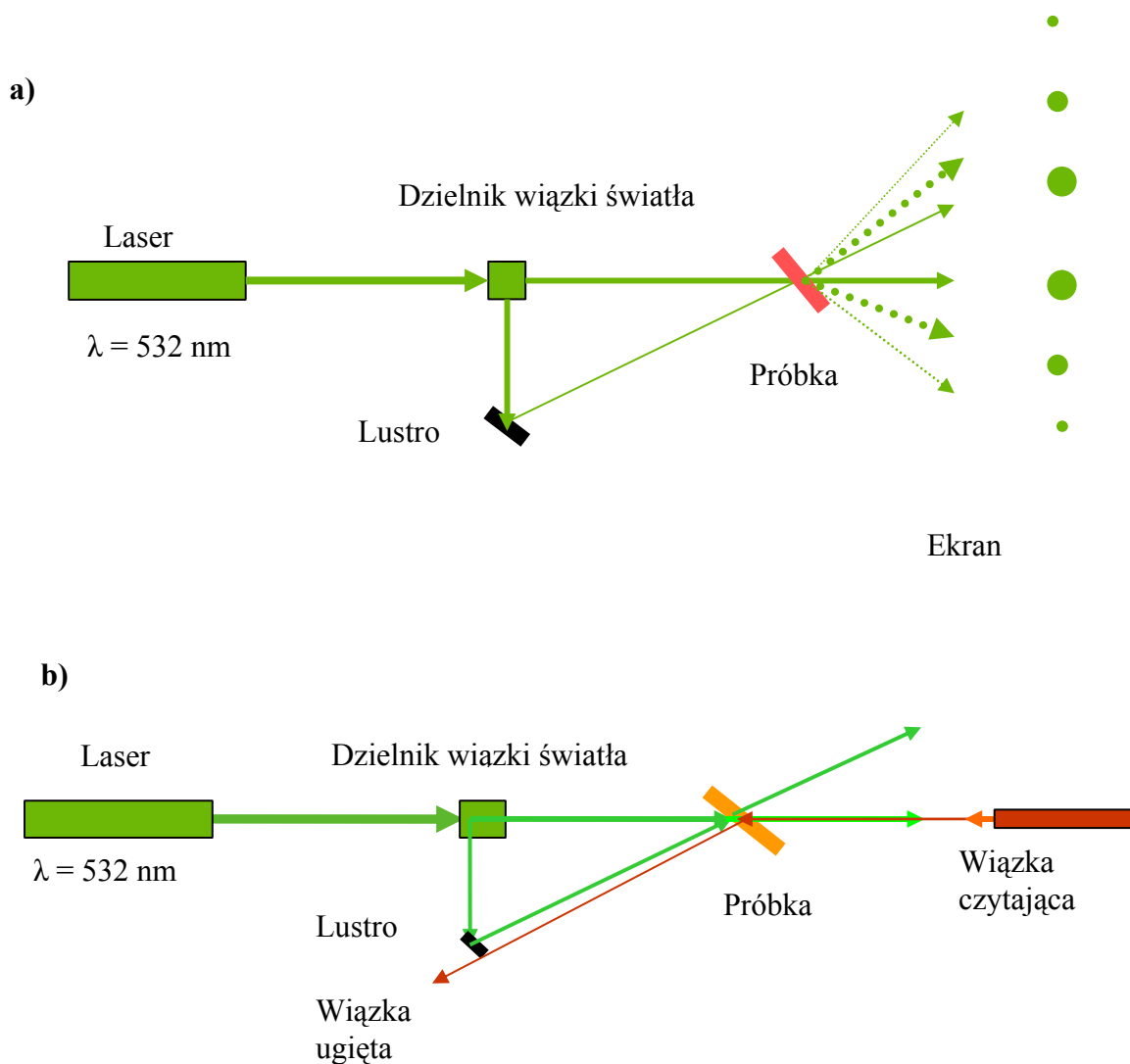
Synteżowane związki charakteryzowano za pomocą spektroskopii $^1\text{HNMR}$ i UV-VIS. Produkty polimeryzacji i kopolimeryzacji charakteryzowano dodatkowo poprzez wyznaczenie ich mas cząsteczkowych i temperatur zeszklenia.

- a) Widma $^1\text{HNMR}$ zarejestrowano za pomocą aparatu Bruker AMX 300 MHz. Do pomiaru używano roztworów w DMSO- d_6 stosując TMS jako wzorzec.
- b) Widma UV-VIS rejestrowane były na aparacie: Spektrofotometr Diode Array 8452 A HP. Pomiary wykonano dla związków w roztworach DMSO (stężenie $< 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) oraz naniesionych na płytki szklane metodą „spin-coating” z 2% roztworów w THF.
- c) Oznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej polimerów wykonano za pomocą chromatografii żelowej (GPS) w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran. Rozdział prowadzono na wysokorozdzielczych kolumnach styrażelowych. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe badanych polimerów oraz ich współczynniki dyspersji wyznaczono w oparciu o kalibrację wykonaną dla wąskich standardów polistyrenowych.
- d) Temperaturę zeszklenia polimerów określono w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy szybkości ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- e) Widma spektroskopii relaksacji dielektrycznej (DRS) wykonano w Faculty of Applied Science, Polymer Materials and Engineering, Delft University of Technology w Holandii. Pomiary wykonano na układzie składającym się z dwóch kriostatów dielektrycznych z kontrolą temperatury poprzez Quattro T-controller, spektrometru transmisyjnego złożonego z interfejsu dielektrycznego (TNO), analizatora częstotliwości 1260 (Schlumberger) i HP4284A oraz wysoko precyzyjnego 1kHz mostka (Andeen Hagerling). Sposób przygotowania próbek do tych pomiarów opisano w punkcie 6.4.6.

6.4.2. Pomiar elipsometryczny i inne pomiary optyczne

Pomiar grubości warstw polimerowych oraz współczynnika załamania światła przeprowadzono na aparacie: Ellipsometer EL X-O2C, DRE-Dr, Ellipsometerbau GmbH, Ratzeburg, RFN. Długość fali wiązki laserowej: 632 nm, kąt padania wiązki 70°. Sposób przygotowania próbek do tych pomiarów opisano w punkcie 6.4.6.

Zapisu siatki fotodyfrakcyjnej dokonano metodą 2BC i FWM, przy użyciu laserów: zielonego o długości fali 532nm i czerwonego o długości fali 635nm. Schematy układów pomiarowych przedstawia poniższy rysunek.



Rys. 6.3 Schemat układów pomiarowych stosowanych przy zapisie siatki fotodyfrakcyjnej: a) metodą sprzęgania dwóch fal, b) metodą mieszania czterech fal.

6.4.3. Pomiary generacji fotoprądu

Generację fotoprądu mierzono na układzie własnej konstrukcji złożonego takich elementów jak: multimetr 1906 Computing Multimeter (TTI), woltomierz typu Metex, naczynko szklane wypełnione elektrolitem (0,5 M KCl), kalomelowa elektroda odniesienia, drut platynowy (anoda), źródło światła lampa halogenowa. Elektrode roboczą stanowiła płytka szklana z warstwą przewodzącą ITO (tlenki indowo-cynowe) oraz z naniesioną warstwą badanego polimeru. Sposób przygotowania próbek do tych pomiarów opisano w punkcie 6.4.6.

6.4.4. Pomiary fotoprzewodnictwa

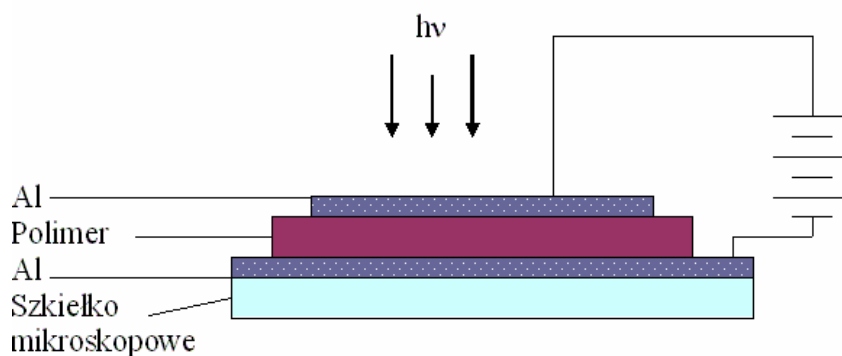
Fotoprzewodnictwo wyznaczono poprzez pomiar przepływu prądu w cienkiej warstwie polimeru w funkcji napięcia skośnego i intensywności światła. Przepływ prądu mierzono elektrometrem Keithley 617, napięcie skośne podawano przy użyciu programowalnego źródła prądu elektrometru Keithley typu 487. Jako źródło (moc około 20 mW/cm²) światła zastosowano lampę ksenonowo-rtęciową. Pomiary wykonano w Faculty of Applied Science, Polymer Materials and Engineering, Delft University of Technology w Holandii. Sposób przygotowania próbek do tych pomiarów opisano w punkcie 6.4.6.

6.4.5. Sposoby przygotowania próbek

Do badań optycznych (FWM, TBC), pomiarów generacji fotoprądu oraz pomiarów wykonywanych metodą elipsometryczną stosowano cienkie warstwy polimerowe. Próbki przygotowywano metodą spin-coating z roztworów 2-6% badanych polimerów w THF lub poprzez wylewanie roztworów 10-12% badanych polimerów w THF na odpowiednio przygotowane płytki szklane (szkiełka mikroskopowe, płytki szklane zmatowione, płytki szklane z warstwą ITO). W razie potrzeby, roztwory polimerów filtrowane były przez filtry membranowe (Millipore, 0,45µm). Płytki z naniesioną warstwą polimeru suszone były w eksykatorze próżniowym a następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 60°C. W przypadku warstw „wylewanych”,

aby nie następowało gwałtowne wypadanie polimeru z roztworu i tym samym matowienie próbek, pierwszy etap suszenia prowadzono pod przykryciem.

Próbki stosowane w pomiarach DRS i fotoprzewodnictwa przygotowywane były według następującej procedury. Na czyste (odtłuszczone) szkiełko mikroskopowe nanarowywano półprzezroczystą warstwę aluminium. Na tak przygotowane podłoże nanoszono warstwę polimeru metodą „spin-coating” (grubość około 200nm) z 2% roztworu polimeru w THF. Próbki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Następnie nanarowywano warstwę aluminium stanowiącą drugą elektrodę. Wybór elektrod z półprzezroczystych warstw aluminium, a nie warstw złota czy ITO, spowodowany był specyficzną geometrią próbek. Dodatkowo, tego typu elektrody nie sprawiały problemów z uzyskiwaniem jednolitych warstw badanych polimerów oraz nie obserwowano w ich przypadku przebieg prądowych w czasie prowadzenia eksperymentów. Schemat budowy próbek przedstawia rysunek 6.3.



Rys.6.3. Schemat budowy próbek w pomiarach DRS i fotoprzewodnictwa.

6.4 Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo - Superkomputerowym we Wrocławiu wykorzystując oprogramowanie GAUSSIAN 98. Obliczenia obejmowały:

- a) **optymalizację geometryczną** poszczególnych struktur metodami *ab initio* przy użyciu programu GAUSSIAN g98. Obliczenia prowadzone były metodą samouzgodnionego pola – SCF (ang. self consistent field) przy użyciu bazy funkcjonalnej 3-21G.
- b) **obliczenia właściwości nieliniowych drugiego rzędu** przy użyciu programu GAUSSIAN g98 i bazy funkcjonalnej RHF/3-21G (RHF - restricted Hartree-Fock). Obliczenia przeprowadzono dla cząsteczek izolowanych. Jako wynik obliczeń uzyskiwano sześć składowych wektora polaryzowalności α oraz dziesięć składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności β . Wartości te wykorzystywano następnie do obliczeń wielkości hiperpolaryzowalności β^0 przy braku zewnętrznego pola ($\lambda = \infty$ nm) i anizotropii polaryzowalności molekularnej $\Delta\alpha$ zgodnie ze wzorami:

$$\beta^0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (6.5.1)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{xx} - \frac{1}{2}(\alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6.5.2)$$

- c) **Symulacje widm UV-VIS** metodami semiempirycznymi (INDO1/s) przy użyciu programu Argus [139,140]. Obliczenia prowadzono dla struktur uprzednio zoptymalizowanych (podpunkt a))

7 Wyniki badań ich dyskusja

7.1 Obliczenia kwantowo-chemiczne

Pierwszym krokiem podczas poszukiwania polimerowych materiałów nieliniowo optycznych jest właściwe wytypowanie ugrupowań chromoforowych odpowiadających za te właśnie właściwości. Dodatkowo istotne są właściwości fizyczne badanego materiału takie jak chociażby, istotna dla pomiarów optycznych, łatwość tworzenia cienkich, transparentnych warstw. Ponieważ właściwości materiału zależą bezpośrednio od jego budowy, właściwa kombinacja grup funkcyjnych w obrębie cząsteczki wydaje się gwarantować uzyskanie założonych właściwości. Nie zawsze jednak teoria sprawdza się w praktyce. Dlatego też, by uniknąć żmudnych i kosztownych prac związanych z syntezą i charakterystyką chemiczną związków, których właściwości nieliniowo optyczne mogą być dalekie od zamierzonych, przed przystąpieniem do tych prac przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne dla szeregu małowcząsteczkowych związków o potencjalnych właściwościach NLO.

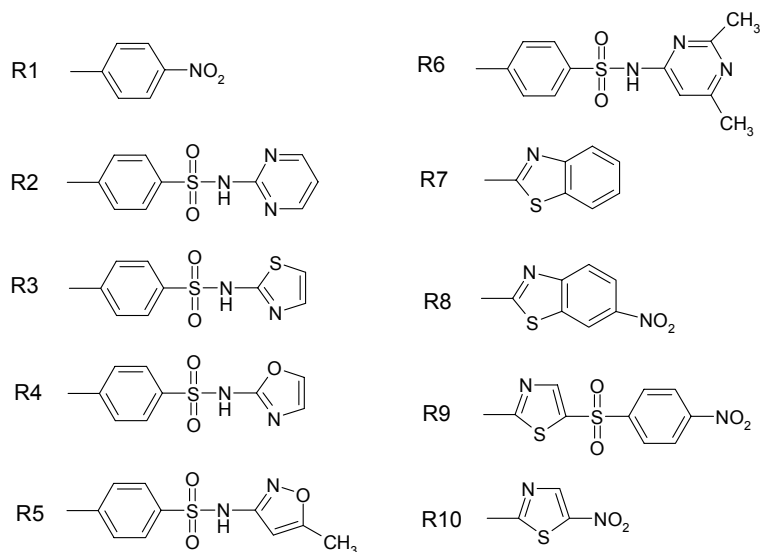
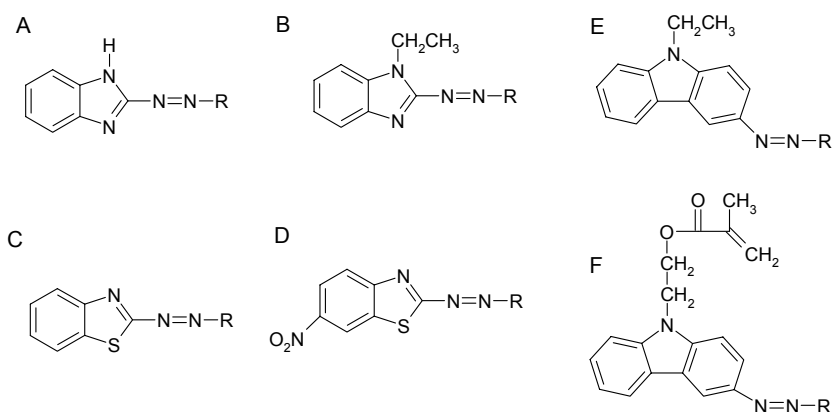
Celem etapu pracy opisywanego w tym rozdziale było wytypowanie na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych chromoforów i monomerów zawierających fragment chromoforowy o wysokich wartościach pierwszej hiperpolaryzowalności β . Zgodnie z teorią dwóch poziomów Oudar-Chemla [38] (ang. two level model) β jest wprost proporcjonalne do momentu dipolowego μ cząsteczki. Moment dipolowy cząsteczki typu A- π -D zwiększać można wprowadzając dodatkowe wiązania sprzężone typu π pomiędzy ugrupowaniami elektro-donorowymi (D) i elektro-akceptorowymi (A) w cząsteczce oraz poprzez zmianę siły tych ugrupowań.

Złożoność zjawisk, jakie decydują o właściwościach nieliniowo optycznych związków organicznych, nastęrcza trudności w ocenie ich przydatności jako związków chromoforowych. Zmianę współczynnika załamania światła materiału można odnieść do potencjalnej zdolności cząsteczki chromoforowej do orientacji wzdłuż linii pola elektrycznego (w temperaturze pokojowej), a poprzez efekt elektrooptyczny Pockelsa przypisać do wartości pierwszej hiperpolaryzowalności. Na tej podstawie zdefiniowane zostało kryterium FOM (ang. figure of merit) [48-54], które pozwala oceniać przydatności chromoforu do zastosowań fotorefraktywnych.

7.1.1 Modelowanie właściwości nieliniowo optycznych małowcząsteczkowych związków z ugrupowaniem chromoforowym.

W pierwszym etapie badań, poszukując nowych, optymalnych układów chromoforowych, przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne dla szeregu związków małowcząsteczkowych, pochodnych benzoimidazolu i benzotiazolu (Tabela 7-1) oraz karbazolu (Tabela 7-2). Struktury wszystkich związków, dla których przeprowadzono obliczenia wraz z ich akronimami zamieszczono na rysunku 7.1. Wśród wytypowanych do obliczeń ugrupowań chromoforowych są zarówno te opisane już w literaturze (R2, R3, R5) [59,141,142] jak i takie, których właściwości nieliniowo optycznych jeszcze nie badano. W każdej z rozważanych grup związków znajduje się pochodna *p*-nitroaniliny (PNA), która stanowi swoisty wzorzec - płaszczyznę odniesienia dla oceny właściwości nieliniowo optycznych pozostałych potencjalnych chromoforów.

W przypadku obliczeń wykonanych dla pochodnych benzotiazolowych (BT) i benzoimidazolowych (BIM) skoncentrowano się na poznaniu wpływu zmiany budowy chemicznej chromoforu na wartość momentu dipolowego oraz wielkość pierwszej hiperpolaryzowalności β^0 cząsteczki. Porównując wartości otrzymane dla obu tych grup związków zauważyć można, że pochodne BT wykazują wyższe wartości μ w stosunku do odpowiednich pochodnych BIM. Jak można zauważyć chociażby na przykładzie pochodnych sulfatiazolowych gdzie β^0 dla BT-3 wynosi $16,0 \text{ C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2}\cdot 10^{-50}$ a dla BIM-3 odpowiednio $8,3 \text{ C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2}\cdot 10^{-50}$, wprowadzenie do cząsteczki chromoforu ugrupowania benzotiazolowego w miejsce benzoimidazolowego podnosi wartość pierwszej hiperpolaryzowalności prawie dwukrotnie. Z kolei z porównania rezultatów otrzymanych dla pochodnych BIM i EBIM wynika, że przyłączenie grupy etylowej do azotu w benzoimidazolu nie wpływa znacząco na zmianę wartości β^0 . Jedynie w przypadku pochodnej nitrowej (EBIM-1) wprowadzenie tej grupy powoduje wzrost hiperpolaryzowalności β^0 z $9,9 \text{ C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2}\cdot 10^{-50}$ na $28,9 \text{ C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2}\cdot 10^{-50}$ z jednoczesnym wzrostem momentu dipolowego z $20,26 \text{ Cm}\cdot 10^{-30}$ na $22,30 \text{ Cm}\cdot 10^{-30}$. O ile więc wprowadzenie ugrupowania alifatycznego nie wpłynęło znacząco na właściwości nieliniowo optyczne chromoforów, to przyłączenie do pierścienia benzenowego w benzotiazolach dodatkowej, silnej grupy elektroakceptorowej $-\text{NO}_2$ powoduje wyraźny spadek wartości momentu dipolowego. W przypadku pochodnych nitroanilinowych



<i>Symbol</i>	<i>Struktura</i>	<i>R</i>	<i>Symbol</i>	<i>Struktura</i>	<i>R</i>	<i>Symbol</i>	<i>Struktura</i>	<i>R</i>
BIM-1	A	R1	BT-1	C	R1	EKRB-1	E	R1
BIM-2	A	R2	BT-2	C	R2	EKRB-2	E	R2
BIM-3	A	R3	BT-3	C	R3	EKRB-3	E	R3
EBIM-1	B	R1	SD-met	F	R2	EKRB-4	E	R4
EBIM-2	B	R2	SS-met	F	R6	EKRB-5	E	R5
EBIM-3	B	R3	ST-met	F	R3	EKRB-6	E	R6
NBT-1	D	R1	NBT-met	F	R8	EKRB-7	E	R7
NBT-2	D	R2	NPST-met	F	R9	EKRB-8	E	R8
NBT-3	D	R3				EKRB-9	E	R9
						EKRB-10	E	R10

Rys. 7.1 Wzory strukturalne związków poddanych obliczeniom kwantowo-chemicznym.

Tabela 7-1. Wyniki obliczeń momentu dipolowego, hiperpolaryzowalności, anizotropii polaryzowalności oraz kryterium FOM dla pochodnych benzotiazolowych i benzoimidazolowych. Obliczenia kryterium FOM wykonano dla T=300K.

<i>Symbol związku</i>	μ [Cm*10 ⁻³⁰]	$\Delta\alpha$ [C ² m ² J ⁻¹ *10 ⁻⁴⁰]	β^0 [C ³ m ³ J ⁻² *10 ⁻⁵⁰]	FOM_{OB} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM_{PEO} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	% FOM_{PEO} w FOM [%]
BIM-1	20,26	28,5	9,9	62,7	2,0	64,7	3,09
BIM-2	25,50	50,7	7,3	176,9	1,9	178,8	1,04
BIM-3	25,13	37,5	8,3	127,2	2,1	129,3	1,62
EBIM-1	22,30	44,4	28,9	118,6	6,5	125,1	5,17
EBIM-2	27,92	38,4	6,4	160,6	1,8	162,4	1,10
EBIM-3	25,24	41,5	7,8	141,7	2,0	143,7	1,37
NBT-1	1,35	42,3	0,9	0,4	0,01	0,41	2,84
NBT-2	23,12	68,0	3,8	194,9	0,8	195,7	0,45
NBT-3	17,25	59,6	6,7	95,1	1,2	96,3	1,20
BT-1	21,35	52,7	15,4	128,9	3,3	132,2	2,48
BT-2	32,57	55,4	11,0	315,3	3,6	318,9	1,12
BT-3	29,94	54,2	16,0	260,6	4,8	265,4	1,18

Tabela 7-2 . Wyniki obliczeń momentu dipolowego, hiperpolaryzowalności, anizotropii polaryzowalności oraz kryterium FOM dla pochodnych etylokarbazolowych. Obliczenia kryterium FOM wykonano dla T=300K.

<i>Symbol związku</i>	μ [Cm*10 ⁻³⁰]	$\Delta\alpha$ [C ² m ² J ⁻¹ *10 ⁻⁴⁰]	β [C ³ m ³ J ⁻² *10 ⁻⁵⁰]	FOM_{OB} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM_{PEO} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	% FOM_{PEO} w FOM [%]
EKRB-1	32,59	0,7	23,6	4,1	7,7	11,8	65,34
EKRB-2	28,63	48,5	15,0	213,2	4,3	217,5	1,97
EKRB-3	30,45	73,3	21,1	364,4	6,2	370,6	1,73
EKRB-4	31,74	57,7	11,1	311,8	3,5	315,3	1,12
EKRB-5	23,39	17,9	10,8	52,6	2,5	55,1	4,60
EKRB-6	25,26	6,1	10,0	21,0	2,5	23,5	10,74
EKRB-7	9,71	4,7	9,3	2,4	0,9	3,3	27,36
EKRB-8	30,86	3,2	18,6	16,4	5,7	22,1	25,92
EKRB-9	34,83	18,3	16,8	119,1	5,9	125,0	4,69
EKRB-10	30,75	5,2	18,0	26,5	5,5	32,0	17,28

spadek ten jest prawie szesnastokrotny, z $21,35 \text{ Cm} \cdot 10^{-30}$ dla BT-1 do $1,35 \text{ Cm} \cdot 10^{-30}$ dla NBT-1.

Równolegle wykonano analogiczne obliczenia dla szeregu bi-funkcyjnych chromoforów, pochodnych etylokarbazolu (Tabela 2). Porównanie rezultatów obliczeń otrzymanych dla EKRB-1, EKRB-2 i EKRB-3 z wynikami otrzymanymi dla odpowiednich pochodnych benzotiazolowych i benzoimidazolowych wypada z korzyścią dla tych pierwszych. Wartości kryterium FOM dla etylokarbazolowych pochodnych sulfadiazyny i sulfatiazolu wynoszą odpowiednio $217,5 \text{ C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-2} \cdot 10^{-78}$ i $370,6 \text{ C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-2} \cdot 10^{-78}$. Wartości te są porównywalne z wynikami otrzymanymi dla odpowiednich pochodnych benzotiazolowych i znacznie wyższe w porównaniu z wartościami charakteryzującymi pochodne benzoimidazolowe. Zaskakująco niska wartość FOM i wysoki, bo ponad 65% udział w niej składowej FOM_{PEO} , otrzymana dla EKBR-1 wynika z niskiej wartości anizotropii polaryzowalności molekularnej otrzymanej dla tej cząsteczki. Inne pochodne zawierające grupę nitrową, a mianowicie EKRB-8 i EKRB-10, również wykazały niskie wartości $\Delta\alpha$ (odpowiednio 3,2 i 5,2 $\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1} \cdot 10^{-40}$). W ich przypadku przy obliczonych momentach dipolowych w granicach około $31 \text{ Cm} \cdot 10^{-30}$ i pierwszej hiperpolaryzowalności przekraczającej $18 \text{ C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2} \cdot 10^{-50}$, udział składowej odpowiadającej za efekt elektrooptyczny Pockelsa w całkowitej wartości wskaźnika FOM, był również dość wysoki.

7.1.2 Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych dla bi-funkcyjnych monomerów metakrylanowych.

Ponieważ celem niniejszych obliczeń było wytypowanie struktur monomerycznych o obiecujących właściwościach nieliniowo optycznych, analizując wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych uzyskane dla szeregu omówionych powyżej pochodnych etylokarbazolowych, do dalszych badań wytypowano pięć związków chromoforowych zawierających ugrupowanie sulfadiazynowe (SD), sulfatiazolowe (ST), sulfisomidynowe (SS), nitrobenzotiazolowe (NBT) oraz nitrofenylosulfatiazolowe (NPST). Strukturę związków zmodyfikowano zamieniając grupę etylowa przy atomie azotu w części karbazolowej odpowiednich związków EKRB na grupę metakrylanową. Wszystkie struktury chemiczne wytypowanych monomerów metakrylanowych wraz z akronimami ich nazw zawarte są na rysunku 7.1.

Tabela 7-3 Wyniki obliczeń momentu dipolowego, hiperpolaryzowalności, anizotropii polaryzowalności oraz kryterium FOM dla monomerów metakrylanowych. Obliczenia kryterium FOM wykonano dla T=300K.

<i>Symbol związku</i>	μ [Cm*10 ⁻³⁰]	$\Delta\alpha$ [C ² m ² J ⁻¹ *10 ⁻⁴⁰]	β [C ³ m ³ J ⁻² *10 ⁻⁵⁰]	FOM_{OB} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM_{PEO} [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	FOM [C ⁴ m ⁴ J ⁻² *10 ⁻⁷⁸]	% FOM_{PEO} w FOM [%]
SD-met	37,37	42,9	9,4	321,8	3,5	325,3	1,08
ST-met	32,55	48,2	9,2	274,1	3,0	277,1	1,08
SS-met	26,27	45,8	9,7	169,8	2,6	172,4	1,49
NBT-met	31,34	21,8	22,6	115,0	7,1	122,1	5,82
NPST- met	34,84	35,1	19,8	228,7	6,9	235,6	2,93
PNA ^{a)}	25,81		2,7				

a) ref. [141]

Wartości obliczonych dla monomerów momentów dipolowych mieszczą się w przedziale 31,34-37,35 Cm*10⁻³⁰ i są o około 20-40% wyższe niż te otrzymane dla *p*-nitroaniliny [141]. Jedynie w przypadku SS-met wartość μ jest zbliżona do tej znanej dla PNA i wynosi 26,27 Cm*10⁻³⁰. Wartości pierwszej hiperpolaryzowalności β^0 (dla cząsteczki izolowanej) w przypadku monomerów NBT-met i NPST-met były około dwukrotnie wyższe niż te otrzymane dla pochodnych sulfonamidowych i około siedmiokrotnie przewyższały wartości β^0 *p*-nitroaniliny. W przypadku SS-met, SD-met i ST-met obliczone wartości pierwszej hiperpolaryzowalności mieściły się w zakresie od 9,4 do 9,8 Cm*10⁻³⁰.

Moment dipolowy μ oraz pierwsza hiperpolaryzowalność β^0 mają bezpośredni wpływ na wartość wskaźnika FOM, w szczególności zaś na rząd drugiego członu wyrażenia 3.17 - FOM_{PEO} , który określa elektrooptyczny efekt Pockelsa. Przedstawione w Tabeli 7-3 wyniki wskazują, że udział FOM_{PEO} w całkowitej wartości wskaźnika FOM jest raczej niewielki. Jedynie dla dwóch monomerów (NBT-met i NPST-met) posiadających wyższe od pozostałych monomerów wartości pierwszej hiperpolaryzowalności udział ten jest wyższy niż około 3%. W świetle wymogów stawianych materiałom fotorefraktywnym, które powinny wykazywać wysokie wartości β^0 , 3% udział tego czynnika w całkowitej wartości FOM wydaje się raczej niewielki. Należy jednak pamiętać, że obliczenia te prowadzone były dla izolowanych cząsteczek przy braku zewnętrznego pola. W praktyce eksperymentalnej materiał fotorefraktywny znajduje się jednak pod działaniem światła laserowego, to zaś oznacza, że wartości pierwszej hiperpolaryzowalności będą wzrastać na skutek działania zewnętrznego pola.

7.2 Synteza i charakterystyka produktów

7.2.1 Omówienie syntez chromoforów etylokarbazolowych, monomerów i polimerów z ugrupowaniem chromoforowym.

Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne pozwoliły wytypować interesujące pod względem właściwości nieliniowo optycznych struktury bi-funkcyjnych chromoforów etylokarbazolowych (KARB, EKSD, EKSS, NPSTC i NBTC)* i bi-funkcyjnych monomerów metakrylanowych (SDmet, SSmet, STmet, NPSTmet, oraz NBTmet).

Wyjściowymi surowcami do syntezy wytypowanych związków były: p-nitroanilina, sulfadiazyna, sulfisomidyna, sulfatiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol oraz 2-amino-5(4-nitrofenylosulfonyl)otiazol. Grupę chromoforów etylokarbazolowych otrzymano, zgodnie z procedurami opisanymi w rozdziale 6.2.1, poprzez poddanie wyjściowych surowców reakcjom diazowania i sprzęgania z otrzymanym uprzednio, zgodnie z danymi literaturowymi [133-135], N-etylokarbazolem. Produkty syntez otrzymano w postaci pomarańczowych lub czerwonych proszków z dość dobrą wydajnością w granicach 64,5 - 89%.

Synteza, wytypowanych na podstawie obliczeń, monomerów metakrylowych była również dwuetapowa (procedury opisane w rozdziale 6.2.2). W pierwszym etapie, w wyniku reakcji 2(9H-karbazol-9-yl)etanolu [136] w bezwodnej pirydynie z bezwodnikiem kwasu metakrylowego otrzymano 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo 2-metakrylan. Otrzymany monomer po uprzednim oczyszczeniu był wyjściowym surowcem w drugim etapie syntezy. W wyniku diazowania sulfadiazyny, sulfisomidyny, sulfatiazolu, 2-amino-6-nitrobenzotiazolu oraz 2-amino-5(4-nitrofenylosulfonyl)otiazolu, a następnie sprzęgania powstałych soli diazoniowych z otrzymanym w pierwszym etapie 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo 2-metakrylanem uzyskano monomery: SDmet, SSmet, STmet, NPSTmet i NBTmet.

Związki te rozpuszczone w mieszaninie rozpuszczalników: TNF/ γ -butyrolakton, poddawane były następnie reakcji polimeryzacji rodnikowej zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.3. W wyniku tych reakcji otrzymano z dobrą wydajnością homopolimery i kopolimery z metakrylanem butylu.

* Podane akronimy nazw odpowiadają symbolom: EKRB-1, EKRB-2, EKRB-6, EKRB-9, EKRB-8 zamieszczonym na rysunku 7.1 (str. 64).

7.2.2 *Charakterystyka chemiczna i fizyczna produktów przeprowadzonych syntez*

Produkty przeprowadzonych syntez oczyszczane były przez wielokrotną rekrystalizację z odpowiednich rozpuszczalników (etanol, metanol, dimetyloformamid) według procedur opisanych w poprzednim rozdziale. Czystość produktów końcowych określano na podstawie wyników chromatografii cienkowarstwowej, temperatury topnienia oraz widm $^1\text{HNMR}$. Opis widm $^1\text{HNMR}$ wykonanych dla produktów syntez z punktów 6.2.1 – 6.2.7 zebrano w Tabeli 7-4. Widma otrzymanych monomerów metakrylanowych opisano w Tabeli 7-5.

W przypadku syntez 6.2.2 – 6.2.7 (KARB, EKSD, EKSS, NPSTC i NBTC) stosowano 10% nadmiar chromoforu w stosunku do etylokarbazolu. Nadmiar soli diazoniowej usuwano poprzez kilkukrotne przemywanie produktów reakcji sprzęgania wodą destylowaną. W związku z koniecznością prowadzenia reakcji sprzęgania w obniżonej temperaturze, która powodowała wypadanie etylokarbazolu z roztworu kwasu octowego, produkty zanieczyszczone były tym substratem. W przypadku związków EKSS i EKSD próby oczyszczenia surowego produktu przez kilkukrotną krystalizację z DMF nie dały oczekiwanych rezultatów. Otrzymanie produktu końcowego o satysfakcjonującej czystości wiązało się więc z koniecznością rozdzielenia produktów na kolumnie chromatograficznej. Fazą stałą był silikażel. W przypadku EKSD eluentem był dichlorek metylu (CH_2Cl_2). Natomiast przy oczyszczaniu EKSS najlepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu dioksanu jako eluenta. Ze względu na wysokie koszty i duże zużycie rozpuszczalników, oczyszczono niewielkie ilości tych związków pozwalające jedynie na wykonanie widm $^1\text{HNMR}$.

Oznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej otrzymanych polimerów (Tabela 7-6) wykonano za pomocą chromatografii żelowej (GPS) w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran. Rozdział prowadzono na wysokorozdzielczych kolumnach styrażelowych. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe badanych polimerów oraz ich współczynniki dyspersji wyznaczono w oparciu o kalibracje wykonaną dla wąskich standardów polistyrenowych. Temperaturę zeszklenia polimerów określono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy szybkości ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ze względu na duże masy cząsteczkowe monomerów chromoforowych, wahające się w granicach od 487 g/mol dla NBTmet do 563 g/mol w przypadku NPSTmet, ich

ruchliwość, a tym samym zdolność do reakcji polimeryzacji rodnikowej, mogła być znacząco ograniczona. Dlatego też, na podstawie doniesień literaturowych oraz wcześniejszych doświadczeń, w prowadzonych reakcjach polimeryzacji rodnikowej zastosowano stosunkowo duże ilości inicjatora, a mianowicie 10%wag. inicjatora w stosunku do monomeru. W rezultacie uzyskano produkty poli- i kopolimeryzacji z satysfakcjonującą wydajnością wahającą się w granicach 67-99%, w zależności od rodzaju zastosowanych monomerów.

Tabela 7-4 Opis widm ¹HNMR produktów końcowych syntez 6.2.1– 6.2.7

<i>Nazwa związku</i>	<i>Widmo ¹HNMR (300 Hz, DMSO-d₆, TMS)</i>
N-etylokarbazol	1,27-1,32 (t, 3H, -CH ₃); 4,38-4,46 (m, 2H, -CH ₂ -); 7,18-7,21 (t, 2H, ar.); 7,43-7,47 (t, 2H, ar.); 7,56-7,59 (d, 2H, ar.); 8,12-8,15 (d, 2H, ar.)
2-[3-((E)(4-nitrofenylo)diazo)-9H-karbazol-9-yl]etanu (KARB)	1,34-1,38 (t, 3H, -CH ₃); 4,48-4,55 (m, 2H, -CH ₂ -); 7,27-7,56 (t, 2H, ar.); 7,69-7,81 (d, 2H, ar.); 8,05-8,08 (d, 2H, pierścienia fenylowego); 8,11-8,34 (d, 2H, ar.); 8,40-8,43 (d, 2H, pierścienia fenylowego); 8,85 (s, 1H, ar.)
2-[3-((E){4-[4-(pirydyn-2yl)amino]sulfonyl]fenyl} diazo)-9H-karbazol-9-yl]etanu (EKSD)	1,02-1,07 (t, 3H, -CH ₃); 3,39-3,47 (m, 2H, -CH ₂ -); 6,89-7,03 (m, 1H pierścienia pirymidynowego 2,); 7,08-7,11 (m, 4H pierścienia karbazolowego 4,5,6,7) 7,66-7,77 (m, 4H pierścienia fenylowego); 7,99-8,13 (m, 3H pierścienia karbazolowego 1,2,3); 8,49-8,56 (m, 2H pierścienia pirymidynowego 1, 3); 11,71-11,98 (m, 1H, -NH-)
2-[3-((E){4-[4-(2,6-dimetylopirydyn-4yl)amino]sulfonyl]fenyl} diazo)-9H-karbazol-9-yl]etanu (EKSS)	1,02-1,06 (t, 3H, -CH ₃); 1,13-1,27 (t, 3H, -CH ₃); 1,30-1,32 (t, 3H, -CH ₃); 4,41-4,46 (m, 2H, -CH ₂ -); 6,85-6,86 (m, 1H pierścienia pirymidynowego); 7,17-8,05 (m, 7H pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 8,14-8,25 (m, 4H pierścienia fenylowego); 12,85-12,98 (m, 1H, -NH-)
2-[3-((E){5-[(4-nitrofenylo)sulfonyl]-1,3-tiazol-2-yl} diazo)-9H-karbazol-9-yl]etanu (NPSTC)	1,27-1,32 (t, 3H, -CH ₃); 4,39-4,46 (m, 4H, -CH ₂); 7,15-7,60 (m, 6H pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 8,12-8,15 (m, 1H pierścienia karbazolowego 3); 8,29-8,45 (d, 4H pierścienia fenylowego); 8,58 (s, 1H pierścienia tiazolowego).
2-{3-[(E)-(6-nitro-1,3-benzotiazol-2-yl)diazo]-9H-karbazol-9-yl}etanu (NBTC)	1,27-1,32 (t, 3H, -CH ₃); 4,39-4,46 (m, 4H, -CH ₂); 7,15-7,59 (m, 6H pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 8,11-8,17 (m, 2H pierścienia benzotiazolowego 1,2); 8,34-8,37 (d, 1H pierścienia karbazolowego); 9,16 (s, 1H pierścienia benzotiazolowego 3)

Tabela 7-5 Opis widm ¹HNMR monomerów metakrylanowych (syntezy 6.2.9 – 6.2.14).

Nazwa związku	Widmo ¹ HNMR (300 Hz, DMSO-d ₆ , TMS)
2-(9H-karbazol-9-yl)etylo2-metakrylanu	1,63 (s, 3H, -CH ₃); 4,44 – 4,74 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -); 5,49 (s, 1H, =CH ₂ trans); 5,72 (s, 1H, =CH ₂ cis); 7,16-7,65 (m, 6H, protony pierścienia karbazolowego 1,2,3,6,7,8); 8,12-8,14 (m, 2H, protony pierścienia karbazolowego 4,5).
2{3-((E)[4-{4-[(2,6-dimetylopirydyn-4-yl)amino]sulfonylo}fenylo]diazenylo)-9H-karbazolo-9-yl}etylo metakrylanu (SSmet)	2,09 (s, 3H, -CH ₃); 2,74 (s, 3H, -CH ₃); 2,90 (s, 3H, -CH ₃); 4,48-4,76 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂); 5,53 (s, 1H, =CH ₂ , trans); 5,75 (s, =CH ₂ , cis); 7,02 (m, 1H, protony pierścienia pirydynowego); 7,19 (m, 1H, -NH); 7,22-8,17 (m, 4H, protony pierścienia fenylowego i 7H protony pierścienia karbazolowego).
2{3-((E)[4-{4-[(pirymidyn-2-yl)amino]sulfonylo}fenylo]diazenylo)-9H-karbazol-9-yl}etylo metakrylanu (SDmet)	2,09 (s, 3H, -CH ₃); 4,48-4,77 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -); 5,53 (s, 1H, =CH ₂ , trans); 5,75 (s, 1H, =CH ₂ , cis); 7,06 (m, 1H, -NH); 7,19 (m, 1H, protony pierścienia pirydynowego); 7,22-7,78 (m, 6H, protony pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 7,96 (m, 2H, protony pierścienia fenylowego 2,3); 8,17 (m, 2H, protony pierścienia fenylowego 1,4); 8,48-8,52 (m, 2H protony pierścienia pirydynowego); 8,49 (m, 1H, proton pierścienia karbazolowego 3).
2{3-((E)[4-{4-[(1,3-tiazol-2-yl)amino]sulfonylo}fenylo]diazenylo)-9H-karbazol-9-yl}etylo metakrylanu (STmet)	1,64 (s, 3H, -CH ₃); 4,45-4,76 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -); 5,53 (s, 1H, =CH ₂ , trans); 5,74 (s, 1H, =CH ₂ , cis); 7,18-8,01 (m, 6H, protony pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 7,42-7,67 (m, 4H, protony pierścienia fenylowego); 7,52-7,85 (m, 2H, protony pierścienia tiazolowego); 8,44 (m, 1H, proton pierścienia karbazolowego 3); 9,10 (m, 1H, -NH).
2{3-((E)-{5-[(4-nitrofenylo)sulfonylo]-1,3-tiazol-2-yl}diazenylo)-9H-karbazol-9-yl}etylo metakrylanu (NPSTmet)	1,63 (s, 3H, -CH ₃); 4,44-4,74 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -); 5,49 (s, 1H, =CH ₂ trans); 5,72 (s, 1H, =CH ₂ cis); 7,16-7,65 (m, 6H, protony pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 8,12-8,15 (m, 4H, protony pierścienia fenylowego 1,2,3,4); 8,23 (s, 1H, protony pierścienia karbazolowego 3); 8,37-8,40 (m, 1H, proton pierścienia tiazolowego)
2{3-[(E)-(6-nitro-1,3-benzotiazol-2-yl)diazenylo]-9H-karbazol-9-yl}etylo metakrylanu (NBTmet)	1,63 (s, 3H, -CH ₃); 4,43-4,74 (m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -); 5,49 (s, 1H, =CH ₂ trans); 5,72 (s, 1H, =CH ₂ cis); 7,16-7,64 (m, 6H, protony pierścienia karbazolowego 1,2,4,5,6,7); 8,11-8,17 (m, 2H, protony pierścienia benzotiazolowego 1,2); 8,32-8,40 (m, 1H, proton pierścienia karbazolowego 3); 9,16 (m, 1H, proton pierścienia benzotiazolowego3).

Tabela 7-6 Charakterystyka otrzymanych homo- i kopolimerów.

Nazwa polimeru	M_w	M_n	M_w / M_n	T_g [°C]
NPST/homo	1754	1094	1,60	77
NPST/1	5794	2356	2,46	-
NPST/2	6211	3301	1,88	60
NPST/4	3694	2433	1,52	-
NBT/homo	2165	1537	1,41	104
NBT/1	7413	4156	1,78	-
NBT/2	4693	2109	2,22	68
NBT/4	3995	6090	1,57	-
SS/homo	47720	20056	2,38	115
SS/1	27338	3257	8,39	-
SS/2	6738	1702	3,96	124
SS/4	52030	27008	1,93	-
SD/homo	9277	5691	1,63	86
SD/1	6978	2271	3,07	-
SD/2	5688	1167	4,87	122
SD/4	6378	1433	4,45	-
ST/homo	1540	1017	1,51	131
ST/1	7202	2666	2,70	-
ST/2	3749	1632	2,30	101
ST/4	3769	1590	2,37	-

Strukturę oraz czystość homopolimerów i kopolimerów z metakrylanem butylu określano na podstawie widm ^1H NMR. Widma wszystkich polimerów zawierały szerokie piki pochodzące od protonów z fragmentu metakrylowego ($\delta=1,6\text{--}2,5$ ppm (grupa $-\text{CH}_3$), $\delta=4,0\text{--}4,8$ ppm (grupy $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) oraz protonów pochodzących od grupy karbazolowej i odpowiednich grup aromatycznych: fenyłowej, tiazolowej, nitrobenzotiazolowej i nitrofenylosulfotiazolowej (szerokie pasmo $\delta=7,1\text{--}8,3$ ppm). W przypadku polimerów ST i SD widoczny był również przy około $\delta=11,5\text{--}12,2$ ppm pik pochodzący od protonu grupy $-\text{SO}_2\text{-NH-}$. Widma ^1H NMR dla kopolimerów były praktycznie identyczne jak te uzyskane dla homopolimerów, różniły się jedynie intensywnością odpowiednich sygnałów. Zanieczyszczone

nieprzereagowanymi monomerami surowe produkty oczyszczano przez kilkukrotne rozpuszczenie w tetrahydrofuranie i ponowne wytrącenie w metanolu (lub etanolu), aż do zaniku pików w zakresie 5,5-6 ppm na widmie ^1H NMR, pochodzących od protonów $=\text{CH}_2$ grupy metakrylanowej.

Zamieszczone w Tabeli 7-6 średnie masy cząsteczkowe produktów (M_w) zawierają się w granicach 1540-9277 i wskazują na to, że produktami przeprowadzonych reakcji polimeryzacji rodnikowej są raczej oligomery niż polimery. Wyjątek stanowią polimery sulfadiazynowe (SD), dla których średnie masy cząsteczkowe przyjmują dużo wyższe wartości. Widma ^1H NMR wszystkich otrzymanych produktów charakteryzują się typowymi dla związków wielkocząsteczkowych (polimerów) szerokimi pikami. W przypadku oligomerów widmo powinno być zbliżone raczej do widma mieszaniny związków niskocząsteczkowych i wykazywać obecność wielu ostrych pików. Małe masy cząsteczkowe większości z uzyskanych produktów polimeryzacji zinterpretować można jako rezultat zbyt dużej ilości użytego do reakcji inicjatora. Jednakże, jak zaznaczono powyżej, zmniejszenie ilości inicjatora wpłynęłoby zasadniczo na spadek wydajności reakcji.

Inne prawdopodobne wytłumaczenie uzyskania nieoczekiwanie niskich mas cząsteczkowych podali Hodge i wsp. [144]. Uzyskali oni polimery o masach w zakresie 1100-4700 a przyczynę tego faktu upatrywali w możliwości adsorpcji na kolumnie chromatograficznej związków na skutek obecności w nich wiązania $-\text{NH}$. Po uwzględnieniu tej teorii oraz na podstawie uzyskanych szerokich pików na widmach ^1H NMR przyjmowali, że masa cząsteczkowa badanych polimerów jest powyżej 10000.

W przypadku jednak polimerów omawianych w tej pracy powyższa teoria nie wydaje się być bardzo prawdopodobna. Małe wartości mas cząsteczkowych uzyskano zarówno dla polimerów posiadających w swej strukturze wiązania $-\text{NH}$ jak i dla tych, które tych wiązań nie posiadały. Dodatkowo, dla polimerów sulfadiazynowych (SD), które posiadają grupę $-\text{NH}$, uzyskano średnie masy cząsteczkowe powyżej 20000.

Pomimo wątpliwości, co do charakteru wielkocząsteczkowych produktów przeprowadzonych reakcji polimeryzacji rodnikowej, w dalszej części niniejszej pracy nazywane będą poli- bądź kopolimerami.

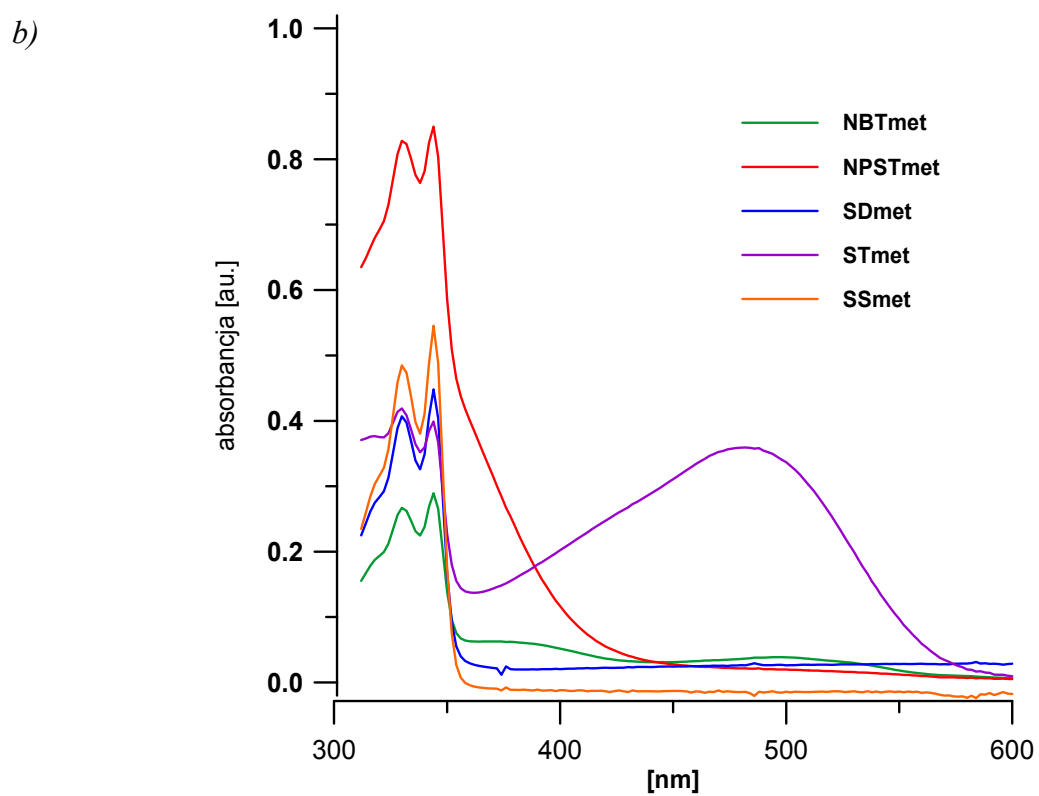
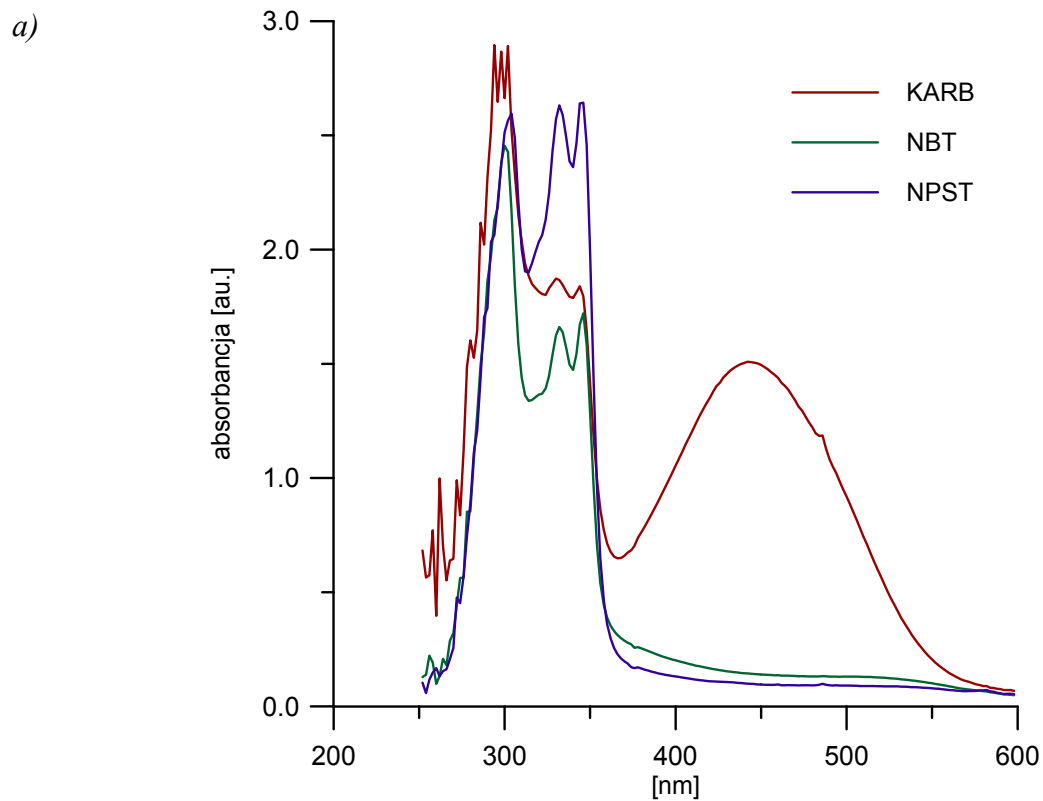
Poniżej przedstawiona została ogólna charakterystyka widm absorpcyjnych UV-VIS wykonanych dla wybranych związków – pochodnych karbazolowych (rys.7.2). Widma te wykazują charakterystyczne dla ugrupowania karbazolowego wyraźne maksima absorpcji w zakresie 300-350nm. W przypadku związków KARB i STmet widoczne są wyraźne maksima absorpcji grup chromoforowych odpowiednio przy 448nm dla pierwszego związku i przy 484nm dla drugiego z nich. Pochodne etylokarbazolowe i monomery metakrylanowe zawierające ugrupowania nitrobenzotiazolowe (NBT) wykazują dwa maksima przy 370 i 480nm, zaś pochodne nitrifenylosulfatiazolowe (NPST) jedno słabe maksimum przy 490nm.

Symulacje widm UV-VIS, wykonane z zastosowaniem semiempirycznej metody INDO1/S, przeprowadzono zarówno dla cząsteczek w stanie izolowanym oraz w postaci roztworów, dzięki czemu możliwe jest porównanie widm zmierzonych i obliczonych. Wyniki badań eksperymentalnych i obliczeniowych zestawiono w Tabeli 7-7. W przypadku KARB i NBTmet rezultaty te wykazują dobrą zgodność.

Tabela 7-7 Wartości maksimów absorpcji UV-VIS otrzymane z pomiarów i symulacji semiempirycznych.

<i>Nazwa związku</i>	λ [nm]	<i>INDO1/S (Argus)</i>	
		λ^a [nm]	λ^b [nm]
KARB	448	472	433
NBTmet	480	473	435
NPSTmet	490	456	431
STmet	484	410	390
SDmet	-	403	380
SSmet	-	404	389

- a) w rozpuszczalniku
b) bez rozpuszczalnika



Rys.7.2. Widma UV-VIS: a) chromoforów etylokarbazolowych, b) monomerów chromoforowych

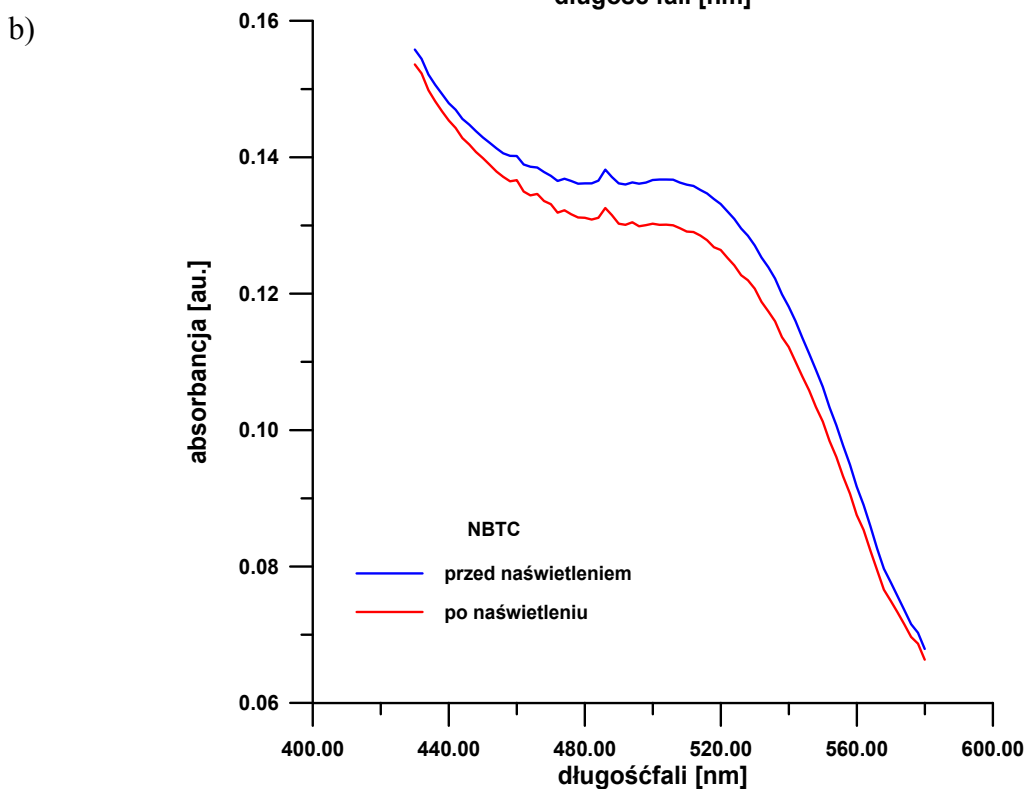
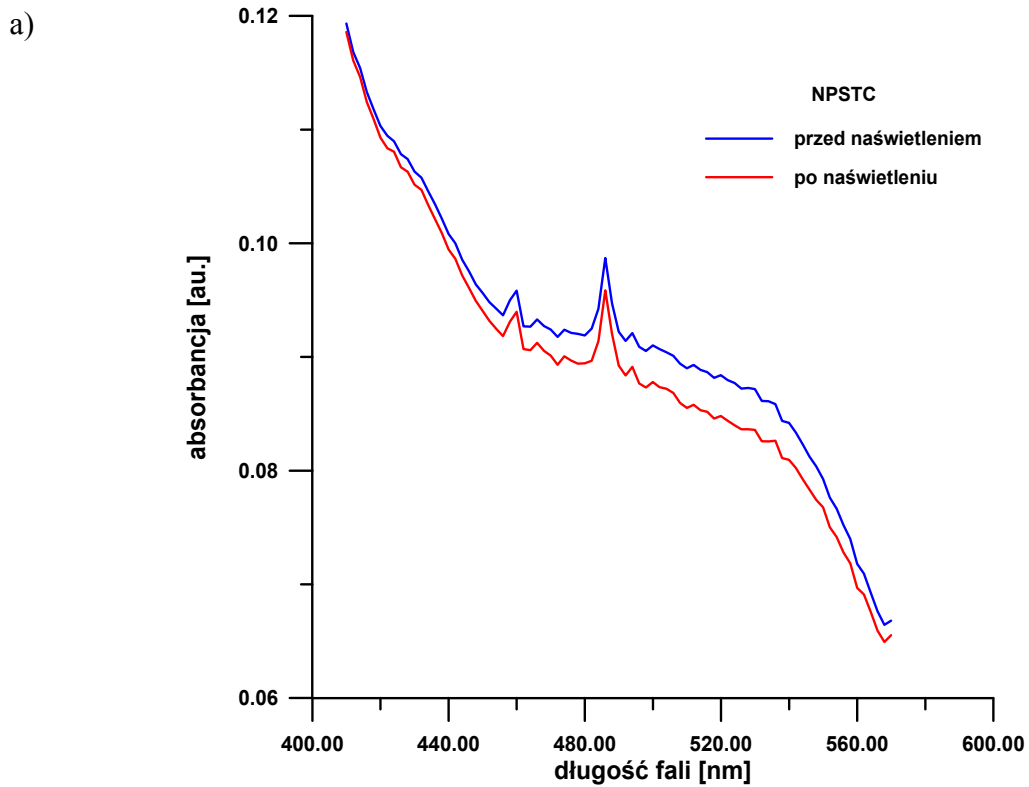
7.3 Fotoizomeryzacja wybranych chromoforów etylokarbazolowych.

Pierwszy etap badań nad układami fotorefraktywnymi zakładał wytypowanie związków zawierających ugrupowania chromoforowe o założonych właściwościach nieliniowo optycznych. Wyboru tych ugrupowań dokonano w oparciu o wyniki obliczeń kwantowo – chemicznych oraz rezultaty badań wstępnych. Główne kryteria stanowiące o wyborze danego chromoforu to wysoka wartość odpowiedzi nieliniowej drugiego rzędu (β) otrzymana w wyniku obliczeń oraz korzystne rezultaty badań wstępnych dotyczących czystości otrzymanych związków i ich zdolności do tworzenia cienkich, transparentnych warstw.

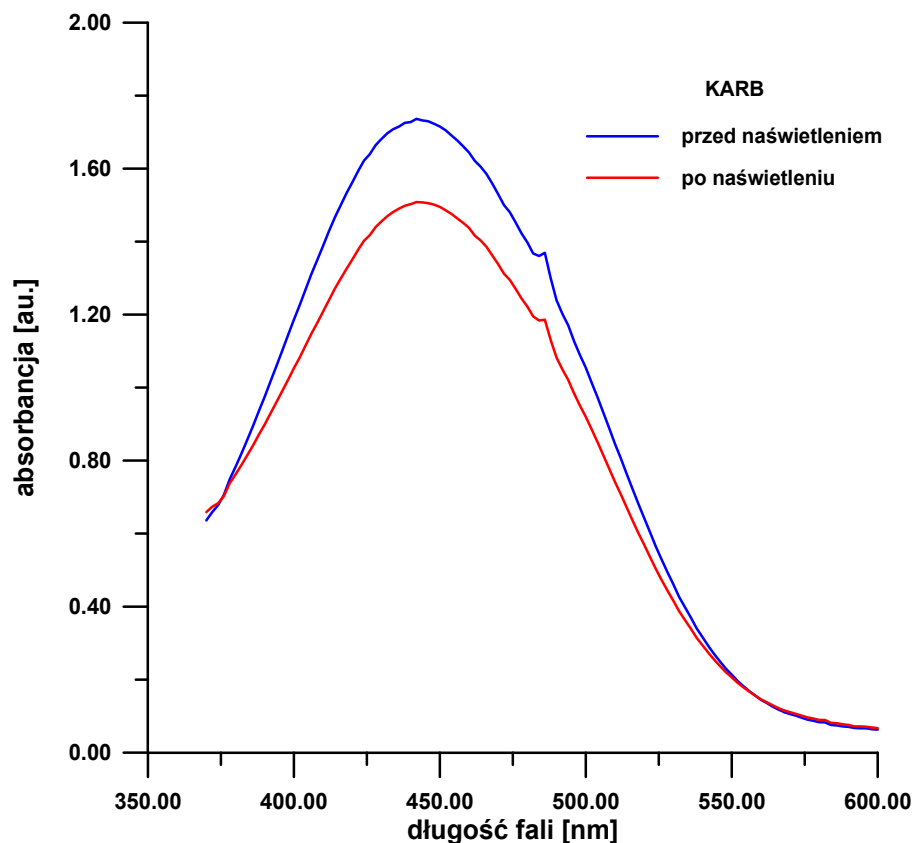
Chromofory będące pochodnymi azobenzenu, dzięki obecności wiązania podwójnego N=N, mogą występować w dwóch odmianach konformacyjnych: *cis* (Z) oraz *trans* (E). Wewnętrzna konwersja pomiędzy tymi formami powoduje, że pod wpływem światła o odpowiedniej długości fali wykazują one zdolność do izomeryzacji *cis* – *trans*. Wybrane do badań układy chromoforowe nie są wprawdzie pochodnymi azobenzenowymi, lecz ich budowa chemiczna upodabnia je do tej grupy związków.

Widma UV-VIS wybranych układów polimerowych naniesionych w postaci cienkich filmów (metoda „spin-coating”) przed i po naświetleniu przedstawiono na rysunkach 7.4 (a) i 7.4 (b). Iluminację prowadzono światłem białym przez 2 minuty. Badane układy polimerowe były układami typu „gość-gospodarz” i zawierały trzy różne chromofory etylokarbazolowe, a mianowicie NBTC, NPSTC i KARB, dodane w ilości 50% wagowych w stosunku do PVK stanowiącego tu matrycę. Dla uproszczenia w opisach widm używa się jedynie nazw chromoforów.

Iluminacja światłem badanych układów polimerowych spowodowała widoczne zmniejszenie absorbancji w maksimach absorpcji chromoforów. Zmiany te są stosunkowo niewielkie w przypadku chromoforów NBTC i NPSTC. Dla chromoforu „nitrowego” KARB różnica pomiędzy absorbancją przed i po naświetleniu jest znacząco większa i wynosi 0,23 w umownej skali. Rezultaty tych pomiarów wskazują, że w cząsteczkach o strukturze zbliżonej do struktury azobenzenu możliwa jest, choć znacznie utrudniona, fotoizomeryzacja *cis* – *trans*.



Rys.7.4 Widma UV-VIS wykonane przed i po naświetlaniu światłem białym dla: a) NPSTC, b) NBTC.

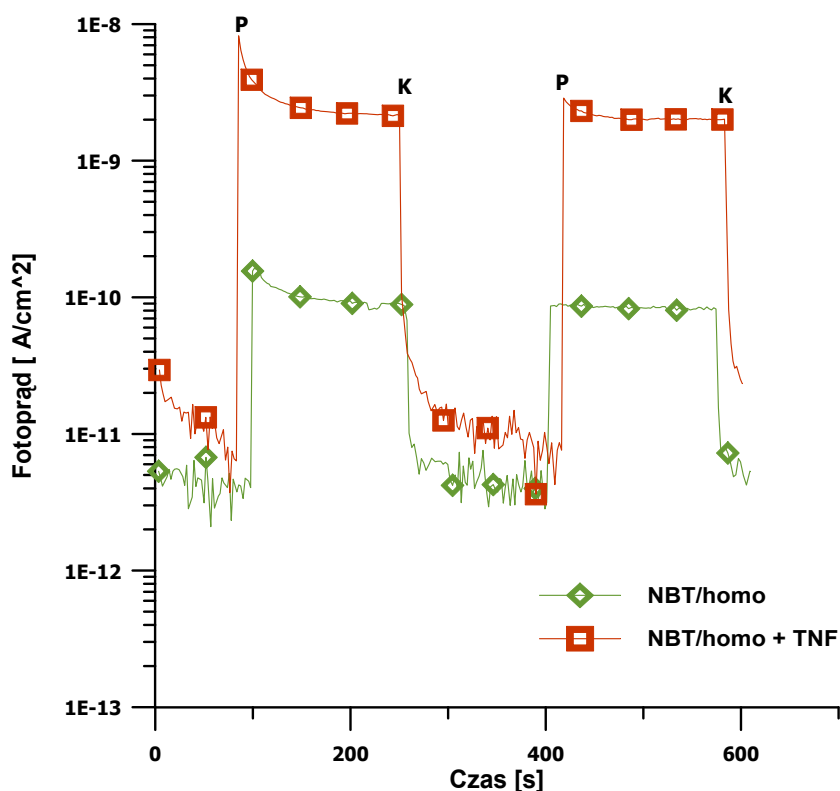


Rys.7.5 Widmo UV-VIS KARB wykonane przed i po naświetlaniu światłem białym.

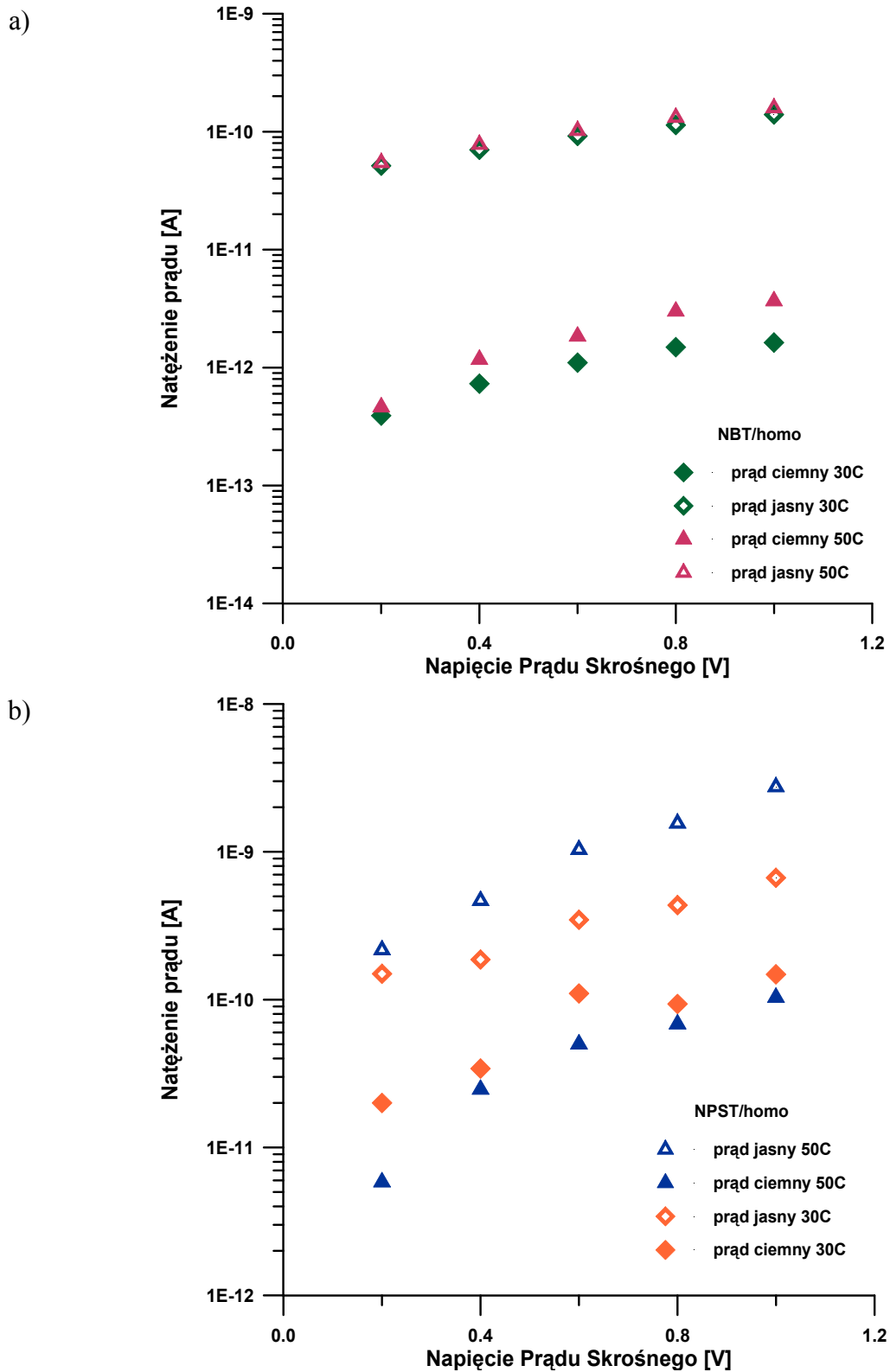
W przypadku badanych chromoforów zmiana konformacji zachodzi w układzie, który opisać można schematem: (ugrup. karbazolowe)/(N=N)/(ugrup. chromoforowe). Niskie wydajności procesu izomeryzacji chromoforów NBTC i NPSTC mogą mieć dwojakie wytłumaczenie. Po pierwsze, mogą wynikać z obecności dwukrotnie większej niż grupa benzenowa grupy karbazolowej przy wiązaniu N=N. Jednakże wyniki otrzymane dla KARB porównywalne z rezultatami otrzymanymi dla typowych azobenzenów sugerują, że w przypadku badanych chromoforów na proces izomeryzacji ma wpływ przede wszystkim wielkość ugrupowania chromoforowego. I tak, w przypadku chromoforu KARB jest to stosunkowo nieduża grupa nitrobenzenowa, zaś w przypadku pozostałych dwóch chromoforów duże grupy nitrobenzotiazolowa i nitrofenylosulfotiazolowa. Warto dodać, że badany proces był odwracalny. Po odpowiednio długim czasie relaksacji forma *cis* przechodziła w bardziej stabilną formę *trans*.

7.4 Fotogeneracja ładunku i pomiary fotoprzewodnictwa w homo- i kopolimerach.

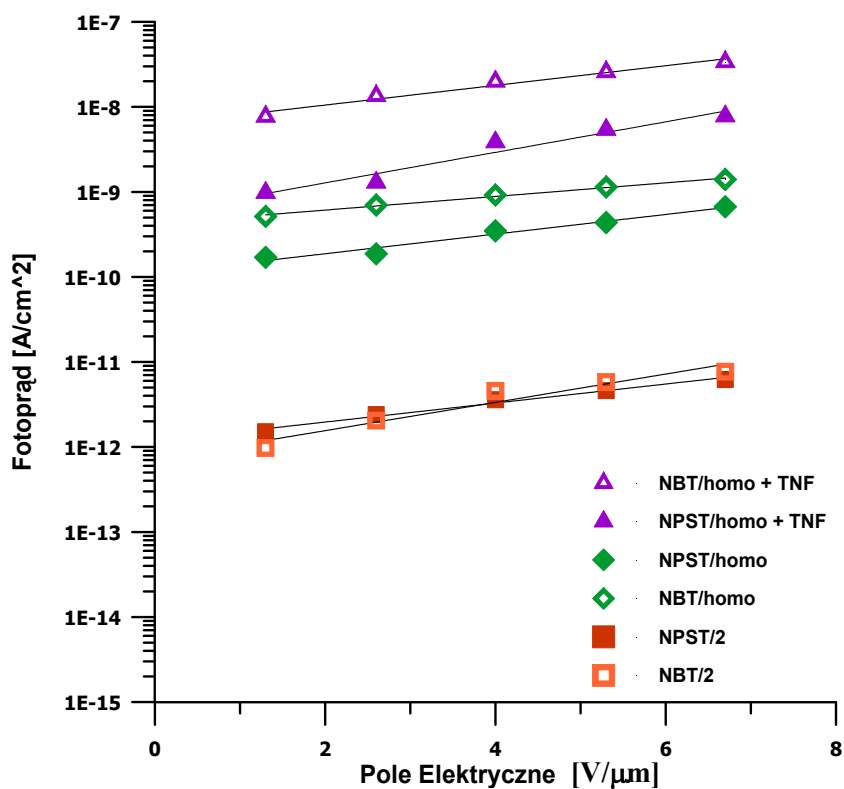
Kolejnym krokiem przy charakteryzacji polimerów o potencjalnych właściwościach fotorefraktywnych jest określenie ich zdolności do fotogeneracji i transportu (przewodzenia) ładunku. Na Rysunku 7.6 pokazano odpowiedź fotoprądową homopolimeru NBT/homo zarejestrowaną w wyniku działania na próbkę światłem białym. Przebieg krzywych ma typową postać. W pierwszym etapie wartość fotoprądu wykazuje spadek (prąd ciemny) by następnie po włączeniu światła (punkt P) gwałtownie wzrosnąć. Wartość generowanego fotoprądu osiąga po pewnym czasie plateau a następnie po wyłączeniu światła (punkt K) gwałtownie spada do wartości początkowych. Efekt ten widoczny jest wyraźnie w przypadku próbki NBT/homo z TNF (2%wag.).



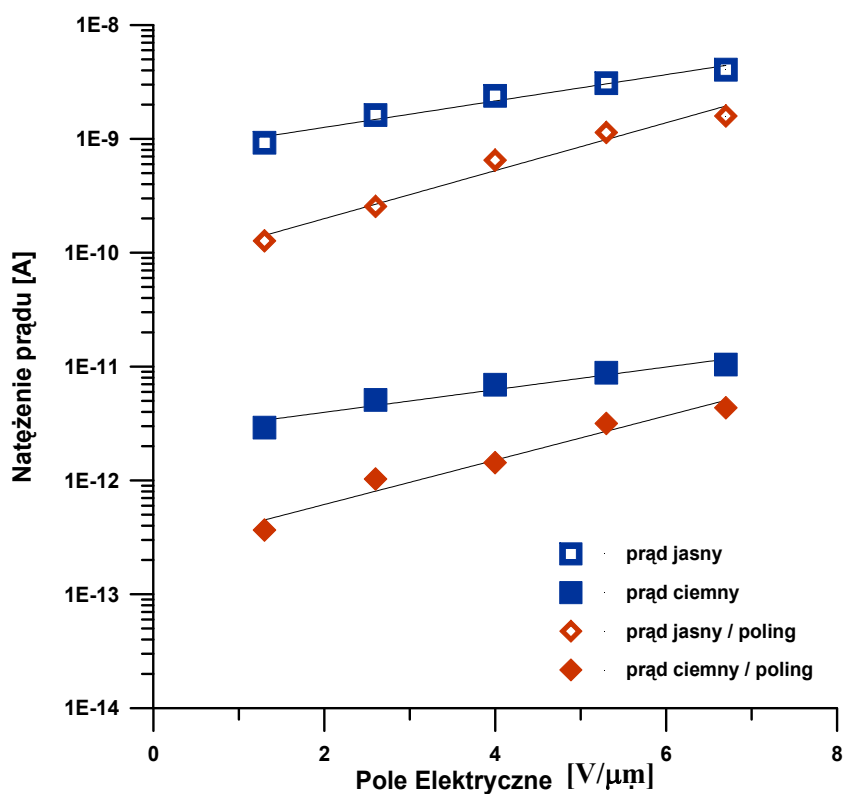
Rys.7.6 Odpowiedź fotoprądowa homopolimeru NBT/homo z domieszką 2% TNF i bez domieszki. Pomiar wykonano w polu elektrycznym $2,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ (P- światło włączone; K – światło wyłączone).



Rys. 7.7 Zależność mierzonego natężenia prądu „jasnego” (fotoprądu) oraz prądu „ciemnego” od stosowanego pola elektrycznego i temperatury pomiarów dla a) homopolimeru NBT/homo; b) homopolimeru NPST/homo.



Rys. 7.8 Zależność mierzonego fotoprądu od pola elektrycznego dla homo- i kopolimerów. Dodatek TNF wyniósł 2% wagowe.



Rys. 7.9 Wpływ uporządkowania poprzez poling na wielkość mierzonego prądu „jasnego” i „ciemnego” dla NBT/homo z dodatkiem TNF(2% wag.). Pomiar w temperaturze 30°C.

Oprócz pomiarów przepływu generowanego pod wpływem światła prądu (prąd „jasny”), mierzony był również tak zwany prąd „ciemny”, płynący przez warstwę badanego materiału w ciemności. Wyniki tych pomiarów dla NBT/homo i NPST/homo wraz wartościami generowanych w tych samych warunkach fotoprądów przedstawione są na rysunku 7.7. Wyniki pomiarów wskazują, że natężenie mierzonych prądów „jasnych” i „ciemnych” zależy praktycznie liniowo od wielkości przyłożonego napięcia skrośnego. Dodatkowo, wyniki zestawione na wykresach z rys.7.7 wskazują na wyraźny wpływ temperatury na wartości mierzonych fotoprądów. Na przykładzie NPST/homo widać, że zmiana temperatury pomiaru z 30°C na 50°C powoduje wzrost wartości rejestrowanego zarówno prądu „jasnego” jak i prądu „ciemnego”.

Aby możliwa była obserwacja efektów nieliniowych drugiego rzędu, badane materiały polimerowe powinny być poddane orientacji chromoforów w celu ich niecentrosymetrycznego uporządkowania. Standardowo uporządkowanie takie otrzymuje się w procesie polingu opisanym w punkcie 4.2.2. O ile wzrost temperatury pomiaru w korzystny sposób podnosi wartości mierzonych w doświadczeniu prądów, o tyle uporządkowanie wewnętrzne materiału poprzez poling ma raczej wpływ negatywny. Zestawienie wyników generacji prądów („jasnego” i „ciemnego”) w tej samej próbce materiału NBT/homo przed i po polingu przedstawia rys.7.9. Zarówno tzw. prąd „ciemny” jak i fotoprąd na skutek uporządkowania chromoforów w warstwie badanego polimeru są niższe o około rząd wielkości. Zastosowanie w pomiarach wyższego pola elektrycznego zmniejsza nieznacznie ten niekorzystny wpływ.

W Tabeli 7-8 zebrane zostały rezultaty doświadczeń dotyczących generacji fotoprądów przy zerowym zewnętrznym polu (brak prądu skrośnego) dla wszystkich badanych materiałów. Dla homopolimerów gęstość fotoprądu to około 430 pA/cm². Dodatek niewielkiej ilości THF powodował wzrost wielkości generowanego fotoprądu o około rząd wielkości. W przypadku kopolimerów otrzymane wartości fotoprądów były znacznie mniejsze i mieściły się w granicach 1,05-0,74 pA/cm².

Podobne rzędy wielkości otrzymano przy pomiarach generacji fotoprądu w zależności od działającego pola elektrycznego. Rysunek 7.8 przedstawia efekt zmiany prądu skrośnego, a tym samym zmiany pola elektrycznego na gęstość generowanego fotoprądu dla sześciu badanych materiałów. Zależność fotoprądu od pola jest praktycznie liniowa. Stosowane w pomiarach napięcie prądu skrośnego zawierające się w przedziale od 0 do 1 V powodowało wyraźny wzrost wartości fotoprądu. Wyniki

eksperymentów z zastosowaniem zewnętrznego pola pokazują znaczne różnice w fotoprzewodnictwie pomiędzy bi-funkcyjnymi merami zawierającymi chromofory NPST i NBT. Gęstości fotoprądu otrzymane dla obu homopolimerów zawierały się w przedziale 0,18 – 1,4 nA/cm², przy czym NBT/homo wykazywał o 37-48% wyższe wartości generowanego fotoprądu niż NPST/homo. W przypadku kopolimerów wartości fotoprądów były znacznie niższe i zawierały się w przedziale 1,0 – 7,7 pA/cm². Różnice pomiędzy NBT/2 i NPST/2 w wartościach przewodzonego fotoprądu nie przekraczały 20%, co przy tych rzędach mierzonych prądów mieści się w zakresie dokładności pomiaru.

Tabela 7-8 Wydajność kwantowa fotogeneracji ładunku i fotoprąd.

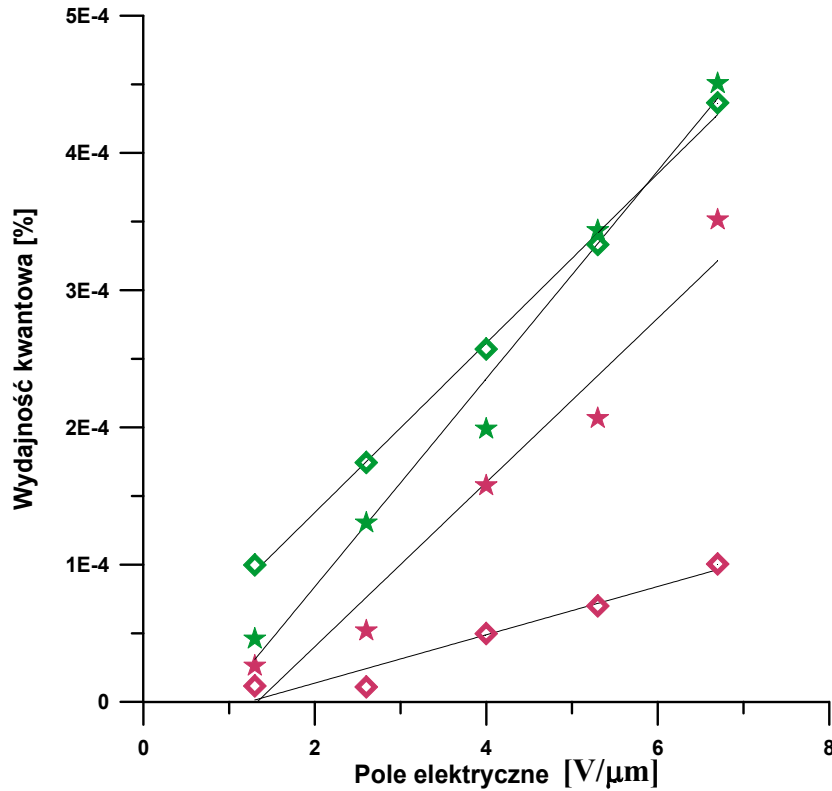
<i>Polimer</i>	<i>Fotoprąd</i>	<i>S</i>	Φ	Φ
	[pA/cm ²] <i>E=0 V/μm, T=30°C</i>	[10 ⁻¹⁵ S*cm/W] <i>E=6,7V/μm, T=30°C</i>	[10 ⁻⁶ %] <i>E=0 V/μm, T=30°C</i>	[10 ⁻⁶ %] <i>E=6,7V/μm, T=30°C</i>
NBT/homo	438	1510	5,66	18,1
NBT/2	1,05	9,31	0,0949	0,0993
NPST/homo	433	629	1,76	8,61
NPST/2	0,74	5,36	0,00951	0,0802
NBT/homo+TNF	3430	25400	44,5	437
NPST/homo+TNF	3770	5840	48,8	100

Czułość fotoprzewodnictwa (*S*) dla wszystkich badanych polimerów obliczono na podstawie eksperymentalnych wielkości fotoprądu (*I_{ph}*) wykorzystując następujące równanie:

$$S = \frac{I_{ph} L}{P_0 A V} \quad (7.4)$$

w którym *L* to grubość warstwy polimeru, *P₀* - moc stosowanego do iluminacji światła, *A* – oświetlana powierzchnia, *V* – stosowane napięcie skrośne. Wyniki obliczeń dla wartości odpowiedzi fotoprądowej w polu elektrycznym 6,7 V/μm zawarto w Tabeli

7-8. Rezultaty te jednoznacznie wskazują, że polimery zawierające chromofory pochodne nitrobenzotiazolu charakteryzują się wyższą czułością fotoprzewodnictwa w stosunku do polimerów z chromoforami nitrofenylosulfatiazolowymi.



Rys.7.10 Wydajność kwantowa fotogeneracji ładunku dla homopolimerów NBT/homo (kolor zielony) i NPST/homo (kolor różowy) z dodatkiem TNF (2%) przy różnych temperaturach pomiaru: 30°C (romby) i 50°C (gwiazdy).

Ponadto obliczono wydajność kwantową fotogeneracji ładunku (Φ), która określa stosunek liczby ładunków zmierzonych N_{out} , do liczby fotonów działających na badany materiał N_{ph} . Wartość tę opisać można następującym wzorem:

$$\Phi = \frac{N_{out}}{N_{ph}} = \frac{I_{out} hc}{P_{on} e \lambda} \quad (7.5)$$

gdzie I_{out} to mierzony fotoprąd, P_{on} – moc padającego światła (około 20 mW/cm²), h – stała Plancka, c – szybkość światła, e – ładunek elementarny a λ – długość fali padającego światła.

Używając wartości eksperymentalnych generacji fotoprądu policzono wydajność kwantową zakładając średnią wartość długości fali padającego światła na próbkę $\lambda = 480$ nm. Użycie tego założenia było znacznym uproszczeniem, pozwoliło jednak uzyskać przybliżone wartości wydajności kwantowej, które mogły być uzyskane w tych warunkach. Polimery, które badano wykazują niewątpliwie zakres absorpcji poniżej 400 nm, więc to założenie wydaje się w pełni uzasadnione. Ponieważ wielkość wydajności kwantowej jest zależna od takich parametrów jak mierzony fotoprąd, temperatura i pole elektryczne, może również być uzależniona od długości fali działającego światła. Taka zależność jest w pełni uzasadniona i zgodna z onsagerowskim modelem generacji fotoładunku. Wzrost temperatury zwiększa prawdopodobieństwo wzbudzenia pary elektron/dziura elektronowa w łańcuchu polimeru. Na rysunku 7.10 przedstawiono zależność wydajności fotogeneracji od pola w homopolimerach z dodatkiem 2% THF. Wzrost temperatury z 30° na 50°C powoduje wzrost wartości wydajności fotogeneracji. Tabela 7-8 zawiera wyniki obliczeń wydajności kwantowej fotogeneracji ładunku dla wszystkich badanych próbek w zewnętrznym polu 6,7 V/ μm oraz przy jego braku. W tym zakresie wartości zmierzonych fotoprądów obliczone wartości Φ są niskie, ale jednoznacznie pokazują dużą zależność wydajności kwantowej od temperatury i stosowanego zewnętrznego pola.

7.5 Generacja ładunku w układach polimerowych typu „gość – gospodarz”.

Generacja ładunku pod wpływem iluminacji światłem jest jednym z elementów koniecznych do powstania efektu fotorefraktywnego. W niniejszym rozdziale omówione zostaną wyniki generacji fotoprądu w układach „gość – gospodarz” zawierających etylokarbazolowe pochodną nitrobenzotiazolu (NBTC) i nitrofenylosulfatiazolu (NPSTC) oraz pochodną nitroaniliny (KARB). Badania przeprowadzono dla cienkich warstw otrzymanych metodą „spin – coating” na płytkach szklanych z warstwą ITO, w układzie opisanym w punkcie 6.4.3. Jako matryc polimerowych użyto dwóch rodzajów polimerów, a mianowicie poliwinylkarbazolu (PVK) oraz poli (nitrofenylo- [3- [N- [ω' - (metakryloksy) etylo]] karbazolo diazyny)

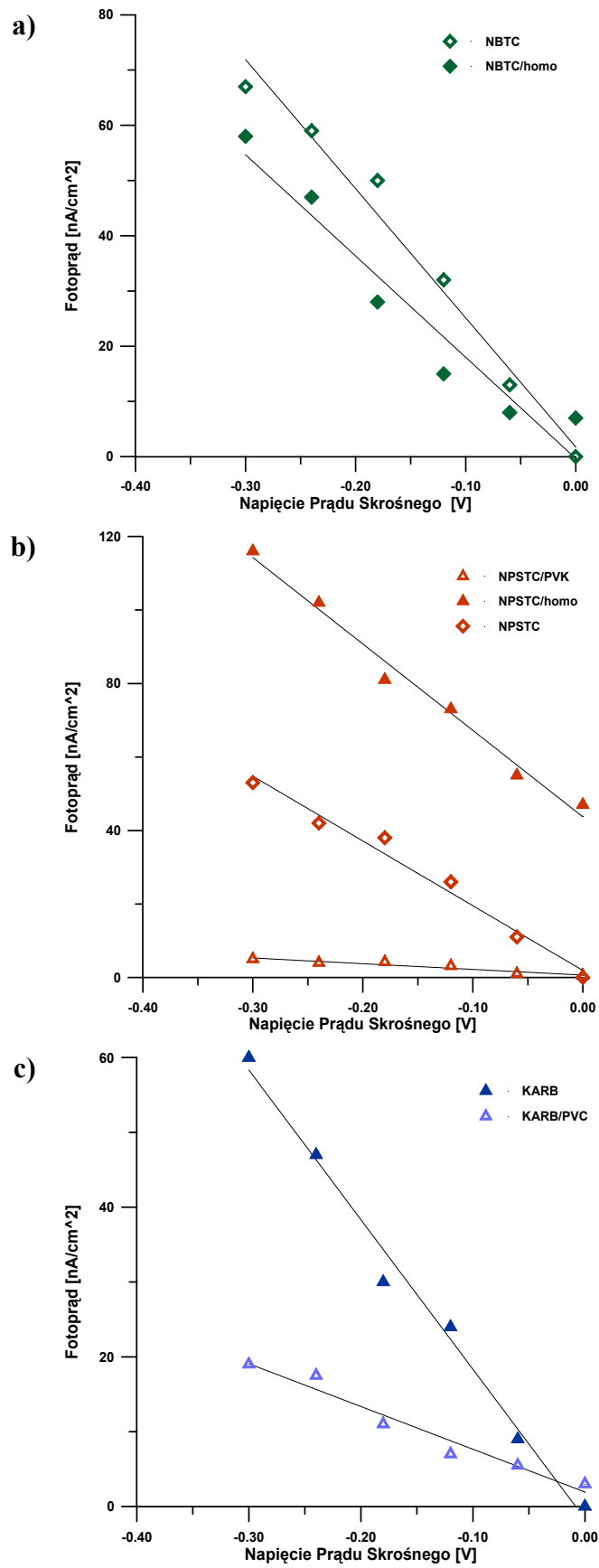
oznaczonego tutaj skrótem „homo”*. Przebiegi charakterystyk fotoprądowych badanych układów przedstawia rysunek 7.11.

Wyniki wszystkich przeprowadzonych pomiarów wskazują jednoznacznie, że generowany w badanych układach fotoprąd ma charakter katodowy, na co wskazuje fakt, że wzrost ujemnego napięcia skrośnego powoduje wzrost wartości generowanego fotoprądu. Zależność ta dla wszystkich układów ma praktycznie liniowy charakter. Przy napięciu początkowym równym $-0,3$ V, wartości wygenerowanych przez chromofory prądów to odpowiednio 67 nA dla NBTC i 53 nA dla NPSTC. Wartości te są zbliżone do tych uzyskanych dla pochodnej nitroanilinowej.

Umieszczenie chromoforu w matrycy polimeru o właściwościach przewodzących powoduje zmiany w wielkości mierzonych fotoprądów. W przypadku zastosowania polimeru „homo” zmiany te nie są jednoznaczne. Układ NBTC/„homo” wykazuje spadek generowanego fotoprądu o około 15% w stosunku do wielkości otrzymanych dla czystego chromoforu nitrobenzotiazolowego. W tych samych warunkach dla układu NPSTC/„homo” zmiany te mają zgoła inny charakter. Wprowadzenie chromoforu NPSTC do matrycy polimeru „homo” powoduje ponad dwukrotny wzrost generowanego światłem prądu.

Zmiana polimeru matrycowego na poliwinylkarbazol okazuje się być niekorzystna. Układ NPST/PVK, w tych samych warunkach co poprzednio badane układy, nie wykazuje praktycznie generacji fotoprądu. Eksperyment przeprowadzony dla podobnego układu KARB/PVK potwierdza niekorzystny wpływ poliwinylkarbazolowej matrycy na efektywność generacji przez chromofor fotoprądu. W tym przypadku różnica pomiędzy wielkościami fotoprądu dla KARB i KARB/PVK wynosiła ponad 65% .

* stosowany polimer otrzymano zgodnie z przepisem preparatywnym zamieszczonym w: M.S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamation, A Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, 29 (1996) 4613-4618



Rys.7.11 Zależność generowanego fotoprądu od napięcia początkowego dla a) układów z NBTC; b) układów z NPSTC; c) układów z KARB.

Używając wartości eksperymentalnych obliczona została wydajność kwantowa fotogeneracji ładunku (Φ). W obliczeniach przyjęto, że fotogeneracja prądu następowała na powierzchni 1 cm^2 badanej warstwy polimerowej, poprzez działanie światła o długości fali $\lambda=480\text{nm}$ i mocy 2 mW/cm^2 . Wartości obliczonych wydajności kwantowych fotogeneracji są w przypadku wszystkich badanych układów polimerowych bardzo niskie i zawierają się w przedziale $0,68\text{-}1,55 \cdot 10^{-4}\%$. Wyniki obliczeń zawarte są w Tabeli 7-9.

Tabela 7-9 Wydajność fotogeneracji prądu dla układów polimerowych typu „gość – gospodarz”.

<i>Układ polimerowy</i>	<i>Fotoprąd</i> [nA/cm ²]	Φ [%]
NPSTC	53	$6,799 \cdot 10^{-5}$
NPSTC/homo	120	$1,549 \cdot 10^{-4}$
NPSTC/PVK	5	(brak efektu)
NBTC	67	$8,596 \cdot 10^{-5}$
NBTC/homo	58	$7,441 \cdot 10^{-5}$
KARB	60	$7,698 \cdot 10^{-5}$
KARB/PVK	19	(brak efektu)

7.6 Zapis siatki fotodyfrakcyjnej w badanych układach polimerowych

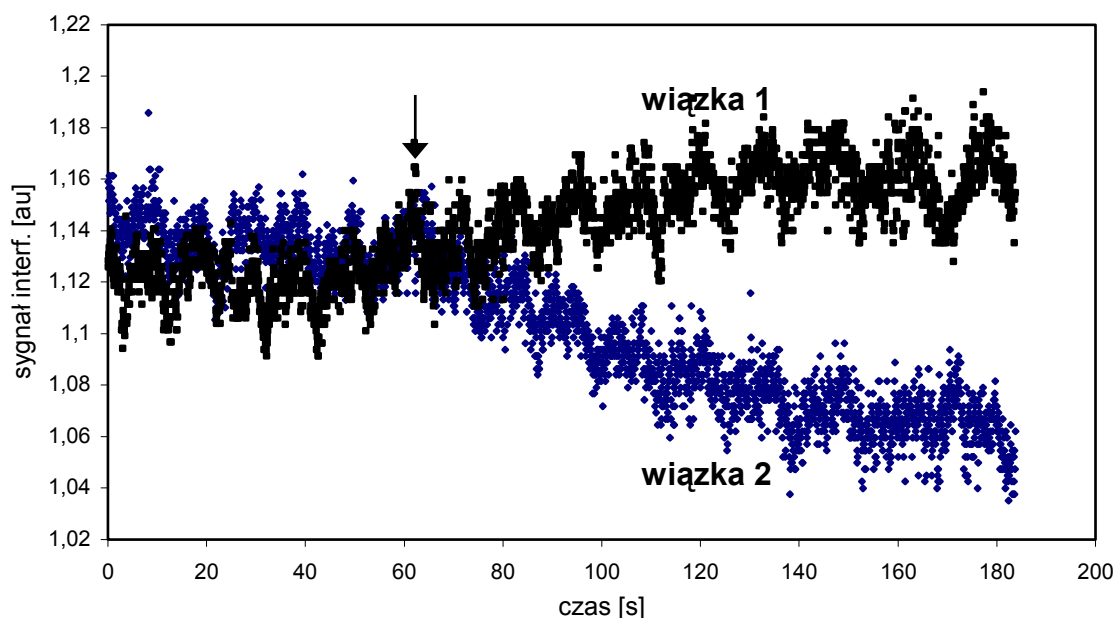
Bezpośrednim dowodem na zaistnienie efektu fotorefraktywnego a dokładnie na jego dominację nad innymi, konkurencyjnymi zjawiskami takimi jak np. fotochromizm jest wpisanie siatki (hologramu) w badany materiał. Zjawisko to może następować jedynie w takich materiałach, które wykazują fotoprzewodnictwo i w których następuje zmiana współczynnika załamania światła pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Zapis i odczyt powstającej siatki przeprowadza się opisanymi już metodami mieszania czterech fal (FWM – four wave mixing) i sprzęgania dwóch fal (2BC – two beam coupling).

Rezultaty badań wykonywanych przy użyciu wyżej wymienionych metod zależą od takich parametrów jak natężenie wiązek światła padających na badaną próbkę,

widoczność tworzonych prążków, polaryzacja wiązek, stała siatki oraz kąt nachylenia próbki.

7.6.1 Właściwości fotorefraktywne. Pomiary metodą sprzęgania dwóch fal (2BC)

Transfer energii pomiędzy dwiema wiązkami światła piszącego, będący bezpośrednim dowodem na przestrzenne przesunięcie w fazie maksimów wzoru interferencyjnego jest najważniejszym aspektem tworzenia się siatki fotorefraktywnej. Wskazuje on również na nielokalną naturę zachodzącego procesu i jest jednoznacznym dowodem na zaistnienie zapisu fotorefraktywnego. Pomiary 2BC dla wytypowanych uprzednio polimerów wykonano z wykorzystaniem światła lasera czerwonego (635nm) o mocy 20 mW, przy zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu 67 V/ μm .



Rys. 7.12 Przebieg pomiarów intensywności wiązek przechodzących w doświadczeniu 2BC dla układu NPST/homo + TNF.

Na rysunku 7.12 przedstawiono rezultaty pomiarów zarejestrowane dla homopolimeru NPST/homo. Jest to typowy przebieg asymetrycznego transferu energii, który obserwuje się w wyniku sprzęgania dwóch wiązek światła. W momencie włączenia pola, który na rysunku zaznaczono strzałką, intensywność wiązki próbkującej (wiązka 1) wyraźnie wzrasta kosztem intensywności wiązki pompującej (wiązka 2). Wartość wyznaczonego dla NPST/homo stosunku sprzężenia γ_0 wynosiła 14%.

Również w przypadku pozostałych badanych materiałów obserwowane były niewielkie, lecz wyraźne zmiany intensywności wiązek przechodzących. Stosunki sprzężenia γ_0 uzyskane dla nich to odpowiednio: 3,7% dla NBT/homo, 3,6% dla NPST/2 i 1,4% w przypadku NBT/2 (Tabela 7-10).

Wartość wektora zapisu K_G oraz stałą siatki dyfrakcyjnej Λ_G tworzącej się w warstwach badanych polimerów obliczono przy użyciu równań (3.6) i (3.7) (rozdział 3.2.3). W obliczeniach wykorzystano współczynniki załamania światła polimerów wyznaczone metodą elipsometryczną. Wartość współczynnika załamania światła dla płytki szklanej z warstwą ITO wynosiła 1,52. Znając wartości kątów padania wiązek piszących ($\alpha_1=31^\circ$, $\alpha_2=51^\circ$) na podstawie prawa Snell'a obliczono kąty wewnętrzne θ_1 i θ_2 . Współczynnik wzmocnienia Γ określający proces transferu energii pomiędzy wiązkami oraz wymieniany już wyżej stosunek sprzężenia γ_0 obliczono z użyciem równań (3.8) i (3.13) (rozdział 3.2.3). Wszystkie obliczone wartości zamieszczono w Tabeli 7-10. W przypadku wszystkich badanych polimerów stałe siatki nie przekroczyły $1 \mu\text{m}$ a wartość wektora zapisu K_G zawierała się w przedziale $6,3 - 6,72 \mu\text{m}^{-1}$. Wśród badanych polimerów najwyższą wartość współczynnika wzmocnienia, ponad 83 cm^{-1} , otrzymano dla homopolimeru NPST/homo. W świetle danych literaturowych otrzymane wielkości współczynnika wzmocnienia nie są wysokie, jednak świadczą o potencjalnej możliwości elektro-optycznych zastosowań badanych polimerów.

Doświadczenia 2BC przy zastosowaniu laserów zielonego i czerwonego wykonane dla próbek NBT/homo i NBT/2 wykazały dodatkowo zdolność tych materiałów do zapisu przy obu długościach fal światła (532 nm i 632 nm). Niestety nawet najlepsze z uzyskanych warstw polimerowych posiadały liczne mankamenty takie jak różnice grubości, pęknięcia oraz regiony o zaniżonej przezroczystości (kryształity, wtrącenia), które w tym układzie pomiarowym, powodowały znaczne rozproszenie padających wiązek światła objawiające się „świeceniem” próbek. Uniemożliwiało to zarówno lokalizację plamek interferencyjnych jak i pomiary ilościowe ich intensywności.

Tabela 7-10 Charakterystyka siatki dyfrakcyjnej.

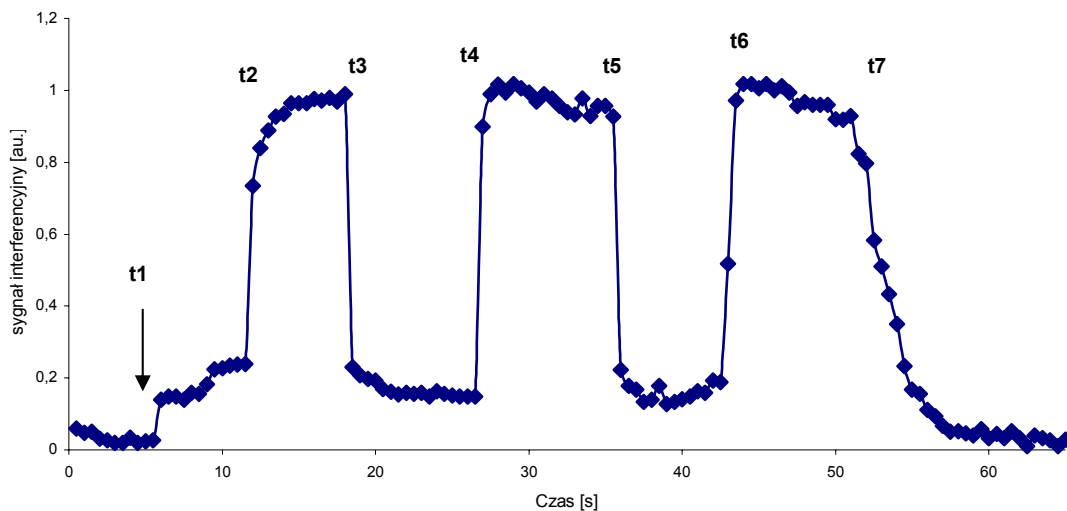
<i>Polimer</i>	<i>n</i>	<i>d</i> [μm]	θ_1	θ_2	Λ_G [μm]	K_G [μm^{-1}]	γ [%]	Γ [cm^{-1}]
NBT/homo	1,49	35	31,70°	52,32°	0,997	6,30	3,7	13,88
NBT/2	1,38	30	34,56°	58,79°	0,918	6,84	1,4	5,96
NPST/homo	1,48	30	31,82°	52,71°	0,991	6,34	14	83,14
NPST/2	1,39	40	34,04°	57,64°	0,935	6,72	3,6	16,76

W celu więc dokładnego sprawdzenia zaobserwowanych właściwości polimerów z ugrupowaniem NBT (nitrobenzotiazolowym) do pomiarów wykorzystano układ polimerowy typu „gość – gospodarz” zawierający podobny chromofor NBTC. Skład badanej próbki to: NBTC(30%):PMM(50%):ECZ(19%):TNF(1%). Pojawiająca się po krótkim czasie kilka sekund) czerwona plamka interferencyjna była wyraźna. Jej intensywność oszacowano na około 0,5% intensywności promienia padającego. Po czasie kilkudziesięciu sekund pojawiała się również dużo słabsza zielona plamka interferencyjna..

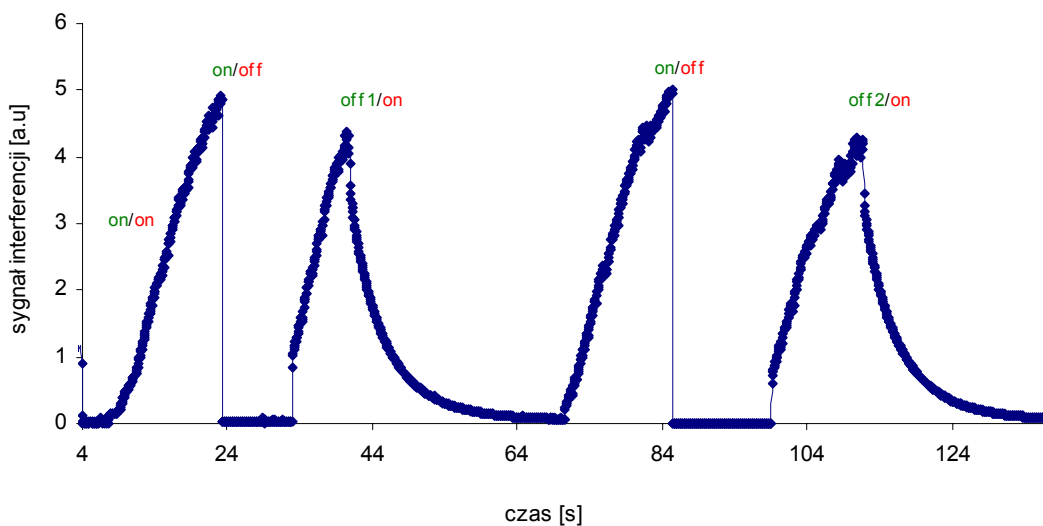
7.6.2 Właściwości fotochromowe. Pomiary metodą mieszania czterech fal (FWM)

Również pomiary FWM wykonane zostały dla próbki opisanej powyżej. W pomiarach tych wykorzystano lasery o dwóch długościach fali; jako wiązek piszących użyto lasera zielonego o $\lambda = 532$ nm, jako wiązki czytającej lasera czerwonego o $\lambda = 632$ nm. Zmianę intensywności sygnału interferencyjnego w czasie pomiaru wykonanego dla opisanego już powyżej materiału polimerowego typu „gość – gospodarz” z chromoforem NBTC przedstawia rys.7.13. Zaznaczone na rysunku symbole od $t1$ do $t7$ oznaczają momenty odpowiednio odsłaniania i przysłaniania wiązki czytającej lub jednej z wiązek piszących. W czasie $t1$, zaznaczonym dodatkowo na rysunku strzałką, nastąpiło odsłonięcie drugiej z wiązek piszących (światło zielone). Wartość mierzonego w tym czasie sygnału była niewielka i stanowiła niejako tło pomiaru. Odsłonięcie wiązki czytającej, które następowało w czasie $t2$, $t4$ i $t6$, powodowało gwałtowny wzrost intensywności mierzonego sygnału, który po krótkiej chwili osiągał plateau. Zasłonięcie wiązki czytającej (w czasie $t3$ i $t5$) powodowało

natychmiastowy spadek sygnału do poziomu pierwotnego (poziomu tła). Również zasłonięcie wiązki piszącej (t_7) skutkowało spadkiem, choć nie tak gwałtownym, wartości mierzonego sygnału interferencyjnego.



Rys. 7.13 Kinetyka pomiaru FWM dla układu NBTC / PMM / ECZ / TNF.



Rys. 7.14 Kinetyka pomiaru FWM dla pKARB-co-MB.

Proces zapisu siatki badano również dla polimeru *pKARB-co-MB* (kopolimer (1:1) poli [(nitrofenylo- [3- [N- [ω'- (metakryloksy) etylo]] karbazolo diazyna) – co – (metakrylan butylu)]). Wyniki otrzymane dla tego kopolimeru (rys.7.14) uznać można jako wzorcowe. Proces zapisu i zaniku zapisu siatki dyfrakcyjnej jest w tym przypadku odwracalny. Wyłączenie wiązki czytającej (laser czerwony) przy włączonych wiązkach piszących (laser zielony) powoduje natychmiastowy spadek praktycznie do zera wartości sygnału interferencyjnego. Wyłączenie natomiast jednej z wiązek piszących przy włączonej wiązce czytającej skutkuje powolnym spadkiem sygnału, który wartości minimalne osiąga dopiero po pewnym czasie.

7.7 Relaksacja dielektryczna wybranych polimerów chromoforowych

Obserwacja drugorzędowych efektów nieliniowo optycznych możliwa jest po spełnieniu zasadniczego warunku – uzyskania niecentrosymetrycznej organizacji badanego materiału. W przypadku polimerowych materiałów fotorefraktywnych sprowadza się to do takiego zorientowania grup chromoforowych, by ich momenty dipolowe były w przybliżeniu skierowane w tym samym kierunku. Takie uporządkowanie wewnętrzne uzyskiwane jest w procesie „polingu”. Polega on na działaniu silnego pola elektrycznego na badany film polimerowy w temperaturze w pobliżu temperatury jego zeszklenia. Otrzymaną w ten sposób orientację chromoforów „zamraża” się chłodząc materiał przy ciągle działającym polu.

Badanie procesów relaksacji dipoli w polimerach zawierających ugrupowania chromoforowe o wysokich wartościach hiperpolaryzowalności dostarcza cennych informacji przydatnych w celu optymalizacji procesu polingu oraz określenia stabilności otrzymanego w tym procesie uporządkowania [145]. Zależność częstości od funkcji dielektrycznej $\tilde{\epsilon}$ zwykle opisywana jest fenomenologiczną funkcją Havriliaka-Negamięgo. Jeśli w badanym materiale zachodzi wielokrotna relaksacja to $\tilde{\epsilon}$ opisać można jako sumę:

$$\tilde{\epsilon}'' = \epsilon''_{\infty} + \sum_{k=\alpha, \beta, \gamma, \dots} \frac{\Delta\epsilon_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2} \quad (7.6)$$

gdzie ϵ''_{∞} to przenikalność dielektryczna przy wysokich częstotliwościach, $\Delta\epsilon_k$ to moc relaksacji a τ_k oznacza czas k-tego procesu relaksacyjnego. Parametry p_k i q_k (z zakresu od 0 do 1) opisują szerokość i asymetrię pików straty dielektrycznej ϵ'' odpowiadającej k-temu procesowi relaksacyjnemu.

Pierwszorzędowy proces relaksacyjny, α -relaksacja, związany jest bezpośrednio ze wspólnym ruchem pewnej liczby segmentów wzdłuż łańcucha głównego polimeru oraz z relaksacją łańcuchów bocznych, które nie posiadają grup polarnych. Relaksacja α obserwowana jest przy niskich częstościach w stałej temperaturze lub w wysokich temperaturach przy stałej wartości częstości. Ten rodzaj procesów relaksacyjnych odpowiada za stabilność orientacji chromoforów w nieliniowo optycznych materiałach polimerowych. Warto zauważyć, że w przypadku polimerów charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatury zeszklenia, oszacowanie α -relaksacji metodami spektroskopii dielektrycznej jest znacząco utrudnione z powodu procesów termicznej degradacji chromoforów.

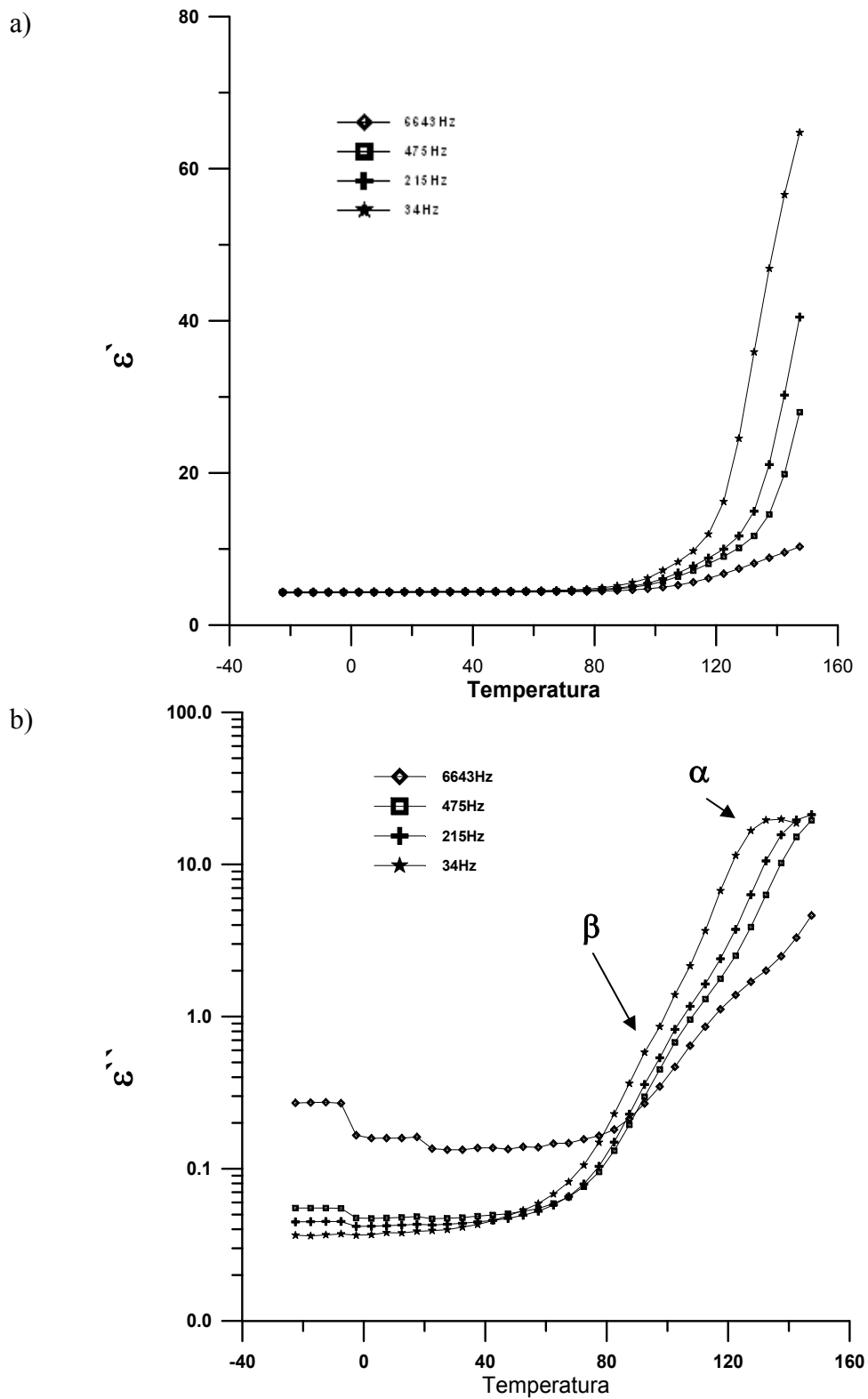
Procesy drugorzędowej β -relaksacji są zwykle znacznie słabsze od relaksacji pierwszorzędowych i przez to trudne do ilościowego oszacowania metodą spektroskopii relaksacyjnej. Procesy te obserwowane w regionach zeszklenia polimeru związane są z relaksacją i ograniczonym ruchem polarnych grup bocznych w łańcuchu polimerowym. β -relaksacja odpowiada więc za uporządkowanie chromoforów, a tym samym za rozkład dipoli nieliniowo optycznych w czasie procesu polingu i bezpośrednio po nim.

Pełne widma relaksacji dielektrycznej wykonane dla homo- i kopolimerów metakrylanowych z badanymi ugrupowaniami chromoforowymi pokazane są na rysunkach 7.16 i 7.17. Porównując widma otrzymane dla homo- i kopolimerów z tymi samymi ugrupowaniami chromoforowymi, stwierdzić można wyraźne zmniejszenie intensywności i przesunięcie w kierunku wyższych temperatur pików α -relaksacji. O ile w kopolimerach maksima pierwszorzędowych relaksacji α odpowiadają wartościom T_g tych polimerów, to w przypadku homopolimerów następuje ich znaczące przesunięcie. Różnice pomiędzy temperaturami zeszklenia homopolimeru otrzymanymi metodą DSC

a maksimumami pików α -relaksacyjnych, które przynajmniej teoretycznie powinny odpowiadać temperaturom zeszklenia, wynoszą około 20°C dla NBT/homo i około 50°C dla NPST/homo. Oznacza to, że stężenie ugrupowań posiadających wewnętrzny moment dipolowy (chromoforów) w masie polimeru ma znaczący wpływ na dynamikę relaksacji materiału. Wzrost stężenia chromoforów powoduje wprawdzie przesunięcie i zmniejszenie wyrazistości pików α -relaksacji, mówiących o ruchach łańcucha głównego i niechromoforowych łańcuchów bocznych, lecz równocześnie umożliwia obserwację β -relaksacji.

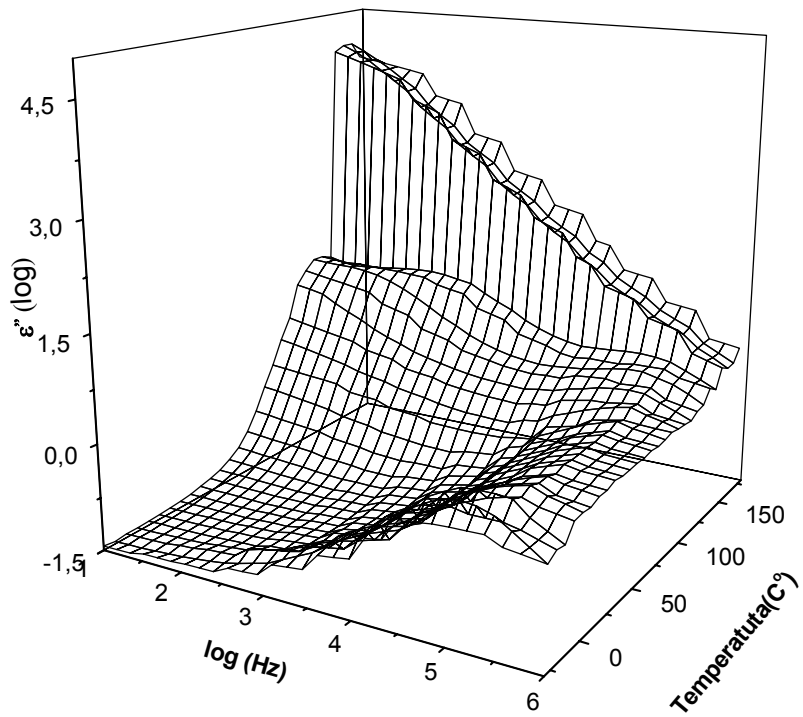
Ponieważ relaksacja drugiego rzędu związana z ruchem ugrupowań chromoforowych jest znacznie słabsza niż α -relaksacja, jej obserwacja możliwa jest jedynie w przypadku homopolimerów. Na rysunku 7.15 b) przedstawiono wykres zależności straty dielektrycznej ϵ'' w funkcji temperatury przy wybranych wartościach częstości dla homopolimeru NPST/homo. Bardzo słabe, aczkolwiek widoczne, przegięcie krzywych w regionie temperatury zeszklenia (75-110°C) jest wystarczającym dowodem na występowanie relaksacji drugiego rzędu. Skokowy wzrost wartości ϵ'' w temperaturze 130°C (rys.7.15 a)) oraz przesunięcia krzywych relaksacyjnych względem siebie (rys.7.15 b)) sugerują, że NPST/homo może tworzyć struktury ciekłokrystaliczne.

Przeprowadzone dodatkowe badania, polegające na obserwacji w świetle spolaryzowanym próbki polimeru podczas ogrzewania, potwierdziły te przypuszczenia. Na rysunku 7.18 przedstawiono zdjęcia kolejnych faz tworzenia się struktury ciekłego kryształu. Ciemne tło na zdjęciu (a) to płynny polimer w postaci amorficznej, obszary jasne to tworzące się kryształy. Pierwsze obszary o strukturze innej niż amorficzna zaczęły pojawiać się w temperaturze powyżej 130°C. Widoczne na zdjęciu (b) nieregularne obszary o różnym zabarwieniu uzyskane w wyniku nakładania się dwóch promieni świetlnych: w kierunku długiej osi cząsteczki chromoforu i prostopadłym do niej, oraz nieregularne linie, które mogą być związane ze zmianą orientacji całych obszarów cząsteczek wskazują, że prawdopodobnie w przypadku homopolimeru NPST/homo mamy do czynienia ze strukturą nematyczną.

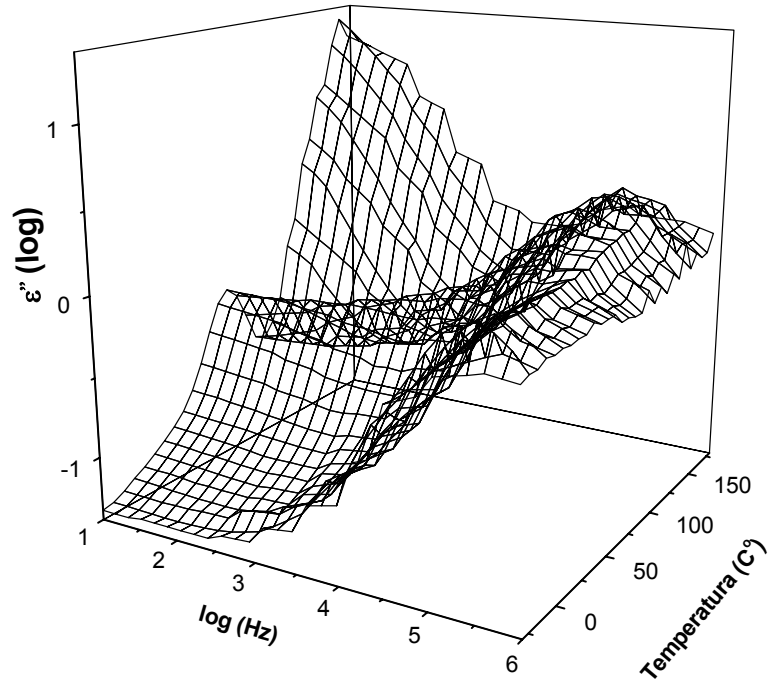


Rys.7.15. Część rzeczywista (a) i urojona (b) funkcji dielektrycznej $\tilde{\epsilon}$ charakterystycznej dla NPST/homo dla różnych częstotliwości przy wzrastającej temperaturze w zakresie $-30 - 150^{\circ}\text{C}$.

a)

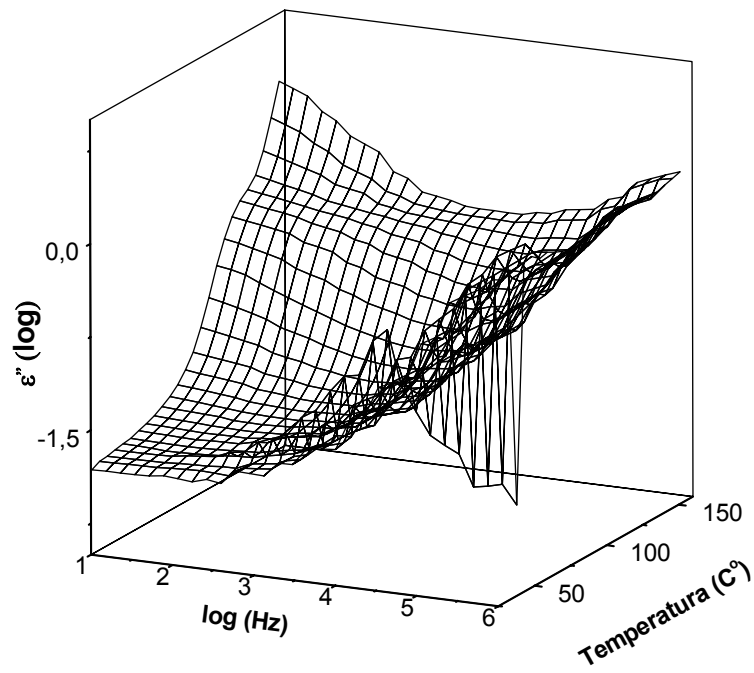


b)

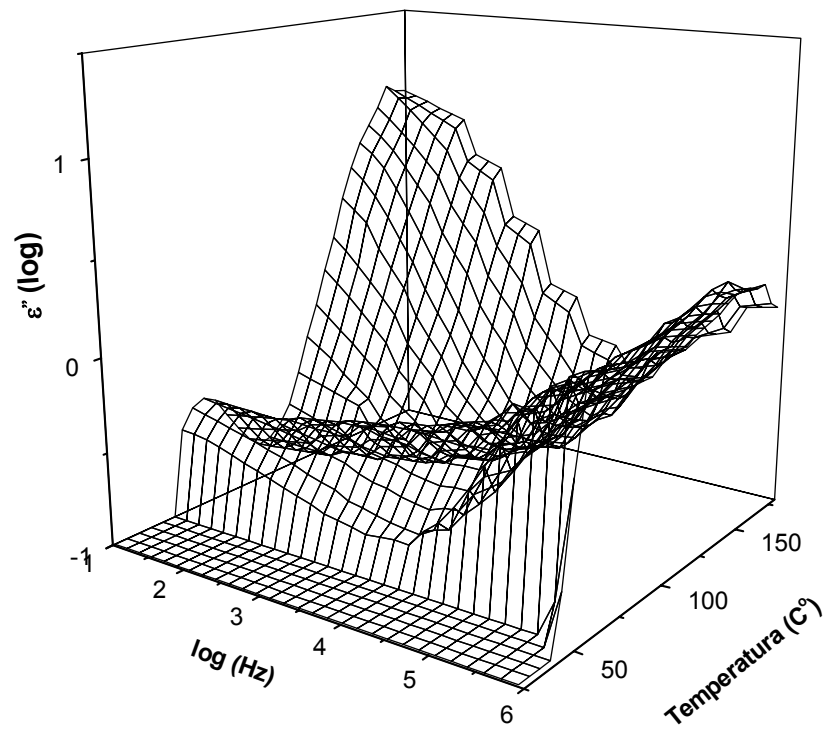


Rys.7.16 Widma relaksacji dielektrycznej homo- (a) i kopolimeru (b) z bi-funkcyjnym ugrupowaniem chromoforowym nitrofenylosulfatiazolowym (NPST).

a)

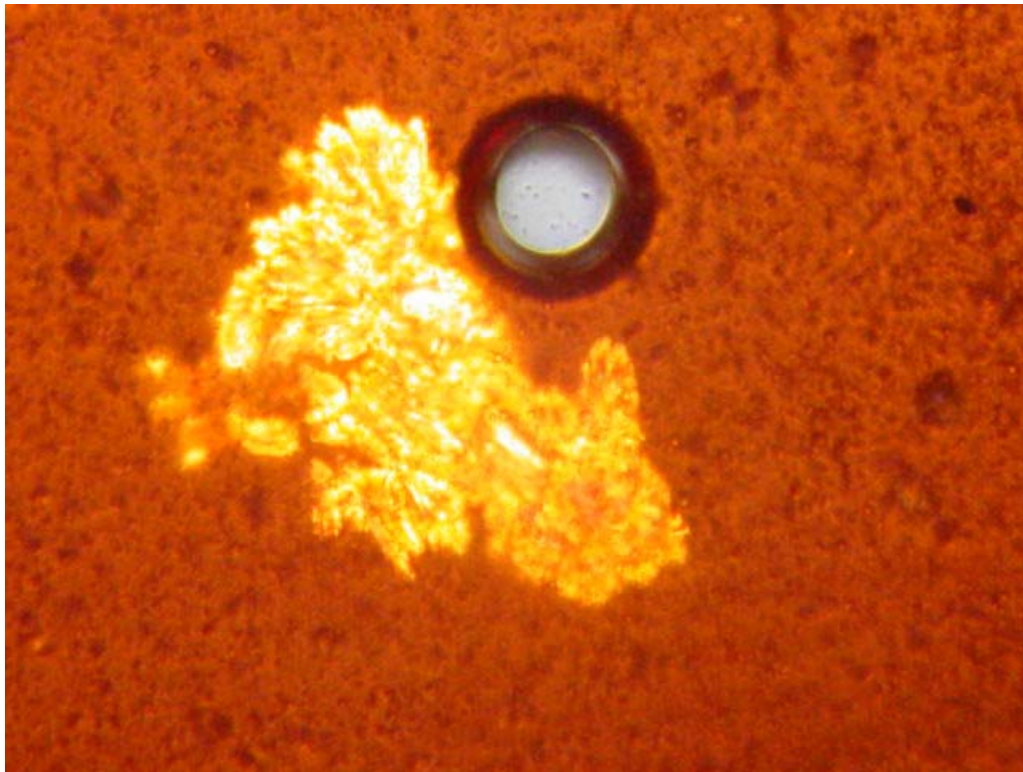


b)

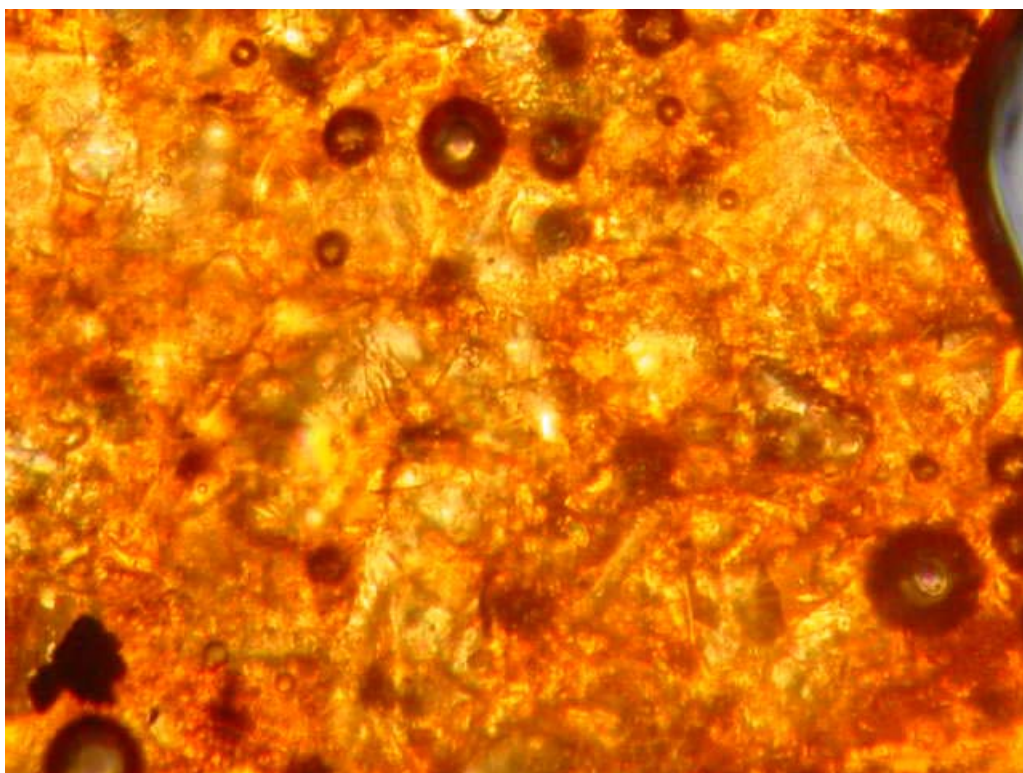


Rys.7.17 Widma relaksacji dielektrycznej homo- (a) i kopolimeru (b) z bi-funkcyjnym ugrupowaniem chromoforowym nitrobenzotiazolowym (NBT).

a)



b)



Rys.7.18 Ciekłokrystaliczne struktury homopolimeru NPST/homo; a) tworzący się pojedynczy kryształit w amorficznej masie polimerowej, b) struktury krystaliczne w całej objętości polimeru.

8 Wnioski

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

1. Kwantowo-chemiczne metody obliczeniowe pozwalają na wytypowanie struktur interesujących pod względem właściwości nieliniowo-optycznych. Szczególnie przydatne w tym celu są cechujące się dużą dokładnością metody obliczeń *ab initio*.
2. Chromofory z ugrupowaniem benzotiazolowym charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami momentu dipolowego μ oraz dwukrotnie wyższymi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności β^0 w stosunku do odpowiednich pochodnych benzoimidazolowych.
3. Wprowadzenie do struktury chromoforu grupy alifatycznej (grupa etylowa) nie wpływa znacząco na wartości obliczonych przy pomocy programu GAUSSIAN wartości β^0 i μ . Przyłączenie zaś dodatkowej grupy elektroakceptorowej ma niekorzystny wpływ na te wielkości.
4. Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzone dla szeregu bi-funkcyjnych chromoforów etylokarbazolowych pozwalają na wytypowanie pochodnych EKSD, EKSS, EKST, NBTC oraz NPSTC jako związków o obiecujących właściwościach fotorefraktywnych.
5. Zgodnie z obliczeniami *ab initio* bi-funkcyjne monomery metakrylowe: SDmet, SSmet, STmet, NBTmet oraz NPSTmet charakteryzują się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej, które w przypadku NBTmet i NPSTmet siedmiokrotnie przewyższały odpowiednie wartości uzyskane dla PNA.
6. Udział FOM_{PEO} , który odpowiada za efekt elektro-optyczny Pockelsa, w całkowitej wartości wskaźnika FOM dla NBTmet i NPSTmet wynosił około 3%. Wskazuje to na dominację efektów liniowych.
7. Synteza bi-funkcyjnych chromoforów etylokarbazolowych przeprowadzona na drodze sprzęgania n-etylokarbazolu z solami diazoniowymi otrzymanymi w wyniku diazowania odpowiednio p-nitroaniliny, sulfadiazyny, sulfatiazolu, sulfisomidyny, 2-amino-5(4-nitrofenylosulfonylo)tiazolu oraz 2-amino-6-nitrobenzotiazolu przebiegła z wydajnością dochodząca do 89%.

8. Synteza bi-funkcyjnych monomerów metakrylowych przeprowadzona na drodze diazowania a następnie sprzęgania odpowiednich soli diazoniowych z otrzymanym uprzednio 2-(9H-karbazol-9-yl)etylo-2-metakrylanem przebiegła z satysfakcjonującą wydajnością. W wyniku reakcji polimeryzacji rodnikowej uzyskano homo i kopolimery z wydajnością w zakresie 67-99%. Otrzymane polimery charakteryzują się stosunkowo niskimi temperaturami zeszklenia w zakresie 60-124°C.
9. Na podstawie wykonanych widm UV-VIS stwierdzono zdolność chromoforów NBTC i NPSTC do odwracalnej izomeryzacji *trans-cis* w cienkich filmach polimerowych.
10. Polimery NBT/homo, NPST/homo, NBT/2 i NPST/2 wykazują zdolność do generacji fotoprądu oraz przewodnictwa zarówno prądu „ciemnego” jak i prądu „jasnego” (fotoprzewodnictwo). Gęstość generowanego fotoprądu w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu 6,7 V/ μm dla homopolimerów zawiera się w granicach 0,18-1,40 nA/cm², natomiast dla kopolimerów w granicach 1,0-7,7 pA/cm².
11. Dla badanych polimerów zależność pomiędzy wydajnością generowanego fotoprądu a wielkością działającego zewnętrznego pola elektrycznego i temperatury jest zależnością liniową. Polimery z chromoforowym ugrupowaniem nitrobenzotiazolowym (NBT) charakteryzują się wyższą czułością fotoprzewodnictwa niż polimery z ugrupowaniem nitrofenylosulfatiazolowym (NPST).
12. Generowany w układach NBTC/PVK i NPSTC/PVK fotoprąd ma charakter katodowy. Zmiana matrycy polimerowej w tych układach z PVK na polimer oznaczony jako „homo” powoduje dla NBTC spadek o 15%, w przypadku zaś NPSTC dwukrotny wzrost generowanego prądu. Obliczone wydajności fotogeneracji dla badanych układów były bardzo niskie i zawierały się w granicach 0,68-1,55 10⁻⁴%.
13. W przypadku wszystkich badanych polimerów zaobserwowano proces asymetrycznego transferu energii pomiędzy koherentnymi wiązkami światła przechodzącego (doświadczenie 2 BC). Najlepsze wyniki otrzymano dla NPST/homo, w przypadku którego stosunek sprzężenia γ_0 osiągnął 14% a obliczony współczynnik wzmocnienia Γ wyniósł 83,14 cm⁻¹.

14. Badane polimery (NBT/homo, NPST/homo, NBT/2, NPST/2) wykazywały zdolność do zapisu siatki dyfrakcyjnej. Stałe siatki otrzymane dla tych materiałów zawierały się w zakresie 0,91-0,99 μm .
15. Dobre właściwości nieliniowo optyczne układu: NBTC/PMM/ECZ/TNF potwierdzone zostały w doświadczeniach 2BC i FWM. Intensywność otrzymanej plamki interferencyjnej wynosiła 0,5% intensywności promienia padającego.
16. Na podstawie wykonanych widm relaksacji dielektrycznej (DRS) stwierdzić można, że wzrost stężenia chromoforów w masie badanego polimeru sprzyja obserwacji relaksacji drugorzędowych. Dla NPST/homo wyraźna β -relaksacja następuje w zakresie temperatur 75-110°C.
17. Analiza widm DRS oraz obserwacje mikroskopowe ujawniły w przypadku homopolimeru NPST/homo zdolność do tworzenia struktur ciekłokrystalicznych.

9 Literatura

- [1] A. Miniewicz, S. Bartkiewicz; *Advanced Materials for Optics and Electronics*; **2** (1993) 157
- [2] J. Petykiewicz; *Wybrane zagadnienia optyki nieliniowej*; Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej 1991
- [3] S. Kielich; *Molekularna optyka nieliniowa*; PWN 1977
- [4] J.M. Ralston, R.K. Chany; *Appl. Phys. Lett.*; **15** (1969) 164
- [5] T. Kobayashi; *Nonlinear Optics*, **1** (1991) 91
- [6] A. Askin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, K. Nassau; *Appl. Phys. Lett.*; **9** (1966) 72
- [7] F.S. Chen, J.T. LaMacchia D.B. Fraser; *Appl. Phys. Lett.*; **13** (1968) 223
- [8] F.S. Chen; *J. Appl. Phys.*; **40** (1969) 3389
- [9] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran; *Appl. Phys. Lett.*; **19** (1971) 130
- [10] N.S. Sariciftci; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*; **4** (1999) 373
- [11] B.I. Sturman, V.M. Fridkin; *Ferroelectricity and Related Phenomena*, vol 8 edytor: G.W. Taylor, Princeton Resources, Princeton, New Jersey 1992
- [12] A.M. Glass, D.H. Auston; *Opt. Commun.*; **5** (1972) 45
- [13] W.E. Moerner, S.M. Silence; *Chem. Rev.*; **94** (1994) 127
- [14] L. Onsager; *Phys. Rev.*; **54** (1938)
- [15] Y. Wang; *Pure Appl. Chem.*; **68** (1996) 1475
- [16] R.A. Marcus, P. Siders; *J. Chem. Phys.*; **86** (1982) 622
- [17] J. Noolandi, K.M. Hong; *J. Chem. Phys.*; **70** (1979) 3230
- [18] C.L. Braun; *J. Chem. Phys.*; **80** (1984) 4157
- [19] J.C. Scott, L.T. Pautmeier, W.E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*; **9** (1992) 2059
- [20] K. Khand, D.J. Binks, D.P. West; *J. Appl. Phys.*; **89** (2001) 2516
- [21] A. Natansohn, P. Rochon; *Chem. Rev.*; **102** (2002) 4139
- [22] ^{a)} J.M. Nunzi, C. Fiorini, F. Charra, F. Kajzar, P. Raimond; *ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. No 601*, 240
^{b)} Z. Sekkat, E.F. Aust, W. Knoll; *ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. No 601*, 255
^{c)} W.N. Herman, L.M. Hayden; *ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. No 601*, 275
- [23] J.G. Winiarz, L. Zhang, M. Lal, C.S. Friend, P.N. Prasad; *Chem. Phys.*; **245** (1999) 417
- [24] E. Tabei, M. Fukushima, S. Mori; *Synthetic Metals*; **73** (1995) 113
- [25] B. Wegewijs, J. Piris, G. Dicker, T.J. Savenije, M.P. de Haas, J.M. Warman; *Synthetic Metals*; **121** (2001) 1357

- [26] F.Y. Li, L.P. Jin, Y.Y. Huang, C.H. Huang, J. Zheng, J.Q. Guo; *J. Mater. Chem.*; **11** (2001) 1783
- [27] A. Quintel, J. Hulliger; *Synthetic Metals*; **107** (1999) 183
- [28] S. Möller, G. Weiser; *Chem. Phys.*; **246** (1999) 483
- [29] D. Moses, C. Soci, P. Miranda, A.J. Heeger; *Chem. Phys. Lett.*; **350** (2001) 531
- [30] J. Jung, J. Głowacki, J. Ulański; *J. Chem. Phys.*; **110** (1999) 7000
- [31] M. Siegelle, R. Hierle; *J. Appl. Phys.*; **52** (1981) 4199
- [32] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Kaatz, M.L. Schilling; *Appl. Phys. Lett.*; **53** (1988) 1800
- [33] B. Kippelen, K. Meerholz, N. Peyghambarian, in.; H.S. Nalwa, S. Miyata (Eds), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, Chemical Rubber, Boca Raton, FL, (1997) str. 465
- [34] W. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thompson; *Annu. Rev. Mater. Sci.*; **27** (1997) 585
- [35] S.R. Marder, J.W. Perry; *Science*; **263** (1994) 1706
- [36] R.G. Denning; *J. Mater. Chem.*; **5** (1995) 365
- [37] J.L. Bredes, F. Meyers; *Nonlinear Optics*; **1** (1991) 119
- [38] J.L. Oudar, D.S. Chemla; *J. Chem. Phys.*; **66** (1977) 2664
- [39] Y. Shen, Y. Zhao, Z. Li, J. Wang, L. Qiu, S. Liu, J. Zhai, J. Zhou; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; **1** (1999) 3691
- [40] Y.K. Wang, C.F. Shu, E.M. Breitung, R.J. McMahon; *J. Mater. Chem.*; **9** (1999) 1449
- [41] M. Moreno-Manas, R. Pleixats, R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, B. Villacampa, E. Levillain, M. Salle; *J. Mater. Chem.*; **11** (2001) 374
- [42] J.Y. Lee, K.S. Kim, B.J. Mhin; *J. Chem. Phys.*; **115**, 20 (2001) 9484
- [43] K. Jain, J.I. Crowley, G.H. Hewing, Y.Y. Cheng, R.J. Twieg; *Optics and Laser Technology*; **13**, 6 (1981) 297
- [44] A. Fort, J. Muller, L. Mager; *Chem. Phys.*; **243** (1999) 115
- [45] A. Goonesekera, S. Ducharme; *J. Appl. Phys.*; **85** (1999) 6506
- [46] S. R. Marder, B. Kippelen, A.K.Y. Jen, and N. Peyghambarian; *Nature*; **388** (1997) 845
- [47] F. Würthner, R. Wortmann, and K. Meerholz; *Chemphyschem* **3** (2002) 17
- [48] E. Hendrickx, D. Van Steenwinckel, C. Engels, E. Gubbelmans, K. van der Broeck, J.L. Bredas, C. Samyn, A. Persoons; *Materials Science and Engineering C*; **18** (2001) 25
- [49] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce; *J. Chem. Phys.*; **112** (2000) 2036
- [50] C.R. Moylan, R. Wortmann, R.J. Twieg, I.H. McComb; *J. Opt. Soc. Am. B.*; **15**, 2 (1998) 929
- [51] E. Hendrickx, J. Herlocker, J.L. Maldonado, S.R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons, N. Peyghambarian; *Appl. Phys. Lett.*; **72**, 14 (1998) 1679

- [52] E. Hendrickx, J.F. Wang, J.L. Maldonado, B.L. Volodin, Sandolphon, E.A. Mash, A. Persoons, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Macromolecules*; **31** (1998) 734
- [53] K. Meerholz, Y. DeNardin, R Bittner, R. Wortmann, F. Würthner; *Appl. Phys. Lett.*; **73**, 1 (1998) 4
- [54] Sandalphon, J.F. Wang, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Appl. Phys. Lett.*; **71**, 7 (1997) 873
- [55] B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, S. R. Marder; *J. Am. Chem. Soc.*; **119** (1997) 4559
- [56] B. Kippelen, K. Meerholz, Sandalphon, B. Volodin, N. Peyghambarian; *Optical Materials*; **4** (1995) 354
- [57] S. Ducharme, J.C. Scott, R.J. Twieg, W.E. Moerner; *Phys. Rev. Lett.*; **66** (1991) 1846
- [58] M. Liphardt, M. Goonesekera, A. Jones, B.E. Ducharme, S. Takacs; *Science*; **263** (1994) 367
- [59] J. Kułakowska, S. Kucharski, *European Polymer Journal*; **36**, 9 (2000) 1805
- [60] Y. Cui, Y. Zhang, P.N. Prasad, J.S. Schildkraut, D.J. Williams; *Appl. Phys. Lett.*; **61**, 18 (1992) 2132
- [61] S.M. Silence, C.A. Walsh, J.C. Scott, W.E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.* 61,25 (1992) 2967
- [62] A Natanshon, P. Rochon, M.S. Ho, C. Barrett; *Macromolecules*; **28** (1995) 4179
- [63] T. Sasaki, M. Goto, Y. Ishikawa, T. Yoshimi; *J. Phys. Chem. B*; **103** (1999) 1925
- [64] A.V. Vannikov, A.D. Grishina, L.Y. Pereshivko, T.V. Krivenko, V.V. Savelyev, L.I. Kostenko; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **150**, 1-3 (2002) 187
- [65] K.D. Belfield, O. Najjar, S.R. Sriram; *Polymer*; **41**,13 (2000) 5011
- [66] C. Weder, P. Neuenschwander, U.W. Suter, P. Pretre, P Kaatz, P. Gunter; *Macromolecules*; **28**, (1995) 2377
- [67] N. Tsutsumi, O. Matsumoto, W. Sakai, T. Kiyotsukuri; *Macromolecules*; **29** (1996) 592
- [68] S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H.W. Siesler, P.S. Ramanujam; *Macromolecules*; **28** (1995) 2172-2183
- [69] R. Wortmann, C. Poga, R.J. Twieg, C. Geletneky, C.R. Moylan, P.M. Lundquist, R.G. DeVoe, P.M. Cotts, H. Horn, J.E. Rice, D.M. Burland; *J. Chem. Phys.*; **105**, 23 (1996) 10637
- [70] S.M. Silence, J.C. Scott, J.J. Stankus, W.E. Moerner, C.R. Moylan, G.C. Bjorklund, R.J. Twieg; *J. Phys. Chem.*; **99** (1995) 4096
- [71] J. Mun, J.W. Lee, J.K. Park, K.S. Lee, C.S. Yoon; *Optical Materials*; **21**, 1-3 (2003) 379
- [72] J. Mumburu, I. Solomatine, D. Psaltis, S. Huei Lin, K.Y. Hsu, W-Z. Chen; *Optics Communications*; **194**, 1-3 (2001) 103

- [73] R. Burzyński, Y. Zhang, S. Ghosal, M.K. Casstevens; *J. Appl. Phys.*; **78**, 12 (1995) 6903
- [74] L. Zhang, G. Zang, G.O. Carlisle, G.A. Crowder; *J. Mater. Science: Mater. Electr.*; **11** (2000) 229
- [75] J. Hwang, H. Moon, J. Seo, S.Y. Park, T. Aoyama, T. Wada, H. Sasabe; *Polymer*; **42** (2001) 3023
- [76] J.A. Herlocker, K.B. Ferrio, E. Hendrickx, B.D. Guenther, S. Mery, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Appl. Phys. Lett.*; **74**, 16 (1999) 2253
- [77] J. A. Herlocker, C. Fuentes-Hernandez, K.B. Ferrio, E. Hendrickx, P.A. Blanche, Y. Zhang, J.F. Wang, S.R. Marder; *Appl. Phys. Lett.*; **77** (2000) 2292
- [78] M.D. Rahn, D.P. West, J.D. Shakos; *J. Appl. Phys.*; **87** (2000) 627
- [79] G.J. Steckman, R. Bittner, K. Meerholz, D. Psaltis; *Opt. Comm.*; **185** (2000) 13
- [80] E. Hendrickx, D. Van Steenwinckel, A. Persoons; *Appl. Opt.*; **40** (2001) 1412
- [81] F. Wang, B. Zhang, Q. Gong, P. Wang, Z. Feng, C. Ye; *J. Modern Opt.*; **48** (2001) 47
- [82] S.J. Strutz, L.M. Hayden; *Appl. Phys. Lett.*; **74** (1999) 2749
- [83] K.D. Harris, R. Ayachitula, S.J. Strutz, L.M. Hayden, R.J. Twieg; *Appl. Opt.*; **40** (2001) 2895
- [84] E. Mecher, R. Bittner, C. Bräuchle, K. Meerholz; *Synthetic Metals*; **102** (1999) 993
- [85] J.V. Grazulevicius, P. Strohsriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski; *Prog. Polym. Sci.*; **28** (2003) 1297-1353
- [86] X. Zhang, Y. Cui, P.N. Prasad; *Phys Rev, Part B*; **46** (1992) 9900.
- [87] K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Nature*; **371** (1994) 497
- [88] O. Zobel, M. Eckl, P. Strohsriegl, D. Haarer; *Adv. Mater.*; **7** (1994) 911
- [89] L. Lian, K.G. Chittibabu, Z. Chen; J.I. Chen, S. Marturunkakul, J. Kumar, S.K. Tripathy; *Optics Communications*; **125**, 4-6 (1996) 257
- [90] H. Sato, H. Matsuda, K. Okamoto, K. Ogino, Y. Pei; *Synthetic Metals.*; **105**, 1 (1999) 55
- [91] M. Thelakkat, J. Ostrauskaite, A. Leopold, R. Bausinger, D. Haarer; *Chem. Phys.*; **285**, 1 (2002) 133
- [92] N.V. Kamanina, L.N. Kaporskii, V.N. Sizor, D.I. Staselko; *Optics Communications*; **185** (2000) 363
- [93] J.D. Shakos, M.D. Rahn, D.P. West, K. Khand; *J. Opt. Soc. Am. B*; **17**, 3 (2000) 373-380
- [94] K. Khand, D.J. Binks, D.P. West, M.D. Rahn; *Journal of Modern Optics*; **48**, 1 (2001) 93
- [95] D.J. Binks, K. Khand, D.P. West; *J. Opt. Soc. Am. B*; **18**, 3 (2001) 308
- [96] D.P. West, M.D. Rahn, C. Im, H. Bässler; *Chem. Phys. Lett.*; **326** (2000) 407

- [97] E. Mecher, R Bittner, C. Bräuchte, K. Meerholz; *Synthetic Metals*; **102** (1999) 993
- [98] Z. Chen, F. Wang, Z. Huang, Q. Gong, Y. Chen, Z. Zhang, H. Chen; *J. Phys. D: Appl. Phys.*; **31** (1998) 2245
- [99] R. Bittner, C. Bräuchte, K. Meerholz; *Appl. Opt.*; **37**, 14 (1998) 2843
- [100] F. Wang, Z. Chen, Q. Gong, Y. Chen, H. Chen; *Solid State Communications*; **106**, 5 (1998) 299
- [101] D. Wright, M.A. Diaz-Garcia, J.D. Casperson, M. DeClue, W.E. Moerner, R.J. Twieg; *Appl. Phys. Lett.*; **73**, 11 (1998) 1490
- [102] A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B. Smith, M.S. Bratcher, M.S. DeClue, J.S. Siegel, W.E. Moerner; *Chem. Phys. Lett.*; **291** (1998) 553
- [103] C.R. Carlen, D.J. McGee; *Opt. Com.*; **152** (1998) 342
- [104] T. Jakob, S. Schlöter, U. Hofmann, M. Grasruck, A. Schreiber, D. Haarer; *J. Chem. Phys.*; **111**, 23 (1993) 10633-10639
- [105] G. Bäuml, S. Schlöter, U. Hofmann, D. Haarer; *Optics Communications*; **154**, 1-3 (1998) 75
- [106] S. Wu, F. Zeng, F. Li, J. Li; *Reactive and Functional Polymers*; **46**, 3 (2001) 225
- [107] C. Poga, P.M. Lundquist, V. Lee, R.M. Shelby, R.J. Twieg; *Appl. Phys. Lett.*; **69** (1996) 1047
- [108] Y. Chen, O. Gong, F. Wang, B. Zhang, Z. Chen; *Materials Letters*; **57**, 28 (2003) 4372
- [109] F. Wang, Z. Chen, O. Gong, Y. Chen, H. Chen; *Solid State Communications*; **108**, 5 (1998) 295
- [110] H. Ono, T. Kawamura, N.M. Frias, K. Kitamura, N. Kawasaki, H. Norisada, T. Yamamoto; *J. Appl. Phys.*; **88**, 7 (2000) 3853
- [111] D. Bogdał; *Polimery*; **44** (1999) 555
- [112] J. Sanetra, D. Bogdał, M. Warzała, A. Boroń; *Chem. Mater.*; **14** (2002) 89
- [113] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A.B. Padias, H.K. Hall; *J. Appl. Phys.*; **74**, 5 (1993) 3617
- [114] K. Tamura, A.B. Padias, H.K. Hall, N. Peyghambarian; *Appl. Phys. Lett.*; **60**, 15 (1992) 1803
- [115] C. Barrett, B. Choudhury, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*; **31** (1998) 4845
- [116] J. Sohn, S.Y. Park, H. Moon, J. Mun, C.S. Yoon; *Reactive & Functional Polymers*; **45** (2000) 109
- [117] S.C. Suh, S.C. Shim; *Synthetic Metals*; **114** (2000) 91
- [118] C.J. Chang, W.T. Whang, C.C. Hsu, Z.Y. Ding, K.Y. Hsu, S.H. Lin; *Macromolecules*; **32** (1999) 5637
- [119] S.H. Park, K. Ogino, H. Sato; *Synthetic Metals*; **113** (2000) 135
- [120] Y. Chen, Y. He, F. Wang, H. Chen, Q. Gong; *Polymer*; **42** (2001) 1101
- [121] U. Hofmann, M. Grasruck, A. Leopold, A. Schreiber, S. Schlöter, C. Hohle, P. Strohsriegel, D. Haarer, S.J. Zilker; *J. Phys. Chem. B*; **104** (2000) 3887

- [122] C. Hohle, U. Hofmann, S. Schloter, M. Thelakkat, P. Strohhriegl, D. Haarer, S.J. Zilker; *J. Mater. Chem.*; **9** (1999) 2205
- [123] M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Hohle, P. Strohhriegl, H.W. Schmidt, U. Hofmann, S. Schloter, D. Haarer; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **1** (1999) 1693
- [124] L. Yu, W. Chan, Z. Bao, S. Cao; *Macromolecules*; **26** (1993) 2216
- [125] D.P. Shelton, J.E. Rice; *Chem. Rev.*; **94** (1994) 3
- [126] P. Wang, P. Zhu, C. Ye, A.E. Asato, R.S. Liu; *J. Phys. Chem. A*; **103** (1999) 7076
- [127] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase; *J. Phys. Chem. B*; **101** (1997) 576
- [128] J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, Y. Nagase; *J. Phys. Chem. B*; **101** (1997) 1910
- [129] J. Abe, Y. Shirai; *J. Am. Chem. Soc.*; **118** (1996) 4705
- [130] J.B. Foresman, E. Frisch; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, second edition; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA 1996
- [131] R. Bursi, M. Lankhorst, D. Feil; *J. Comp. Chem.*; **16** (1995) 545
- [132] S. Di Bella, M.A. Ratner, T.J. Marks; *J. Am. Soc.*; **114** (1992) 5842
- [133] S.T. Stevens; *J. Chem. Soc.*; **123** (1923) 2145
- [134] H. Nishi, H. Kohno, T. Kano; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **54** (1981) 1897
- [135] K. Sukata; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **56** (1983) 280
- [136] H. Gilman, J.B. Honeycutt; *J. Org. Chem.*; **22** (1957) 562
- [137] M.S. Ho, C. Barrett, J. Peterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*; **29** (1996) 4613
- [138] J. Pielichowski, A. Puszyński; *Preparatyka Związków Wielkocząsteczkowych*; Kraków 1984, preparat 1.2.1., metoda I, str.2
- [139] ^{a)} M.A. Thomson, M.C. Zerner; *J. Am. Chem. Soc.*; **112** (1990) 7828;
^{b)} M.A. Thomson, M.C. Zerner; *J. Am. Chem. Soc.*; **113** (1991) 8210
- [140] M.A. Thomson, M.C. Zerner, J. Fajer; *J. Phys. Chem.*; **95** (1991) 5693
- [141] S. Kucharski, R. Janik, P. Kaatz; *J. Mater. Chem.*; **9** (1999) 395
- [142] S. Kucharski, R. Janik, P. Hodge, D. West, K. Khand; *J. Mater. Chem.*; **12** (2002) 449
- [143] S. Kucharski, R. Janik, J. Szkodzińska; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; **198-200** (2002) 359
- [144] M. Conroy, Z. Ali-Adib, P. Hodge, D. West, T.A. King; *J. Mater. Chem.*; **4**,1 (1994) 1
- [145] Z.Y. Cheng, S. Yilmaz, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer; *J. Appl. Phys.*; **83** (1998) 7799

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy były tematem następujących publikacji i zgłoszeń konferencyjnych:

PUBLIKACJE:

- **K. Diduch**, S. Kucharski; *Chromophoric carbazole methacrylates as intermediates for photorefractive applications*, Polish J. Chem., 76, (2002) 1495-1503
- **K. Diduch**, M. Wübbenhorst, S. Kucharski; *Photocurrent generation of bi-functional carbazole containing polymers*, Synthetic metals, 139 (2003) 515-520

ZGŁOSZENIA KONFERENCYJNE:

- **K. Diduch**, S. Kucharski; *Modelowanie własności nieliniowo optycznych monomerów z ugrupowaniem chromoforowym*, XV Konferencja Naukowa, Modyfikacja polimerów, wrzesień 2001
- **K. Diduch**, M. Wübbenhorst, S. Kucharski; *Fotoprzewodnictwo w polimerach z ugrupowaniem karbazolowym*, XVI Konferencja Naukowa, Modyfikacja polimerów, wrzesień 2003