



Politechnika Wrocławska

ZAKŁAD INŻYNIERII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

**mgr inż. Małgorzata Serwaczak**

PRACA DOKTORSKA

**Materiały polimerowe i hybrydowe do zastosowań  
optoelektronicznych**

Promotor: Prof. Stanisław Kucharski

Wrocław 2007

*Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi Stanisławowi Kucharskiemu za zainteresowanie mnie tematyką pracy, opiekę naukową oraz wyrozumiałość i życzliwe wsparcie podczas jej realizacji.*

*Dr Ewelinie Ortyl dziękuję za dyskusje i cenne uwagi, wszystkim pracownikom Zakładu Inżynierii i Technologii Polimerów oraz Koleżankom i Kolegom, którzy przyczynili się do powstania tej pracy, za serdeczność i wszechstronną udzielaną mi pomoc.*

*In addition, special thanks to Prof. Michael Wübbenhorst for scientific support and for allowing me the memorable experience of working with the PME group at Delft University of Technology.*

*Słowa podziękowania kieruję także do Rodziców za ich życzliwą pomoc i wsparcie.*

## SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	3
STRESZCZENIE.....	5

## I WSTĘP TEORETYCZNY

1. FOTOCHROMIZM.....	8
1.1. Izomeryzacja <i>trans-cis</i> .....	9
1.1.1. Mechanizm izomeryzacji <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego.....	10
1.1.2. Podział związków zawierających ugrupowanie azobenzenowe.....	11
1.2. Fotoindukowana orientacja ugrupowania azobenzenowego.....	13
1.2.1. Mechanizmy fotoindukowanej orientacji.....	14
1.2.2. Czynniki wpływające na fotoorientację.....	16
1.2.3. Modele teoretyczne fotoorientacji.....	20
1.2.4. Zastosowanie fotoorientacji.....	21
2. RELAKSACJA DIELEKTRYCZNA W MATERIAŁACH FOTOCHROMOWYCH	
2.1. Relaksacja dielektryczna w polimerach fotochromowych.....	22
2.2. Relaksacja dielektryczna w hybrydowych materiałach fotochromowych.....	23
2.3. Metoda van Turnhouta i Wübbenhorsta analizy widm relaksacji dielektryczne.....	24
3. OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE.....	26
3.1. Kwantowo – chemiczne metody obliczania właściwości NLO.....	26
3.1.1. Bazy funkcyjne i rodzaje metod.....	26
3.1.2. Optymalizacja geometrii cząsteczki.....	30
3.2. Cząsteczki o właściwościach nieliniowo-optycznych.....	31
4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE, przegląd.....	36
4.1. Polimerowe materiały zawierające ugrupowania azobenzenowe.....	36
4.1.1. Azo-funkcjonalizowane polimery w zapisie siatki dwójłomności.....	36
4.1.2. Azo-funkcjonalizowane polimery do zapisu powierzchniowej siatki reliefowej.....	41
4.2. Fotochromowe materiały hybrydowe otrzymane metodą zol-żel.....	47
4.2.1. Materiały hybrydowe, wprowadzenie.....	47
4.2.2. Przegląd fotochromowych siloksanowych materiałów hybrydowych.....	54
5. CEL I ZAKRES PRACY.....	61

## II BADANIA WŁASNE

6. MATERIAŁY I METODY.....	63
6.1. Charakterystyka surowców.....	63
6.2. Przepisy preparatywne.....	65
6.2.1. Synteza chromoforów.....	65

6.2.2. Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych.....	69
6.2.3. Synteza polimerów metakrylowych.....	70
6.2.4. Synteza materiałów hybrydowych.....	73
6.3. Metody pomiarów.....	76
6.3.1. Charakterystyka produktów syntez.....	76
6.3.2. Pomiar fotoindukowanej orientacji.....	78
6.3.3. Pomiar elipsometryczny.....	79
6.3.4. Pomiar relaksacji dielektrycznej.....	79
6.3.5. Zapis siatki dyfrakcyjnej.....	80
6.3.6. Sposoby przygotowywania próbek.....	80
6.4. Obliczenia kwantowo-chemiczne.....	82
7. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA.....	83
7.1. Obliczenia kwantowo – chemiczne.....	83
7.1.1. Obliczenia <i>ab initio</i> .....	84
7.1.2. Symulacja widm UVVIS.....	89
7.2. Synteza i charakterystyka produktów.....	94
7.2.1. Omówienie syntezy chromoforów.....	94
7.2.2. Omówienie syntezy chromoforowych monomerów metakrylowych.....	100
7.2.3. Omówienie syntezy polimerów metakrylowych.....	101
7.2.4. Omówienie syntezy materiałów hybrydowych.....	107
7.2.5. Analiza metodą polaryzacyjnej mikroskopii optycznej.....	111
7.2.6. Analiza rentgenograficzna metodą WAXS.....	114
7.3. Izomeryzacja <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego.....	122
7.3.1. Fotoizomeryzacja <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego w materiałach hybrydowych.....	122
7.3.2. Fotoizomeryzacja <i>trans-cis</i> ugrupowania azobenzenowego w polimetakrylanach.....	124
7.4. Fotoindukowana orientacja ugrupowania azobenzenowego.....	127
7.4.1. Fotoorientacja w hybrydowych materiałach żol-żelowych.....	127
7.4.2. Fotoorientacja w fotochromowych polimetakrylanach.....	129
7.5. Modulacja współczynnika załamania światła.....	133
7.5.1. Badania elipsometryczne materiałów hybrydowych.....	134
7.5.2. Badania elipsometryczne polimetakrylanów.....	135
7.6. Zapis siatki dyfrakcyjnej.....	137
7.6.1. Wydajność dyfrakcji w materiałach hybrydowych.....	138
7.6.2. Wydajność dyfrakcji w polimetakrylanach.....	141
7.7. Relaksacja dielektryczna.....	143
7.7.1. Relaksacja dielektryczna w fotochromowych polimetakrylanach.....	143
7.7.2. Relaksacja dielektryczna w materiałach hybrydowych.....	156
8. WNIOSKI.....	161
9. LITERATURA.....	164

## WPROWADZENIE

Szeroko pojęta optoelektronika, która wykorzystuje specyficzne właściwości światła w celu pozyskiwania, gromadzenia, przesyłania, obróbki i prezentacji informacji, jest dziedziną rozwijającą się dynamicznie, rewolucjonizując wiele obszarów współczesnej techniki. Obserwuje się też nie tylko zadziwiająco szybki wzrost zastosowań, ale i rozwój nowych technologii warunkujących tempo tego rozwoju. Tak dynamiczny postęp prowadzi do pojawiania się coraz bardziej wyrafinowanych rozwiązań, pozwalających na kolejne manipulowanie światłem w sposób do niedawna uznawany za niemożliwy, czego przykładem mogą być kolejne rozwiązania w zakresie magazynowania informacji.

Największe nadzieje wiąże się z rozwojem technologii optycznych, a dokładnie z holograficznymi metodami zapisu informacji. Technologia dysków holograficznych pozwala na zapisywanie danych w postaci zakodowanych wzorów trójwymiarowych. Obecnie w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są intensywne prace badawcze nad nośnikami holograficznymi. Nośniki holograficzne operują całymi stronami danych i pozwalają na zapis w przestrzeni trójwymiarowej dysku. Zapis stronicowy daje olbrzymią korzyść, dużo szybszy czas dostępu do danych, które są odczytywane analogicznie do zapisu, całymi stronami, dzięki odpowiedniemu pozycjonowaniu wiązki referencyjnej.

Rozwój holografii wiąże się ściśle z poszukiwaniem nowych materiałów rejestrujących. Najpowszechniej stosowanym w laboratoriach nośnikiem danych był kryształ niobanu litu ( $\text{LiNbO}_3$ ), obok innych kryształów związków nieorganicznych, wykazujących właściwości nieliniowo optyczne, takich jak kwaśny fosforan amonu ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) czy kwaśny fosforan potasu ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

Obecnie w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są intensywne badania nad nowymi efektywnymi materiałami na nośniki holograficzne. Ze względu na liczne korzyści, jakie niesie za sobą zastosowanie materiałów organicznych i hybrydowych, one to uważane są za materiały przyszłości. Najbardziej obiecującymi okazują się fotoczułe materiały polimerowe i hybrydowe. Układy fotochromowe, zarówno organiczne polimery jak i nieorganiczno-organiczne hybrydy, dzięki obecności

odpowiednich ugrupowań chromoforowych mogą charakteryzować się ultraszybkimi czasami odpowiedzi na działanie światła, sięgającymi rzędu femtosekund.

Duży potencjał inżynierii molekularnej umożliwia optymalizację własności materiałów i stanowi szerokie pole możliwości konstruowania materiałów mogących sprostać rosnącym wymaganiom zarówno, jeśli chodzi o pojemność nośnika, szybkość dostępu do danych i innych kluczowych parametrów decydujących o przydatności materiału.

Na tle powszechnych poszukiwań materiałów nowej generacji, w pełni uzasadnione i celowe wydają się zatem badania zawarte w niniejszej pracy, której celem jest otrzymanie i zbadanie materiałów fotochromowych o potencjalnym zastosowaniu w zapisie informacji.

## STRESZCZENIE

W niniejszej pracy opisano syntezę oraz właściwości fotochromowe dwóch serii polimetakrylanów oraz materiałów hybrydowych otrzymanych metodą zol-żel. Oba badane typy układów zawierają ugrupowania chromoforowe typu push/pull będące pochodnymi cyjanoazobenzenu.

Wyboru ugrupowań chromoforowych dokonano na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych. Obliczenia przeprowadzone dla cząsteczek izolowanych i w rozpuszczalniku metodami *ab initio* i semiempirycznymi dla formy *trans* i *cis* chromoforu wykazały, że proponowane chromofory charakteryzują się dużymi zmianami momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności.

Stwierdzono, że chromofory zawierające w swej strukturze pierścień tiazolowy w miejscu pierścienia fenyloвого charakteryzują się wyższymi wartościami momentu dipolowego, polaryzowalności oraz pierwszej hiperpolaryzowalności, w stosunku do chromoforu Disperse Red 1, który jest analogiczną pochodną azobenzenową zawierającą identyczne podstawniki elektronodonorowy i elektronoakceptorowy.

Wykazano ponadto, że wprowadzenie dłuższego łącznika pomiędzy atomem azotu a grupą hydroksylową skutkowało zwiększeniem różnic pomiędzy momentem dipolowym, polaryzowalnością i hiperpolaryzowalnością formy *trans* i *cis* chromoforu. Obliczono także różnice energii potencjalnej pomiędzy izomerami, które dla zaproponowanych chromoforów wahały się w granicach ok. 60 - 88 kJ/mol.

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

Wytypowane na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych ugrupowania chromoforowe N,N-[4-[4-nitrylobenzo]diazol]fenylo]-metylo-2-hydroksyetyloamina (CN), N,N-[4-[4-benzonitrylo]diazol]fenylo]-metylo-2-(2-hydroksyetyloksy)metyloamina (CNO), N,N-[4-[3-[nitrotiazylol]diazol]fenylo]metylo-2-hydroksyetyloamina (TH), N,N-[4-[3-[nitrotiazylol]diazol]fenylo]metylo-2-(2-hydroksyetyloksy)etyloamina (THO) otrzymano na drodze sprzęgania amin aromatycznych z solami diazoniowymi, uzyskanymi w wyniku diazowania odpowiednio 4-aminobenzonitrylu lub 2-amino-5-nitrotiazolu.

Fotochromowe monomery metakrylanowe syntezowano również na drodze sprzężenia estrów kwasu metakrylowego z odpowiednimi solami diazoniowymi.

W wyniku homopolimeryzacji i kopolimeryzacji rodnikowej chromoforowych monomerów metakrylowych z metakrylanem butylu otrzymano dwie serie chromoforowych polimetakrylanów, zawierających w łańcuchu bocznym ugrupowanie cyjanoazobenzenowe, różniące się długością łańcucha łączącego ugrupowanie chromoforowe z łańcuchem głównym polimeru.

Drugi badany układ, stanowiący alternatywę dla powszechnie stosowanych materiałów polimerowych, nieorganiczno-organiczny materiał hybrydowy, zawierający ugrupowanie chromoforowe przyłączone wiązaniem chemicznym do usieciowanej matrycy polisiloksanowej, otrzymano metodą zol-żel.

Wszystkie produkty i półprodukty charakteryzowano metodami spektroskopowymi ( $^1\text{H}$ NMR, UV-VIS, FTIR). Wykonano analizę termogravimetryczną i pomiary temperatur zeszklenia metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, w przypadku polimetakrylanów oznaczono masy cząsteczkowe metodą chromatografii żelowej.

Metodami polaryzacyjnej mikroskopii optycznej i szerokokątowego rozpraszania promieni X potwierdzono właściwości ciekłokrystaliczne homopolimeru pCNOhomo i kopolimerów pCNO80, pCNO50.

Na podstawie widm UV-VIS badanych materiałów polimerowych i hybrydowych stwierdzono zdolność tych materiałów do odwracalnej izomeryzacji *trans* – *cis*. Dalsze badania dowiodły także, iż otrzymane chromofory zdolne są do reorientacji pod wpływem światła spolaryzowanego.

Pomiary modulacji współczynnika załamania światła, związanej z izomeryzacją *trans-cis*, w otrzymanych polimerach i materiałach hybrydowych przeprowadzono metodą elipsometryczną. Zmiany mieściły się w granicach 0,005-0,016. W materiałach hybrydowych większą modulację współczynnika załamania zmierzono w materiale z dłuższym łącznikiem, natomiast w polimetakrylanach stwierdzono zależność wartości zmiany współczynnika załamania światła od zawartości grup chromoforowych w polimerze.

Stwierdzono zdolność badanych polimetakrylanów i materiałów hybrydowych do zapisu siatki fotodyfrakcyjnej.

Analiza widm relaksacji dielektrycznej wykazała istnienie ruchów rotacyjnych ugrupowań azobenzenowych zarówno w materiałach hybrydowych, jak i w



## STRESZCZENIE

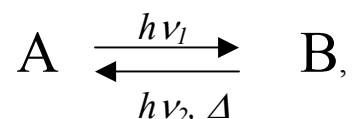
---

polimetakrylanach, w stanie szklistym, czyli w obszarze temperaturowym, w którym proces fotoindukowanej orientacji jest efektywny. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy kinetyką fotoorientacji a parametrami aktywacyjnymi procesu  $\beta$ .

# **I. WSTĘP TEORETYCZNY**

### 1. Fotochromizm

Z definicji jest to fotoindukowana, odwracalna zmiana struktury chemicznej związku chemicznego, związana ze zmianą stanu energetycznego cząsteczki, a zatem ze zmianą elektronowego widma absorpcyjnego. Przejście z jednego stanu w drugi można przedstawić schematycznie:



gdzie A i B są dwoma różnymi formami tego samego związku. Promieniowanie o częstotliwości  $\nu_1$  jest absorbowane przez formę A związku w wyniku czego powstaje różniąca się strukturalnie forma B związku. Reakcja powrotna może zachodzić termicznie ( $\Delta$ ) lub fotochemicznie ( $h\nu_2$ ).

Istotną cechą zjawiska fotochromizmu jest bistabilność, czyli istnienie dwóch różnych form (stanów), mogących wzajemnie w siebie przechodzić pod wpływem wymuszającego oddziaływania czynnika zewnętrznego. Bistabilność jest podstawą wszelkich układów przełączających, zarówno szybkich (bramki logiczne), jak i długoczasowych (zapis informacji).

Istnieje wiele odmian fotochromizmu różniących się zewnętrznymi czynnikami indukującymi reakcje fotochromowe:

- solwatochromizm, wywołany zmianą rozpuszczalnika,
- piezo- i barofotochromizm, wywołane zmianą ciśnienia,
- fotochromizm sorpcyjny, zachodzący w wyniku zmiany pH otoczenia,
- elektrofotochromizm, wywołany zmianą natężenia pola elektrycznego,
- magnetofotochromizm, wywołany zmianą natężenia pola magnetycznego.

Wyróżnić można wiele mechanizmów odpowiedzialnych za istnienie zjawiska fotochromizmu, jak np.:

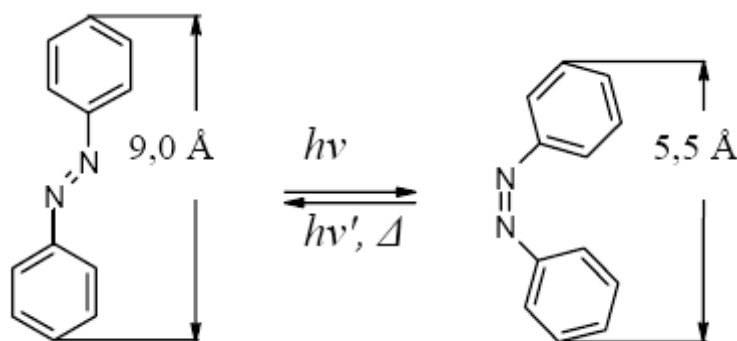
- izomeryzacja *trans-cis* (azobenzeny, pochodne stilbenu),
- tautomeryzacja walencyjna: otwarcie lub zamknięcie pierścienia cyklicznego,
- absorpcja tryplet-tryplet (węglowodory policykliczne),
- reakcje przeniesienia elektronu,
- reakcje redox.

Niniejsza praca dotyczy układów fotochromowych opartych na mechanizmie izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, dlatego też w dalszej części rozdziału opisano fotochromizm związany z izomeryzacją *trans-cis*.

## 1.1. Izomeryzacja *trans-cis*

Najbardziej rozpowszechnioną reakcją fotochromową jest reakcja fotoizomeryzacji, zachodząca w chromoforach zawierających wiązania nienasycone -CH=CH- (np. pochodne stilbenu) lub grupę azową -N=N- (np. pochodne azobenzenu). Mają one dwa geometryczne izomery *trans* i *cis*. Przejście bardziej stabilnego izomeru *trans* w mniej stabilną formę *cis* następuje pod wpływem naświetlania. Absorpcja światła powoduje przegrupowanie wewnątrzcząsteczkowe, w którym sumaryczny skład cząsteczki pozostaje niezmienny, natomiast zmianie ulega jej struktura. W czasie naświetlania światłem o odpowiedniej długości fali izomer *trans* zmienia się w *cis* tak długo, aż osiągnięta zostanie równowaga fotolityczna pomiędzy reakcją postępującą i odwrotną, czyli tzw. stan fotostacjonarny. Naświetlanie wpływa w istotny sposób na zmianę widma absorpcji układu fotochromowego.

Izomery *trans* i *cis* mają odmienne właściwości chemiczne i fizyczne, ponieważ w ich cząsteczkach występują różne odległości międzyatomowe. Podstawniki w pozycjach 4 i 4' azobenzenu w konformacji *cis* są bliżej siebie niż w konformacji *trans* (Rys. 1.).



Rys. 1. Zmiana długości cząsteczki azobenzenu w wyniku izomeryzacji *trans-cis*.

Zmiany, jakie zachodzą w układzie fotochromowym to nie tylko zmiana widm absorpcji oraz emisji formy wyjściowej A i produktu B, ale także zmiany:

- przenikalności elektrycznej,
- współczynnika załamania światła,
- potencjału oksydacyjno-redukcyjnego,
- momentu dipolowego,
- polaryzowalności,
- hiperpolaryzowalności.

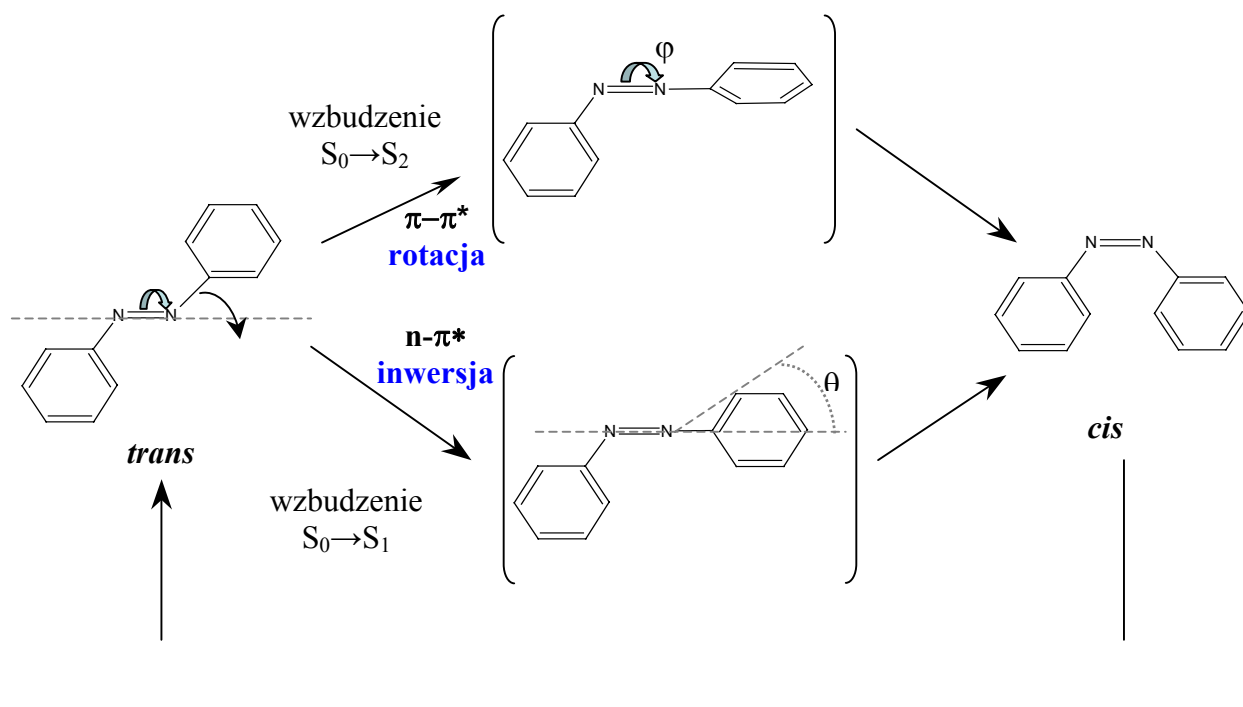
### 1.1.1. Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego

Pod wpływem naświetlania promieniowaniem o odpowiedniej długości fali stabilna forma *trans* azobenzenu przechodzi w mniej stabilną formę *cis*. Długość fali wiązki wzbudzającej zależy od natury podstawników przy pierścieniach fenylowych. Ponieważ grupa azowa posiada wolną parę elektronów na obu atomach azotu, może izomeryzować według dwóch możliwych mechanizmów [1]. Ze względu na obecność dubletów możliwe jest przejście elektronowe  $n-\pi^*$  z inwersją atomu azotu oraz przejście  $\pi-\pi^*$  przebiegające według mechanizmu rotacyjnego podobnie jak dla stilbenu. Na **Rys.2.** przedstawione są schematycznie dwie alternatywne drogi izomeryzacji *trans-cis* azobenzenu.

Mechanizm fotoizomeryzacji *trans-cis* zależy od długości fali wzbudzającej. Izomeryzacja *trans-cis* przebiega według mechanizmu inwersji przy wzbudzeniu  $n-\pi^*$ , podczas gdy mechanizm rotacji ma miejsce pod wpływem wzbudzenia  $\pi-\pi^*$ .

Inwersja dotyczy jednego atomu azotu i prowadzi do utworzenia semiliniarnego stanu przejściowego. Geometria stanu przejściowego nie jest liniowa, jak podczas rotacji, ze względów energetycznych, tzn. energia stanu przejściowego o geometrii liniowej jest wyższa niż semiliniowej.

Według drugiego mechanizmu następuje rotacja wokół centralnego wiązania podwójnego  $-N=N-$  do płaskiego stanu przejściowego z pojedynczym wiązaniem pomiędzy atomami azotu grupy azowej.



Rys. 2. Mechanizm reakcji izomeryzacji *trans-cis* azobenzenu.

## 1.1.2. Podział związków zawierających ugrupowanie azobenzenowe

Zgodnie z zaproponowanym przez Rau podziałem [2], w którym jako kryterium klasyfikacji przyjęto kolejność poziomów energetycznych  $^1(n, \pi^*)$  i  $^1(\pi, \pi^*)$  związanych z przejściami  $n-\pi^*$  i  $\pi-\pi^*$ , azoaromatyczne związki można podzielić na trzy klasy:

- związki typu azobenzenu z najniższym leżącym stanem  $^1(n, \pi^*)$ ,
- związki typu aminoazobenzenu, gdzie poziomy  $^1(n, \pi^*)$  i  $^1(\pi, \pi^*)$  mają porównywalne wartości energii,
- związki typu „pseudo-stilbenu”, gdzie stan  $^1(\pi, \pi^*)$  jest najniższym stanem wzbudzonym.

### 1.1.2.1. Związki typu azobenzenu

Widmo absorpcyjne *trans* azobenzenu charakteryzuje intensywne, symetryczne pasmo przejścia  $\pi-\pi^*$  położone w nadfiolecie oraz słabo intensywne, niskoenergetyczne pasmo przejścia  $n-\pi^*$  w obszarze widzialnym. Oba pasma są wyraźnie rozdzielone.

Natomiast na widmie absorpcyjnym *cis* azobenzenu widoczne jest bardziej intensywne pasmo przejścia elektronowego  $n-\pi^*$ . Maksimum absorpcji związane z tym przejściem położone jest przy ok. 440nm. Intensywność tego pasma jest większa w przypadku *cis* azobenzenu ( $\epsilon_{440} = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) od pasma *trans* azobenzenu ( $\epsilon_{449} = 405 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [3]. Różnica intensywności wynika z reguł wyboru, tzn. dla planarnych symetrii  $C_{2h}$  i  $C_{2v}$  przejście  $n-\pi^*$  jest zabronione dla izomeru *trans*, natomiast jest dozwolone dla izomeru *cis*. Z tego względu intensywność pasma w widmie *cis* azobenzenu jest duża. Jest to związane z nie-planarną deformacją molekuly w konformacji *cis* i sprzężeniem oscylacyjnym.

Drugie widoczne pasmo absorpcji *cis* azobenzenu, odpowiadające przejściu  $\pi-\pi^*$ , nie posiada wyraźnego symetrycznego maksimum i jest zlokalizowane przy ok. 270nm, czyli przy niższych długościach fal niż pasmo przejścia  $n-\pi^*$  *trans*-azobenzenu.

### 1.1.2.2. Związki typu aminoazobenzenu

Obecność podstawnika elektrono-donorowego, takiego jak np. grupa aminowa, skutkuje batochromowym przesunięciem stanu wzbudzonego  $^1(\pi, \pi^*)$ , podczas gdy wartość energii stanu  $^1(n, \pi^*)$  pozostaje bez zmian, w porównaniu do azobenzenu. Dla widma absorpcyjnego związków typu aminoazobenzenu charakterystyczne jest zatem położenie maksimum obu stanów  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^1(n, \pi^*)$  w bliskim sąsiedztwie. Możliwa jest także zamiana położenia obu stanów wzbudzonych na skali energii pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak rozpuszczalnik. Widma absorpcyjne mogą wyglądać jak widma związków typu azobenzenu w roztworach węglowodorów, lub jak związków typu „pseudo-stilbenu” w alkoholach i roztworach kwaśnych.

### 1.1.2.3. Związki typu „pseudo-stilbenu”

Dla związków typu „pseudo-stilbenu” charakterystyczny jest niskoenergetyczny stan wzbudzony  $^1(\pi-\pi^*)$ . Zamiana kolejności na skali energii stanów elektronowych „pseudo-stilbenów” w porównaniu do azobenzenu jest konsekwencją wzrostu energii stanu  $(n, \pi^*)$  lub obniżenia energii stanu  $(\pi, \pi^*)$ . Zwiększenie energii stanu  $(n, \pi^*)$  można osiągać przez protonację azobenzenu lub przez kompleksowanie n-elektronów grupy azowej [3]. Natomiast obniżenie energii stanu  $(\pi - \pi^*)$  wynika z podstawienia azobenzenu w pozycji *orto* i *para* poprzez grupy elektrono-donorowe i elektrono-

## 1. FOTOCHROMIZM

---

akceptorowe. Lokalizacja obu pasm na widmie zależy także od polarności rozpuszczalnika.

Prototypem molekuly typu "pseudo-stilbenu" jest 4-dimetylo-amino-4'-nitroazobenzen. Do grupy tej należą pochodne azobenzenu z podstawnikami elektronodonorowym i elektronoakceptorowym.

Przejście  $\pi$ - $\pi^*$  jest silnie spolaryzowane, podobnie jak w przypadku molekuł związków stilbenowych, co jest związane z wewnątrzmolekularnym przeniesieniem ładunku wzdłuż długiej osi molekuly. Jednak schematy izomeryzacji *trans-cis* dla molekuł związków stilbenowych i pseudostilbenowych różnią się istotnie z powodu jakościowych różnic w układzie poziomów energetycznych [4].

Fotoizomeryzacja pseudostilbenów zachodząca po absorpcji kwantu światła jest procesem bardzo szybkim zachodzącym w czasie poniżej 1ps. Czasy relaksacji termicznej zależą od rodzaju podstawników i mogą przybierać wartości z zakresu milisekund do minut [4, 5].

Preferowanym mechanizmem izomeryzacji *trans-cis* „pseudo-stilbenów” jest rotacja ze względu na silne obniżenie bariery energetycznej rotacji wynikającej z obecności podstawników elektrono-donorowego i elektrono-akceptorowego [6].

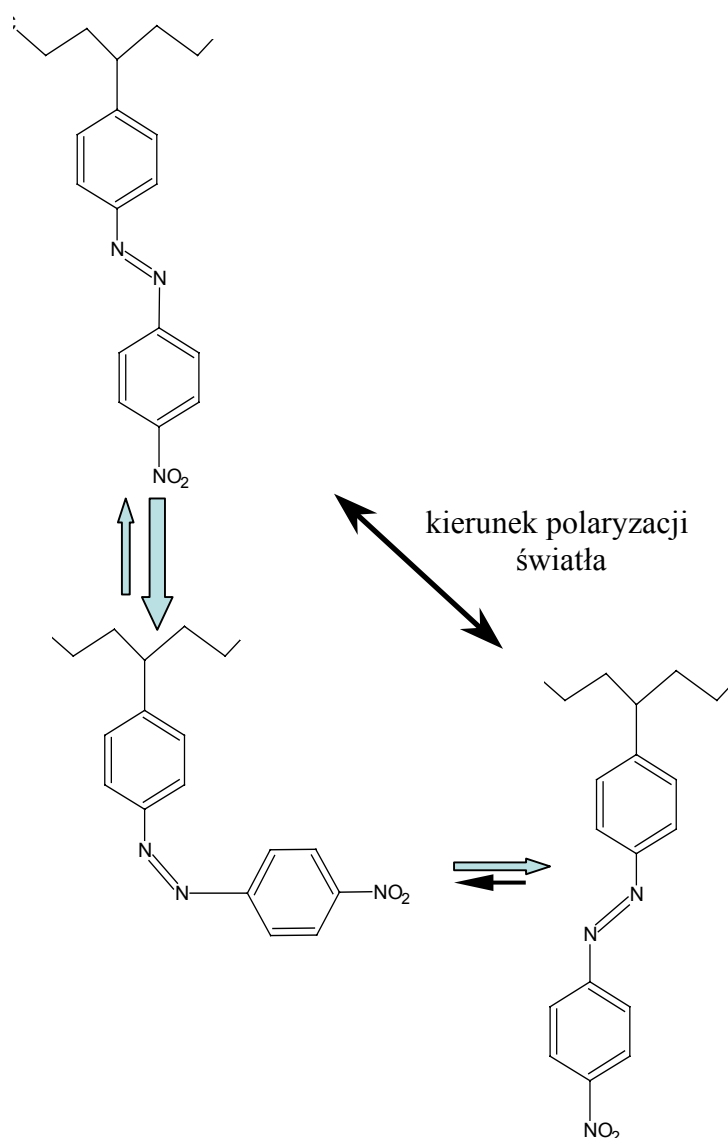
### 1.2. Fotoindukowana orientacja ugrupowań chromoforowych

Fotoorientacja jest złożonym procesem, któremu podlegają molekuly lub ugrupowania molekularne poddane działaniu światła liniowo spolaryzowanego z zakresu widzialnego lub nadfioletu. Podstawowe znaczenie w fotoorientacji mają fotoselekcja, fotoizomeryzacja i dyfuzja rotacyjna molekuł. Wynikiem tych procesów może być zmiana lub pojawienie się anizotropii właściwości fizycznych makroskopowych próbek. Ze względu na możliwości zastosowań technicznych szczególne znaczenie ma fotoorientacja w polimerach zawierających fotoizomeryzujące ugrupowania molekularne w swej strukturze chemicznej lub w materiałach hybrydowych, w których ugrupowania chromoforowe są przyłączone chemicznie do nieorganicznej matrycy polimerowej.



## 1.2.1. Mechanizmy fotoindukowanej orientacji

Podczas naświetlania światłem spolaryzowanym liniowo materiału fotochromowego występuje selektywna absorpcja światła generująca anizotropię optyczną, tj. dichroizm i dwójłomność [7, 8]. Podczas fotoorientacji zachodzą: fotochemiczna izomeryzacja *trans-cis*, fotochemiczna izomeryzacja *cis-trans*, termiczna izomeryzacja *cis-trans*, oraz redystrybucja kątowa, związana z dyfuzją rotacyjną będącą rezultatem indukowanych termicznie ruchów Browna [9, 10]. Schematycznie przebieg fotoindukowanej orientacji przedstawia **Rys.3** [11].

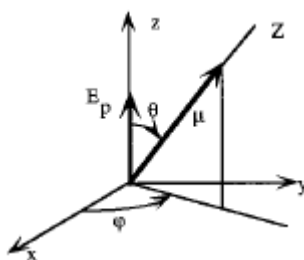


**Rys. 3. Mechanizm indukowanej światłem spolaryzowanym orientacji ugrupowania nitroazobenzenowego w polimerze.**

## 1. FOTOCHROMIZM

---

Podczas iluminacji światłem spolaryzowanym liniowo, fotony są absorbowane przez cząsteczki azobenzenu selektywnie, z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do  $\cos^2\theta$ , gdzie  $\theta$  jest kątem pomiędzy kierunkiem momentu dipolowego chromoforu i wektorem pola elektrycznego światła padającego [12] (**Rys. 4.**). Oznacza to, że fotoizomeryzacja *trans-cis* jest aktywna, gdy składowa momentu dipolowego chromoforu ma komponent równoległy do kierunku polaryzacji światła. Kierunek prostopadły nie jest aktywowany optycznie i chromofory o takiej orientacji nie ulegają fotoizomeryzacji *trans-cis*.



**Rys. 4. Schemat geometrii fotoindukowanej anizotropii;  $E_p$  wektor wzbudzającego pola elektrycznego;  $\mu$  wektor momentu dipolowego molekuly azobenzenu w stanie podstawowym.**

Izomer *cis* także może izomeryzować, gdy absorbuje on w zakresie stosowanego światła. Możliwe są dwa przypadki reizomeryzacji *cis-trans*: regeneracja stanu wyjściowego, czyli utworzenie izomeru *trans* zorientowanego jak izomer wyjściowy, oraz generacja formy *trans* odwróconej, gdzie oś izomeru jest obrócona o  $90^\circ$ , w stosunku do stanu wyjściowego (**Rys. 3.**).

Ten izomer absorbuje znacznie mniej światła, ponieważ kierunek jego osi molekularnej jest prawie prostopadły do polaryzacji światła padającego. W wyniku cyklicznych konwersji izomerów *trans* i *cis* rośnie populacja izomerów *trans* zorientowanych prostopadle do kierunku polaryzacji światła podczas trwania naświetlania aż do osiągnięcia stanu poziomego nasycenia. Opisany powyżej mechanizm fotoorientacji dotyczy kąтового wypalania dziur (z ang. Angular Hole Burning, AHB) w dystrybucji izomerów *trans* zorientowanych równoległe do kierunku polaryzacji światła [13].

Innym mechanizmem stosowanym do opisu fotoindukowanej dwójłomności i dichroizmu jest kołowa redystrybucja molekuł (z ang. Molecular Angular Redistribution, MAR) [14]. Według tego mechanizmu podczas wielokrotnych cykli fotoizomeryzacyjnych *trans-cis-trans* ma miejsce rotacja molekuł. Rotacja ta skutkuje

redystrybucją kątową, ponieważ molekuly dążą do przyjęcia takiej orientacji, gdzie prawdopodobieństwo wzbudzenia jest najmniejsze, czyli kumulują się w położeniu o kierunku prostopadłym do polaryzacji światła. Proces MAR jest zainicjowany przez AHB i oba te procesy powinny być rozpatrywane równocześnie.

Fotoindukowany dichroizm może być generowany w wyniku naświetlania światłem liniowo spolaryzowanym nawet w przypadku, gdy reakcje fotochemiczne nie są odwracalne, w takiej sytuacji ma miejsce *destruktywna fotoorientacja* [12], dająca *efekt Weigerta* [15].

Jeśli w eksperymencie po wcześniejszym zorientowaniu, film polimerowy jest wystawiony na działanie światła spolaryzowanego liniowo, którego kierunek wektora pola elektrycznego jest inny niż przy pierwotnej orientacji, to osie molekularne chromoforów azobenzenowych ulegną transformacji do orientacji prostopadłej do wektora elektrycznego aktualnie wzbudzającego światła, czyli nastąpi *fotoreorientacja* materiału. W takim kontekście odwracalność procesu fotoizomeryzacji jest konieczna, podczas gdy do osiągnięcia fotoorientacji nie koniecznie spełniony musi być warunek odwracalności.

Dzięki odwracalności reakcji fotochemicznych, proces wielokrotnych cykli fotoizomeryzacji *trans-cis-trans* indukowanych przez światło spolaryzowane liniowo, powoduje zmianę osi molekularnej ugrupowań chromoforowych, co powoduje dichroizm jako rezultat *niedestruktywnej fotoorientacji*.

### 1.2.2. Czynniki wpływające na fotoorientację

Zjawisko fotoindukowanej orientacji jest procesem zależnym od wielu parametrów. Do najważniejszych z nich należy wymienić omówione poniżej: rodzaj i polarność ugrupowania azobenzenowego, zawartość ugrupowań chromoforowych w materiale i rodzaj matrycy polimerowej.

#### 1.2.2.1. Natura i polarność grupy azobenzenowej

Wszystkie trzy typy fotochromowych związków azoaromatycznych, tzn. azobenzenowe, aminoazobenzenowe i "pseudo-stilbenowe", pod działaniem światła spolaryzowanego ulegają orientacji. Jak wcześniej opisano (rozdział 2.1.2) związki typu azobenzenu charakteryzują się wyraźnie rozdzielonymi pasmami  $\pi$ ,  $\pi^*$  i  $n$ ,  $\pi^*$  i stosunkowo długim czasem życia izomeru *cis*. Maksima absorpcji związków typu

## 1. FOTOCHROMIZM

---

aminoazobenzenu związane z przejściami  $n-\pi^*$  i  $\pi-\pi^*$  położone są na widmie w bliskim sąsiedztwie. Większa jest w przypadku tej grupy związków także szybkość termicznej reizomeryzacji *cis-trans*. W związkach typu 'pseudo-stilbenu' wysokoenergetyczne przejście  $\pi-\pi^*$  nakłada się z przejściem  $n-\pi^*$ , co prowadzi do występowania intensywnego i symetrycznego maksimum absorpcji.

Najlepszą grupą z punktu widzenia fotoindukowanej orientacji są związki typu „pseudo-stilbenu”. Zjawisko nakładania się stanów energetycznych przejść  $n-\pi^*$  i  $\pi-\pi^*$  skutkuje możliwością wzbudzenia i izomeryzacją *trans-cis* i *cis-trans* tą samą długością fali, co znacząco przyspiesza proces fotoorientacji.

Związki azoaromatyczne typu aminoazobenzenu są także dobrymi kandydatami do fotoindukowania dwójłomności, z tą różnicą, że gdy do iluminacji wykorzystuje się laser niebieski czy zielony, to nie są to optymalne długości fal, ponieważ aminoazobenzen absorbuje w obszarze krótszych fal.

W przypadku azobenzenu, iluminacja światłem UV, czyli w obszarze absorpcji pasma  $\pi-\pi^*$ , skutkuje małą wydajnością fotoindukowanej orientacji, ponieważ przebiega jedynie fotoizomeryzacja *trans-cis*, a izomeryzacja *cis-trans* przebiega w wyniku relaksacji termicznej. Co prawda fotoindukowanie dwójłomności w materiałach zawierających ugrupowania azobenzenowe jest możliwe, ale na bardzo niskim poziomie wartości. Kolejną wadą podczas eksperymentu fotoorientacji azobenzenu jest konieczność naświetlania także w rejonie pasma  $n-\pi^*$  w celu aktywacji fotoizomeryzacji *cis-trans*. Jest to nieuniknione ze względu na powolny proces termicznej izomeryzacji *cis-trans* azobenzenu i zbyt długi czas życia (rzędu godzin i dłużej) izomeru *cis* azobenzenu.

Oprócz wpływu polarności ugrupowania azoaromatycznego istotnym czynnikiem wpływającym na fotoorientację jest wielkość tego ugrupowania. Wprowadzenie dodatkowych podstawników może blokować ruchy molekularne, ze względu na przeszkodę przestrzenną, i obniżać poziom fotoindukowanej dwójłomności, czy też zwalniać ten proces. Dlatego też większość prac dotyczy pochodnych azobenzenowych podstawionych jedynie w pozycjach 4, 4' azobenzenu.

### *1.2.2.2. Wpływ rodzaju matrycy polimerowej i sposobu wprowadzenia ugrupowania azoaromatycznego*

Doniesienia literaturowe dotyczące fotoorientacji opisują zarówno układy polimerowe typu gość/gospodarz, gdzie ugrupowanie chromoforowe jest rozpuszczone w matrycy polimerowej, jak i systemy, w których chromofor jest przyłączony chemicznie do polimeru, co pozwala na zwiększenie ich stężenia w materiale. Chromofor może być przyłączony do łańcucha głównego polimeru bezpośrednio lub za pomocą łącznika o różnej długości.

Długość łańcucha łączącego ugrupowania chromoforowe z łańcuchem głównym polimeru wpływa na fotoindukowaną mobilność chromoforów. Zazwyczaj krótszy łącznik ogranicza mobilność ugrupowań chromoforowych, ale jednocześnie wzmacnia stabilność fotoindukowanej orientacji. Zastosowanie dłuższego łącznika często wiąże się z występowaniem mezomorfizmu w materiale. Ciekłokrystaliczność polimeru wiąże się z poprawą zarówno poziomu i stabilności fotoindukowanej dwójłomności. Mobilność jest łatwiej indukowana a stabilność orientacji zależy od temperatury izotropizacji mezofazy. Silna termodynamiczna tendencja mezogenów do pozostania w wyindukowanej orientacji odpowiada za korzystną, z punktu widzenia zastosowań praktycznych fotochromowych polimerów ciekłokrystalicznych, stabilność zapisanej orientacji.

Także natura matrycy polimerowej odgrywa znaczącą rolę, głównie ze względu na możliwość ograniczenia ruchów chromoforów. W literaturze opisanych jest wiele różnorodnych matryc polimerowych. Także hybrydowe materiały otrzymane metodą zol-żel wykazują zdolność do fotoindukowania dwójłomności, a jej stabilność jest znacznie większa dzięki trójwymiarowej strukturze żelu [16,17]. Podobnie wzmacniać stabilność fotoindukowanej orientacji może usieciowanie matrycy polimerowej [18].

Kolejnym z istotnych parametrów determinujących szybkość i stabilność fotoindukowanej orientacji jest temperatura zeszklenia polimeru. Użycie polimerów o wysokiej temperaturze zeszklenia pozwalana na efektywne indukowanie orientacji już w temperaturze pokojowej i zapewnia dobrą stabilność w szerokim zakresie temperatur, poniżej temperatury zeszklenia.

W przypadku polimerów amorficznych wymazanie anizotropii optycznej można osiągnąć poprzez podgrzanie powyżej temperatury zeszklenia lub fotochemicznie przez

naświetlanie światłem spolaryzowanym kołowo. Natomiast w przypadku polimerów ciekłokrystalicznych fotoorientacja jest stabilna w szerszym zakresie temperatur, zarówno w obszarze szklistym jak i w obszarze istnienia mezofazy. Wymazanie fotoorientacji w polimerach ciekłokrystalicznych następuje po przekroczeniu temperatury przejścia mezofaza-ciecz izotropowa lub w wyniku działania światła spolaryzowanego kołowo.

W przypadku polimerowych układów ciekłokrystalicznych z ugrupowaniami chromoforowymi należy wspomnieć o zjawisku związanym z fotoindukowaną orientacją, fotochemicznego przejścia fazowego. W wyniku naświetlania światłem następuje fotoizomeryzacja *trans-cis*, co skutkuje przejściem mezofazy do fazy izotropowej [19, 20]. W takim systemie transformacja kształtu molekularnego ugrupowania chromoforowego z prętopodobnego izomeru *trans* do zgiętego izomeru *cis* prowadzi do destrukcji strukturalnego porządku mezofazy, ponieważ izomer *cis* działa jak zanieczyszczenie. *Fotoindukowane przejście fazowe* jest zjawiskiem wykorzystywanym w przełącznikach optycznych i zastosowaniach związanych z przechowywaniem informacji [21].

### **1.2.2.3. Zawartość grup chromoforowych**

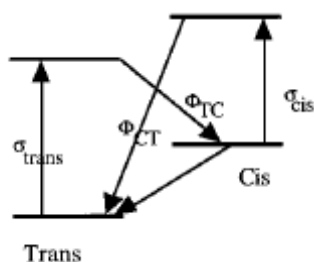
Wydaje się niemożliwe sprecyzowanie wpływu stężenia ugrupowań chromoforowych jako wyizolowanego, niezależnego czynnika wpływającego na fotoindukowaną orientację. Ze wzrostem stężenia mezogennych ugrupowań chromoforowych zmienia się natura polimeru z amorficznej do ciekłokrystalicznej. Nie można interpretować wydajności fotoorientacji w funkcji jedynie stężenia ugrupowań chromoforowych szczególnie w przypadku systemów ciekłokrystalicznych, gdzie ze wzrostem zawartości ugrupowań chromoforowych w polimerze rosną oddziaływania kooperatywne pomiędzy chromoforami czy też innymi mezogenami. W przypadku oddziaływań kooperatywnych fotoindukowana orientacja nie zależy jedynie od zawartości ugrupowań chromoforowych, ze względu na zachodzącą kooperatywnie fotoorientację innych ugrupowań mezogennych, co zwiększa stopień orientacji w materiale.

W ogólnym przypadku na podstawie danych literaturowych stwierdzić można wzrost fotoindukowanej orientacji wraz ze wzrostem zawartości ugrupowań chromoforowych.

## 1.2.3. Modele teoretyczne fotoorientacji

Modele wyjaśniające mechanizm prowadzący do makroskopowej anizotropii właściwości optycznych rozpatrują dwa przypadki, gdy oddziaływania międzymolekularne mają ograniczony i pomijalny wpływ, oraz gdy oddziaływania te dominują.

Dumont i współpracownicy [13] wprowadzili model teoretyczny opisujący dynamikę fotoindukowanej orientacji dla przypadku nieoddziaływujących cząsteczek azobenzenu. Model opiera się na uproszczonym diagramie poziomów energetycznych procesu fotoizomeryzacji azobenzenu (**Rys. 5**). Diagram przedstawia cztery poziomy, poziom podstawowy *trans* (najniższy i najbardziej stabilny), wzbudzony *trans*, podstawowy *cis*, wzbudzony *cis*. Model ten wykorzystywano do symulacji eksperymentalnych wyników układów fotochromowych typu gość-gospodarz.



**Rys. 5. Model czterech poziomów procesu fotoizomeryzacji azobenzenu.  $\Phi_{CT}$ ,  $\Phi_{TC}$  to odpowiednio wydajności kwantowe konwersji *cis*\*–*trans* i *trans*\*–*cis*;  $\sigma_{trans}$ ,  $\sigma_{cis}$  to przekroje czynne na absorpcję formy *trans* i *cis* azobenzenu.**

Ograniczenia tego modelu wynikają z nieuwzględnienia obecności ugrupowań chromoforowych w różnych warunkach otoczenia i restryktywnego wpływu matrycy polimerowej oraz zmian warunków w czasie trwania iluminacji. Pomimo tych niezgodności model poprawnie ilustruje główne zjawiska związane z procesem fotoorientacji.

Drugi model wprowadzony przez Pedersena i współpracowników [22] bierze pod uwagę efekt molekularnych interakcji, które są kluczowe zwłaszcza przy opisie fotoindukowanej anizotropii w ciekłokrystalicznych polimerach z mezogennymi łańcuchami bocznymi. Wg modelu molekuly polarne są rozpatrywane jako rozmieszczone w małych domenach. Mają tendencję do przyjmowania położenia

równowagowego definiowanego przez lokalny dyrektor domeny. W wyniku selektywnej absorpcji przez molekuly chromoforowe światła spolaryzowanego liniowo zmienia się lokalne pole średnie i w konsekwencji skutkuje rotacją położenia równowagowego domen uformowanych przez polarne molekuly.

### 1.2.4. Zastosowanie fotoindukowanej anizotropii

Pierwszym zastosowaniem zjawiska fotoindukowanej anizotropii, jakie przedstawił Todorov i współpracownicy [23], było wykorzystanie polimeru azobenzenowego do rejestracji hologramów polaryzacyjnych. Hologramy polaryzacyjne są zapisywane przy użyciu dwóch interferujących wiązek światła, których liniowe lub kołowe polaryzacje są wzajemnie ortogonalne, w odróżnieniu od zwykłych siatek holograficznych, do zapisu których obie stosowane wiązki są spolaryzowane równolegle. W holografii polaryzacyjnej natężenie światła jest stałe i jedynie polaryzacja pola światła jest periodycznie przestrzennie modulowana zgodnie ze zmianą przesunięć fazowych pomiędzy dwoma wiązkami. W polimerach azobenzenowych taka modulacja kreuje przestrzenną modulację anizotropii współczynnika załamania światła. Holografie polaryzacyjną wprowadzono w celu osiągnięcia znacznie większych wydajności (dochodzących do 35%) niż w zwykłej holografii, gdzie wydajność jest niższa z powodu silnej absorpcji molekuł fotochromowych, która ogranicza głębokość penetracji filmu polimerowego. Większe wydajności dochodzące do 80% w zwykłej holografii osiągnięto w przypadku polimerów ciekłokrystalicznych oraz dzięki efektom kooperatywnym [24, 25].

Fotoindukowaną dwójłomność w kopolimerach azobenzenowych wykorzystywano w odwracalnych pamięciach optycznych [26-29] ze względu na możliwość wielokrotnego zapisu i wymazania hologramu aż do moment początku procesu fotodegradacji materiału.

Fotoindukowana dwójłomność znalazła zastosowanie w konstruowaniu światłowodów optycznych [30, 31], które są niezbędne do rozwoju pasywnych i aktywnych urządzeń w zintegrowanej optyce dla zastosowań telekomunikacyjnych. Także fotoindukowane homogeniczne zmiany współczynnika załamania światła materiału fotochromowego [32, 33] stosuje się do produkcji wydajnych światłowodów i elementów optycznych.



### 2. Relaksacja dielektryczna w materiałach fotochromowych

Metodę spektroskopii relaksacji dielektrycznej (DRS) w niniejszej rozprawie zastosowano do badania dynamiki molekularnej zarówno w fotochromowych polimetakrylanach jak i w materiałach hybrydowych. Metoda DRS daje możliwość badania ruchów orientacyjnych molekuł lub ugrupowań molekularnych o trwałych elektrycznych momentach dipolowych [34, 35]. Badane w pracy materiały zawierają ugrupowania o trwałych elektrycznych momentach dipolowych. Są to słabo polarne grupy etoksyetylenowa,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ , i estrowa,  $-\text{COO}-$ , a także silnie polarna grupa cyjanowa,  $-\text{CN}$ , występujące w bocznych grupach chromoforowych.

#### 2.1. Relaksacja dielektryczna w polimerach fotochromowych

Celem badań przeprowadzonych metodą spektroskopii relaksacji dielektrycznej było zbadanie rotacyjnej dyfuzji ugrupowań chromoforowych w stanie szklistym polimeru, czyli w obszarze temperaturowym, w którym proces fotoindukowanej orientacji jest efektywny. Proces  $\beta$  relaksacji związany jest z rotacją ugrupowań azobenzenowych. Poprzednie doniesienia literaturowe sugerują istnienie korelacji pomiędzy kinetyką fotoorientacji a parametrami aktywacyjnymi procesu  $\beta$ , które są powiązane ze stopniem lokalnej anizotropii upakowanych ugrupowań chromoforowych [36]. Badania procesu segmentalnej relaksacji, związanego z dynamicznym przejściem szklistym, dostarcza informacji o oddziaływaniach między ugrupowaniami chromoforowymi, upakowaniu molekularnym i innych parametrach wpływających na stopień swobody rotacji ugrupowań chromoforowych. Dlatego też badania relaksacji dielektrycznej stanowią istotne źródło informacji ułatwiających zrozumienie mechanizmu molekularnego fotoizomeryzacji i fotoorientacji.

Spośród publikacji dotyczących badań relaksacji dielektrycznej polimerów fotochromowych wymienić należy prace prowadzone przez Schönhalsa i współpracowników [37, 38]. Przedmiotem ich badań są amorficzne polimery grzebieniowe zawierające w łańcuchach bocznych fotochromowe ugrupowania azobenzenowe oraz pochodną benzanilidu. Badania dotyczą zmian absorpcji i funkcji dielektrycznej podczas naświetlania filmu polimerowego światłem niespolaryzowanym. Autorzy opisują korelację między wynikami badań spektroskopii UV-Vis

i spektroskopii relaksacji dielektrycznej oraz proponują model mechanizmu molekularnego opartego o dodatkową wolną przestrzeń generowaną podczas fotoreakcji. W kolejnej pracy określają wpływ zawartości fotochromowych ugrupowań bocznych na odpowiedź dielektryczną materiału [36].

Interesujące wydają się także wyniki badań dielektrycznych ciekłokrystalicznych oligometakrylanów i oligoakrylanów zawierających ugrupowania cyjanoazobenzenowe w łańcuchu bocznym [39]. W publikacji autorzy przedstawili analizę wpływu długości alkilowego łącznika na odpowiedź dielektryczną serii badanych polimerów.

Inne badania wykonano dla ciekłokrystalicznych polimetakrylanów zawierających ugrupowania mezogenne oraz fotochromowe ugrupowania cyjanoazobenzenowe w łańcuchach bocznych [40]. Wyniki badań wykazały efektywność metody spektroskopii relaksacji dielektrycznej w badaniach zmian orientacji ugrupowań mezogennych indukowanych przez zewnętrzne pole elektryczne i przez naświetlanie spolaryzowanym światłem laserowym.

### **2.2. Relaksacja dielektryczna hybrydowych materiałów fotochromowych**

Poprzez badanie zjawiska relaksacji dielektrycznej fotochromowych hybrydowych materiałów zol-żelowych w funkcji częstotliwości i temperatury można otrzymać informacje dotyczące mobilności lokalnej ugrupowań chromoforowych oraz relaksacji matrycy polimerowej. Wolna przestrzeń otaczająca chromofory wpływa na zdolność do fotoindukowanej orientacji fotoczułych molekuł. Fotoorientacja zachodzi w regionach, gdzie dostępna jest wymagana wolna przestrzeń dla ruchów molekuł. Relaksacja matrycy polimerowej oraz obecność wolnej przestrzeni zapobiega zamrażaniu ugrupowań chromoforowych w danym położeniu.

W literaturze niewiele jest prac dotyczących relaksacji dielektrycznej w hybrydowych materiałach nieorganiczno-organicznym, a zwłaszcza o właściwościach fotochromowych [41-44].

Z powyższych przyczyn oraz ze względu na możliwość określenia mobilności ugrupowań cyjanoazobenzenowych i relaksacji matrycy siloksanowej, uzasadnione i interesujące było przeprowadzenie badań relaksacji dielektrycznej materiałów hybrydowych.

### 2.3. Metoda van Turnhouta i Wübbenhorsta analizy widm relaksacji dielektrycznej

Zarejestrowane dla badanych materiałów widma relaksacji dielektrycznej składają się z kilku pików relaksacyjnych odpowiadających różnym procesom relaksacyjnym związanym z istnieniem dipoli elektrycznych w różnym otoczeniu. W celu ułatwienia analizy widma dielektrycznego składającego się z blisko sąsiadujących procesów relaksacyjnych w pracy zastosowano metodę wprowadzoną przez van Turnhouta i Wübbenhorsta [45]. W metodzie tej analizuje się pochodną części rzeczywistej funkcji dielektrycznej po logarytmie częstotliwości,  $\varepsilon''_{deriv}$ :

$$\varepsilon''_{deriv} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \approx \varepsilon''_{rel}, \quad (1)$$

gdzie  $\varepsilon'$  jest częścią rzeczywistą zespolonej przenikalności elektrycznej. Pochodna ta w przybliżeniu równa jest pozbawionej przewodnictwa jonowego stracie dielektrycznej,  $\varepsilon''_{rel}$ , w przypadku szerokich pików, tj. odpowiadających relaksacji  $\alpha$  czy  $\beta$ . Natomiast dla procesu Debye'a pochodna ma postać następującą:

$$\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} = -\frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon''_{max}}. \quad (2)$$

Przewodnictwo jonowe powinno być wyeliminowane w celu wyklarowania procesów relaksacyjnych zachodzących przy niskich częstościach. Powszechnie stosowaną metodą eliminacji przewodnictwa jonowego jest numeryczna transformata Kramersa-Kröniga [35]. Metoda van Turnhouta i Wübbenhorsta jest metodą alternatywną, a w konsekwencji jej stosowania silnie nakładające się piki relaksacyjne są lepiej rozdzielone, co ułatwia dalszą ich analizę. Wyczerpujący opis analizy metodą logarytmicznej pochodnej można znaleźć w pracach van Turnhouta i Wübbenhorsta [46, 47].

Zjawisko polaryzacji elektrod jest niepożądanym biernym efektem utrudniającym poprawną analizę wolnych procesów relaksacji dipolowej, ponieważ może zamaskować odpowiedź dielektryczną badanego materiału [35]. Polaryzacja elektrod zachodzi głównie w przypadku umiarkowanie i dobrze przewodzących materiałów, a jej wielkość jak i pozycja zależą od przewodnictwa badanej próbki. Przyczyną tego zjawiska jest częściowe blokowanie ruchu ładunków na powierzchni

## 2. RELAKSACJA DIELEKTRYCZNA

---

kontaktu materiał/elektroda, co skutkuje formowaniem dwóch warstw podwójnych. Warstwy podwójne powodują wzrost pojemności elektrycznej, czego wyrazem jest wysoka wartość stałej dielektrycznej w obszarze  $10^2$ - $10^6$  Hz. Teoretyczną analizą polaryzacji elektrod zajmowało się wielu autorów [48, 49]. Polaryzacja elektrod wpływa na właściwości dielektryczne przy niskich częstotliwościach i może powodować ekstremalnie wysokie wartości części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej. Użycie logarytmicznej pochodnej umożliwia wyodrębnienie autentycznych procesów relaksacji od efektu polaryzacji elektrod poprzez odpowiednią optymalizację grubości badanego filmu.

Dodatkowo w niejednorodnych materiałach, takich jak zawiesiny, koloidy, materiały biologiczne, blendy polimerowe, polimery krystaliczne oraz polimery ciekłokrystaliczne, niezależnie od dipolowej relaksacji cząsteczek, może pojawić się dodatkowy proces – polaryzacja typu Maxwella-Wagnera [35].

W stanie ciekłokrystalicznym materiał ma strukturę z charakterystyczną separacją faz (np. warstwy smektyczne). Na wewnętrznych granicach faz ładunki mogą być blokowane, co jest powodem polaryzacji Maxwella-Wagnera. Jest to przyczyną silnego wzrostu wartości  $\epsilon'$  ze zmniejszającą się częstotliwością. Powyżej temperatury przejścia fazowego granice faz zanikają i ładunki nie są więcej blokowane, co skutkuje redukcją wartości  $\epsilon'$  w porównaniu do wartości w stanie ciekłokrystalicznym. Analiza metodą logarytmicznej pochodnej umożliwia odseparowanie udziału efektu polaryzacji Maxwella-Wagnera od procesów relaksacyjnych.

Użycie metody pochodnej logarytmicznej jest uzasadnione ze względu na opisane powyżej liczne zalety, takie jak poprawa rozdzielczości sąsiadujących pików, eliminacja efektu przewodnictwa omowego, likwidacja zjawiska polaryzacji elektrod oraz procesu Maxwella-Wagnera. Za celowością stosowania metody przemawiają także liczne publikacje [50-52].

## 3. Obliczenia kwantowo - chemiczne

Kwantowo – chemiczne metody obliczeniowe odgrywają kluczową rolę w poszukiwaniu nowych materiałów charakteryzujących się właściwościami nieliniowo- optycznymi. Pozwalają ocenić właściwości nieliniowo-optyczne materiału na etapie modelowania bez konieczności przeprowadzania ich syntezy. Umożliwiają zrozumienie wpływu struktury elektronowej cząsteczki lub jej fragmentów na obserwowane właściwości nieliniowe. Obliczenia kwantowo – chemiczne są zatem doskonałą metodą modelowania nowych generacji struktur o potencjalnych zastosowaniach optoelektronicznych [53-55].

### 3.1. Kwantowo – chemiczne metody obliczania właściwości NLO

Stosowane obecnie metody modelowania molekularnego oparte są o obliczenia klasyczne (mechanika molekularna) oraz kwantowo-chemiczne. Do głównych zagadnień chemii kwantowej należą: teoretyczny opis reakcji chemicznych, przewidywanie widm spektroskopowych, przewidywanie własności atomów i molekuł, np. momentów dipolowych, polaryzowalności, i teoretyczny opis oddziaływań międzycząsteczkowych.

#### 3.1.1. Bazy funkcyjne i rodzaje metod

W celu uzyskania wiarygodnych wartości obliczanych własności należy dokonać właściwego wyboru bazy funkcyjnej.

Bazę minimalną stanowią orbitale atomowe scentrowane na budujących cząsteczkę izolowanych atomach takich, które mogą być obsadzone w konfiguracji elektronowej stanu podstawowego.

Bazę poszerzoną stosuje się, gdy w obliczeniach molekularnych uwzględnione są orbitale atomowe wyższych niż walencyjne powłok elektronowych atomów. Baza poszerzona zawiera funkcje polaryzacyjne, umożliwiające kątową polaryzację atomów w cząsteczce.

W bazach z rozszczepionymi powłokami walencyjnymi (z ang. Split Valance Basis Set) orbitale walencyjne atomów cząsteczki są podzielone na niezależne funkcje składowe, co daje możliwość radialnej polaryzacji atomów w cząsteczce.

### 3. OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE

---

Bazę wprowadzającą funkcje dyfuzyjne (rozmyte), np. 6-31+G\* oraz 6-31+G\*\*0, stosuje się w obliczeniach dotyczących anionów, np. obliczeniach kwasowości, obliczeniach molekuł w stanie wzbudzonym, czy obliczeniach widm absorpcji UV. Wybór takiej bazy jest uzasadniony, gdyż elektrony o wyższej energii mogą być luźno związane z danym atomem (lub parą atomów). W takiej sytuacji baza wymaga uzupełnienia funkcjami dyfuzyjnymi, takimi jak dyfuzyjne s- i p- funkcje, na atomach ciężkich (innych niż wodór).

Generalnie metody obliczeniowe, należące do metod struktury elektronowej, można podzielić na następujące klasy:

- metody semiempiryczne (np. metody AM1, MINDO/3, PM3),
- metody *ab initio* –(np. MP2),
- metody funkcjonału gęstości (z ang. *density functional methods*, DFT; np B3LYP).

#### ***Metody ab initio***

Pozwalają one na wykonanie obliczeń wyłącznie na podstawie praw mechaniki kwantowej oraz znajomości kilku stałych fizycznych, takich jak prędkość światła w próżni, masy i ładunki elektronów i nukleonów oraz stała Plancka. Metody *ab initio* dostarczają bardziej dokładnych wyników obliczeniowych niż metody semiempiryczne, nie wymagają parametryzacji, nie są ograniczone do konkretnej grupy związków.

#### ***Metody semiempiryczne***

W obliczeniach semiempirycznych rozważa się jawnie wyłącznie elektrony walencyjne atomów danego układu molekularnego, które są głównie odpowiedzialne za tworzenie wiązań chemicznych. Orbitale powłok wewnętrznych traktuje się jako ‘zamrożone’. Definiują one niepolaryzowalne rdzenie atomowe (atomy bez elektronów walencyjnych), reprezentowane przez odpowiednie potencjały efektywne takich atomowych kationów, np. pseudopotencjały, imitujące obecność rzeczywistych wewnętrznych powłok elektronowych w oddziaływaniach z elektronami powłoki walencyjnej.

W metodach semiempirycznych stosowane jest tzw. przybliżenie zerowego nakładania różniczkowego ZDO (z ang. Zero Differential Overlap). Ze względu na zakres stosowania tego przybliżenia wyróżnia się następujące poziomy przybliżenia ZDO:

- metoda NDDO (z ang. Neglect of Diatomic Differential Overlap), metoda zaniedbania dwuatomowego przenikania różniczkowego,
- metoda INDO (z ang. Intermediate Neglect of Diatomic Overlap), metoda pośredniego zaniedbania przenikania różniczkowego,
- metoda CNDO (z ang. Complete Neglect of Differential Overlap) z całkowitym zaniedbaniem przenikania różniczkowego.

#### **Metody gęstości funkcjonału**

Metody te biorą pod uwagę efekt korelacji elektronów, podczas gdy metoda Hartree-Focka rozpatruje ten efekt w sensie średnim, dlatego metoda DFT prowadzi do lepszych wyników.

Teoria funkcjonału gęstości zakłada, że wszystkie własności układu kwantowego w stanie stacjonarnym wynikają z gęstości elektronowej stanu podstawowego. Mówiąc ściślej, zakłada, że wszystkie obserwable są jednoznacznie funkcjami gęstości elektronowej stanu podstawowego. Teoria DFT opiera się na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna, a praktyczną realizacją metody DFT jest metoda Kohna-Shama.

W stanie stacjonarnym zewnętrzny potencjał dla ruchu elektronów (potencjał jąder atomowych lub/i zewnętrzny potencjał elektrostatyczny) jest niezależny od czasu. Rozszerzeniem metod DFT na stany ze zmiennym potencjałem zewnętrznym, np. sinusoidalnie zmiennym, pochodzącym od fali elektromagnetycznej, jest TDDFT (z ang. *time-dependent density functional theory*).

W metodzie DFT energia wyrażona jest jako funkcjonał gęstości jednorodnego gazu elektronowego. Funkcjonały teorii DFT dzielą energię elektronową na kilka rozpatrywanych niezależnie komponentów: energię kinetyczną, oddziaływanie elektron-jądro, odpychanie kulombowskie, i składnik korelacji wzajemnego oddziaływania, będący resztą oddziaływań elektron-elektron. Zdefiniowane są różnorodne funkcjonały, które generalnie można podzielić na podstawie sposobu traktowania komponentów wymiany i korelacji na:

- lokalne,
- korygowane gradientowe (BLYP).

Obok tradycyjnych funkcjonałów zdefiniowane są także funkcjonały hybrydowe (B3LYP). Do najbardziej znanych metod DFT należą:

- BP86- wprowadzona przez Becke i Perdew w 1986,
- BLYP- wprowadzona przez Becke, Lee Yang i Parr,
- B3LYP- będąca modyfikacją metody BLYP, w której użyto funkcji trójparametrowej.

#### **Metody uwzględniania efektów korelacji elektronowej**

Pominięte w przybliżeniu orbitalnym efekty korelacji elektronów mogą się okazać istotne w ocenie chemicznie interesujących różnic energii, np. energii jonizacji, dysocjacji, izomeryzacji, barier konformacyjnych itp.

Metoda HF stanowi umiarkowanie poprawny model dla wielu systemów molekularnych. Jednakże ma ona pewne ograniczenia (Hartree-Fock limit) wynikające głównie z nieuwzględniania w pełni korelacji elektronów.

Już samo przyjęcie przybliżenia orbitalnego wprowadza błąd, ponieważ oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie objętości jest niezależne od tego, jakie jest aktualne rozmieszczenie pozostałych elektronów. Wprowadza to pewien błąd w obliczaniu całkowitej energii układu. Całkowita energia elektronowa nie jest sumą energii orbitalnych. Przyczyną braku addytywności jest to, że dla każdego elektronu obliczane jest jego efektywne oddziaływanie ze wszystkimi elektronami, a więc obliczane jest za dużo odpychania. Prawdziwa energia układu, np. energia doświadczalna, jest sumą energii obliczonej w przybliżeniu Hartree-Focka i pewnej poprawki zwanej energią korelacji. Wynikający z tych niedoskonałości teorii HF błąd korygowany jest przy pomocy różnych metod wymienionych poniżej.

Wprowadzone zostały różnorodne metody teoretyczne uwzględniające efekty korelacji elektronów. Ogólnie metody te nazywa się metodami post-SCF (SCF - z ang. Self-Consistent Field, metoda samouzgodnionego pola), ponieważ dodają korekcję korelacji do podstawowego modelu HF. Wiele z nich dostępnych jest w programie Gaussian, np. **metoda mieszania konfiguracji** (z ang. Configuration Interaction, CI). Jest to metoda uwzględniania efektów korelacji elektronowej poprzez uwzględnienie w funkcji wariacyjnej obok wyznacznika Slatera stanu podstawowego metody HF SCF MO, także konfiguracji wzbudzonych, otrzymanych poprzez stopniową wymianę w funkcji wyznacznikowej spinorbitali zajętych na orbitale wirtualne. Strategia CI obejmuje szereg metod o charakterze wariacyjnym, jak i perturbacyjnym.



Typowe warianty metody CI:

- CID (z ang. Doubly Excited Configurations) – uwzględniający w funkcji wariacyjnej konfiguracje podwójnie wzbudzone,
- CISD (z ang. Singly Excited Configurations) – wariant funkcji wariacyjnej CID uzupełniony o konfiguracje jednokrotnie wzbudzone,
- DCI (z ang. Direct Configuration Interaction),
- MC SCF (wielokonfiguracyjna metoda SCF) – będąca nieliniowym wariantem metody CI, definiuje funkcję wariacyjną wielokonfiguracyjnej metody SCF,
- CC (z ang. Coupled Clusters) – metoda sprzężonych klasterów- najbardziej zaawansowana wersja metody CI.

Wśród metod uwzględniania korelacji elektronów, obok metod mieszania konfiguracji CI, należy wymienić **perturbacyjną metodę Möllera-Plesseta (MP)**. Jest to metoda perturbacyjnego wyznaczania współczynników CI w korelowanych funkcjach falowych. Jej warianty to: metoda MP2 wprowadzająca poprawkę pierwszego rzędu do funkcji falowej stanu podstawowego i metody MP3 i MP4 z poprawkami wyższych rzędów w schemacie perturbacyjnym metody Möllera-Plesseta.

#### 3.1.2. Optymalizacja geometrii cząsteczki

Geometrię równowagową, czyli lokalne minimum powierzchni energii elektronowej, otrzymuje się w wyniku badania topologii powierzchni energii elektronowej. Energia elektronowa uwzględniająca odpychanie między jądrami zależy parametrycznie od położenia jąder. Jej lokalne minimum wyznacza strukturę równowagową układu molekularnego.

Wszystkie ważniejsze systemy obliczeń struktury elektronowej cząsteczek zawierają procedury analitycznego obliczania gradientu funkcji energii elektronowej oraz analityczne lub numeryczne algorytmy wyznaczania macierzy drugich pochodnych cząstkowych tej powierzchni względem parametrów geometrycznych. Znalezione lokalne ekstrema powierzchni energii elektronowej można klasyfikować jako:

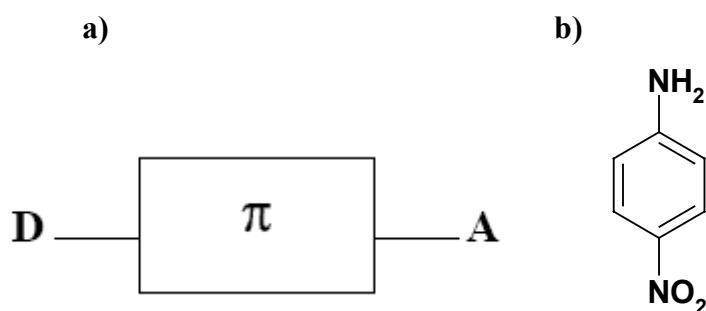
- minimum lokalne, reprezentujące strukturę równowagową,

- punkt siodłowy, odpowiadający stanom przejściowym pomiędzy strukturami równowagowymi izomerów lub odpowiadający np. kompleksowi przejściowemu reakcji chemicznej,
- maksimum lokalne.

Obliczenia geometrii równowagowych cząsteczek są z reguły bardzo dokładne już na poziomie metody SCF, ponieważ podczas rozciągania i zginania wiązań w pobliżu minimum lokalnego, błąd zaniedbania kulombowskiej korelacji elektronów znosi się w różnicach energii dla porównywanych geometrii cząsteczki. Jednak aby wyznaczyć powierzchnie energii dla reakcji chemicznych z dokładnością potrzebną w badaniach dynamiki reakcji chemicznych niezbędne jest uwzględnienie energii korelacji elektronów, pominiętej w przybliżeniu orbitalnym metody SCF MO.

#### 3.2. Cząsteczki o właściwościach optycznie nieliniowych

Zgodnie z najbardziej powszechną strategią modelowania chromoforów charakteryzujących się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej, konstrukcja chromoforu składa się z ugrupowań: elektrono-donorowego (D) i elektrono-akceptorowego (A), połączonych mostkiem wiązań podwójnych typu  $\pi$ . Układ wiązań sprzężonych zapewnia ścieżkę dla redystrybucji ładunku elektronowego indukowanego pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Ugrupowanie donorowe i akceptorowe zapewniają wymaganą asymetrię ładunku molekuly w stanie podstawowym. Schemat cząsteczki typu push /pull przedstawia **Rys.6**. Prototypem spełniającym powyższe założenia cząsteczki typu D- $\pi$ -A jest p-nitroanilina oraz jej pochodne.



**Rys. 6 a) Schemat budowy cząsteczki typu D-  $\pi$  -A; b) struktura p-nitroaniliny.**

Pierwszą próbą interpretacji wpływu struktury na wartość drugorzędowej odpowiedzi nieliniowej był wprowadzony w 1975 przez Oudara i Chemla model EIF (z ang. Equivalent Internal Field) opisujący jedynie monopodstawione pochodne [56-

58]. Wg modelu EIF znaczna część odpowiedzi nieliniowej wynika z zaburzenia dystrybucji elektronów  $\pi$  stanu podstawowego mostka, spowodowanego przez przyłączony podstawnik (R), którego wpływ określony jest jako moment mezomeryczny tego podstawnika,  $\mu_R$ . Dla monopodstawionych zakłócenie chmury elektronów  $\pi$  zdefiniowane jest jako różnica pomiędzy momentem dipolowym stanu podstawowego monopodstawionej pochodnej aromatycznej i momentem dipolowym stanu podstawowego analogicznej monopodstawionej pochodnej alifatycznej.

Do opisu dwupodstawionych pochodnych konieczne było wprowadzenie rozszerzenia do modelu EIF. Rozszerzeniem metody EIF dotyczącym pochodnych dwupodstawionych jest model addytywności (additivity model) [59]. Według tego modelu całkowita nieliniowość molekularna jest sumą tensorową udziałów wszystkich znaczących elementów strukturalnych molekuly. Model addytywności sprawdza się dobrze dla słabo sprzężonych systemów, tj. donor/akceptor  $\sigma$ -układ [60], ale zawodzi w przypadku silnie sprzężonych układów dwupodstawionych [60, 61]. Wady modelu EIF jak i jego rozszerzenia, modelu addytywności, wynikają z założenia, że  $\beta$  (hiperpolaryzowalność) pochodzi wyłącznie od dystrybucji elektronicznej stanu podstawowego oraz z założenia, że podstawniki oddziałują niezależnie od siebie.

Stan wzbudzony dyktuje wartość odpowiedzi NLO, co pokazali Oudar i Chemla w zaproponowanym modelu dwóch stanów (z ang. two-level model) [62,63]. Obecność obu podstawników donora i akceptora na przeciwnych końcach układu wiązań sprzężonych wprowadza dodatkową składową wynikającą z wewnątrzcząsteczkowego transportu ładunku (z ang. Internal Charge Transport, ICT). Molekularna hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu jest zatem sumą dwóch udziałów:

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{CT} \quad (3)$$

Zgodnie z zaproponowanym modelem dwóch stanów wartości pierwszej hiperpolaryzowalności  $\beta_{CT}$ , związane z przebiegnięciem ładunku (z ang. charge transfer), są wprost proporcjonalne do momentu dipolowego  $\mu$  cząsteczki:

$$\beta_{CT}^0 = \frac{3(\mu_e - \mu_g)\mu_t^2}{2\varepsilon_0 h^2 c^2 \nu_t^2} \quad (4)$$

gdzie  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  to momenty dipolowe w stanie podstawowym i wzbudzonym,  $\mu_t$  to dipolowy moment przejścia pomiędzy tymi stanami,  $\varepsilon_0$  przenikalność elektryczna próżni,  $h$  stała Plancka,  $\nu_t$  częstotliwość przejścia pomiędzy stanem podstawowym a

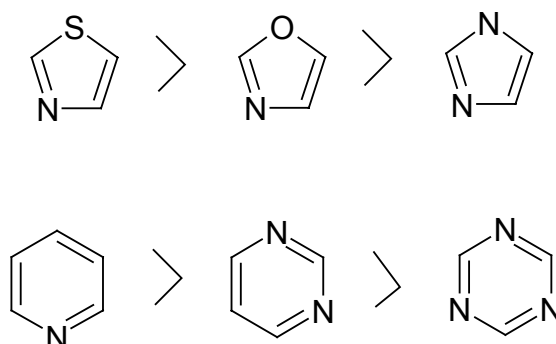
pierwszym stanem wzbudzonym. Znaczny udział w  $\beta$  pochodzi także od wyższych niż pierwszy stanów wzbudzonych. [64].

Optymalizację struktury chromoforu mającą na celu zwiększenie właściwości NLO realizuje się wg trzech strategii. Pierwsza to zwiększenie asymetryczności elektronowej poprzez zwiększenie siły i liczby grup elektronodonorowych i elektroakceptorowych [65]. Drugą możliwością jest modyfikacja natury układu wiązań  $\pi$  [66]. Dotychczasowo wśród badanych eksperymentalnie i teoretycznie typów układów wiązań sprzężonych wymienić można struktury aromatyczne takie jak benzen, naftalen, bifenyl, stilben, itp. oraz niearomatyczne jak np. polieny i kumuleny oraz ich kombinacje [65<sup>a,b</sup>, 67]. Trzecią strategią jest zwiększenie długości układu wiązań sprzężonych [68]. Zmiana długości wiązań (z ang. Bond Length Alternation, BLA), jest czynnikiem pomocniczym podczas optymalizacji struktury chromoforu [69]. Przyłączenie do cząsteczki dodatkowych ugrupowań zwiększających długość sprzężenia powoduje także wzrost objętości cząsteczki, co z kolei zmniejsza ilość cząsteczek przypadających na jednostkę objętości, do której proporcjonalna jest makroskopowa nieliniowa podatność optyczna materiału.

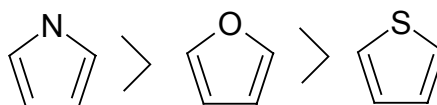
Jednym z parametrów wpływających na siłę sprzężenia pomiędzy podstawnikami elektronodonorowym i elektroakceptorowym jest bariera energetyczna, którą stanowi mostek wiązań sprzężonych. Polaryzacja elektronów pierścienia benzenowego przez zewnętrzne pole jest utrudniona ze względu na ograniczenie lokalizacji elektronów  $\pi$  do obszaru pierścienia. Pierścienie pięciocłonowe takie jak tiofen (29 kcal/mol), pirol (21 kcal/mol) czy furan (16 kcal/mol) posiadają niższą energię delokalizacji w odniesieniu do benzenu (36 kcal/mol) [70], przez co są bardziej efektywne od benzenu w promowaniu transferu ładunku, co odpowiada za wzrost wartości  $\beta$ . Im mniejsza bariera energii delokalizacji aromatycznej tym wyższa wartość hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu  $\beta$ .

Deficyt elektronów  $\pi$  czy ich nadmiar w pierścieniu heteroaromatycznym zależą od natury heteroatomu oraz od jego hybrydyzacji. W przeciwieństwie do pierścieni pięciocłonowych z jednym heteroatomem (pirol, furan, tiofen) pierścienie z dwoma heteroatomami są z natury deficytowe w elektrony  $\pi$ . **Rys. 7.** przedstawia pięcio- i sześciocłonowe pierścienie hetero aromatyczne w szeregu wg malejącego deficytu elektronów  $\pi$  (**Rys. 7 a**) i malejącego nadmiaru elektronów  $\pi$  (**Rys. 7 b**).

a) Pierścienie heterocykliczne z deficytem elektronów  $\pi$



b) Pierścienie heterocykliczne z nadmiarem elektronów  $\pi$



**Rys. 7. Pięcio - i sześcioczłonowe pierścienie heteroaromatyczne. Klasyfikacja pierścieni oparta na gęstości elektronowej atomów węgla wg Hückel [71].**

W literaturze znaleźć można wiele prac zarówno eksperymentalnych, jak i obliczeniowych dotyczących struktur typu D-  $\pi$ -A zawierających pięcioczłonowe pierścienie heteroaromatyczne, takie jak tiofen [72], tiazol [72<sup>b</sup>, 73], czy furan [65<sup>b</sup>, 74].

Dirk i współpracownicy [75], badając układy typu D-  $\pi$ -A będące pochodnymi azobenzenowymi zawierającymi w strukturze pierścienia tiazolowy w miejscu pierścienia fenylowego, przypisują obserwowany wzrost wartości  $\beta^0$  jako konsekwencję niższej energii delokalizacji w pierścieniu heteroaromatycznym.

Analogiczne spostrzeżenia odnośnie wpływu aromatyczności mostka wiązań sprzężonych na właściwości nieliniowo optyczne molekuly opisywał Reinhardt i współpracownicy [76], którzy badali chromofory z heteroaromatycznymi pierścieniami: deficytowym w elektrony i nadmiarowym w elektrony  $\pi$ , pełniącymi rolę odpowiednio akceptora i donora.

Jednak jak zauważył Rao i współpracownicy [73] niższa energia delokalizacji pierścienia heteroaromatycznego nie jest jedynym czynnikiem determinującym wartość  $\beta$ . Ważne jest także położenie pierścienia w strukturze molekuly. Autorzy prac badali

### 3. OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE

---

metodami *ab initio* oraz semiempirycznymi odpowiedzi nieliniowe drugiego rzędu szeregu donorowo akceptorowych pochodnych typu stilbenowego, zawierających tiofen i tiazol [77]. Wymiana pierścienia fenylowego na pierścień heteroaromatyczny w stilbenie znacząco zwiększa wartość pierwszej hiperpolaryzowalności w stosunku do modelowego stilbenu z grupami aminową i nitrową. Rząd wzrostu zależy od rodzaju pierścienia heteroaromatycznego oraz od jego pozycji w strukturze molekuly. Rząd zmiany jest większy w przypadku pierścieni zawierających dwa heteroatomy niż jeden heteroatom w szkielecie pierścienia. Wprowadzenie pierścienia deficytowego w elektrony  $\pi$ , np. tiazolu, w miejsce pierścienia fenylowego skutkuje wzrostem  $\beta^0$ , gdy znajduje się on po stronie ugrupowania akceptorowego molekuly. Pięciodzłonowy pierścień heteroaromatyczny wpływa na siłę ugrupowania donorowego i akceptorowego poprzez efekt indukcyjny.

Podobne wnioski wysunęli Albert i współpracownicy [78], badając chromofory typu stilbenowego, w których mostek wiązań sprzężonych tworzą heteroaromatyczne pierścienie pełniące jednocześnie funkcję pomocniczego donora i akceptora obok obecnych w strukturze donorowej grupy aminowej i akceptorowej grupy nitrowej.

Oba czynniki, tj. kryterium aromaticzności oraz siła podstawnika, korzystnie wpływające na wartość odpowiedzi nieliniowej chromoforu, powinny być uwzględniane w modelowaniu nowej generacji chromoforów.

### 4. Materiały fotochromowe, przegląd

#### 4.1. Polimerowe materiały zawierające ugrupowania azobenzenowe

W rozdziale przedstawiono przegląd wybranych fotochromowych materiałów polimerowych o potencjalnym zastosowaniu jako nośniki w optycznym zapisie informacji. Ze względu na chronologię, podrozdział 4.1.1. dotyczy zjawiska fotoindukowanej anizotropii (z ang. photoinduced anisotropy, PIA) i materiałów polimerowych zastosowanych do zapisu siatek dwójłomnościowych. Natomiast w drugim podrozdziale przedstawiono materiały polimerowe, w których dokonano zapisu reliefowej siatki powierzchniowej (z ang. surface relief grating, SRG).

##### 4.1.1. Azo-funkcjonalizowane polimery w zapisie siatki dwójłomności

Pierwszym doniesieniem literaturowym dotyczącym zapisu siatki holograficznej jest praca autorstwa Todorova i współpracowników [23]. Polimerowym materiałem fotochromowym zastosowanym jako nośnik w optycznym zapisie informacji był układ typu gość-gospodarz, w którym alkohol poliwinylowy stanowił matrycę dla chromoforowych dopantów takich jak czerwień metylowa oraz oranż metylowy [23, 79].

Eich i współpracownicy [24, 80-82] przeprowadzili w temperaturze pokojowej eksperyment optycznego zapisu informacji poprzez naświetlanie światłem spolaryzowanym liniowo cienkich warstw polimerów ciekłokrystalicznych zawierających cyjanoazobenzenowe ugrupowanie chromoforowe w łańcuchu bocznym (**Rys. 8 I, II**). Filmy polimerowe wcześniej były orientowane pod działaniem odpowiedniego zewnętrznego pola elektrycznego w temperaturze powyżej  $T_g$ . Zapisany obraz był stabilny do momentu podgrzania materiału do temperatury powyżej temperatury przejścia fazowego nematyk - faza izotropowa.

Od ukazania się powyższej publikacji, powstało wiele prac dotyczących zjawiska fotoindukowanej anizotropii i zastosowania w optycznym zapisie informacji fotochromowych polimerów ciekłokrystalicznych. Wśród ciekłokrystalicznych polimerów z ugrupowaniami fotochromowymi w łańcuchu bocznym znajdują się między innymi polimetakrylany [83, 84], poliestry [85, 86], poliamidy [87]. Struktury

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

wybranych polimerów ciekłokrystalicznych z cytowanych prac przedstawione są na **Rys. 8 (III-VI)**.

W systemach, w których polimer zawierał obok grup azobenzenowych mezogenne ugrupowania niebędące aktywne optycznie, zaobserwowano, że reorientacja grup azobenzenowych pociąga za sobą zmianę orientacji sąsiadujących niefotoczułych grup mezogennych [88, 89].

Kontrola orientacji w polimerach ciekłokrystalicznych metodami optycznymi jest bardzo ciekawym wyzwaniem i stanowi temat licznych publikacji. W tym wymienię należy pracę przeglądową Ichimury [7] oraz serię prac Wu i współpracowników przedstawiającą systematyczne badania nad fotoorientacją ciekłokrystalicznych kopolimerów (**Rys. 8 VII**). Autorzy opisują wpływ takich czynników jak intensywność światła [91] i inne warunki eksperymentalne [90], struktura ugrupowania fotochromowego [92] oraz zawartość ugrupowań azobenzenowych [93].

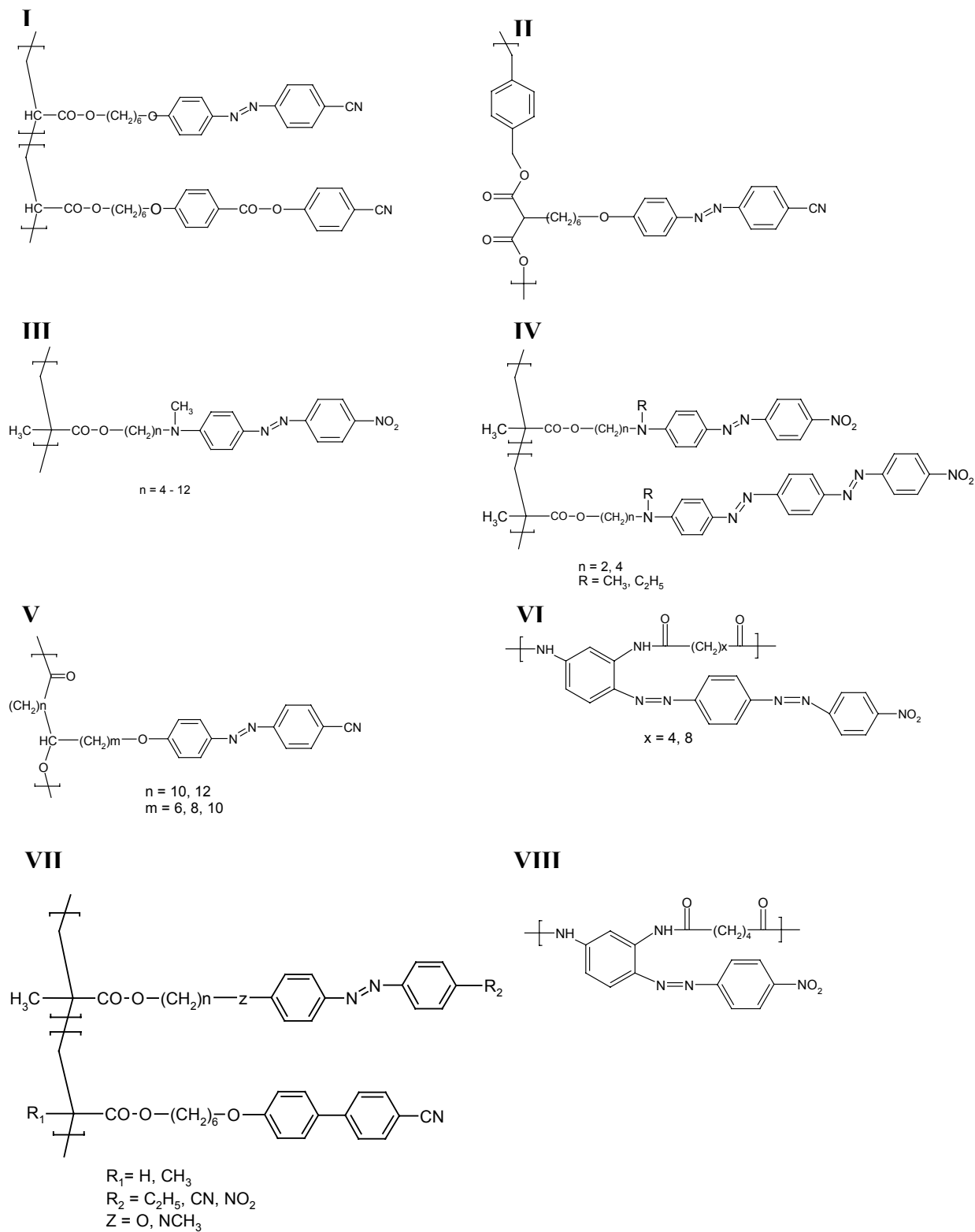
Ciekłokrystaliczność nie jest warunkiem koniecznym do wystąpienia optycznej anizotropii w fotochromowych polimerach. Fotoindukowaną anizotropię badano w temperaturze pokojowej dla różnych amorficznych poliakrylanów i polimetakrylanów o temperaturze zeszklenia wyższej od temperatury pokojowej (**Rys. 9 I-VI**) [94-98]. Im wyższa temperatura zeszklenia polimeru tym bardziej stabilny jest wyindukowany w temperaturze pokojowej hologram. Zapisaną informację można wymazać zarówno poprzez podgrzanie polimeru powyżej  $T_g$  lub poprzez naświetlanie światłem spolaryzowanym kołowo.

Fotoindukowaną anizotropię badano w amorficznych poliimidach o wysokich temperaturach zeszklenia zawierających różne pochodne azobenzenu w łańcuchu bocznym (**VIII, IX**) [99-101], oraz w poliglutaminianach (**VII**) [10], których struktury przedstawione są na **Rys. 9**.

Wpływ różnych czynników strukturalnych oraz zewnętrznych parametrów eksperymentalnych badano w celu osiągnięcia najwyższych i najbardziej stabilnych wielkości dichroizmu czy dwójłomności. Wpływ temperatury [102, 103], naświetlania [102-106] i grubości filmu polimerowego [102, 107] na wydajność i dynamikę fotoindukowanej anizotropii jest tematem wielu prac.



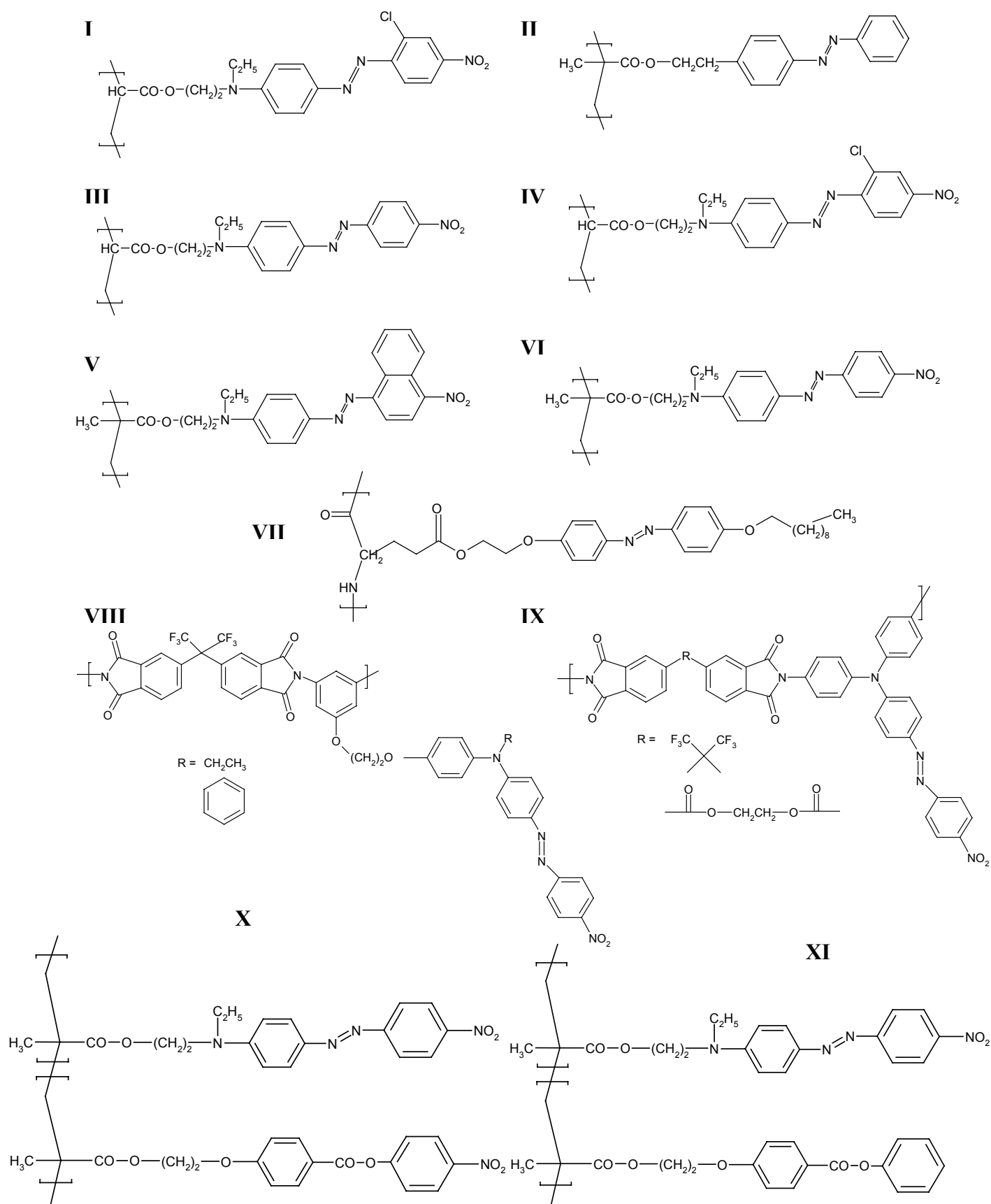
## 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE



**Rys. 8. Struktury wybranych fotochromowych polimerów ciekłokrystalicznych.**

Także efekt kooperatywnej orientacji badano w polimerach amorficznych [108, 109]. Natansohn i współpracownicy badali fotoindukowaną orientację dla dwóch kopolimerów, których struktury przedstawione są na **Rys. 9** [108]. W kopolimerze **X** fotochromowe i mezogenne ugrupowania boczne są polarne w odróżnieniu do kopolimeru **XI**, w którym ugrupowanie mezogenne nie jest polarne. Ruchy kooperatywne silniej wystąpiły w przypadku kopolimeru **X**. Z porównania wyników eksperymentalnych obu materiałów autorzy wnioskują, że główną rolę jako siłę napędową kooperatywnej orientacji odgrywają oddziaływania dipolowo dipolowe.

## 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

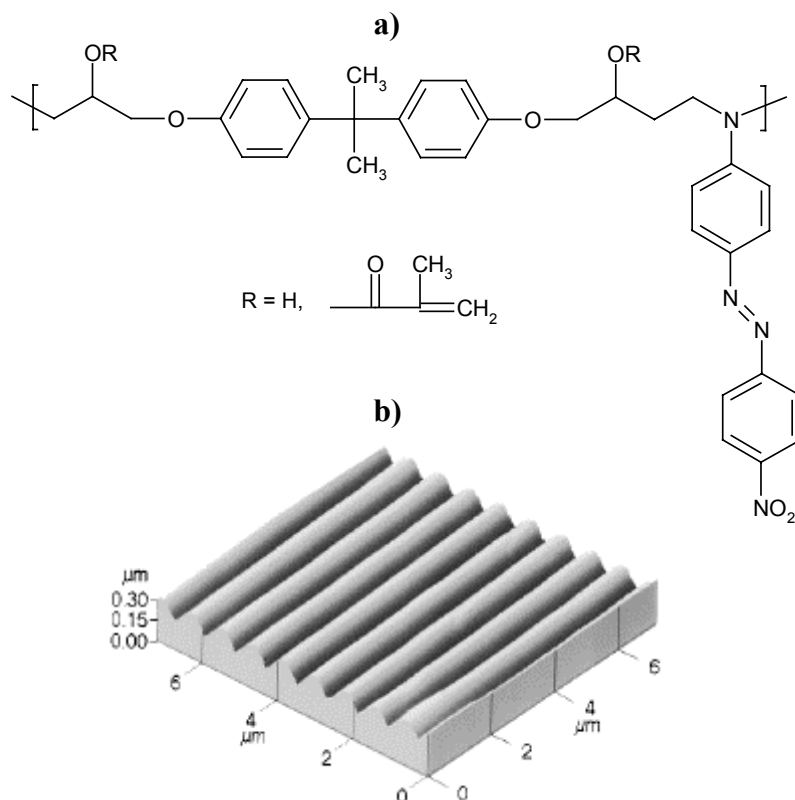


**Rys. 9. Struktury wybranych fotochromowych polimerów amorficznych.**

### 4.1.2. Azo-funkcjonalizowane polimery do zapisu powierzchniowej siatki reliefowej

Od czasu, gdy Todorov i współpracownicy [23] zaobserwowali siatkę dwójłomnościową w filmach polimerowych zawierających ugrupowania azobenzenowe, w wielu ośrodkach naukowych przeprowadzono ogromną ilość badań zjawiska fotoizomeryzacji dla różnych materiałów polimerowych z ugrupowaniami azobenzenowymi i pod kątem możliwych zastosowań praktycznych, takich jak przełączniki optyczne, nośniki holograficzne.

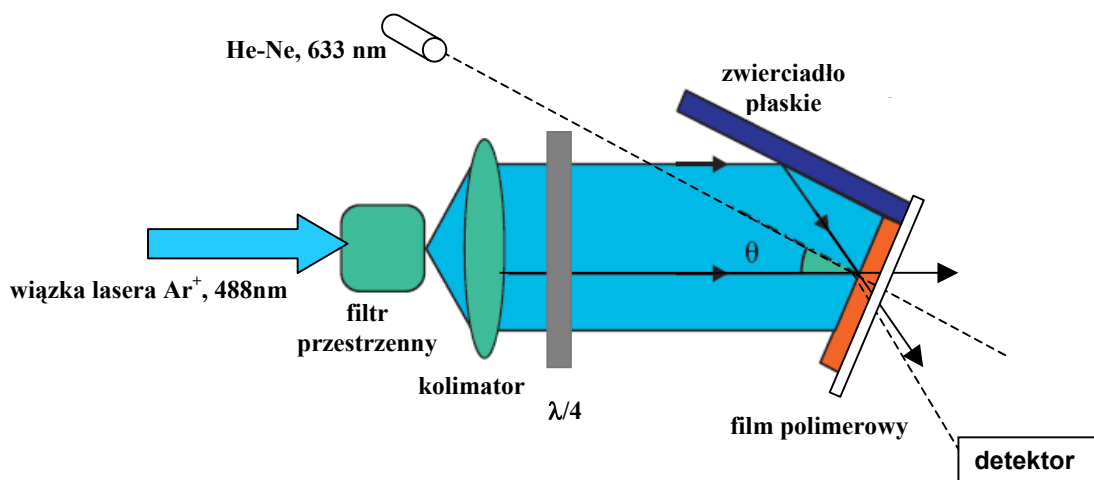
Zjawisko formowania siatki powierzchniowej po raz pierwszy opublikowały niezależnie dwie grupy badawcze. W 1994 Rochon i współpracownicy [110, 111] odkryli uformowanie reliefowej siatki powierzchniowej zapisanej w temperaturze pokojowej w wyniku interferencji spolaryzowanych wiązek laserowych na powierzchni filmów polimerowych. Struktury badanych amorficznych polimerów przedstawione są na **Rys 9 VI**. Tripathy, Kumar i współpracownicy [112-114] dokonali zapisu powierzchniowej siatki reliefowej z dużą wydajnością dla epoksy-pochodnych polimerów z ugrupowaniem azobenzenowym w łańcuchu bocznym (**Rys. 10 a.**).



**Rys. 10. a) Struktura azo-funkcjonalizowanego polimeru; b) zdjęcie AFM siatki reliefowej wpisanej w przedstawiony powyżej polimer [112]**

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

Do zapisu siatki zastosowano typowy układ przedstawiony schematycznie na **Rys. 11**. Wiązka piszącą był laser argonowy (488 nm) o mocy z zakresu 1-100mW. Pytkę ćwierćfalową zastosowano do zmiany polaryzacji wiązki z liniowej do kołowej. Wydajność dyfrakcji monitorowano mierząc wiązkę lasera He-Ne (633nm) ugiętą w pierwszy rząd. Przy takich warunkach, w wyniku naświetlania filmu polimerowego wiązką o intensywności 5-200mW/cm<sup>2</sup> w czasie rzędu sekund z małą wydajnością dyfrakcji, wynoszącą poniżej 1%, otrzymano odwracalną dwójłomnościową siatkę objętościową. Gdy czas ekspozycji wydłużono do kilku minut, rozpoczął się proces nieodwracalny formowania siatki powierzchniowej o większej wydajności dyfrakcji.



**Rys. 11. Schemat układu do zapisu siatki dyfrakcyjnej (konfiguracja Lloyd'a).**

Na podstawie eksperymentalnych badań dynamiki i analiz polaryzacji przechodzącej wiązki ugiętej w pierwszy rząd, scharakteryzowali przebieg dwóch procesów podczas zapisu siatki. Początkowy nagły wzrost mierzonego sygnału, zachodzący w czasie rzędu sekund, przypisali formowaniu odwracalnej objętościowej siatki dwójłomności, natomiast drugi wolniejszy, nieodwracalny proces o znacznie wyższej wydajności dochodzącej do 50%, kreacji siatki powierzchniowej. Zauważyli, że relacja faz siatki powierzchniowej i objętościowej jest taka, że maksimum intensywności światła prążka siatki objętościowej nakłada się z minimum profilu powierzchni siatki reliefowej [111]. Udział siatki powierzchniowej w całkowitej wydajności dyfrakcji określano monitorując zmiany topologiczne na powierzchni polimeru metodą mikroskopii siła atomowych. Trójwymiarowy obraz siatki reliefowej

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

zapisanej w azo-funkcjonalizowanym polimerze wykonany za pomocą mikroskopu sił atomowych przedstawiono na **Rys. 10 b**.

Wpływ struktury chromoforów azobenzenowych przyłączonych jako łańcuchy boczne do poliakrylanów czy polimetakrylanów badała Barret i współpracownicy [115]. Przy tych samych eksperymentalnych warunkach zapisu siatki porównali wydajności dyfrakcji dla różnych polimerów, których struktury przedstawione są na **Rys. 9** (struktury II, III, IV). Największą wydajność zaobserwowali w przypadku polimeru z największym objętościowo ugrupowaniem chromoforowym.

Od czasu ukazania się pionierskich prac dotyczących formowania siatek dyfrakcyjnych zainteresowanie dotyczyło nie tylko materiałów amorficznych, ale także i ciekłokrystalicznych. Porównując reliefowe siatki powierzchniowe zapisane w polimerach amorficznych i ciekłokrystalicznych, należy brać pod uwagę fundamentalne różnice pomiędzy polimerami amorficznymi i ciekłokrystalicznymi.

Reliefową siatkę powierzchniową trudniej jest zapisać w polimerach ciekłokrystalicznych, ze względu na tendencję chromoforów azobenzenowych do fotoindukowanej orientacji. Dlatego też eksperymenty związane z formowaniem reliefowej siatki powierzchniowej w polimerach ciekłokrystalicznych są prowadzone przy użyciu laserowych wiązek piszących o znacznie wyższej mocy, co w konsekwencji wiąże się z występowaniem efektów termicznych.

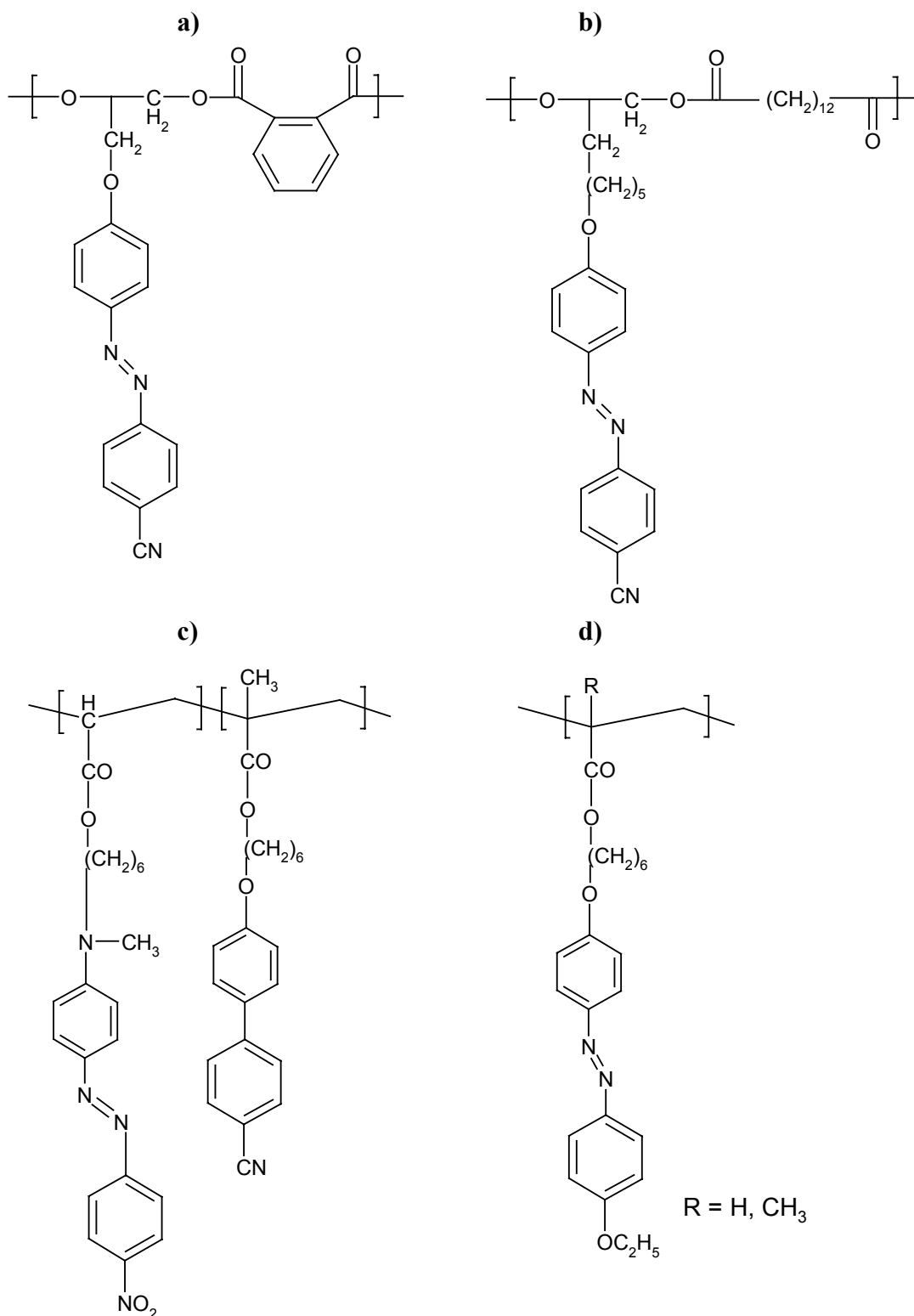
Bublitz i współpracownicy [116] opisali zupełnie różne zachowanie się polimeru amorficznego i ciekłokrystalicznego pod działaniem światła spolaryzowanego. Struktury przedstawione są na **Rys. 12 a, b**.

Różnice mogą być związane z wyraźnymi przesunięciami faz pomiędzy reliefową siatką powierzchniową i wzorem interferencyjnym obserwowanymi dla siatek wpisanych w film polimeru ciekłokrystalicznego. W polimerach ciekłokrystalicznych położenie maksimum modulacji powierzchni pokrywa się z maksimum wzoru interferencyjnego. Jest to jasno opisane w publikacji Home i współpracowników [117], w której autorzy porównują reliefowe siatki powierzchniowe wpisane w polimery amorficzne i ciekłokrystaliczne. W przypadku polimerów ciekłokrystalicznych molekuly migrują do regionów naświetlanych, podczas gdy molekuly w polimerach amorficznych migrują poza obszar naświetlania.

Inna cechą odróżniającą reliefową siatkę powierzchniową wpisaną w polimer ciekłokrystaliczny od siatki wpisanej w polimer amorficzny jest możliwość zapisu siatki reliefowej z podwójną częstotliwością, podczas zastosowania odpowiednich warunków

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

eksperymentalnych [118]. Zjawisko to może tłumaczyć teoretyczny model Pedersena i współpracowników [119], oparty o siły przyciągania pomiędzy dipolami zorientowanymi równoległe do linii siatki.



**Rys. 12.** Struktura polimeru a) amorficznego, b) ciekłokrystalicznego.

Seria publikacji Yamamoto i współpracowników [20, 120-123] ukazuje jak istotnym czynnikiem jest temperatura, przy której dokonuje się zapisu siatki w filmach

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

polimerów ciekłokrystalicznych. Wzory strukturalne badanych polimerów amorficznego i ciekłokrystalicznego przedstawione są na **Rys 12 c, d**. Autorzy sugerują, że formowanie reliefowej siatki powierzchniowej jest związane z przejściem fazowym indukowanym przez fotoizomeryzację. Zaobserwowali, większą wydajność dyfrakcji, gdy siatka, zarówno dwójłomnościowa jak i powierzchniowa, były wpisywane w fazie nematycznej niż w stanie szklistym [121]. Do osiągnięcia 20% wydajności dyfrakcji intensywność wiązki piszącej wynosiła  $13 \text{ J/cm}^2$  przy  $80^\circ\text{C}$  (faza nematyczna) i aż  $300 \text{ J/cm}^2$  w temperaturze pokojowej. Ponadto, modulacja powierzchni przy 20% wydajności dyfrakcji wynosiła jedynie 30 nm dla siatki zapisanej w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  i 70 nm dla zapisanej w temperaturze pokojowej. Głębokość modulacji powierzchni w fazie nematycznej jest mniejsza prawdopodobnie ze względu na utrudniony transport masy z powodu silnej tendencji chromoforów do orientacji. Modulacja powierzchni reliefowej siatki zapisanej w temperaturze pokojowej była regularna, natomiast profil modulacji powierzchni siatki zapisanej w temp  $80^\circ\text{C}$  był nieregularny [121]. Autorzy formowanie siatki w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  związali z izotropizacją faz nematycznej i smektycznej, ponieważ faza izotropowa indukowana była przez fotoizomeryzację zachodzącą w rejonach naświetlanych. Taka siatka składała się z przestrzennej modulacji powierzchni (powierzchniowa siatka reliefowa) i periodycznie uporządkowanych faz nematycznej i smektycznej. W temperaturze pokojowej fotoindukowane przejście fazowe do fazy izotropowej nie występuje, co tłumaczy mniejszą wydajność dyfrakcji podczas zapisu w temperaturze pokojowej [121].

W kolejnej publikacji Yamamoto i współpracownicy [122] przedstawiają proponowany mechanizm formowania siatki. W opisie czasowej zależności całkowitej wydajności dyfrakcji wyodrębniają trzy etapy. W pierwszym w wyniku fotoizomeryzacji *trans-cis* powstają małe domeny materiału izotropowego. Podczas dalszego naświetlania domeny rosną. W drugim etapie w jasnym obszarze zachodzi całkowite przejście fazowe, co obserwowano jako maksimum mierzonej wydajności dyfrakcji. W trzecim etapie dalsze naświetlanie powoduje rozszerzenie izotropowych domen do obszarów nienaświetlanych, co powodowało redukcję kontrastu pomiędzy naświetlanymi i nienaświetlanymi obszarami oraz obserwowano jako zmniejszenie wydajności dyfrakcji.

Gdy zapisu dokonywano w temperaturze ok.  $155^\circ\text{C}$  (faza izotropowa) obserwowano jedynie formowanie siatki dwójłomnościowej, bez modulacji powierzchni filmu, ze względu na niemożliwy w tak wysokiej temperaturze transport masy. Zaobserwowali



#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

zapis siatki dwójłomnościowej w stanie izotropowym polimeru ciekłokrystalicznego, co przypisali zmianom porządek-nieporządek indukowanym przez fotoizomeryzację ugrupowań azobenzenowych. Fotochromowe ugrupowania mezogenne ulegały orientacji prostopadłej do kierunku polaryzacji wiązki piszącej w wyniku cykli izomeryzacyjnych *trans-cis-trans* [122].

### 4.2. Fotochromowe materiały hybrydowe otrzymane metodą zol-żel

#### 4.2.1. Materiały hybrydowe, wprowadzenie

Pojęcie materiał hybrydowy jest stosowane w szerokim zakresie dla wielu różnych systemów, takich jak krystaliczne wysoko uporządkowane polimery koordynacyjne, amorficzne materiały zol-żelowe, oraz materiały, w których występują oddziaływania pomiędzy organicznymi i nieorganicznymi komponentami lub brak jest oddziaływań. Najczęściej stosowaną definicją materiału hybrydowego jest następująca: hybryda jest to materiał otrzymany przez wymieszanie na poziomie molekularnym dwóch lub więcej materiałów o znacznie różniących się właściwościach użytkowych. Przy czym najczęściej jeden z komponentów jest nieorganiczny a drugi organiczny [124].

Termin zol-żel oznacza proces chemiczny rozpoczynający się z ciekłego roztworu odpowiednich związków zwanych prekursorami, prowadzący do formowania materiałów szkłopodobnych. Jest to proces znany od dawna, a pierwszą syntezę krzemionki z alkoholanu krzemu opisał Ebelmen w 1844 roku [125]. Komercyjna produkcja powłok metodą zol-żel na płaskie szkła rozpoczęła się w latach sześćdziesiątych XX wieku a rzeczywisty początek rozwoju szeroko pojętej technologii zol-żelowej związany jest z „First International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels” w 1981r. Zol - koloidalna suspensja cząstek stałych o średnicy z zakresu 1 – 100 nm w cieczy. Natomiast żel to jednorodny układ składający się ze stałej sieci zawierającej ciągłą fazę ciekłą.

Technika zol-żel była szeroko stosowana w przeszłości do otrzymywania szkielek poprzez hydrolizę i kondensację prekursorów metaloorganicznych w celu otrzymania szkielek o dużej czystości i wysokiej jakości takich jak preformy włókien optycznych lub elementy szklane o precyzyjnych wymiarach. W ostatnich 20 latach, na temat materiałów otrzymywanych techniką zol-żel, ukazało się wiele publikacji i prac przeglądowych rozpatrujących szczegółowo wszystkie aspekty związane z właściwościami i syntezą tych materiałów, a szczególnie pod kątem ich specyficznych zastosowań. [126-130].

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

Łagodne warunki procesu, w szczególności niska temperatura, umożliwiają wprowadzenie molekuł organicznych do sieci nieorganicznej. Obecność fazy organicznej i nieorganicznej wymieszanych na poziomie molekularnym czy też w skali nanometrycznej, stała się podstawą zdefiniowania nowej klasy materiałów tzw. hybrydowych organiczno –nieorganicznych nanokompozytów, nazwy wprowadzonej w 1985r. przez Schmidta [131] i Wilkes'a i współpracowników [132]. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe otrzymane metodą zol-żel znane są także pod nazwami ORMOSILs (ORganically MODified SILicates) lub ORMOCERs (ORganically MODified CERamics), nazwy wprowadzone po raz pierwszy w 1985 r. przez Schmidta [131].

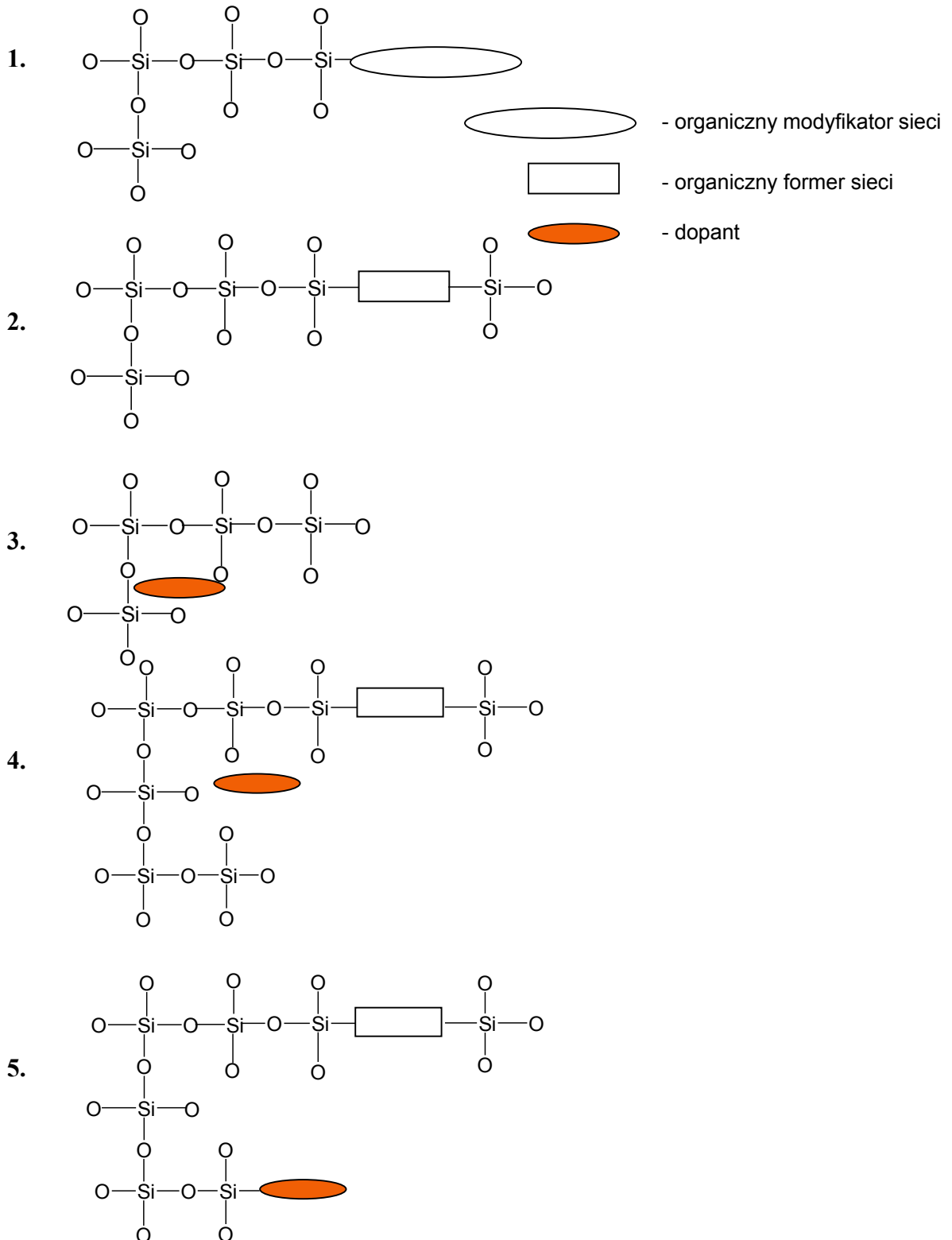
Istotną zaletą materiałów hybrydowych jest unikalna kombinacja właściwości, których nie można osiągnąć w tradycyjnych kompozytach (w skali makro) czy też w konwencjonalnych materiałach. Szkielet nieorganiczny może być modyfikowany poprzez użycie alkoholanów krzemu, metali grup głównych czy też metali grup przejściowych, co wpływa głównie na właściwości mechaniczne, optyczne i termiczne materiału. Natomiast część organiczna odpowiadająca za elastyczność i przetwarzalność materiałów, może być modyfikowana przez selektywny wybór z licznie dostępnych alkoksylanów, organicznych monomerów czy prepolimerów. Ogromna liczba możliwych kompozycji, schematów reakcji i potencjalnych zastosowań jest jedną najistotniejszych zalet. Technika zol-żel oferuje wiele metod syntezy nowatorskich i wysoce zaawansowanych wielofunkcyjnych materiałów i umożliwia przystosowanie ich właściwości do różnych zastosowań.

Ogólnie przyjęta przez środowisko naukowe klasyfikacja nieorganiczno – organicznych materiałów hybrydowych opiera się o rodzaj połączenia chemicznego pomiędzy komponentami. Zgodnie z tym kryterium materiały hybrydowe można podzielić na dwie główne grupy. Pierwszą grupę stanowią systemy, w których jeden z komponentów (organiczny lub nieorganiczny) jest wbudowany w sieć drugiego. W tym przypadku oddziaływania pomiędzy komponentami są głównie słabe, takie jak van der Waalsa, wiązania wodorowe, lub oddziaływania elektrostatyczne. Do drugiej grupy należą systemy, w których dwa komponenty są połączone chemicznie silnymi wiązaniami kowalencyjnymi [133].

**Rys. 13** przedstawia klasyfikację opartą o obecność organicznych modyfikatorów sieci, organicznych formerów sieci i dopantów. Taka klasyfikacja jest bardziej odpowiednia w przypadku materiałów do zastosowań optycznych, gdzie np.

## 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

obecność związków luminescencyjnych czy o właściwościach nieliniowo optycznych przyłączonych do sieci hybrydowej czy obecność dopantów silnie modyfikuje właściwości tych materiałów.



Rys. 13. Schematyczna klasyfikacja materiałów hybrydowych oparta o obecność organicznych formerów i modyfikatorów sieci oraz dopantów [134].

## 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

Zgodnie z przedstawionym schematem poszczególne klasy materiałów można opisać następująco:

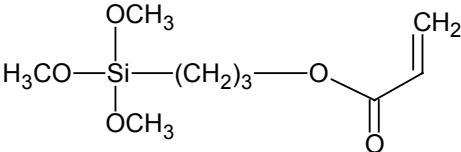
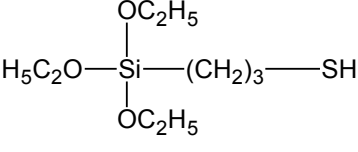
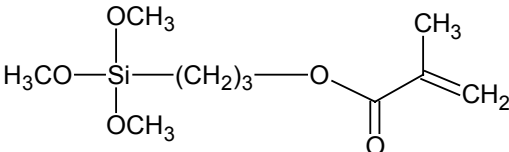
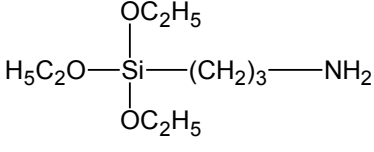
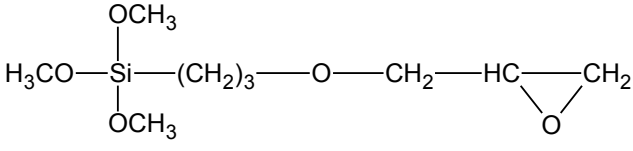
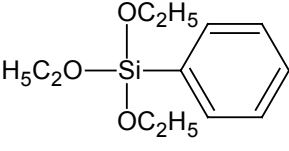
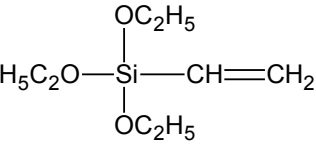
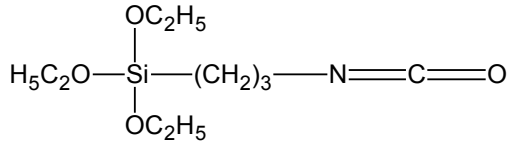
1. Do nieorganicznej matrycy przyłączony jest kowalencyjnie organiczny modyfikator sieci. W rezultacie materiał jest matrycą hybrydową nie zawierającą dopantów.
2. Matryca zbudowana jest z organicznych i nieorganicznych składowych połączonych kowalencyjnie. Część organiczna jest w tym przypadku formerem sieci a materiał jest w pełni siecią hybrydową (nieorganiczno-organiczną).
- 3 Całkowicie nieorganiczna matryca zawiera fizycznie zdyspergowane molekuly organiczne (np. chromofory). W tym przypadku pomiędzy matrycą i molekułami organicznymi obecne są jedynie wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa czy oddziaływania elektrostatyczne. Materiał można rozpatrywać jako organicznie dopowane szkła nieorganiczne, system typu gość-gospodarz.
4. Rzeczywista sieć hybrydowa zawierająca dopanty takie jak chromofory. Dodatek barwników nadaje specyficzną funkcjonalność materiałowi.
5. Rzeczywista sieć hybrydowa, w której ugrupowania funkcjonalizujące, np. chromofory, są chemicznie przyłączone do matrycy.

Prekursorami materiałów hybrydowych opartych o krzem są estry kwasu krzemowego o wzorze  $R'_n(\text{SiOR})_{4-n}$ , gdzie R może być organiczną grupą alkilową. Podstawnik R' jest organiczną grupą funkcyjną przyłączoną do krzemu stabilnym hydrolytycznie wiązaniem Si-C<sub>sp3</sub> i może pełnić funkcję modyfikatora sieci lub formera sieci, jeśli R' jest organicznym podstawnikiem polimeryzującym np. zawiera grupę metakrylową, winylową, epoksydową lub może reagować z innymi komponentami. Wybrane prekursorzy przedstawione są w **Tabeli 1**.

Oprócz krzemionkowych materiałów otrzymywanych metodą zol-żel możliwe jest uzyskanie materiałów tytanowych, wanadowych, cyrkonowych, kobaltowych, niklowych, glinowych. Prekursorami są alkoholany odpowiednich metali o wzorze M(OR)<sub>n</sub>, gdzie M może być Ti, Zr, Co, Ni, Al, a R jest zazwyczaj grupą alkilową (C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>). Możliwe jest także otrzymanie nieorganicznych polimerowych materiałów mieszanych np. krzemionkowo-tytanianowych, tytanianowo-niklowych, tytanianowo-cyrkoniowych, krzemionkowo-cyrkoniowych, krzemionkowo-glinowych [135].

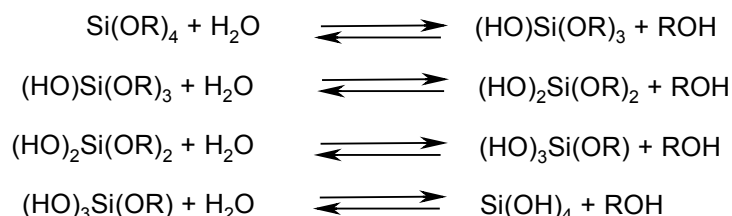
#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

**Tabela 1. Struktury chemiczne prekursorów organoalkoksylanowych.**

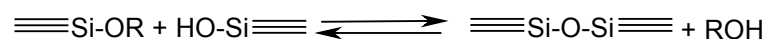
Modyfikatory sieci	Formery sieci
 <p><b>ACPTMS</b></p>	 <p><b>APTES</b></p>
 <p><b>MAPTMS</b></p>	 <p><b>APTES</b></p>
 <p><b>GPTMS</b></p>	 <p><b>PhTES</b></p>
 <p><b>VTES</b></p>	 <p><b>ICEPTES</b></p>

Reakcjami chemicznymi zachodzącymi podczas procesu zol-żel są hydroliza, kondensacja i polikondensacja. Wymienione reakcje na przykładzie prekursorów alkoksylanowych przedstawione są na **Rys. 14**.

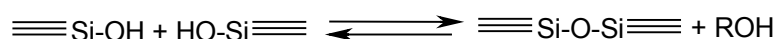
### Hydroliza



### Kondensacja alkoholowa



### Kondensacja wodna



**Rys. 14. Reakcje chemiczne procesu zol-żel**

Zarówno hydroliza jak i kondensacja przebiegają wg mechanizmu substytucji nukleofilowej obejmującej 3 etapy: nukleofilową addycję, przeniesienie protonu przez stan przejściowy, usunięcie protonowego produktu ubocznego oraz alkoholu i wody.

W przypadku alkoksydów metali, za wyjątkiem Si, użycie katalizatora do hydrolizy i kondensacji nie jest konieczne ze względu na ich dużą reaktywność. Szereg reaktywności przedstawia się następująco [136]:

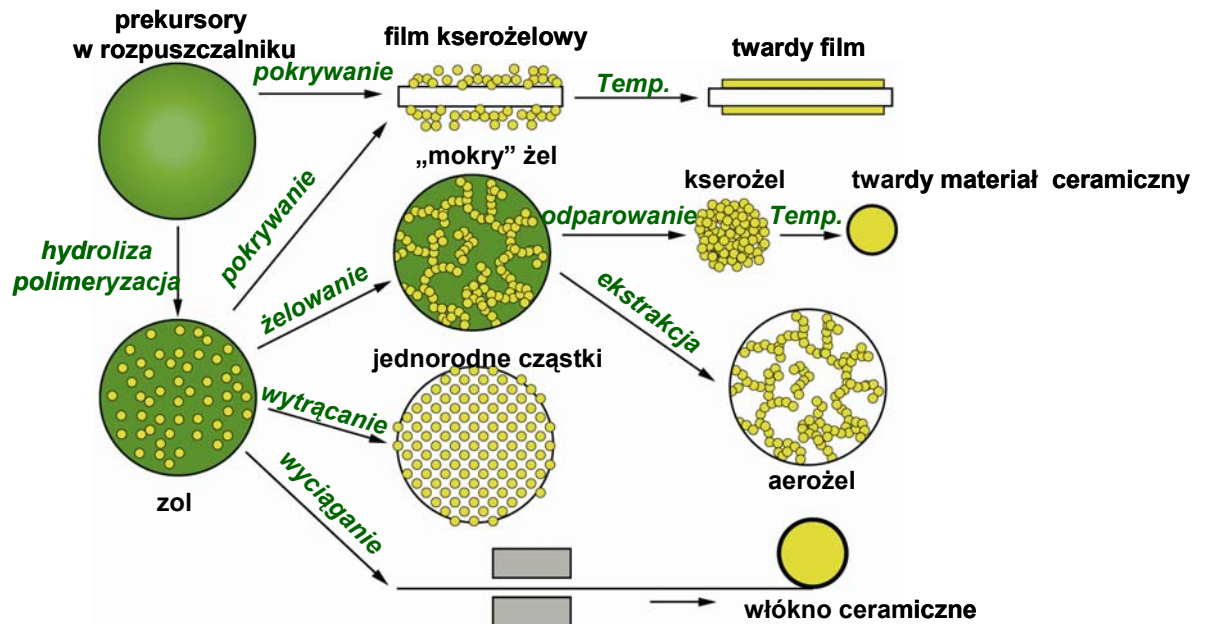


W przypadku alkoholanów krzemowych reakcje hydrolizy i kondensacji przebiegają w obecności katalizatora kwasowego lub zasadowego. Struktura i morfologia powstałej sieci zależy od natury katalizatora i pH reakcji.

Proces zol-żel jest wieloetapowy, składa się z hydrolizy prekursora (otrzymanie zolu), żelowania (kondensacja), suszenia i densyfikacji. Ostateczna struktura materiałów przygotowanych z zastosowaniem technologii zol-żelowej zależy od sposobu i warunków przeprowadzenia każdego z tych etapów [135]. Technologia zol-żel daje możliwość syntezy materiałów nieorganicznych (szklistych i ceramicznych) oraz nieorganiczno-organicznych (hybrydowych) polimerów i nanokompozytów, które

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

mogą być otrzymywane w postaci materiałów objętościowych, monolitów, nanocząstek lub formowane jako powłoki, włókna (**Rys. 15**) [135].



**Rys. 15.** Schemat otrzymywania różnych produktów uzyskiwanych technologią zol-żel

Wśród wielu zalet metody zol-żel jak i otrzymanych tą techniką materiałów hybrydowych wymienić należy:

- łatwą dostępność prekursorów (komercyjnie dostępne są alkoholany metali i alkoksylany) i prostą ewentualną modyfikację prekursorów;
- możliwość kontroli reaktywności prekursorów poprzez zastosowanie katalizatorów kwasowych, zasadowych czy nukleofilowych;
- nietoksyczność otrzymanych materiałów;
- transparentność filmów czy monolitów i ich dobre właściwości mechaniczne;
- niską temperaturę procesu;
- stabilność termiczną;
- możliwość wymieszania komponentów organicznych i nieorganicznych w skali manometrycznej w każdym stosunku.



## 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

Nieorganiczno-organiczne matryce polimerowe łączą zalety komponentów nieorganicznych takie jak, wysoka sztywność mechaniczna, stabilność termiczną, odporność na światło, oraz komponentów organicznych, jak transparentność optyczna, stabilność na kurczenie się, mała kruchość. Te hybrydowe polimery obecnie są stosowane głównie jako matryce do kompozytów zawierających jako dopanty ugrupowania chromoforowe. Natomiast zalety nieorganicznej sieci stosowanej jako matrycy dla chromoforów, są związane z większą sztywnością, większą stabilnością migracyjną i fotostabilnością w porównaniu z organiczną matrycą polimerową. Zalety technologii zol-żel wynikające z prostoty wykonania syntezy, łatwości domieszkowania na etapie zolu, chemiczna obojętność matrycy, przezroczystość w obszarze widzialnym stwarzają perspektywy wielu zastosowań. Najbardziej rozwijający się kierunek zol-żelowych hybrydowych materiałów związany jest z otrzymywaniem wielofunkcyjnych materiałów do zastosowań w optyce i optoelektronice [137, 138]. Fotochromowe materiały zol-żelowe wykorzystywane są w optoelektronice przy wytwarzaniu światłowodów planarnych [139-143]. Oraż mogą służyć jako nośniki w optycznym zapisie informacji. W zależności od szybkości zmian fotochromowych indukowanych światłem mogą być stosowane jako przełączniki optyczne, gdzie wymagane są szybkie transformacje, podczas gdy wolne zmiany znajdują zastosowanie jako nośniki w optycznym zapisie informacji [144]

W dalszej części przedstawiono przegląd literaturowy hybrydowych materiałów siloksanowych o właściwościach fotochromowych.

### 4.2.2. Przegląd fotochromowych siloksanowych materiałów hybrydowych

Badania optyczne przeprowadzone dla organiczno-nieorganicznych nanokompozytów otrzymanych metodą zol-żel dotyczą różnorodnych aspektów, takich jak podstawowe badania spektroskopowe ugrupowań fotochromowych w matrycy zol-żelowej, zastosowania molekuł luminescencyjnych do sondowania przebiegu procesu zol-żel, opracowywania materiałów o specyficznych właściwościach optycznych opartych o właściwości ugrupowań chromoforowych [144-146].

W publikacjach ostatnich dwudziestu lat przedmiotem badań są hybrydowe materiały zawierające wiele różnorodnych barwników organicznych wprowadzonych do zol-żelowej matrycy siloksanowej. Wśród nich wymienić należy rodaminy, spirooksazyny, diaryleny, kumaryny, barwniki nieliniowo optyczne itp. nadające

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

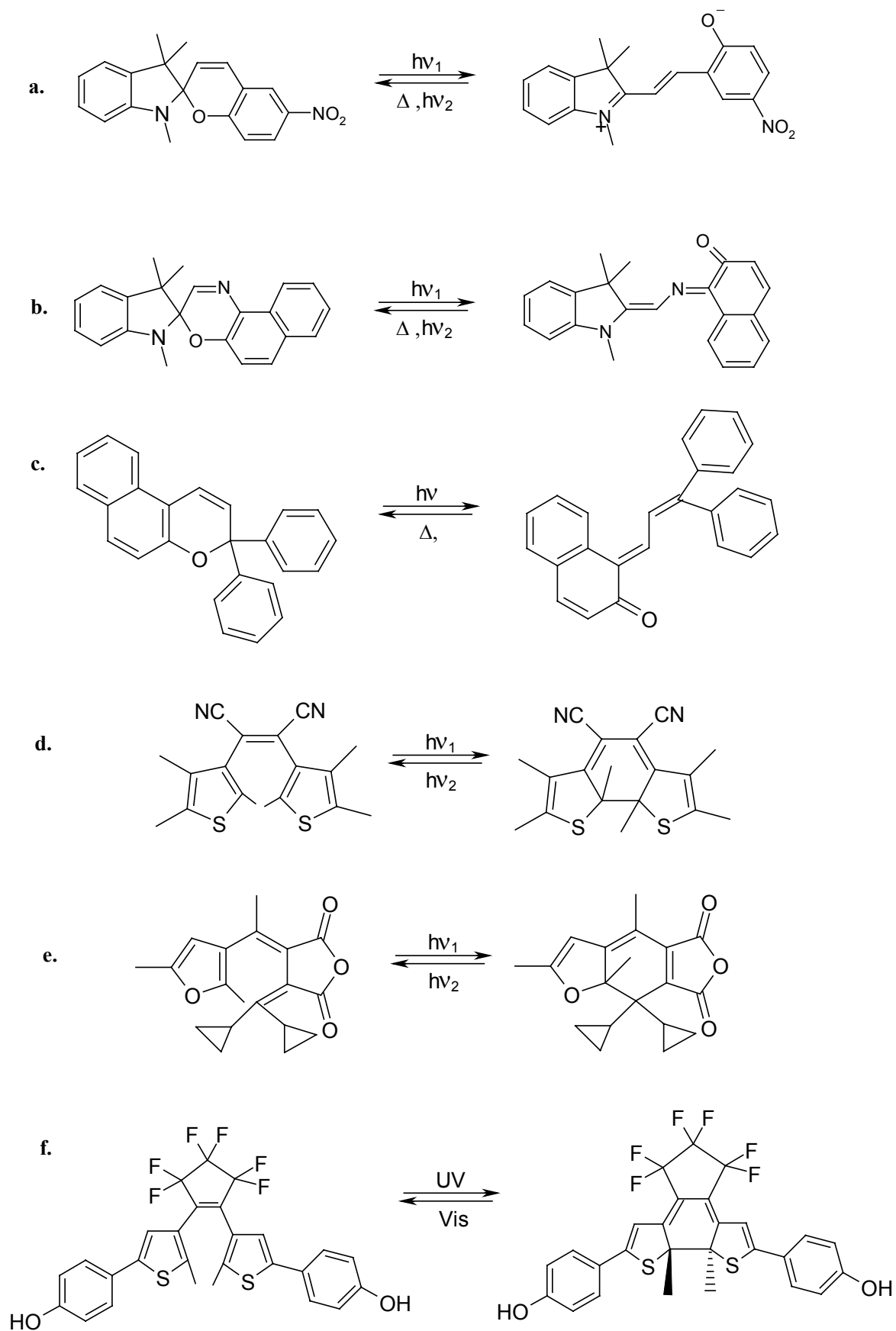
---

specyficzne właściwości optyczne takie jak luminescencja, zdolność do emisji promieniowania typu laserowego (materiały laserujące), fotochromizm, nieliniowość optyczna, fotochemiczne wypalanie dziur [147-154].

Pionierskie prace w tematyce optycznych materiałów zol-żelowych autorstwa Levy i współpracowników [155] opisują wpływ oddziaływań chromofor-matryca na odpowiedź fotochromową spiropiranów. Fotochromizm spiropiranów związany jest z przemianą polegającą na otwarciu lub zamknięciu pierścienia. Naświetlanie bezbarwnej formy wyjściowej spiropiranu światłem z zakresu UV powoduje heterolityczne rozerwanie wiązania węgiel-tlen, prowadzące do wytworzenia barwnej formy otwartej związku, zwanej merocyjaniną (**Rys. 16 a**). Autorzy przedstawiają zmiany widma absorpcji, zmiany kinetyki reakcji fotochromowej obserwowane wraz z postępem procesu zol-żel. W pracach wyraźnie podkreślone są zalety wynikające z chemicznego przyłączenia chromoforów do zol-żelowej matrycy siloksanowej [155, 156] i wynikająca przewaga takich systemów nad układami typu gość-gospodarz. Zalety zol-żelowych materiałów hybrydowych są głównie związane z wysoką fotochemiczną stabilnością, elastycznością matrycy, umożliwiającą reorientację ugrupowań chromoforowych, oraz z łatwą kontrolą polarności materiału [157].

W materiałach hybrydowych, w których organiczno-nieorganiczne matryce stanowią różne chemicznie otoczenie dla molekuł chromoforowych, obserwuje się konkurencyjność fotochromizmu normalnego i odwrotnego [158]. Wielu autorów wprowadza bilans hydrofilowo - hydrofobowy jako kluczowy czynnik kontrolujący konkurencyjnie przebiegające reakcje fotochromowe. [158, 159]. Schaudel i współpracownicy [159] badali hybrydowe organiczno-nieorganiczne matryce dopowane spirooksazyną (**Rys. 16 b**) i spiropiranem. W pracy przedstawili dwa rodzaje hybrydowych matryc, otrzymanych ze zmodyfikowanych organicznie alkoholanów kremu [ $R_xSi(OEt)_{4-x}$ , ( $R = CH_3, H$ )] i alkoholanów cyrkonu  $Zr(OPr^n)_4$ . Stwierdzili, że natura i kinetyka odpowiedzi fotochromowej zależy od równowagi hydrofobowo hydrofilowej materiału hybrydowego.

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE



**Rys. 16. Przykłady reakcji fotochromowych wybranych cząsteczek chromoforowych.**

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

Biteau i współpracownicy [158] zastosowali matryce otrzymane z różnych zmodyfikowanych organicznie prekursorów MTEOS, VTEOS PhTEOS i TEOS. Do opisu kinetyki fotochromizmu zaproponowano modele Gaussa i dwuwykładniczy, uwzględniające niehomogeniczną dystrybucję wolnej przestrzeni w matrycy. W nieorganiczno –organicznych hybrydowych matrycach autorzy także zaobserwowali konkurencyjność pomiędzy fotochromizmem normalnym i odwróconym, będącą wynikiem obecności różnych chemicznie środowisk otaczających cząsteczki spirookszazyny.

Autorzy badali także wpływ matrycy na kinetykę fotoizomeryzacji i fotodegradację w materiałach hybrydowych zawierających jako ugrupowania fotochromowe dostępne komercyjnie barwniki będące pochodnymi spirookszazyny. W celu otrzymania matryc o różnej polarności i gęstości sieciowania, wykorzystali funkcjonalizowane prekursory alkoksylsilanowe zawierające ugrupowanie epoksydowe, bezwodnikowe i aminowe [160].

Badano właściwości fotochromowe otrzymanych metodą zol-żel materiałów hybrydowych zawierających pochodne naftopirany w matrycy ormosilanowej [161, 162]. Oddziaływania różnych pochodnych naftopirany (**Rys. 16 c**) skutkowały różną kinetyką termicznej i fotoindukowanej reakcji odbarwienia. Najkrótszy czas powrotu w ciemności zaobserwowano w przypadku nie podstawionego ugrupowania chromoforowego, dzięki niepolarnemu charakterowi i słabym oddziaływaniom z polarną matrycą. Natomiast pochodne naftopirany z licznymi podstawnikami charakteryzowała bardzo stabilna forma otwarta chromoforu [161].

Stabilność jest jednym z kluczowych parametrów określających przydatność materiałów do zastosowań optycznych. Wprowadzenie organicznych grup funkcyjnych na powierzchnie wewnętrznych porów w matrycy, gdzie zlokalizowane są chromofory, zwiększa efektywność oddziaływań pomiędzy cząsteczką chromoforu i grupami Si-OH na powierzchni porów matrycy, co prowadzi do zwiększenia stabilności fotoczułych molekuł na wydłużoną ekspozycję światła UV [162]. Kolejnym badanym aspektem jest wpływ parametrów procesu zol-żel na właściwości fotochromowe naftopiranów w filmach materiałów należących do ormosilanów [163].

Badano fotochromowe materiały hybrydowe zawierające pochodne diaryloetenów (**Rys. 16 d**) i furylofulgidów (**Rys. 16 e**) charakteryzujące się dobrą wytrzymałością na zmęczenie przy wielokrotnych cyklach naświetlania i dobrą stabilnością formy barwnej [164, 165]. Fotochromizm diaryloetenów i furylofulgidów

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

polega na indukowanej światłem z zakresu UV wewnątrzcząsteczkowej reakcji zamknięcia pierścienia. Powstała barwna forma jest termicznie stabilna, chromofory nie ulegają w temperaturze pokojowej odbarwieniu, a reakcja otwarcia pierścienia indukowana jest za pomocą światła z zakresu widzialnego.

Duże zmiany współczynnika załamania światła indukowane naświetlaniem w zakresie UV uzyskano w fotochromowych materiałach hybrydowych zawierających perfluorowaną pochodną ditienuoetenu (**Rys. 16 f**) [166].

Przedmiotem wielu prac naukowych są także hybrydowe materiały fotochromowe zawierające pochodne azobenzenu. Badania obejmują zarówno układy, w których matryce siloksanowe są dopowane ugrupowaniami chromoforowymi oraz systemy, gdzie chromofory przyłączone są wiązaniem chemicznym do matrycy, co autorzy prac uzyskali poprzez zastosowanie odpowiednich funkcjonalizowanych prekursorów trialkoksylianowych. Struktury wybranych prekursorów chromoforowych przedstawione są na **Rys. 17**.

Riehl i współpracownicy [167] opisują fotoindukowany dichroizm i zmiany współczynnika załamania światła w materiałach hybrydowych zawierających jako ugrupowanie chromoforowe pochodną azobenzenu, Disperse Red 1, przyłączoną wiązaniem kowalencyjnym do matrycy (**Rys. 17 a**).

Badania kinetyki fotoizomeryzacji oraz reorientacji chromoforów prowadzącej do anizotropii optycznej materiału dla materiałów hybrydowych otrzymanych z chromoforowego prekursora (**Rys 17 a.**) są tematem prac Choi i współpracowników [168]. Autorzy określili także wpływ agregacji chromoforów i wygrzewania materiału na dynamikę izomeryzacji i indukowanej światłem spolaryzowanym liniowo dwójłomności.

Massino i współpracownicy [169] badali zapis siatki holograficznej w materiałach hybrydowych, w których ugrupowanie fotochromowe Disperse Red jest dopantem oraz przyłączone jest wiązaniem kowalencyjnym do matrycy. W przypadku układu typu guest/host autorzy interpretują tworzenie siatki jako rezultat nieodwracalnego procesu fotowysielania chromoforu. Natomiast w materiałach, w których chromofor jest związany z matrycą chemicznie, tworzenie nietrwalej siatki związane jest z fotoindukowaną dwójłomnością.

Badanie fotoindukowanej izomeryzacji *trans-cis* i izomeryzacji termicznej *cis - trans* pochodnych azobenzenu w krzemowych filmach zol-żelowych z uwzględnieniem takich parametrów jak ilość wolnej przestrzeni wokół chromoforów

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---

w matrycy i sztywności matrycy znaleźć można w pracach Ueda i współpracowników [170, 171].

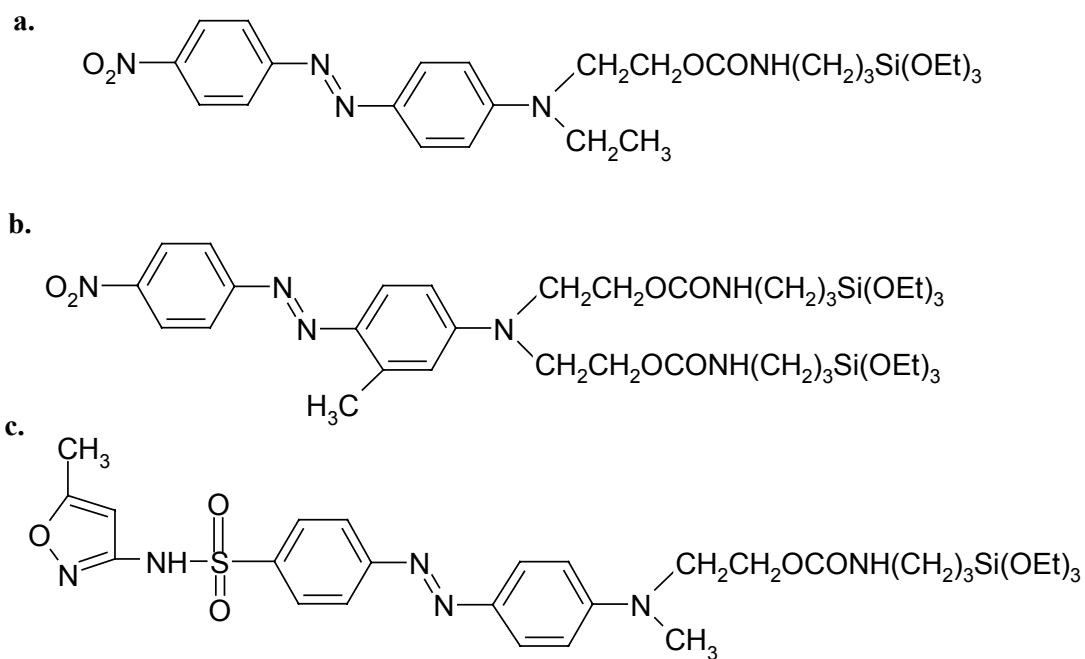
Interesująca jest także praca podejmująca porównanie fotoizomeryzacji *trans-cis* i termicznej izomeryzacji *cis-trans* pochodnych azobenzenowych w materiałach w masie i w postaci cienkich filmów, w celu określenia wpływu na właściwości fotochromowe różnic w mikrostrukturze otoczenia fotochromowego dopanta [172].

Stabilną reliefową siatkę powierzchniową zapisano w fotochromowym filmie zol-żelowym, który otrzymano stosując bifunkcyjny prekursor zawierający w strukturze ugrupowanie karbazolowe i chromoforowe (Disperse Red 1). Obecność dużej objętościowo cząsteczki karbazolu powoduje redukcję stopnia usieciowania matrycy, co przyczynia się do możliwości zapisu siatki powierzchniowej [173].

Z powyższego przeglądu literaturowego fotochromowych siloksanowych materiałów hybrydowych otrzymanych metodą zol-żel wynika, iż najczęściej stosowanym chromoforem będącym pochodną azobenzenu jest barwnik Disperse Red 1. Wiele innych chromoforów azobenzenowych o właściwościach nieliniowo optycznych było przedmiotem prac dotyczących materiałów fotorefraktywnych i o właściwościach nieliniowych optycznie [154, 155, 174-176]. Nieliczne są prace dotyczące materiałów fotochromowych zawierających pochodne azobenzenu inne niż Disperse Red 1. Przykładem może być praca dotycząca badania właściwości fotochromowych i zapisu siatki dyfrakcyjnej w filmach zol-żelowych, w których ugrupowaniem chromoforowym jest azobenzenowa pochodna zawierająca ugrupowanie sulfonamidowe i pierścień heterocykliczny (**Rys. 17 c**) [177].

#### 4. MATERIAŁY FOTOCHROMOWE

---



Rys. 17. Funkcjonalizowane chromoforowe prekursorzy trialkoksysilanowe.

### 5. Cel pracy

Analiza danych literaturowych dotyczących aktualnych kierunków rozwoju optoelektroniki pozwoliła na wyznaczenie celu i zakresu niniejszej pracy. Biorąc pod uwagę znane z literatury rezultaty badań licznych ośrodków badawczych, określony został ogólny cel prezentowanej pracy.

*Celem niniejszej pracy była synteza i ocena właściwości fotochromowych nowych materiałów polimerowych i hybrydowych. Ugrupowaniem chromoforowym była pochodna azobenzenowa zawierająca w pozycji 4 i 4' elektrono-donorową grupę aminową i elektrono-akceptorową grupę cyjanową. Właściwości fotochromowe badano w polimetakrylanach zawierających ugrupowanie chromoforowe w łańcuchu bocznym oraz w nieorganiczno – organicznych materiałach hybrydowych, w których ugrupowanie chromoforowe przyłączone było chemicznie do matrycy.*

Zakres pracy obejmował:

- obliczenia kwantowo-chemiczne, mające na celu wytypowanie struktur o właściwościach fotochromowych i nieliniowych optycznie;
- przeprowadzenie syntez: chromoforów, chromoforowych monomerów metakrylowych, polimerów metakrylowych zawierających ugrupowania chromoforowe w łańcuchu bocznym, chromoforowych prekursorów siloksanowych, materiałów hybrydowych metodą zol-żel;
- charakterystykę produktów syntez: wyznaczenie średniego ciężaru cząsteczkowego, temperatury rozkładu oraz temperatur przemian fazowych, identyfikację mezofaz ciekłokrystalicznych polimetakrylanów oraz określenie właściwości spektralnych w zakresie UV-VIS;
- zbadanie właściwości fotochromowych otrzymanych materiałów polimerowych i hybrydowych, takich jak: izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, zmiana współczynnika załamania światła, oraz zdolności do fotoindukowanej orientacji;



## 5. CEL PRACY

---

- zbadanie dynamiki molekularnej, a w szczególności ruchów orientacyjnych ugrupowań chromoforowych w polimetakrylanach i materiałach hybrydowych metodą spektroskopii relaksacji dielektrycznej;
- ocenę zdolności tworzenia siatki dyfrakcyjnej w otrzymanych materiałach fotochromowych.

## **II. BADANIA WŁASNE**

## 6. MATERIAŁY I METODY

## 6.1 Charakterystyka surowców

Tabela 2. Charakterystyka użytych surowców.

<i>Surowiec</i>	<i>Czystość</i>	<i>Właściwości</i>	<i>Producent</i>
N-metyloanilina	98%	ciecz M = 107,16 T <sub>w</sub> = 196 d = 0,989	Aldrich
Chlorohydryna etylenowa (2-chloroetanol)	cz.	ciecz bezbarwna M = 80,51 T <sub>w</sub> = 127-129 d = 1,202	Synchemika
2-(2-Chloroetoksy)etanol	99%	ciało stałe M = 124,57 T <sub>w</sub> = 79-81/5 mm d = 1,180	Aldrich
4-Aminobenzonitryl	98%	ciało stałe M = 118,14 T <sub>i</sub> = 83-85	Aldrich
2-Amino-5-nitrotiazol		ciało stałe M = 145,17 T <sub>i</sub> = 195-200	Aldrich
Kwas amidosulfonowy NH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	cz.	ciało stałe M = 97,09 T <sub>i</sub> = 200	POCh Gliwice
Azotyn sodowy NaNO <sub>2</sub>	cz.	ciało stałe M = 69,00 T <sub>i</sub> = 271	POCh Gliwice
Bezwodny octan sodu		ciało stałe M = 82,04 T <sub>rokl.</sub> = 324	POCh Gliwice
Bezwodnik kwasu metakrylowego	94%	ciecz M = 154,17 T <sub>w</sub> = 80	Aldrich
4-(Dimetylamino)pirydyna (DMAP)	99%	ciało stałe M = 122,17 T <sub>t</sub> = 108-114	Aldrich
2,6-Di-tert-butylo-4- etylofenol	99%	ciało stałe M = 124,14 T <sub>t</sub> = 55-57	Aldrich
2-Metoksyetanol	cz.	ciecz bezbarwna M = 76,10 T <sub>w</sub> = 124,5 d = 0,96	Aldrich

## 6. MATERIAŁY I METODY

1,1'-Azobisisobutyronitryl (AIBN)	cz.d.a.	ciało stałe M = 164,21 T <sub>t</sub> = 2-105	Fluka
Kopolimer metakrylan metylu-co-metakrylan butylu		ciało stałe M <sub>w</sub> ~ 75000 d = 1,150	Aldrich
γ-Butyrolakton	cz.	ciecz bezbarwna M = 86,09 T <sub>w</sub> = 204 d = 1,1254	Sigma
3-(trietoksysylo) propylo izocyjanian (ICPTEOS)		ciecz bezbarwna M = 247,36 T <sub>w</sub> = 283 d = 0,999	Aldrich
Tetraetoksysilan (TEOS)	98%	ciecz bezbarwna M = 208,33 T <sub>w</sub> = 168 d = 0,934	Aldrich
DMSO – d <sub>6</sub>	99,5% 1% v/v TMS	ciecz M = 84,18 T <sub>w</sub> = 55/5 mm Hg d = 1,19	Aldrich
Chloroform – d <sub>6</sub>	99,8% 1% v/v TMS	ciecz M = 120,39 T <sub>w</sub> = 60,9/760 mm Hg d = 1,5	Aldrich
Dilaurynian dibutylocynowy (DBTDL)	95%	ciecz M = 631,56 d = 1,066	Aldrich

*Skróty stosowane w tabeli:*

M – masa molowa [g/mol]

T<sub>t</sub> – temperatura topnienia [°C]

T<sub>w</sub> – temperatura wrzenia [°C]

d – gęstość [g/cm<sup>3</sup>]

cz. – czysty

cz.d.a. – czysty do analiz

Pozostałe nie wymienione 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. Synteza chromoforów

#### 6.2.1.1. Synteza 2-[metylo(fenyl)amino]etanolu (1a)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z opisem literaturowym [178]. Kolejne etapy syntezy przedstawiono na **Rys 18**.

W kolbie okrągłodennej umieszczono 1,0 mol (80,5 g) chlorohydryny etylenowej i 200 ml wody. Mieszaninę zobojętniono za pomocą 0,5 molowego roztworu wodnego NaOH. Następnie dodano 1,1 mola (117,9 g) N-metyloaniliny i 2,0 g KJ i całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 25 godz. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej wkroplono 120 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodnego NaOH i ogrzewano jeszcze przez 0,5 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę rozdzielono w rozdzielaczu. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym KOH, a następnie poddano destylacji frakcyjnej z użyciem krótkiej kolumny destylacyjnej Vigreux. Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 70%.

#### 6.2.1.2. Synteza 2-{2-[metylo(fenyl)amino]etoksy}etanolu (1b)

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

#### 6.2.1.3. Synteza N,N-[4-[4-nitrylobenzo]diazol]fenyl)- metylo-2-hydroksyetyloaminy (CN)

Syntezę przeprowadzono analogicznie z opisem literaturowym [179]. W zlewce o pojemności 250 ml odważono 0,034 mol (4 g) 4-aminobenzonitrylu i 25 ml kwasu solnego i ogrzewając w temperaturze nie przekraczającej 60 °C mieszano do otrzymania klarownego roztworu. Następnie do ogrzewanego roztworu dodano 35 ml wody destylowanej i 50 ml lodowatego kwasu octowego. Ponownie mieszano i ogrzewano w temperaturze 60°C do uzyskania klarownego roztworu. Mieszanie

kontynuowano jeszcze przez 1h w temperaturze pokojowej. Następnie całość ochładzano w łaźni lodowej do temperatury poniżej 4 °C. W kolejnym kroku zawartość zlewki diazowano wkraplając powoli do mieszaniny roztwór 0,037 mola (2,55 g) NaNO<sub>2</sub> w 10 ml wody, tak, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 4 °C. Po około 20 minutach od dodania ostatniej porcji roztworu NaNO<sub>2</sub> nadmiar kwasu azotowego usuwano nasyconym, wodnym roztworem kwasu amidosulfonowego. Obecność HNO<sub>2</sub> weryfikowano przy użyciu papierka jodokrobiowego.

Równolegle w drugiej zlewce przygotowano roztwór 0,037 mola (5,6g) 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (**1a**) w 30 ml kwasu octowego i ochłodzono do temperatury poniżej 5 °C. Schłodzony roztwór małymi porcjami wlewano do mieszaniny reakcyjnej. Całość dokładnie mieszano. Następnie dodano 3,5 g bezwodnego octanu sodu. Po dokładnym wymieszaniu pozostawiano na kilkanaście godzin w łaźni lodowej. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano kilkakrotnie wodą. Wytrącony osad odsączono i przemywano wodą do momentu uzyskania obojętnego przesączu. Produkt (otrzymany z wydajnością 72%) oczyszczano przez krystalizację z acetonitrylu. Temperatura topnienia otrzymanego produktu wynosiła 144-144,5 °C.

### **6.2.1.4. Synteza *N,N*-[4-[4-benzonitrylo]diazol]fenylo]-metylo-2-(2-hydroksyetoksy)metylo aminy (CNO)**

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.3.

W tym miejscu 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanol (**1b**). Właściwy produkt otrzymano z wydajnością 61%. Temperatura topnienia wynosiła 84-86 °C.

### **6.2.1.5. Synteza *N,N*-[4-[3-[nitrotiazylo]diazol]fenylo]metylo-2-hydroksyetyloaminy (TH)**

Syntezę przeprowadzono analogicznie z opisem literaturowym [180].

Do 9,4 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umieszczonego w zlewce o pojemności 50 ml dodano porcjami 0,017 mola (1,17 g) NaNO<sub>2</sub>. Następnie ogrzano do temperatury 60 °C i mieszano przez 45 minut. Po schłodzeniu tego roztworu do temperatury poniżej 5 °C dodano porcjami 18,6 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów propionowego i octowego w stosunku objętościowym 1:5, uważając, aby temperatura nie przekroczyła 5 °C. Po 10 minutach

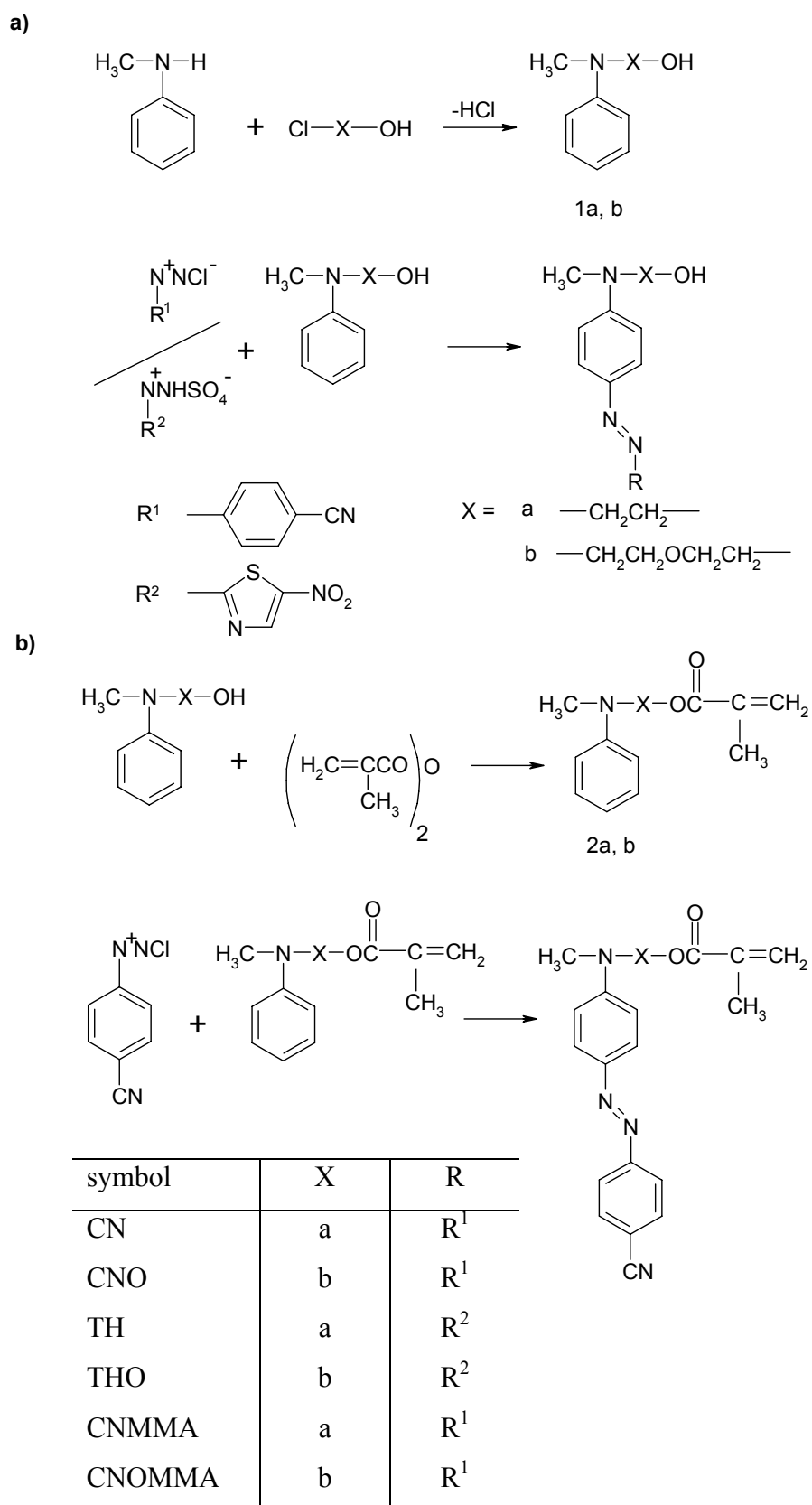
od wkroplenia mieszaniny kwasów zredukowano temperaturę do  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  i nie przekraczając tej temperatury dodano porcjami 0,014 mol (2,00 g) stałego 2-amino-5-nitrotiazolu. Powstałą masę mieszano przez 2 godziny w temperaturze poniżej  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Następnie usunięto nadmiar kwasu  $\text{HNO}_2$  przy użyciu nasyconego wodnego roztworu kwasu amidosulfonowego.

W kolejnym etapie do przygotowanego wcześniej w zlewce o pojemności 50 ml roztworu 0,014 mola (g) 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (**1a**) w  $15\text{ cm}^3$  kwasu octowego ochłodzonego w łaźni lodowej do temp.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  dodano powoli sól diazoniową otrzymaną w pierwszym etapie. Aby nie dopuścić do przekroczenia przez mieszaninę reakcyjną temperatury  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , po każdej dodanej porcji soli diazoniowej zawartość zlewki dokładnie mieszano i pozostawiano na około minutę. Po dodaniu ostatniej porcji, otrzymaną masę mieszano w tej temperaturze przez 2 godziny, a następnie zobojętniono octanem amonu. Mieszaninę poreakcyjną wylano do  $500\text{ cm}^3$  wody i pozostawiono w temperaturze pokojowej pod wyciągiem.

Powstały osad przesączono, przepłukano wodą i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej. Otrzymany produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej, używając silikażel 60, stosując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran (THF) i mieszaninę chloroform: aceton octan etylu (4: 2 : 1) jako eluent. Z zebranej frakcji o barwie niebieskiej, zawierającej syntezowany chromofor, odparowano na wyparce rotacyjnej rozpuszczalniki. Otrzymany z wydajnością 30,9 % produkt wykrystalizowano z mieszaniny metanol : etanol 3:1 uzyskując niebieskie kryształy. Temperatura topnienia wynosiła  $145\text{-}150,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

### **6.2.1.6. Synteza *N,N*-[4-[3-[nitrotiazylodiazol]fenylo]metylo-2-(2-hydroksyetoksy)etyloaminy (THO)**

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.1.5. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanol (**1b**). jako eluent zastosowano mieszaninę chloroform: aceton (4:1). Otrzymany z wydajnością 25,8% produkt wykrystalizowano z mieszaniny metanol : etanol (3:1) otrzymując niebieskie kryształy. Temperatura topnienia wynosiła  $115\text{-}117\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 18. Schemat reakcji otrzymywania: a) chromoforów, b) chromoforowych monomerów metakrylowych.



## 6.2.2. Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych.

### 6.2.2.1 Synteza metakrylanu 2-[metylo(fenylo)amino]etylu

2-[metylo(fenylo)amino]etanol (**1a**), (0,17 mola, 25,7 g), 4-dimetyloaminopirydynę (2,1 g), i 2,6-di-tert-butylo-4-etylofenol (0,1 g) rozpuszczono w 84 cm<sup>3</sup> bezwodnej pirydyny. Następnie porcjami dodano bezwodnik kwasu metakrylowego (0,22 mola, 34,0 g). Kolbę i chłodnicę przedmuchano azotem i mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 15 min. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> octanu etylu i dodano 0,1 g 2,6-Di-tert-butylo-4-etylofenolu. Mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i przemywano kilkakrotnie 0,1 molowym roztworem NaHCO<sub>3</sub> i na koniec wodą. Zebraną fazę organiczną suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przez 12 godz. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano na wyparce rotacyjnej. Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 98%.

### 6.2.2.2 Synteza metakrylanu 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etylu (**2b**)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.2.1. W miejsce 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu zastosowano 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanol (**1b**), (0,17 mola, 33,2 g). Wydajność otrzymanego produktu wynosiła 88%.

### 6.2.2.3. Synteza metakrylanu 2-{{4-[(E)-(4-cyjanofenylo) diazenylo]}(metylo)amino}etylu (CNMMA)

Mieszaninę 0,036 mola (4,25 g) 4- aminobenonitrylu i 18 cm<sup>3</sup> stężonego HCl mieszano i ogrzewano do temperatury ok. 50-60 °C. Następnie dodano 80 cm<sup>3</sup> wody i 118 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Całość ochłodzono do temperatury 0-5 °C i dodawano małymi porcjami roztwór NaNO<sub>2</sub> (0,043 mola w 7 cm<sup>3</sup> wody) tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie wzrosła powyżej 5 °C. Po 20 min. od zakończenia dodawania NaNO<sub>2</sub> usuwano nadmiar kwasu azotowego III za pomocą nasyconego roztworu wodnego kwasu amidosulfonowego, sprawdzając obecność HNO<sub>2</sub>

papierkiem jodoskrobiowym. Po usunięciu nadmiaru kwasu azotowego III do mieszaniny wlewano, jednocześnie mieszając, ochłodzony do temperatury 0-5 °C roztwór 2-[metylo(fenyl)amino]etylo 2-metakrylanu (**2a**) (0,046 mola) w 150 cm<sup>3</sup> 2- metoksyetanolu. Następnie dodawano 0,57 mola bezwodnego octanu sodu, dokładnie mieszano i pozostawiano w łaźni z lodem na kilka godzin. Po tym czasie otrzymaną mieszaninę reakcyjną rozcieńczano trzykrotnie wodą. Wytrącony barwny osad odsączano na lejku ze spiekim, przemywano kilkakrotnie wodą i suszono w temperaturze 50-60 °C. Produkt (otrzymany z wydajnością 94 %) oczyszczano przez krystalizację z DMF. Temperatura topnienia wynosiła 184,5-188 °C.

### **6.2.2.4. Synteza metakrylanu 2-[4-[(E)-(4-cyjanofenyl)diazenyl]fenyl]metyloamino]etoksy etylu (CNOMMA)**

Syntezę przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.2.3. W miejsce metakrylanu 2-[metylo(fenyl)amino]etylu (**2a**) użyto metakrylan 2-[2- [metylo(fenyl)amino]etoksy]etylu (**2b**). Wydajność otrzymanego barwnego produktu wynosiła 90 %. Temperatura topnienia wynosiła 128-130 °C.

### **6.2.3. Synteza polimerów metakrylowych**

#### **6.2.3.1. Synteza homopolimeru pCNhomo**

W kolbie okrągłodennej umieszczono 5,0 g monomeru chromoforowego CNMMA oraz 0,4 g inicjatora – azobisisobutyronitrylu (AIBN). Z kolby usuwano powietrze, przedmuchiując ją przez kilka minut azotem. Następnie dodano 30,0 cm<sup>3</sup> świeżo przygotowanej mieszaniny rozpuszczalników THF:  $\gamma$ -butyrolakton (7:3), ogrzewano do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 72 godz. Po tym czasie zawartość kolby wylewano do wody i pozostawiano na kilka tygodni zmieniając co jakiś czas wodę. Gdy osad stwardniał, odlewano wodę, osad suszono na powietrzu, rozdrabniano, a następnie suszono w suszarce, w temperaturze ok. 50 °C. Homopolimer otrzymano z wydajnością 98 %.

### 6.2.3.2. *Synteza homopolimeru pCNOhomo*

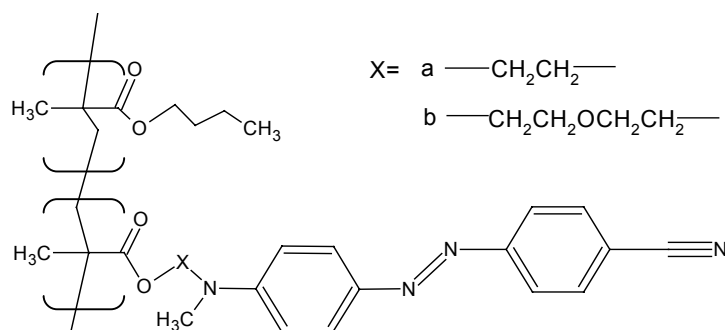
Polimeryzację przeprowadzono zgodnie z przepisem podanym w punkcie 6.2.3.1, stosując jednak 5,0 g monomeru CNOMMA zamiast monomeru CNMMA. Polimer otrzymano z 95 % wydajnością.

### 6.2.3.3. *Synteza kopolimerów metakrylowych.*

Kopolimery, których struktury przedstawiono na **Rys. 19**, otrzymywano na drodze kopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej według następującej procedury. W kolbie okrągłodennej umieszczano odpowiednie ilości monomerów oraz inicjatora AIBN (1,1'-azobisizobutyronitryl) w ilości 8% wag. w stosunku do monomerów i usuwano z niej powietrze przedmuchiując kolbę azotem przez kilka minut. Następnie dodawano 30,0 cm<sup>3</sup> mieszaniny rozpuszczalników THF:  $\gamma$ -butyrolakton (7:3), ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 72 godz. Po tym czasie zawartość kolby wylewano do zlewki z wodą i pozostawiano na kilka tygodni zmieniając co jakiś czas wodę. Gdy osad stwardniał, odlewano wodę, osad suszono na powietrzu, rozdrabniano, a następnie suszono w suszarce, w temperaturze ok. 50 °C. Stosunki wagowe komonomerów użytych do reakcji, wydajności oraz nazwy otrzymanych kopolimerów zestawiono w **Tabeli 3**.

*Uwagi:*

1. Przed przystąpieniem do procesu kopolimeryzacji z handlowego metakrylanu butylu usuwano inhibitor według następującej procedury[181].  
W rozdzielaczu umieszczano równe części komonomeru i 10% roztworu wodnego NaOH. Całość wytrząsano, a następnie usuwano cięższą fazę wodną. Procedurę powtarzano do momentu, gdy roztwór NaOH nie ulegał zabarwieniu. Następnie komonomer przemywano kilkakrotnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu ekstraktu wodnego (pH sprawdzano za pomocą papierka uniwersalnego) i suszono przez jedną dobę nad bezwodnym siarczanem sodu (ok. 100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 1 dm<sup>3</sup> komonomeru).
2. THF użyty do reakcji suszono nad sitami molekularnymi 4A.
3. Mieszaninę rozpuszczalników THF:  $\gamma$ -butyrolakton sporządzano bezpośrednio przed syntezą.



Rys. 19. Struktury otrzymanych polimerów metakrylowych.

Tabela 3. Warunki procesu kopolimeryzacji monomerów chromoforowych z metakrylanem butylu (MB).

<i>Nazwa użytego monomeru chromoforowego</i>	<i>Nazwa polimeru</i>	<i>m<sub>ch</sub></i> <sup>*</sup> [g]	<i>m<sub>MB</sub></i> <sup>*</sup> [g]	<i>m<sub>ch</sub>/m<sub>MB</sub></i> [% wag.]	<i>Wydajność</i> [%]
CNMMA	pCN80	0,4	0,1	80/20	54
	pCN50	0,25	0,25	50/50	72
	pCN30	1,5	3,5	30/70	70
CNOMMA	pCNO80	0,4	0,1	80/20	80
	PCNO50	0,25	0,25	50/50	65
	pCNO30	1,5	3,5	30/70	63

\* użyte oznaczenia:

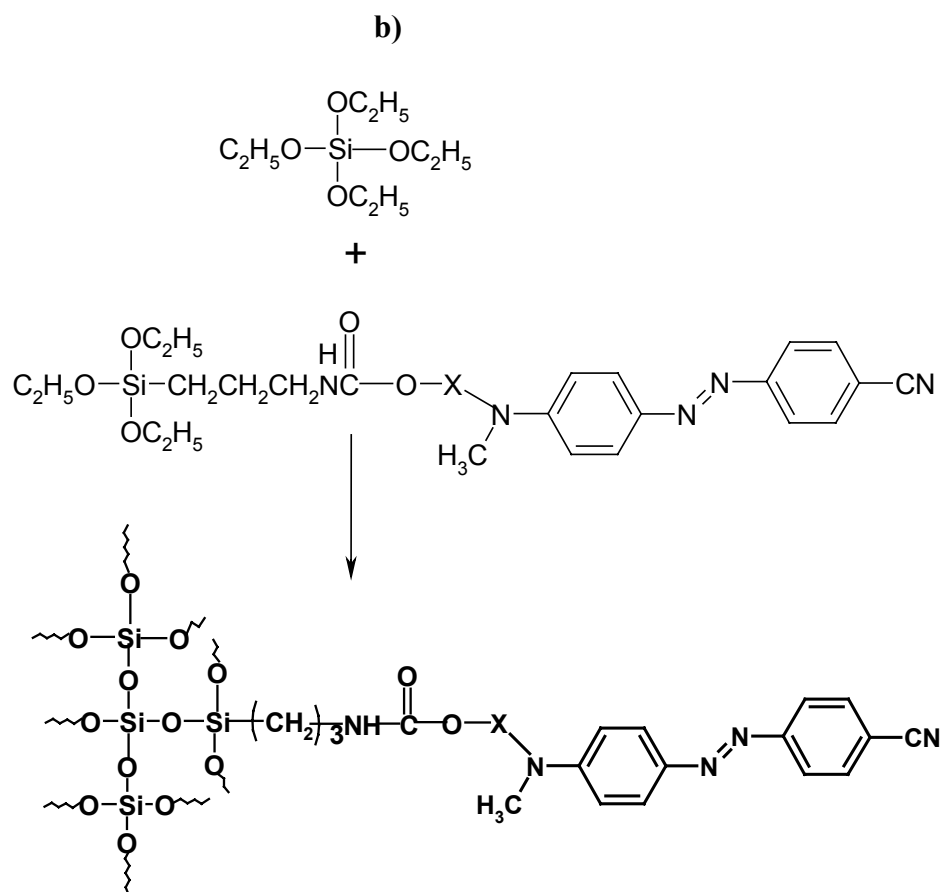
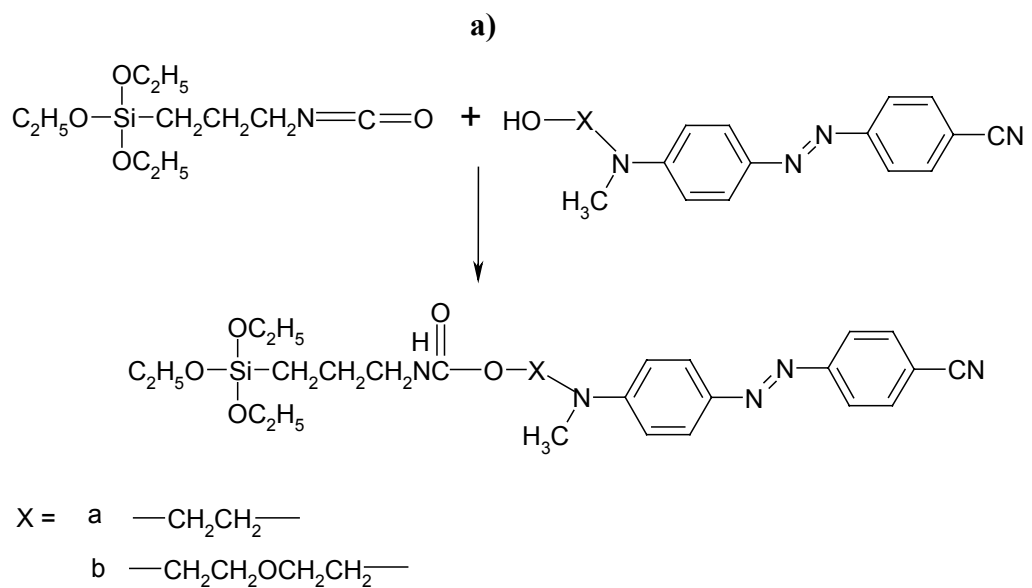
*m<sub>ch</sub>* – masa monomeru chromoforowego*m<sub>MB</sub>* – masa metakrylanu butylu

#### 6.2.4. Synteza materiałów hybrydowych

##### 6.2.4.1. Synteza chromoforowego prekursora zol-żel (ICPTESCN)

Syntezę przeprowadzono zgodnie z opisem literaturowym [182] Schemat reakcji przedstawia **Rys.20 a**.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml odważono 1,78 mmola (0,5 g) chromoforu CN i rozpuszczono w 15 ml THF. Następnie dodano 3,57 mmola (0,88 g) (trietoksylo)propylo izocyjanianu (ICPTEOS) i całość mieszano 10 min w temperaturze pokojowej przedmuchując suchym azotem. Po dodaniu katalitycznej ilości dilaurynianu dibutylocynowego (DBTDL) ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze 60 °C. Postęp reakcji monitorowano metodą cienkowarstwowej chromatografii żelowej. Roztwór reakcyjny wylano do heksanu, a wtrącony pomarańczowy proszek przesączono, suszono pod próżnią w temp. 60 °C. Otrzymany z wydajnością 81% produkt przechowywano w eksykatorze. Strukturę produktu potwierdzono metodą <sup>1</sup>HNMR i FTIR.



Rys. 20. Schemat reakcji otrzymywania: a) funkcjonalizowanego monomeru siloksanowego, b) hybrydowego materiału fotochromowego.

#### 6.2.4.2. Synteza hybrydowego materiału siloksanowego

Syntezę metodą zol-żel przeprowadzono dwuetapowo według opisu literaturowego [183]. Schemat reakcji przedstawia **Rys. 20 b**.

##### I etap

W kolbie okrągłodennej o pojemności 15 ml odważono 0,22 mmola (0,06 g) chromoforu CN i rozpuszczono w 2,3 ml pirydyny. Następnie dodano 0,5 mmola (0,12 g) 3-(trietoksylopropylo)izocyjanianu (ICPTEOS) i całość mieszano 10 min w temperaturze pokojowej przedmuchując suchym azotem. Po dodaniu katalitycznej ilości dilaurynianu dibutylocynowego (DBTDL) ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze 80 °C. Postęp reakcji monitorowano metodą cienkowarstwowej chromatografii żelowej oraz metodami spektroskopowymi <sup>1</sup>HNMR i FTIR.

##### II etap

W drugim etapie procesu zol-żel do roztworu reakcyjnego dodano 1,7 mmola (0,35 g) tetraetyloortosilanu (TEOS) (0,017 mol) i 43,41 mmol etanolu. Po 10 minutach mieszania do układu wkraplano powoli wodę (8,33 mmol) i 0,1 mmol HCl jako katalizator. Mieszanie kontynuowano jeszcze przez 45 minut w temperaturze pokojowej.

##### **Uwagi:**

1. Pirydyna użyta do reakcji była uprzednio ogrzewana pod chłodnicą zwrotną z pastylkami wodorotlenku potasu, a następnie bezpośrednio przed reakcją rozpuszczalnik przedestylowano zabezpieczając starannie aparaturę przed dostępem wilgoci z powietrza.  $T_w = 115$  °C.
2. Etanol użyty w procesie zol-żel otrzymano przez odwadnianie etanolu rektyfikowanego (95,6% wag. etanolu) tlenkiem wapnia. Mieszaninę etanolu rektyfikowanego i świeżo wyprażonego tlenku wapnia ogrzewano do łagodnego wrzenia w ciągu 6 godzin w kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną z podwójnym płaszczem chłodzącym, zabezpieczoną u wylotu rurką z chlorkiem wapnia. Następnie oddestylowano na zestawie składającym się dodatkowo z nasadki łapacza kropli, która zapobiegała przedostawaniu się tlenku wapnia do chłodnicy. Destylat, etanol absolutny (99,5% wag. etanolu), przechowywano nad sitami molekularnymi 4A.

### 6.3 Metody pomiarów

#### 6.3.1 Charakterystyka produktów syntezy

Syntezowane związki charakteryzowano za pomocą spektroskopii  $^1\text{H}$ NMR, UV-VIS i IR. Produkty polimeryzacji i kopolimeryzacji charakteryzowano ponadto poprzez wyznaczenie ich ciężarów cząsteczkowych, temperatur rozkładu i temperatur przemian fazowych. Tekstury optyczne obserwowano za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego, a ostateczną identyfikację typu mezofaz materiałów ciekłokrystalicznych przeprowadzono w oparciu o wyniki szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

a) Widma  $^1\text{H}$ NMR rejestrowane były za pomocą aparatu Bruker AMX 300 MHz. Do pomiaru używano roztworów w DMSO- $d_6$  lub  $\text{CDCl}_3$ , stosując TMS jako wzorzec.

b) Widma UV-VIS chromoforów w roztworach w DMSO rejestrowane były za pomocą aparatu Diode Array Hewlett Packard Spectrophotometer 8452A. Pomiary wykonywano w kuwetach kwarcowych o grubości 1,0 cm.

Badania fotoizomeryzacji *trans-cis* ugrupowań cyjanoazobenzenowych w materiałach hybrydowych i polimetakrylanach przeprowadzono w Faculty of Applied Science, Polymer Materials and Engineering, Delft University of Technology w Holandii. Widma absorbcyjne rejestrowano za pomocą spektrofotometru AvaSpec-102 Fiber Optic AVANTES z halogenową lampą typu HL-2000-LL AVANTES. Pomiary wykonywano dla cienkich filmów naniesionych metodą "spin-coating" na płytki szklane. Filmy naświetlano niebieskim światłem diodowym (LED typu LB 54360 OSRAM) o natężeniu ok. 2,8 mW/cm<sup>2</sup>.

c) Widma promieniowania podczerwonego zarejestrowano w spektrofotometrze z transformacją Fouriera PERKIN ELMER System 2000 FT-IR. Pomiary wykonano dla związków w pastylkach w KBr lub w roztworach w tetrahydrofuranie. Transmisję promieniowania podczerwonego rejestrowano w zakresie spektralnym 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

d) Temperatury topnienia oczyszczonych chromoforów mierzono za pomocą stolika Boetiusa. Użyty termometr pozwalał na odczyt temperatury z dokładnością do 0,5 °C.



e) Średni ciężar cząsteczkowy homopolimerów i kopolimerów metakrylowych wyznaczono metodą chromatografii żelowej (GPC) przy użyciu zestawu składającego się z pompy Water 590, kolumn styrażelowych o rozmiarach porów:  $10^6$ ,  $10^4$ ,  $500 \text{ \AA}$ , detektorów UV i refraktometrycznego. Zastosowanym eluentem był tetrahydrofuran. Średnie ciężary cząsteczkowe badanych polimerów oraz ich współczynniki dyspersji wyznaczono w oparciu o kalibrację wykonaną dla wąskich standardów polistyrenowych.

e) Analizę metodami termogravimetryczną (TGA) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) polimetakrylanów i materiałów hybrydowych przeprowadzono w Molecular and Nanomaterials, Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven w Belgii przy użyciu kalorymetru skaningowego METTLER TOLEDO. Próbki umieszczone były w tyglach platynowych. Pomiarów wykonano w atmosferze azotu z szybkością ogrzewania i chłodzenia  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

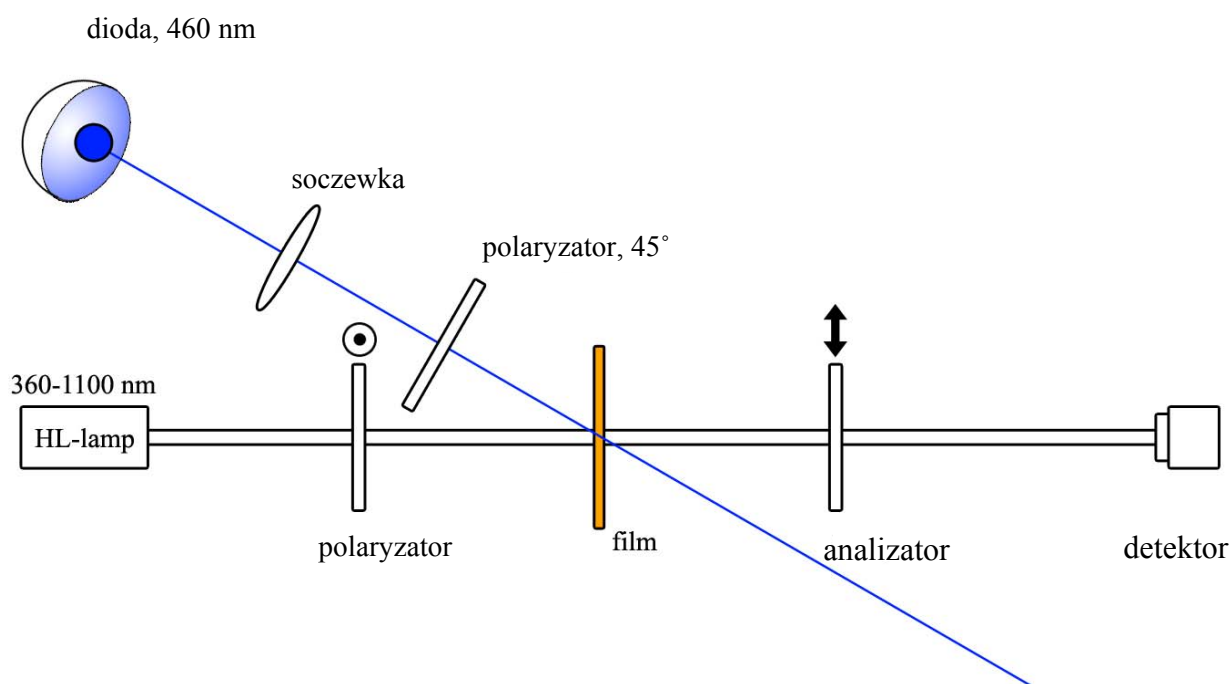
g) Badania metodą optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (POM) wykonano w Acoustics and Thermal Physics Section, Department of Physics and Astronomy, Katholieke Universiteit Leuven w Belgii. Tekstury faz ciekłokrystalicznych chromoforów i polimetakrylanów obserwowano przy użyciu polaryzacyjnego mikroskopu optycznego Olympus BH-2 wyposażonego w kontroler temperatury FP90 Mettler Toledo i grzewczy stolik mikroskopowy FP82HT. Mikrofotografie rejestrowano przy użyciu kolorowej video kamery JVC TK-C1381EG przy powiększeniu 20x.

h) Identyfikację typu mezofaz chromoforów i polimetakrylanów przeprowadzono metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS) w Faculty of Applied Science, Polymer Materials and Engineering, Delft University of Technology w Holandii. Dyfraktogramy materiałów w kapilarach o średnicy wewnętrznej  $0,7 \text{ mm}$  rejestrowano za pomocą dyfraktometru Bruker Nonius D8-Discover wyposażonego we własnej konstrukcji piec przystosowany do kapilar. Kapilara umieszczona była wewnątrz zorientowanej pionowo grafitowej tuby z poprzecznym otworem umożliwiającym swobodne przejście wiązki promieni X. Temperaturę grafitowej tuby kontrolowano za pomocą systemu składającego się z termozłącza przyłączonego do kontrolera PID i źródła prądu, umożliwiającego pomiary w przedziale temperatur  $25 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Próbki mierzono w zakresie kątowym  $2-40^\circ$  ( $2\theta$ ). W celu

orientacji materiału ciekłokrystalicznego, prostopadle do kapilary przyłożone było zewnętrzne pole magnetyczne o indukcji magnetycznej 4T. Dyfraktogramy rejestrowano w czasie 10 min przy dystansie 10 cm pomiędzy kapilarą i detektorem.

### 6.3.2 Pomiary fotoindukowanej orientacji

Badania przeprowadzono w Faculty of Applied Science, Polymer Materials and Engineering, Delft University of Technology w Holandii. Widma absorbcyjne rejestrowano za pomocą spektrofotometru AvaSpec-102 Fibere Optic AVANTES z halogenową lampą typu HL-2000-LL AVANTES. Jako źródło światła niebieskiego zastosowano diodę typu LB 54360 OSRAM. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na **Rys. 21**.



**Rys. 21.** Schemat układu pomiarowego do pomiaru fotoindukowanej orientacji.

### 6.3.3 Pomiary elipsometryczne

Pomiary grubości filmów polimerowych oraz zmiany współczynnika załamania światła wykonano przy pomocy elipsometru Ellipsometer EL X-O2C, DRE-Dr, Ellipsometerbau GmbH (Germany). Pomiary przeprowadzono przy liniowo spolaryzowanej wiązce światła padającego o długości 632 nm i mocy 3mW. Kąt padania wiązki wynosił 65°. Sposób przygotowywania próbek opisano w punkcie 6.3.6.

### 6.3.4. Pomiary relaksacji dielektrycznej

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 wysokorozdzielczego analizatora dielektrycznego (ALPHA analyzer, Novocontrol Technologies) oraz systemu kontroli temperatury Novocontrol Quatro, zapewniającego stabilizację temperatury próbki z dokładnością lepszą niż 0,05K. Pomiary dielektryczne wszystkich próbek prowadzono w zakresie częstotliwości od 10<sup>-1</sup>Hz do 10<sup>6</sup> Hz w temperaturach od 170 °C do -40 °C w krokach co 5K z prędkością zmiany temperatury wynoszącą ok. 0,5 K/min. Sposób przygotowania próbek do tych pomiarów opisano w punkcie 6.3.6. Wszystkie pomiary wykonywano w atmosferze azotu zapobiegającej pobieraniu wilgoci i uniemożliwiającej przebieg procesów utleniających podczas pomiaru. Grubość filmu,  $L$ , obliczono z wartości pojemności elektrycznej,  $C'$ , kondensatora płasko - równoległego w temperaturze pokojowej, wg wzoru (5):

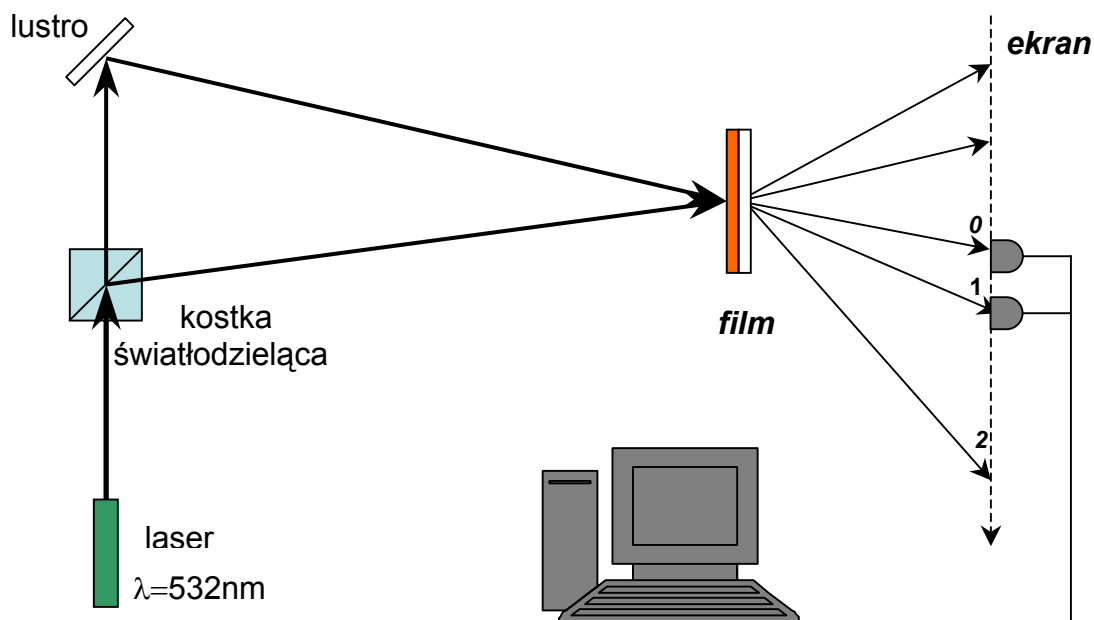
$$C' = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 S}{L}, \quad (5)$$

gdzie  $\varepsilon'$  jest przenikalnością elektryczną materiału,  $\varepsilon_0$  przenikalnością elektryczną próżni,  $S$  powierzchnią elektrod ( $S = 4 \text{ mm}^2$ ).

### 6.3.5 Zapis siatki dyfrakcyjnej

Zapisu siatki dyfrakcyjnej dokonano metodą mieszania dwóch fal, przy użyciu lasera o długości fali 532nm i mocy 10mW.

Schemat układu pomiarowego przedstawia **Rys. 22**.

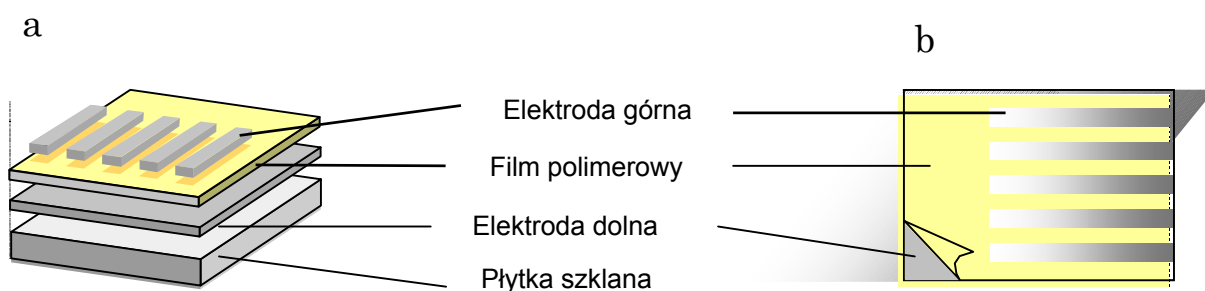


**Rys. 22.** Schemat układu pomiarowego zastosowanego do pomiaru wydajności dyfrakcji.

### 6.3.6. Sposoby przygotowania próbek

Do badań metodą spektroskopii UV-Vis oraz pomiarów wykonywanych metodą elipsometryczną stosowano cienkie warstwy polimerowe. Próbkę przygotowano metodą spin-coating z roztworów w THF o stężeniu 2-4% wag. badanych polimerów na odpowiednio przygotowane płytki szklane (szkiełka mikroskopowe, płytki szklane zmatowione). W razie potrzeby, roztwory polimerów filtrowane były przez filtry membranowe (Millipore,  $0,45\mu\text{m}$ ). Płytki suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Do zapisu siatki dyfrakcyjnej przygotowano grubsze filmy polimerowe metodą wylewania roztworów o stężeniu 10-12% wag. badanych materiałów. 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 przygotowywane były według następującej procedury. Na czyste (odtłuszczone) szkiełko mikroskopowe naparowywano półprzezroczystą warstwę aluminium grubości ok.  $40 \pm 10$  nm. Na tak przygotowane podłoże nanoszono warstwę polimeru metodą „spin-coating” (grubość około 100nm) z 2% roztworu polimeru w THF. Próbki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$  przez 4 godziny oraz w przypadku materiałów o wysokiej temperaturze zeszklenia 1 godzinę w temperaturze  $110^{\circ}\text{C}$ . Następnie naparowywano kolejną warstwę aluminium stanowiącą drugą elektrodę. Pole powierzchni elektrod było równe  $4\text{ mm}^2$ . 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. Schemat budowy próbek do pomiarów relaksacji dielektrycznej przedstawia **Rys. 23**.



**Rys. 23. Schemat budowy próbek w pomiarach DRS, a) widok z boku, b) widok z góry.**

#### 6.4. Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia kwantowo – chemiczne przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo – Superkomputerowym wykorzystując oprogramowanie Gaussian98 i Gaussian03. Obliczenia obejmowały:

- **optymalizacje geometrii** poszczególnych struktur metodami *ab initio* przy użyciu programu Gaussian g98 i g03. Obliczenia prowadzone były metodą samouzgodnionego pola SCF przy użyciu bazy funkcyjnej RHF/3-21G.

-**obliczenia właściwości nieliniowych drugiego rzędu** przy użyciu programu GAUSSIAN g98 i g 03 oraz bazy funkcjonalnej RHF/3-21G. Obliczenia przeprowadzono dla cząsteczek izolowanych. Jako wynik obliczeń uzyskiwano sześć składowych wektora polaryzowalności  $\alpha$  oraz dziesięć składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności  $\beta$ . Wartości te wykorzystywano następnie do obliczeń wielkości polaryzowalności,  $\alpha$ , i hiperpolaryzowalności,  $\beta^0$ , zgodnie ze wzorami: (6) i (7),

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

$$\beta^0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (7)$$

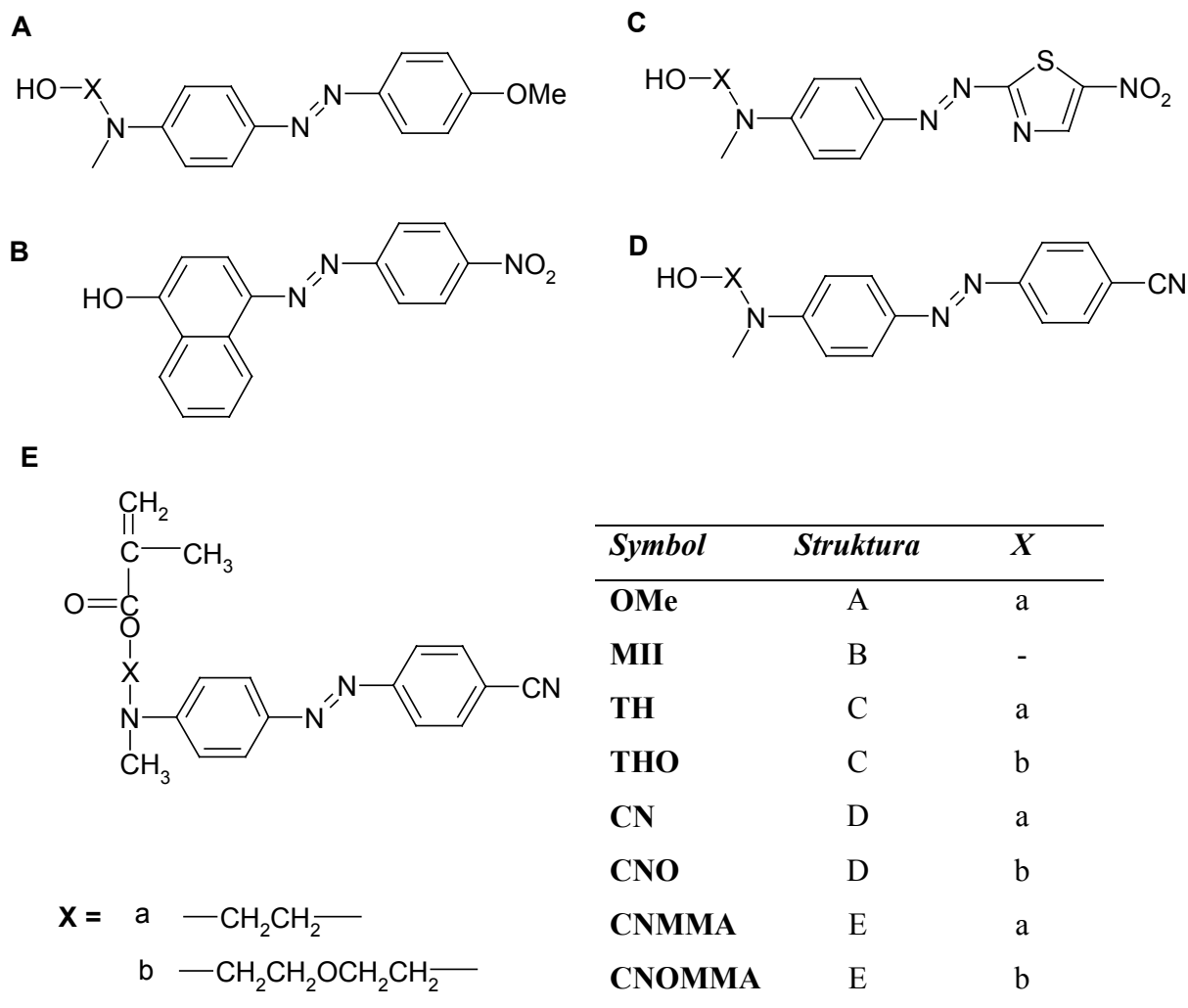
-**symulacje widm UV-VIS** metodami semiempirycznymi (INDO1/s) przy użyciu programu Argus [184, 185]. Obliczenia prowadzono dla struktur uprzednio zoptymalizowanych.

## 7. Wyniki badań i ich dyskusja

## 7.1. Obliczenia kwantowo - chemiczne

Pierwszym krokiem podczas poszukiwania polimerowych materiałów do zastosowań optoelektronicznych jest wytypowanie odpowiednich ugrupowań chromoforowych charakteryzujących się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowych drugiego rzędu. Dlatego szczególne znaczenie mają obliczenia kwantowo-chemiczne, ponieważ pozwalają przewidzieć właściwości NLO związków chemicznych jeszcze przez przystąpieniem do ich syntezy.

Struktury związków, dla których przeprowadzono obliczenia przedstawiono na **Rys. 24**.



**Rys. 24.** Wzory strukturalne związków, dla których wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne.

### 7.1.1. Obliczenia *ab initio*

Podczas optymalizacji geometrii oraz do obliczania wartości odpowiedzi nieliniowych drugiego rzędu dla zoptymalizowanych struktur metodami *ab initio*, stosowano metodę Hartree-Focka oraz bazę funkcyjną 3-21g. Wybór małej bazy funkcyjnej oraz rezygnacja z korelacji oddziaływań elektronów podyktowane było koniecznością kompromisu pomiędzy dokładnością obliczeń a czasem ich trwania. Także wcześniejsze doświadczenia obliczeniowe wykazały, że zastosowanie następniej bazy 6-31g powoduje znaczne wydłużenie czasu obliczeń, nie wprowadzając jednocześnie istotnych zmian wartości  $\beta$  [186].

Celem etapu pracy opisywanego w tym rozdziale było wytypowanie struktur chromoforów o największych wartościach pierwszej hiperpolaryzowalności  $\beta$ . Zgodnie z modelem dwóch poziomów [62, 63],  $\beta$  jest wprost proporcjonalne do różnicy momentów dipolowych stanu podstawowego i pierwszego stanu wzbudzonego oraz do kwadratu momentu przejścia między tymi stanami. Zwiększenie wartości  $\beta$  w praktyce realizuje się poprzez wydłużenie układu wiązań sprzężonych, zwiększenie gęstości elektronowej mostka, wprowadzenie na jego końcach silnych podstawników elektrodonorowego i elektronoakceptorowego. Doniesienia literaturowe pokazują, że wprowadzenie w miejsce pierścienia fenyloвого, wchodzącego w skład systemu wiązań sprzężonych w chromoforze, pierścienia heteroaromatycznego prowadzi do zwiększenia odpowiedzi nieliniowej [65<sup>b</sup>, 73, 74, 187]. Heteroaromatyczny pierścień, charakteryzujący się mniejszą barierą energii delokalizacji elektronów  $\pi$  w porównaniu z pierścieniem benzenowym, ułatwia transport elektronów pomiędzy grupami elektronodonorową i akceptorową, zwiększając zarówno moment przejścia oraz zmianę momentu dipolowego stanu wzbudzonego i stanu podstawowego. Ponadto pierścień heterocykliczny deficytowy w elektrony, np. tiazol [72<sup>b</sup>, 188], działa jak dodatkowy akceptor w mostku. A dodatkowo przyłączenie silnego podstawnika elektronoakceptorowego, do elektroneficytowego pierścienia heteroaromatycznego prowadzi do chromoforu o znacznie wzmocnionej odpowiedzi nieliniowo optycznej [188].

Po uwzględnieniu wymienionych parametrów, korzystnie wpływających na wartość odpowiedzi nieliniowej, jako interesujące uznano chromofory przedstawione na **Rys. 24**.



## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Wśród wytypowanych do obliczeń ugrupowań chromoforowych są zarówno te opisane już w literaturze, jak i dostępne handlowo (Magnezon II, **MII**) oraz takie, których właściwości nieliniowo optycznych jeszcze nie badano. Do oceny właściwości nieliniowo optycznych badanych chromoforów wybrano jako punkt odniesienia p-nitroanilinę (PNA), która stanowi swoisty wzorzec [189]. Do obliczeń wybrano:

- chromofory azobenzenowe z cyjanową grupą elektronoakceptorową i aminową grupą elektronodonorową, **CN**, **CNO**, różniące się długością łącznika X;
- chromofor azobenzenowy z dwoma podstawnikami elektronodonorowymi, **OMe**;
- chromofor z jednym pierścieniem naftolowym w miejscu pierścienia fenyłowego, **MII**;
- chromofory, w których w miejsce pierścienia fenyłowego wprowadzono pierścień tiazolowy z grupą nitrową, **TH** i **THO**, różniące się długością łącznika X;
- monomery metakrylowe, **CNMMA** i **CNOMMA**, pochodne chromoforów cyjanoazobenzenowych **CN** i **CNO**.

Cechą charakterystyczną struktur wszystkich ugrupowań chromoforowych jest obecność grupy hydroksylowej. Za pomocą tej grupy funkcyjnej chromofor miał być przyłączony wiązaniem chemicznym do matrycy polimerowej, zarówno metakrylanowej jak i w przypadku materiałów hybrydowych do nieorganicznej matrycy siloksanowej. W kolejnym etapie pracy przewidziana była reakcja wytypowanego ugrupowania chromoforowego z bezwodnikiem metakrylowym w celu otrzymania monomerów metakrylowych oraz reakcja z grupą izocyjanianową prekursora siloksanowych materiałów nieorganicznych otrzymywanych metodą zol-żel.

Wybrane do obliczeń związki zdolne są do izomeryzacji *trans-cis* pod wpływem naświetlania światłem z zakresu widzialnego. Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne dla izolowanych cząsteczek izomerów *trans* i *cis* miały również na celu dokładniejsze poznanie różnic pomiędzy tymi izomerami oraz wpływu struktury chromoforu na te różnice. Obliczenia te mogą być szczególnie przydatne, zwłaszcza w sytuacji, gdy mamy do czynienia z mieszaniną izomerów *trans* i *cis* [178].

Dla przedstawionych na **Rys. 24** struktur chromoforów i monomerów chromoforowych obliczono wartości momentu dipolowego, polaryzowalności, pierwszej hiperpolaryzowalności obu form, *trans* i *cis*, oraz zmianę energii potencjalnej

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

podczas izomeryzacji *trans-cis*. Obliczone wartości dla cząsteczek izolowanych przedstawiono w **Tabeli 4**.

Wartości momentów dipolowych były wyższe dla formy *trans* dla wszystkich badanych struktur z wyjątkiem struktury **OMe**. Jako jedyny chromofor ten nie jest strukturą typu push/pull, ponieważ na obu końcach układu sprzężonych wiązań podwójnych, jakim jest azobenzen, posiada dwa podstawniki elektronodonorowe, metoksyowy i N –metylo-N-2-hydroksyetyloaminowy. Moment dipolowy obliczony dla izomeru *trans* ugrupowania chromoforowego **OMe** wynosi  $8,49 \cdot 10^{-30}$  Cm, a dla formy *cis*  $24,11 \cdot 10^{-30}$  Cm. W przypadku tego chromoforu obliczone wartości polaryzowalności są najmniejsze oraz wartości pierwszej hiperpolaryzowalności są znacznie mniejsze w porównaniu z wartościami obliczonymi dla pozostałych struktur. Wartości obliczonych momentów dipolowych bardziej stabilnych energetycznie izomerów *trans* pozostałych badanych struktur mieszczą się w przedziale  $26,38 - 42,16 \text{ Cm} \cdot 10^{-30}$ .

Najwyższe wartości momentu dipolowego dla formy *trans* i *cis* obserwuje się dla chromoforów **TH** i **THO**, wynoszące odpowiednio  $\mu_{\text{trans}} = 42,16$ ,  $\mu_{\text{cis}} = 24,52$  (**TH**) oraz  $\mu_{\text{trans}} = 42,16$ ,  $\mu_{\text{cis}} = 24,52 \text{ Cm} \cdot 10^{-30}$  (**THO**). Najwyższą wartość momentu dipolowego obliczono dla chromoforu **THO** w konformacji *trans* i jest ona o 63% wyższa niż ta otrzymana dla p-nitroaniliny [190].

**Tabela 4. Momenty dipolowe, polaryzowalności, pierwsze hiperpolaryzowalności oraz różnice energii potencjalnej ( $\Delta E$ ) pomiędzy formami *trans* i *cis* obliczone przy użyciu programu GAUSSIAN.**

<i>Symbol związku</i>	$\mu/10^{-30}$ [Cm]		$\alpha/10^{-40}$ [C <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /J]		$\beta^0/10^{-50}$ [C <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /J <sup>2</sup> ]		$\Delta E$ [kJ/mol]
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
<b>OMe</b>	8,49	24,11	32,61	29,06	5,69	3,14	87,57
<b>MII</b>	27,23	13,70	35,18	29,19	17,53	3,42	84,02
<b>TH</b>	42,16	24,52	34,24	29,46	29,00	10,47	59,68
<b>THO</b>	36,69	29,94	38,04	33,41	29,64	10,75	74,09
<b>CN</b>	28,67	22,37	33,32	29,60	15,27	5,73	83,23
<b>CNO</b>	31,49	23,72	37,28	33,33	15,32	5,49	84,54
<b>CNMMA</b>	28,32	20,14	39,52	35,46	13,86	5,13	84,52
<b>CNOMMA</b>	26,38	19,62	43,44	39,16	13,18	5,08	84,78

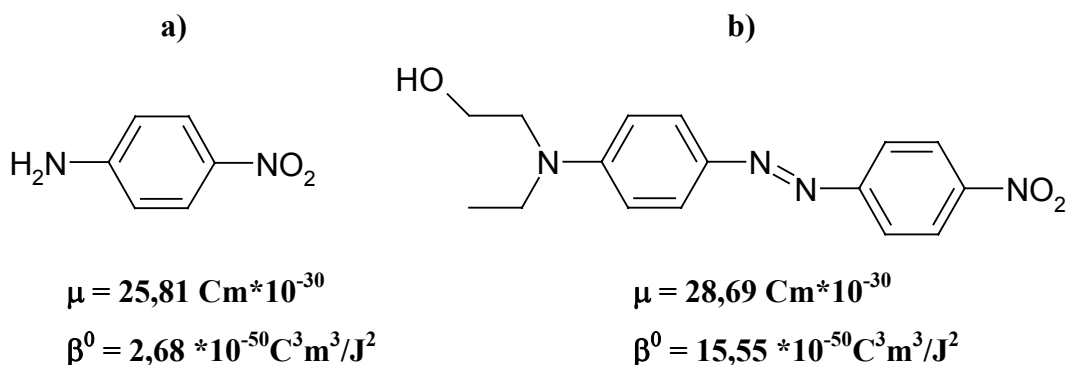
## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Dla metakrylowych monomerów chromoforowych **CNMMA** i **CNOMMA** zaobserwowano nieznacznie mniejsze wartości momentów dipolowych zarówno dla formy *trans* jak i *cis*, w porównaniu do analogicznych chromoforów **CN** i **CNO**. Przyczyną jest sąsiedztwo ugrupowania karbonylowego w stosunku do atomu azotu przyłączonego do pierścienia fenyłowego i pełniące role grupy odpychającej elektrony, wywierające niekorzystny wpływ na jego elektronodonorowe właściwości. Także wydłużenie łącznika X pomiędzy atomem azotu a grupą karboksylową w przypadku monomeru **CNOMMA** nie niweluje niekorzystnego wpływu grupy karbonylowej. Z tego też powodu obliczone wartości  $\beta$  dla chromoforowych monomerów metakrylowych okazały się nieznacznie mniejsze od wartości obliczonych dla analogicznych wyjściowych cząsteczek chromoforów **CN** i **CNO**.

Wartości obliczonych polaryzowalności dla badanych struktur chromoforów i chromoforowych monomerów metakrylowych mieszczą się w przedziale  $32,61 - 43,44 \cdot 10^{-40} \text{C}^2 \cdot \text{m}^2 / \text{J}$  dla form *trans* i  $29,06 - 39,16 \cdot 10^{-40} \text{C}^2 \cdot \text{m}^2 / \text{J}$  dla form *cis*, przy czym największą wartość obliczono dla objętościowo największej struktury, **CNOMMA**.

Jak można zauważyć, najwyższe wartości  $\beta^0$  jak i największą różnicę pomiędzy  $\beta^0$  formy *trans* i  $\beta^0$  formy *cis* obserwuje się dla chromoforów **TH** i **THO**. Wprowadzenie heterocyklicznego pierścienia tiazolowego podnosi wartość pierwszej hiperpolaryzowalności o 90% w porównaniu do chromoforu Disperse Red 1 [191], który może służyć jako odnośnik, ponieważ jest analogiczną pochodną azobenzenową zawierającą identyczne podstawniki elektronodonorowy i elektronoakceptorowy (**Rys. 25**). Porównywane struktury różnią się jedynie obecnością pierścienia tiazolowego w miejscu pierścienia fenyłowego w przypadku chromoforu **TH**.



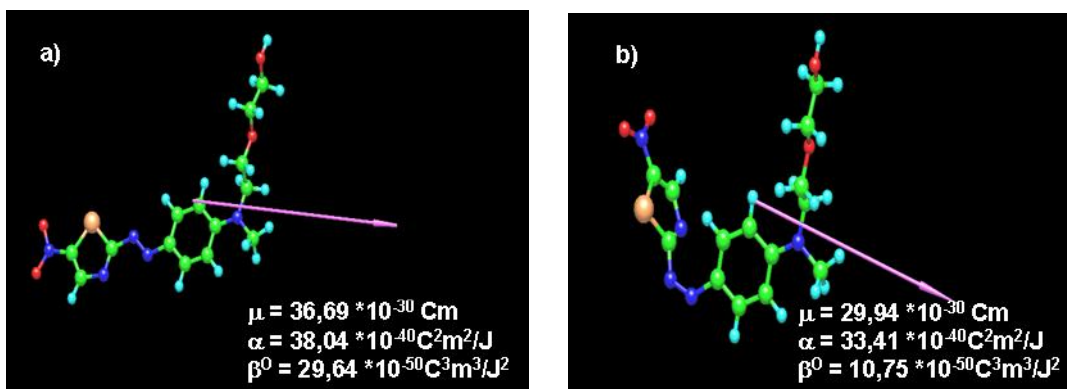
**Rys. 25.** Wzory strukturalne oraz wartości momentów dipolowych i pierwszej hiperpolaryzowalności: a) p-nitroaniliny, PNA, [190]; b) Disperse Red 1, DR1 [191].

Z kolei z porównania rezultatów otrzymanych dla **CN** i **CNO** oraz **TH** i **THO** wynika, że wprowadzenie dłuższego łącznika X do azotu nie wpływa znacząco na zmianę wartości  $\beta^0$  w obu seriach chromoforów.

Porównując natomiast uzyskane wyniki obliczeń różnicy energii potencjalnej pomiędzy izomerami *trans* i *cis*,  $\Delta E$ , dla badanych struktur zauważyć można, iż mieszczą się one w zakresie 83,23 – 87,57 kJ/mol z wyjątkiem chromoforów **TH** i **THO**, dla których wartości różnicy energii potencjalnej są mniejsze i wynoszą odpowiednio 59,68 i 74,09 kJ/mol.

Podsumowując można stwierdzić, że największe różnice momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności pomiędzy izomerami *trans* i *cis* obliczono dla chromoforów **TH** i **THO**. Fotoindukowane zmiany w materiale były dla nich największe, a energia potrzebna do tej przemiany była najmniejsza.

Strukturę formy *trans* i *cis* chromoforu **THO** w minimum energii potencjalnej wraz z obliczonymi wartościami momentów dipolowych, polaryzowalności  $\alpha$  i  $\beta^0$  przedstawiono na **Rys. 26**.



Rys. 26. Struktura chromoforu THO w minimum energii potencjalnej: a) forma *trans*, b) forma *cis*.

### 7.1.2. Symulacja widm UV-Vis

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

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

Wyniki obliczeń dla czystych form *trans* i *cis* cząsteczek chromoforów i monomerów chromoforowych w stanie izolowanym zestawiono w **Tabeli 5**.

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

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

**Tabela 5. Wartości  $\lambda_{max}$  formy *trans* i *cis* badanych monomerów obliczone dla cząsteczek izolowanych.**

<i>Symbol związku</i>	<i>Forma cis</i>		<i>Forma trans</i>	
	$\lambda_{max}$ [nm]	<i>Siła oscylatora</i>	$\lambda_{max}$ [nm]	<i>Siła oscylatora</i>
<b>OMe</b>	340,7	0,390	366,3	1,124
<b>MII</b>	322,6	0,500	408,1	1,047
<b>TH</b>	382,4	0,630	439,6	1,291
<b>THO</b>	383,1	0,625	440,5	1,309
<b>CN</b>	335,6	0,526	373,8	1,164
<b>CNO</b>	336,1	0,531	373,1	1,165
<b>CNMMA</b>	334,5	0,521	370,4	1,174
<b>CNOMMA</b>	335,0	0,518	371,7	1,180

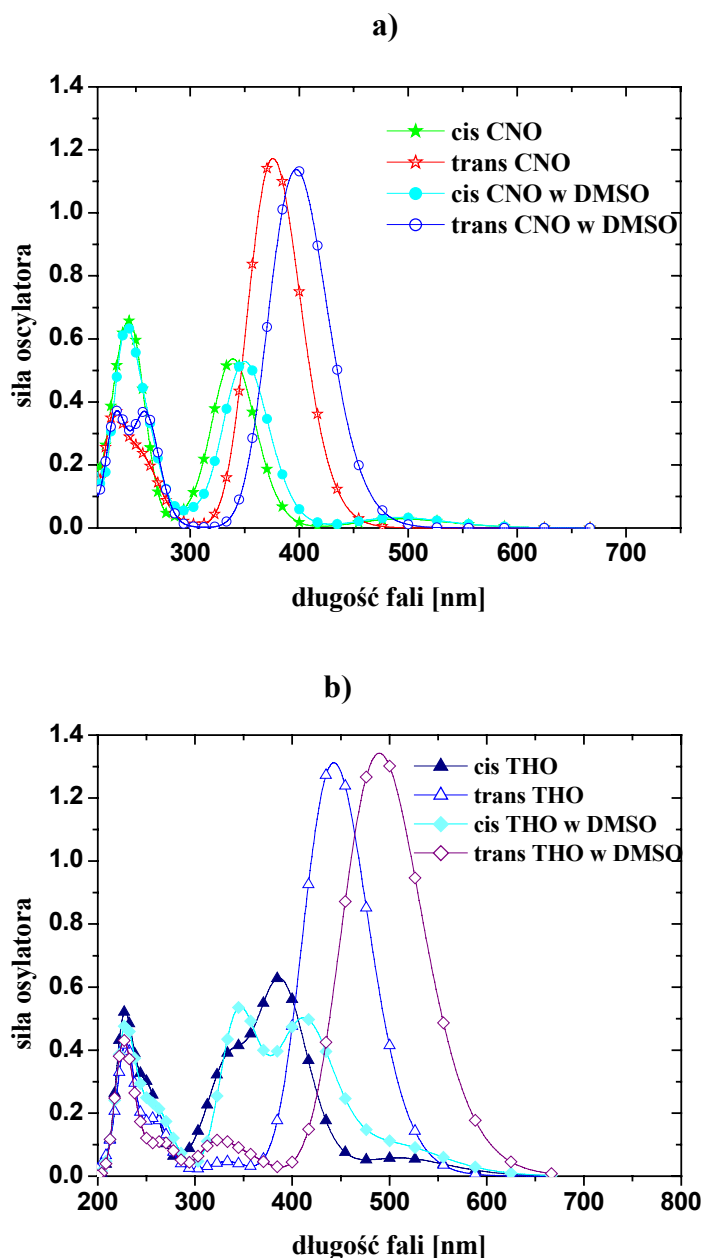
Wartość energii wzbudzenia odpowiadającej przejściu elektronowemu  $\pi$ - $\pi^*$  odzwierciedla zdolność transportu ładunku od podstawnika donorowego do akceptorowego poprzez mostek wiązań sprzężonych, jest funkcją siły akceptora i donora jak i długości i efektywności sprzężenia. Porównanie widm absorpcji elektronowej badanych molekuł wskazuje, że wymiana pierścienia fenyłowego na tiazolowy skutkuje znacznym obniżeniem energii pasma transportu ładunku (przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji chromoforów **TH** i **THO** w stosunku do położenia maksimum absorpcji chromoforów **CN** i **CNO**). Ta obserwacja potwierdza lepsze właściwości transportu ładunku i separacji ładunku systemów push/pull z pierścieniem tiazolowym.

Wpływ rozpuszczalnika na położenie maksimum absorpcji obliczono stosując metodę samouzgodnionego oddziaływania pola, SCRF (z ang. Self-Consistent Reaction Field). W stosowanej metodzie rozpuszczalnik, według najprostszego modelu Onsagera [192], to ośrodek ciągły o stałej dielektrycznej, scharakteryzowany przez następujące parametry: stałą dielektryczną i współczynnik załamania światła. W modelu tym rozpatruje się molekułę substancji rozpuszczonej umieszczoną w centrum sferycznej wnęki, której rozmiary odpowiadają wielkości molekuły. Otoczenie wnęki traktuje się jako ośrodek ciągły i jednorodny o przenikalności elektrycznej  $\epsilon_0$ . Założenie to jest równoważne wzięciu pod uwagę sił oddziaływania dipolowo – dipolowego o dalekim zasięgu, przy zaniedbaniu specyficznych oddziaływań krótkozasięgowych, np. wiązań

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

wodorowych. Moment dipolowy cząsteczki rozpuszczonej polaryzuje wnękę, indukując na jej powierzchni ładunki o niejednorodnym rozkładzie gęstości. Z kolei ładunki wytwarzają we wnękę jednorodne „pole reakcji”. Pole elektryczne pochodzące od momentu dipolowego rozpuszczalnika oddziałuje z momentem dipolowym molekuly zapewniając stabilizację układu.

Rozpuszczalnikiem wybranym do obliczeń był DMSO ze względu na dobrą rozpuszczalność wielu chromoforów i monomerów chromoforowych w tym rozpuszczalniku [178]. Przykładowe widma obliczone metodą INDO1/S dla chromoforów izolowanych i w rozpuszczalnikach przedstawione są na **Rys. 27**.



Rys. 27. Obliczone metodą INDO1/S widma UV-VIS: a) chromoforu CNO, b) chromoforu THO.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

Porównując wartości  $\lambda_{\max}$  obliczone dla cząsteczek izolowanych z wartościami obliczonymi dla ich roztworów obserwuje się przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji wynikające z obecności polarnego rozpuszczalnika (**Tabela 6**).

Porównanie wartości  $\lambda_{\max}$  obliczone dla formy *trans* w rozpuszczalniku z wartościami zmierzonymi ujawnia rozbieżności w położeniu maksimum absorpcji. Różnice wynoszą od 47 nm dla chromoforu **OMe** do 88nm dla **THO**. Powodem nieścisłości pomiędzy widmami obliczonymi i zmierzonymi może być założenie do metody SCF modelu Onsagera, co stanowi jedynie pewne przybliżenie rzeczywistości. Model traktuje w sposób uproszczony cząsteczkę jako kulę w sferycznej wnęce otoczonej jednorodnym ośrodkiem dielektrycznym. Posługiwanie się modelem Onsagera wiąże się z nieuwzględnieniem krótkozasięgowych sił międzymolekularnych, które mogą prowadzić do występowania silnych korelacji pomiędzy orientacjami sąsiednich molekuł w cieczy.

**Tabela 6. Wartości  $\lambda_{\max}$  formy *trans* i *cis* badanych chromoforów i monomerów chromoforowych obliczone dla cząsteczek w DMSO i zmierzone dla roztworów.**

<i>Symbol związku</i>	<i>Forma cis w DMSO</i>		<i>Forma trans w DMSO</i>		$\lambda_{\max}$ [nm] zmierzone w DMSO
	$\lambda_{\max}$ [nm]	<i>Siła oscylatora</i>	$\lambda_{\max}$ [nm]	<i>Siła oscylatora</i>	
<b>OMe</b>	347,2	0,382	366,9	1,110	414
<b>MII</b>	335,0	0,467	449,4	0,978	
<b>TH</b>	403,3	0,535	490,2	1,322	578
<b>THO</b>	408,2	0,500	486,6	1,339	574
<b>CN</b>	346,0	0,520	396,8	1,126	450
<b>CNO</b>	347,2	0,524	394,5	1,132	452
<b>CNMMA</b>	334,5	0,521	370,4	1,174	
<b>CNOMMA</b>	335,0	0,519	370,4	1,171	



## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Niemniej jednak przeprowadzone obliczenia pozwalają określić wpływ szeregu czynników strukturalnych na położenia poszczególnych pasm absorpcji badanych molekuł takich jak rodzaj podstawnika elektronodonorowego i elektroakceptorowego, oraz obecność pierścieni skondensowanych czy pierścienia heteroaromatycznego w mostku.

Istotną informacją wynoszoną jest znajomość obszaru czystości optycznej (brak absorpcji) badanych ugrupowań chromoforowych i metakrylowych monomerów chromoforowych. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań optoelektronicznych badanych chromoforów, ważna jest przepuszczalność optyczna przy długościach fal w zakresie pracy takich urządzeń.

### 7.2. Synteza i charakterystyka produktów

Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne pozwoliły wytypować interesujące pod względem właściwości nieliniowo optycznych struktury chromoforów **CN**, **CNO**, **TH**, **THO** oraz chromoforowych monomerów metakrylowych **CNMMA**, **CNOMMA** zdolnych do polimeryzacji rodnikowej.

#### 7.2.1 Omówienie syntezy chromoforów

Wyjściowymi surowcami do syntezy wytypowanych związków były: p-nitroanilina, 2-aminobenzonitryl oraz 2-amino-5-nitrotiazol.

Pierwszym etapem syntez chromoforów jak i chromoforowych monomerów metakrylowych było otrzymanie półproduktów: 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (**1a**), 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanolu (**1b**). Syntezy prowadzone były zgodnie z danymi literaturowymi [178] (opisy preparatywne 6.2.1.1, 6.2.1.2.). Produkty **1a** i **1b** otrzymano z dość dobrą wydajnością 61 i 70%, biorąc pod uwagę, że wyizolowanie właściwego produktu wymagało zastosowania destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (**Tabela 7**). Struktury otrzymanych produktów potwierdzono na podstawie widm <sup>1</sup>HNMR (**Tabela 8**).

Otrzymane półprodukty posłużyły do otrzymania odpowiednich chromoforów oraz estrów kwasu metakrylowego w reakcji z bezwodnikiem metakrylowym.

Chromofory cyjanoazobenzenowych, **CN** i **CNO** oraz chromofory zawierające heteroaromatyczny pierścień tiazolowy, **TH** i **THO**, otrzymano, zgodnie z procedurami opisanymi w rozdziale 6.2.1, poprzez poddanie wyjściowych surowców: 2-aminobenzonitrylu oraz 2-amino-5-nitrotiazol reakcjom diazowania i sprzęgania z otrzymanymi uprzednio półproduktami 2-[metylo(fenylo)amino]etanolem i 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy} etanolem.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

**Tabela 7. Charakterystyka półproduktów wyjściowych do syntezy chromoforów i monomerów metakrylowych.**

<i>Nazwa produktu</i>	<i>Temperatura wrzenia</i> [°C]	<i>Ciśnienie</i> [mmHg]	$n_D^{20}$
<b>1a</b>	100-104	0,8	1,5700
<b>1b</b>	116-120	1,2	1,5518

**Tabela 8. Opis widm  $^1\text{HNMR}$  półproduktów.**

<i>Nazwa związku</i>	<i>Widmo <math>^1\text{HNMR}</math></i> (300 Hz, rozpuszczalnik: $\text{CDCl}_3$ , $\text{DMSO-d}_6$ , TMS)
<b>2-[metylo(fenylo)amino]etanol</b> (1a)*	1,92 (br. s, 1H, -OH); 2,97 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,46 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> N-); 3,80 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> O-); 6,77-6,83 (m, 3H pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> i <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,23-7,28 (m, 2H pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej)
<b>2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy} etanol</b> (1b)**	2,91 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,41 (t, 4H, -CH <sub>2</sub> N- i -CH <sub>2</sub> O-); 3,47 (t, 4H, -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -); 4,57 (t, 1H, -OH); 6,58-6,71 (m, 3H pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> i <i>para</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,13-7,18 (m, 2H pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej)

- \* widmo wykonano w  $\text{CDCl}_3$
- \*\* widmo wykonano w  $\text{DMSO-d}_6$

Chromofory cyjanoazobenzenowe **CN** i **CNO** otrzymano w postaci pomarańczowych kryształów z dość dobrą wydajnością wynoszącą odpowiednio 72 i 61%. Struktury otrzymanych monomerów potwierdzono na podstawie widm  $^1\text{HNMR}$  (Tabela 4) i FTIR.

**CN, FTIR, (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3496 ( $\nu(\text{OH})$ , m); 2995 ( $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ , vw); 2942 ( $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , m); 2909 ( $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ , m); 2874 ( $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$ , m); 2220 ( $\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$ , s); 1606, 1594, 1560, 1520 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ , v); 1488 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , w); 1458 ( $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1443 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1419 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , w); 1373 ( $\nu(\text{C-N})$  vs); 1256 ( $\nu(\text{N}=\text{N})$ , w); 817 ( $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ , od *para* podstawionego pierścienia fenyłowego, s)

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

**CNO, FTIR, (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3438 ( $\nu(\text{OH})$ , m); 3079 ( $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ , vw); 2946 ( $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , m); 2915 ( $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ , m); 2868 ( $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$ , m); 2838 ( $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ , m); 2223 ( $\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$ , s); 1595, 1557, 1519 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ , v); 1464 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , w); 1442 ( $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1418 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1373 ( $\nu(\text{C-N})$  vs); 1256 ( $\nu(\text{N}=\text{N})$ , w); 825 ( $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ , od *para* podstawionego pierścienia fenyłowego, s)

Chromofory z pierścieniem tiazolowym **TH** i **THO** otrzymano z niższą wydajnością, wynoszącą odpowiednio, 31 i 26%, ze względu na trudności w formowaniu stabilnej soli diazoniowej. Z danych literaturowych wiadomo, że podczas diazowania 2-amino-5-nitrotiazolu, przebiega konkurencyjna reakcja substytucji nukleofilowej grupy diazowej przez halogen, wynikająca ze słabej zasadowości aminy heteroaromatycznej [193]. Ponadto w przeciwieństwie do węglowodorowych amin aromatycznych, które tworzą sól diazoniową z wydajnością stechiometryczną, diazowanie amin heteroaromatycznych jest reakcją równowagową, tzn. w roztworze w obecności czynnika nitrozującego jony diazoniowe znajdują się w równowadze z wyjściowymi aminami heteroaromatycznymi [194]. Z wymienionych względów w pracy sól diazoniową otrzymano poprzez bezpośrednie dodanie stałego 2-amino-5-nitrotiazolu do kwasu nitrozylosiarkowego w mieszaninie kwasu propionowego i octowego (1:5 obj.). Dzięki tej metodzie otrzymano stabilną sól diazoniową, którą następnie sprzęgano z 2-[metylo(fenylo)amino]etanołem (**1a**) i 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanołem (**1b**). Czystość otrzymanych produktów badano wstępnie metodą chromatografii cienkowarstwowej. Jak ujawnił chromatogram surowy produkt zawierał nieprzeragowany 2-amino-5-nitrotiazol. Otrzymanie produktu końcowego o satysfakcjonującej czystości wiązało się z koniecznością rozdzielenia produktów na kolumnie chromatograficznej, gdyż nawet kilkukrotne próby oczyszczenia poprzez krystalizację z mieszaniny metanol : etanol (3:1) nie powiodły się. Fazą stałą w kolumnie chromatograficznej był silikażel, eluentami zaś mieszanina chloroform: aceton: octan etylu (4: 2 : 1) w przypadku chromoforu TH oraz chloroform : aceton (4 : 1) w przypadku chromoforu THO. Struktury chromoforów potwierdzono na podstawie widm  $^1\text{HNMR}$  (**Tabela 9**).

Temperatury topnienia otrzymanych chromoforów (**Tabela 10**) mieściły się w zakresie od ok. 84 do ok. 150 °C. W obu seriach homologów temperatura topnienia

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

maleje wraz ze wzrostem długości łącznika pomiędzy atomem azotu a ugrupowaniem metakrylowym.

**Tabela 10** Charakterystyka właściwości otrzymanych chromoforów;

<i>Chromofor</i>	<i>Temperatura topnienia</i> [°C]	$\lambda_{max}$ [nm]	$\log \epsilon_{max}^*$
<b>CN</b>	144-144,5	450	5,39
<b>CNO</b>	84-86	452	5,19
<b>TH</b>	145-150	578	4,49
<b>THO</b>	115-120	574	5,13

\*  $\epsilon_{max}$  [dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]

**Tabela 9.** Opis widm <sup>1</sup>HNMR chromoforów

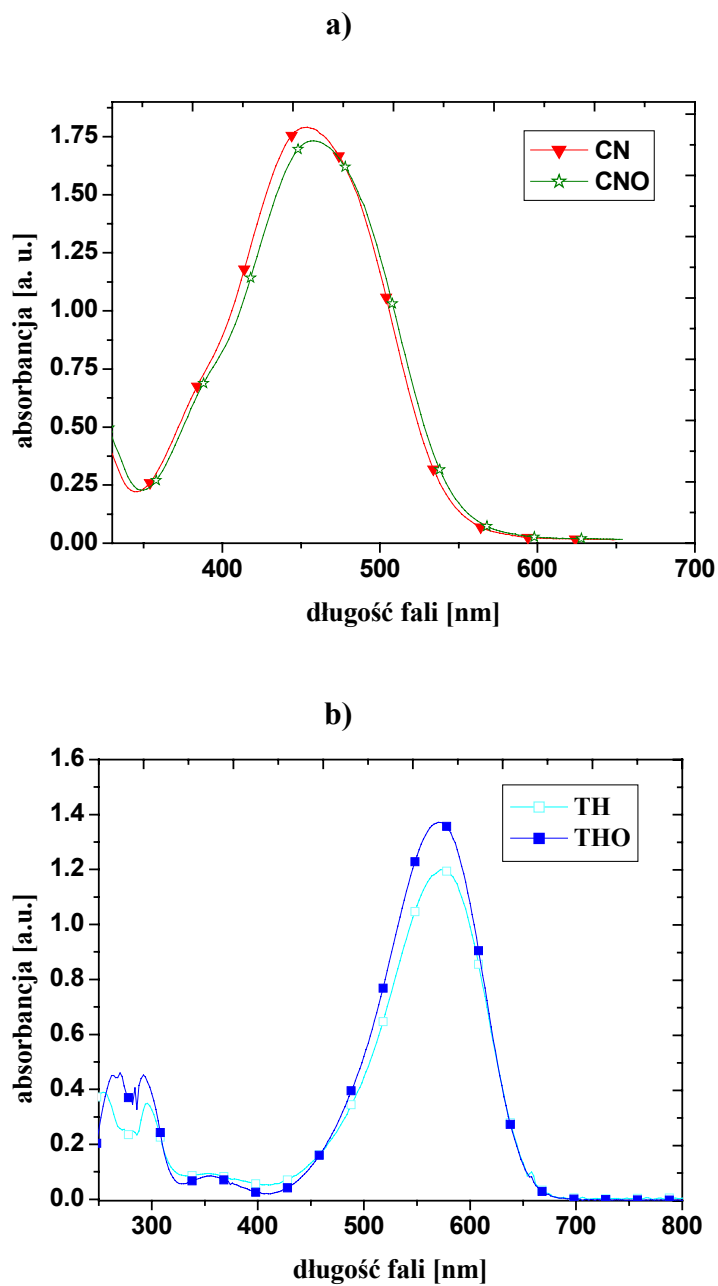
<i>Nazwa związku</i>	<i>Widmo <sup>1</sup>HNMR</i> (300 Hz, rozpuszczalnik: DMSO-d <sub>6</sub> , TMS)
<b>N,N-[4-[4-nitrylobenzo]diazofenylo]-metylo-2-hydroksyetyloamina (CN)</b>	1,71 (br. s, 1H, -OH); 3,16 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,63 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> N-); 3,88 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> O-); 6,80 (d, 2H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,72 (d, 2H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,85-7,89 (m, 4H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> i <i>meta</i> w stosunku do grupy cyjanowej)
<b>N,N-[4-[4-benzonitrylo]diazofenylo]-metylo-2-(2-hydroksyetoksy)metyloamina (CNO)</b>	3,10 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,43 (t, 4H, -CH <sub>2</sub> N- i -CH <sub>2</sub> O-); 3,62 (t, 4H, -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -); 4,55 (t, 1H, -OH); 6,87 (d, 2H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,81-7,89 (m, 4H, protony pierścienia fenylowego w pozycji <i>orto</i> i <i>meta</i> w stosunku do grupy N=N), 7,95 (d, 2H pierścienia fenylowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy cyjanowej)

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

<b>N,N-[4-[3-nitrotiazylo]diazofenylo]metylo-2-hydroksyetyloamina (TH)</b>	3,23 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,90 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> N-); 4,29 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> O-); 4,89 (t, 1H, -OH); 7,05 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,88 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 8,83 (s, 1H, proton pierścienia tiazolowego)
<b>N,N-[4-[3-nitrotiazylo]diazofenylo]metylo-2-(2-hydroksyetoksy)etyloamina (THO)</b>	3,24 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,45 (m, 4H, -CH <sub>2</sub> N- i -CH <sub>2</sub> O-); 3,68 (t, 2H, -OCH <sub>2</sub> -); 3,80 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> O-); 4,55 (t, 1H, -OH); 7,04 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,85 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 8,82 (s, 1H, proton pierścienia tiazolowego)

\* widmo wykonano w CDCl<sub>3</sub>

W celu scharakteryzowania zdolności absorpcyjnych otrzymanych chromoforów wykonano ich widma UV-Vis w DMSO. Maksimum absorpcji badanych monomerów przypada w przedziale od 450 do 574 nm (**Tabela 10**), przy czym położenie maksimum absorpcji chromoforów zawierających pierścień tiazolowy (**TH**, **THO**) przesunięte jest w kierunku fal dłuższych (570, 574 nm) w stosunku do chromoforów zawierających oba pierścienie fenyłowe w mostku (**CN**, **CNO**) (450, 452 nm). Zauważyć również można, że maksimum absorpcji przesuwa się w kierunku fal dłuższych wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego w chromoforze w obu badanych seriach (**Rys. 28 a i b**).



Rys. 28. Widma UV-VIS chromoforów w DMSO: a) pochodne cyjanoazobenzenowe, b) pochodne nitrotiazolowe.

## 7.2.2. Omówienie syntezy chromoforowych monomerów metakrylowych

Chromoforowe monomery metakrylowe (**CNMMA**, **CNOMMA**), syntezowano dwuetapowo wg procedur opisanych w rozdziale 6.2.2. W pierwszym etapie, w wyniku reakcji 2-[metylo(fenylo)amino]etanolu (**1a**) i 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etanolu (**1b**) w bezwodnej pirydynie z bezwodnikiem kwasu metakrylowego otrzymano odpowiednio, 2-[metylo(fenylo)amino]etylo 2-metakrylan (**2a**) i 2-{2-[metylo(fenylo)amino]etoksy}etylo 2-metakrylanu (**2b**). Otrzymane monomery po uprzednim oczyszczeniu były wyjściowymi surowcami w drugim etapie syntezy. W wyniku diazowania 4-aminobenzonitrylu, a następnie sprzęgania powstałej soli diazoniowej z otrzymanym w pierwszym etapie niechromoforowymi monomerami metakrylowymi **2a** i **2b** uzyskano monomery chromoforowe: **CNMMA** i **CNOMMA**. Struktury otrzymanych monomerów potwierdzono na podstawie spektroskopii <sup>1</sup>HNMR (**Tabela 11**). Obecne na widmach sygnały pochodzące od nienasyconego ugrupowania metakrylowego (przy ~1,82, ~5,64 i ~5,97 ppm), grupy metylowej przy atomie azotu (~3,08 ppm), dwóch podwójnie podstawionych pierścieni benzenowych jednoznacznie potwierdziły otrzymanie pożądanego produktu.

**Tabela 11. Charakterystyka zsyntezowanych metakrylowych monomerów chromoforowych.**

<i>Nazwa związku</i>	<i>Widmo <sup>1</sup>HNMR (300 Hz, rozpuszczalnik: DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)</i>
( <b>CNMMA</b> )	1,81 (s, 3H, -(CH <sub>3</sub> )C=C); 3,08 (s, 3H, -NCH <sub>3</sub> ); 3,81 (t, 2H, -NCH <sub>2</sub> -); 4,30 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> O-); 5,63 (s, 1H, CH=C); 5,95 (s, 1H, CH=C); 6,91 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,80 (d, 2H protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,89 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy N=N i <i>orto</i> do grupy cyjanowej); 7,95 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy N=N i <i>meta</i> względem grupy cyjanowej)



## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

(CNOMMA)	1,85 (s, 3H, $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}$ ); 3,08 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$ ); 3,65 (s, 6H, $-\text{NCH}_2-$ ; $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ); 4,20 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ); 5,64 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$ ); 5,99 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$ ); 6,86 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,79 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy aminowej); 7,86 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>meta</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$ ); 7,95 (d, 2H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji <i>orto</i> w stosunku do grupy $\text{N}=\text{N}$ )
----------	--

### 7.2.3. Omówienie syntezy polimetakrylanów

Dwie serie homo i kopolimerów otrzymano, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.2.3, w wyniku reakcji homo- i kopolimeryzacji rodnikowej chromoforowych monomerów metakrylowych z metakrylanem butylu. Wydajności otrzymanych polimerów wahają się w granicach 54-98% w zależności od rodzaju i stosunku wagowego zastosowanych monomerów.

Strukturę oraz czystość homopolimerów i kopolimerów z metakrylanem butylu określano na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR. Zanieczyszczone nieprzereagowanymi monomerami surowe produkty homo i kopolimeryzacji oczyszczano przez kilkukrotne rozpuszczenie w tetrahydrofuranie i ponowne wytrącenie w metanolu, aż do zaniku pików w zakresie 5,5-6 ppm na widmie  $^1\text{H}$  NMR, pochodzących od protonów  $=\text{CH}_2$  grupy metakrylanowej. Widma wszystkich oczyszczonych polimerów zawierały szerokie multiplety pochodzące od protonów grup metylenowych meru niechromoforowego przy  $\delta = 1,0 - 2,0$  ppm, piki pochodzące od protonów grupy metylowej przy atomie azotu ( $\sim 3,1$  ppm) oraz sygnały pochodzące od podwójnie podstawionych pierścieni fenyłowych ( $\sim 6,9$  ppm,  $\sim 7,9$  ppm,  $\sim 8,0$  ppm). Widma  $^1\text{H}$  NMR dla obu serii kopolimerów różniły się od widm odpowiednich homopolimerów jedynie intensywnością odpowiednich sygnałów.

Oznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej otrzymanych polimerów wykonano za pomocą chromatografii żelowej (GPS). Fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe badanych polimerów oraz ich współczynniki dyspersji wyznaczono w oparciu o kalibrację wykonaną dla wąskich

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

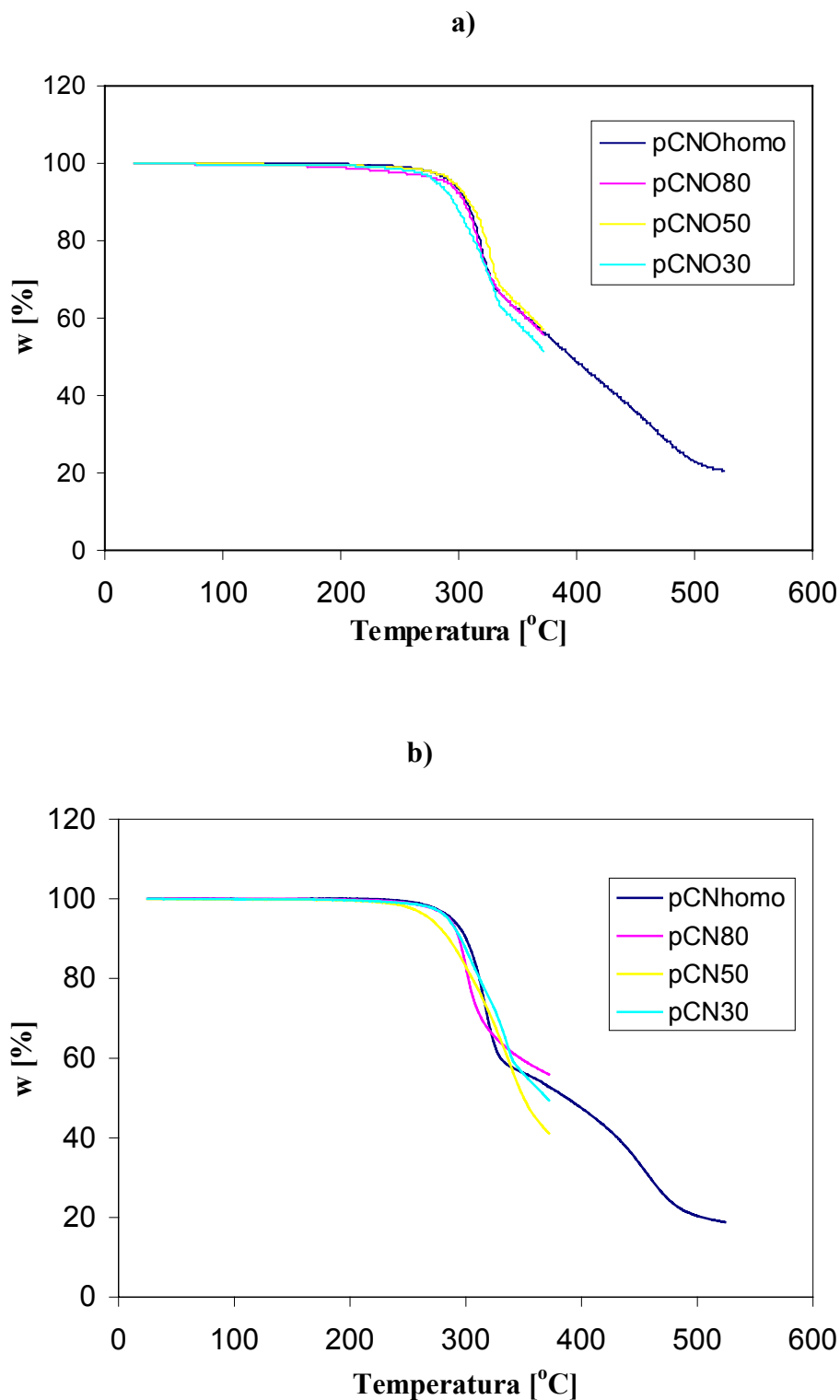
standardów polistyrenowych. Zamieszczone w **Tabeli 12** średnie masy cząsteczkowe produktów ( $M_w$ ) zawierają się w granicach ok. 7000-11000 i są zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi syntez polimetakrylanów chromoforowych [195, 196].

**Tabela 12. Charakterystyka otrzymanych polimerów metakrylowych**

<i>Nazwa polimeru</i>	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$ [°C]	$\Delta H_{S-I}$ [J/g]	$\lambda_{max}$ [nm]
pCNhomo	3078	7489	2,43	g 102 I	—	474
pCN80	3051	7612	2,49	g 82 I	—	438
pCN50	3670	7905	2,15	g 60 I	—	442
pCN30	3085	7914	2,57	g 32 I	—	465
pCNOhomo	3190	7996	2,51	g 72 S 148 I	4,84	473
pCNO80	3218	10081	3,13	g 37 S 150 I	0,38	463
pCNO50	2932	8075	2,75	g 32 S 166 I	1,23	449
pCNO30	5881	11356	1,93	g 29 I	—	449

g = stan szklisty, S = faza smektyczna, I = faza izotropowa

Stabilność termiczną otrzymanych polimerów badano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze azotu przy szybkości ogrzewania  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Wyniki analizy obu serii polimerów przedstawione są na **Rys. 29**. Początkowa temperatura rozkładu dla wszystkich otrzymanych polimerów nie jest niższa niż  $230^\circ\text{C}$ , co jednoznacznie wskazuje na ich bardzo dobrą stabilność termiczną.

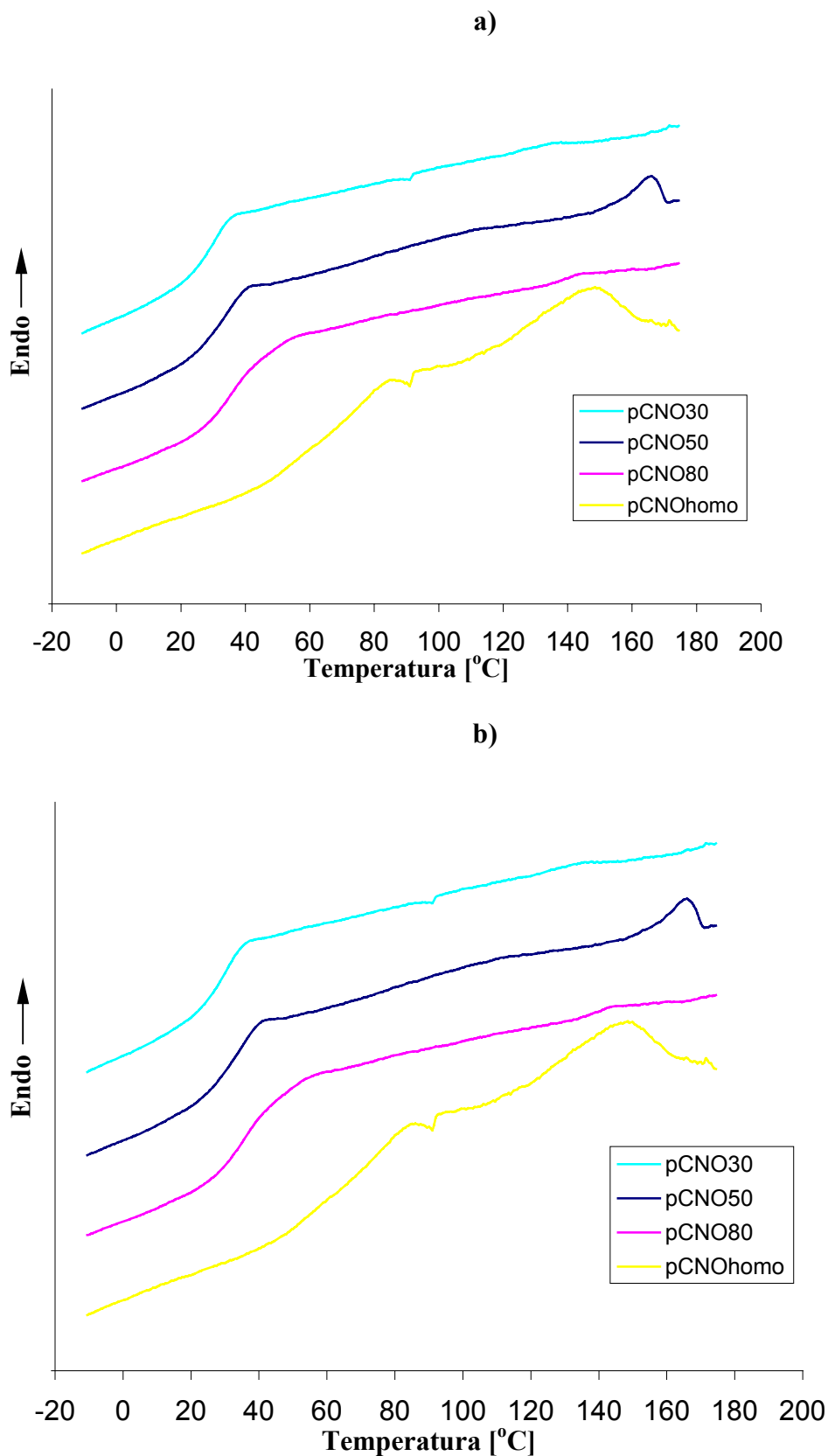


Rys. 29. Krzywe termograwimetryczne polimerów serii: a) pCNO, b) pCN.

Temperaturę zeszklenia oraz temperatury pozostałych przejść fazowych polimerów określono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy szybkości ogrzewania 10 °C /min. Krzywe kalorymetryczne przedstawione są na

**Rys. 30.** Wyznaczone temperatury zeszklenia obu serii polimerów mieszczą się w zakresie 29 – 102 °C. Temperatury zeszklenia homopolimerów są wyższe niż odpowiednich kopolimerów; wraz z większą zawartością komonomeru niechromoforowego w polimerze temperatura zeszklenia ulega obniżeniu. Porównując obie serie polimerów, różniące się długością łańcucha między atomem azotu a grupą metakrylową w monomerze chromoforowym, obserwuje się niższe temperatury zeszklenia w przypadku serii z dłuższym łącznikiem. Obserwowany efekt związany jest zarówno z mniejszym sprzężeniem chromoforowych grup bocznych z łańcuchem głównym w przypadku dłuższego łącznika oraz z silniejszym efektem plastyfikującym tego łącznika [197]. Analiza DSC ujawniała w przypadku trzech polimerów **pCNO<sub>homo</sub>**, **pCN80**, **pCNO50** także obecność przejść fazowych związanych z istnieniem faz ciekłokrystalicznymi. Na krzywych kalorymetrycznych widoczne jest endotermiczne topnienie fazy ciekłokrystalicznej podczas ogrzewania i egzotermiczne formowanie fazy ciekłokrystalicznej podczas chłodzenia z fazy izotropowej.

Monomery chromoforowe **CNOMMA**, **CNMMA**, topią się bezpośrednio do fazy izotropowej bez występowania fazy ciekłokrystalicznej. Jednak homopolimer **pCNO<sub>homo</sub>** i kopolimery **pCNO80** i **PCNO50** wykazują termotropowe właściwości ciekłokrystaliczne. Tak jak to zaobserwowano i interpretowano w literaturze [198-200], dla innych systemów, funkcjonuje tu tzw. efekt polimeru. Makromolekularny łańcuch główny określa ruchy mezogennych łańcuchów bocznych, działa stabilizująco na fazę ciekłokrystaliczną.



Rys. 30. Krzywe kalorymetryczne zarejestrowane podczas drugiego ogrzewania serii polimerów a) pCNO i b) pCN.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Zmiany entalpii związane z izotropizacją maleją ze zmniejszającą się zawartością chromoforowych łańcuchów bocznych w polimerze, z wyjątkiem kopolimeru **pCNO80** (Tabela 12). Szeroki pik izotropizacji kopolimeru **pCNO80** (Rys. 30 a) może wynikać z dużego rozrzutu ciężaru cząsteczkowego polimeru. Zarówno wartość liczbowo średniej masy cząsteczkowej jak i polidispersyjność wpływają na zakres temperaturowy przejścia fazowego [201]. Szerokość piku przemiany faza izotropowa-faza anizotropowa jest większa dla polimerów o małej masie cząsteczkowej. Polidispersyjne oligomery charakteryzują się szerszym pikiem niż monodispersyjne oligomery czy polimery. Taką interpretację zmiany entalpii towarzyszącej przemianie faza izotropowa-faza anizotropowa można przyjąć w przypadku polimeru **pCNO80**, dla którego rozrzut mas cząsteczkowych jest większy niż pozostałych polimerów ciekłokrystalicznych, **pCNOhomo**, **pCNO50**.

Istnienie smektycznych faz ciekłokrystalicznych potwierdzono metodami polaryzacyjnej mikroskopii optycznej oraz szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS).

### 7.2.4. Omówienie syntezy hybrydowych materiałów zol-żel

#### 7.2.4.1. Synteza chromoforowego prekursora siloksanowego ICPTESCN

W wyniku reakcji grupy hydroksylowej ugrupowania chromoforowego z grupą izocyjanianową prekursora siloksanowego 3-(trietoksylo)propylo izocyjanianu (ICPTEOS) otrzymano funkcjonalizowany fotochromowy prekursor ICPTESCN. W reakcji zastosowano dwukrotny nadmiar molowy ICPTEOS w stosunku do chromoforu. Celem przeprowadzenia tej reakcji było otrzymanie i scharakteryzowanie produktu, funkcjonalizowanego prekursora zol-żel, który we właściwym procesie otrzymywania metodą zol-żel materiałów hybrydowych jest jedynie produktem pośrednim nie wyodrębnianym ze środowiska reakcyjnego.

Strukturę potwierdzono metodą  $^1\text{HNMR}$  i FTIR.

**FTIR, (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3316 ( $\nu(\text{N-H})$ , m); 3086 ( $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ , vw); 2972, 2928, 2885 ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$  (C-H) grup  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), m); 2223 ( $\nu(\text{-C}\equiv\text{N})$ , s); 1691 ( $\nu(\text{C=O})$ , s); 1605, 1594, 1560, 1520 ( $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu$ ); 1518 ( $\delta(\text{N-H})$ , s); 1488 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , w); 1458 ( $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1443 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ , w); 1419 ( $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ , w); 1378 ( $\nu(\text{C-N})$  vs); 1254 ( $\nu(\text{N=N})$ , w); 1161, 1139, 1079 ( $\nu(\text{C-H})$  grup etoksyłowych przy Si-O-C, vs), 959 (etoxy, m); 820 ( $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$  od *para* podstawionego pierścienia fenyłowego, s)

### 7.2.4.2. Omówienie procesu zol-żel

Hybrydowe materiały siloksanowe zawierające ugrupowania chromoforowe przyłączone do matrycy siloksanowej wiązaniem kowalencyjnym otrzymano dwuetapową metodą zol-żel. Zawartość chromoforu w materiale hybrydowym wynosi 10% molowych.

W pierwszym etapie przyłączono ugrupowanie chromoforowe do prekursora siloksanowego w reakcji grupy hydroksylowej z grupą izocyjanianową w obecności katalizatora dilaurynianu dibutylocynowego.

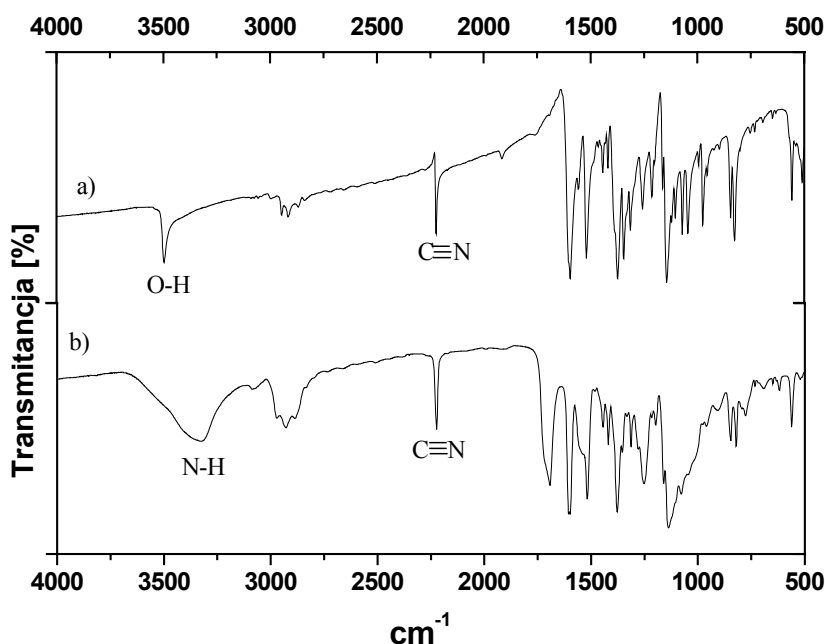
Tworzenie wiązania uretanowego w reakcji grupy hydroksylowej chromoforu z grupą izocyjanianową ICPTEOS badano metodą FTIR (**Rys. 31**). Na utworzenie wiązania uretanowego wskazuje brak w widmie FTIR produktu reakcji szerokiego pasma absorpcyjnego przy  $3496\text{ cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej [ $\nu(\text{OH})$ ]. Jednak najbardziej wartościowymi diagnostycznie cechami widma ICPTEOSCN potwierdzającymi istnienie wiązania uretanowego są charakterystyczne I i II pasma amidowe. I pasmo amidowe, odpowiadające drganiom rozciągającym grup karboksylowych [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ] w wiązaniu uretanowym, występuje w widmie przy  $1691\text{ cm}^{-1}$ . II pasmo amidowe to ostre pasmo absorpcyjne położone przy  $1518\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom deformacyjnym wiązań N-H. [ $\delta(\text{N-H})$ ] w wiązaniu uretanowym.

Strukturę produktu potwierdza także obecność pasm charakterystycznych dla obu substratów, tj. ostre pasmo o średniej intensywności przy  $2223\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających grupy cyjanowej [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ], oraz nakładające się pasma o dużej intensywności w zakresie  $1160\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H grup etoksyłowych przy ugrupowaniu  $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$ ; mało intensywne pasmo przy ok.  $960\text{ cm}^{-1}$  od grup etoksyłowych. Charakterystyczne pasma absorpcyjne pierścienia aromatycznego zidentyfikować można w kilku rejonach widma. Seria pasm w obszarze  $1605\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  o zmiennej intensywności odpowiada drganiom szkieletowym wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ], ostre charakterystyczne pasmo pochodzące od drgań deformacyjnych wiązań  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$  poza płaszczyznę pierścienia w *para*-dipodstawionym benzenie obecne przy  $820\text{ cm}^{-1}$ . W aromatycznych związkach diazowych utrudnione jest wyróżnienie pasma grupy N=N przy ok.  $1600\text{ cm}^{-1}$  o słabej



## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

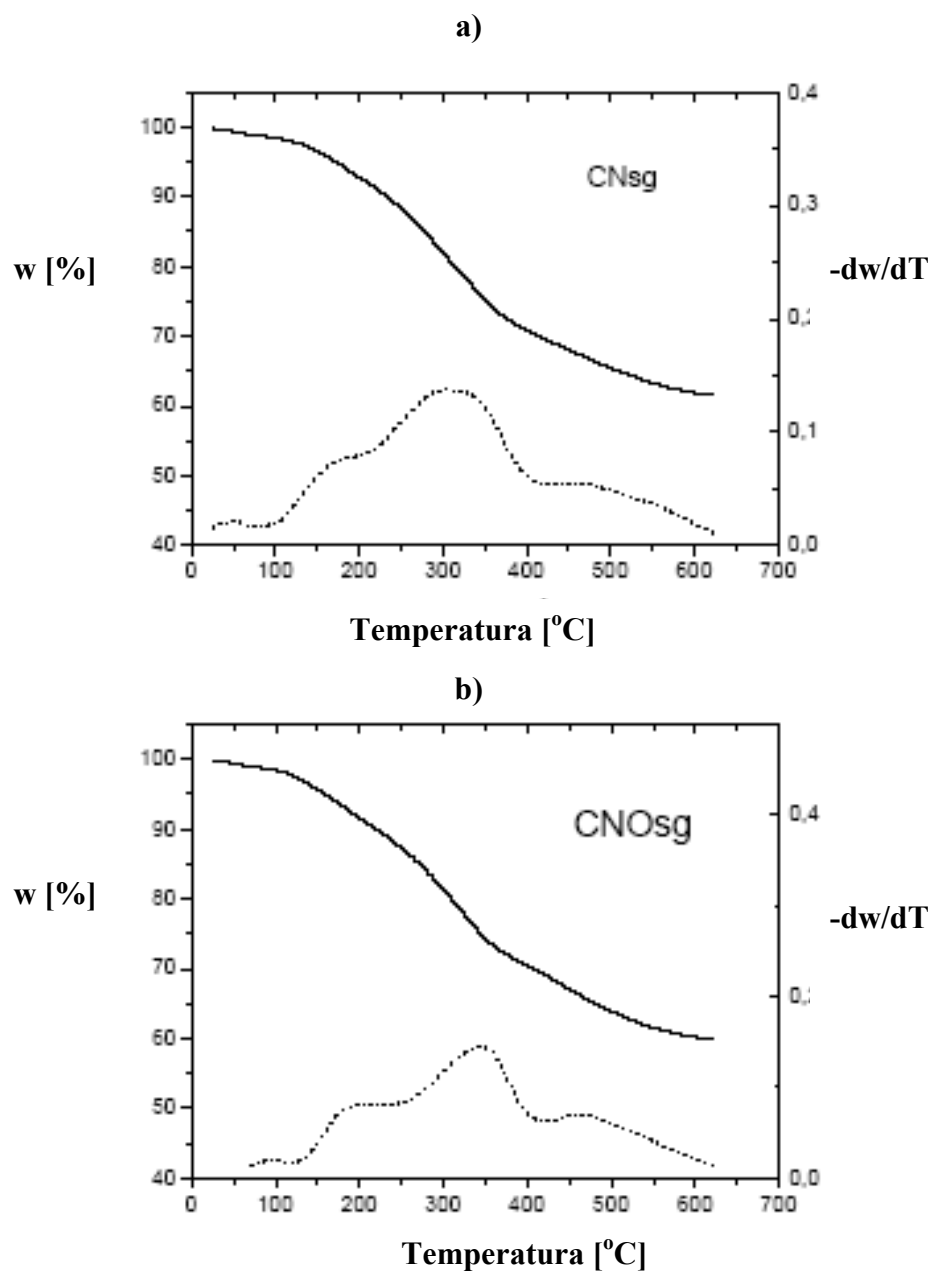
intensywności ze względu na nakładające się silne pasmo odpowiadające drganiom szkieletowym wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia [ $\nu$  (C=C)].



**Rys. 31.** Spektrum FTIR a) chromoforu CN, b) chromoforowego prekursora żel-żel, ICPTEOSCN, w KBr.

W drugim etapie procesu żol-żel do mieszaniny reakcyjnej dodano czterofunkcyjny prekursor siloksanowy tetraetoksysilan (TEOS), etanol pełniący rolę czynnika homogenizującego, oraz katalizator- HCl. Następnie w wyniku hydrolizy kwasowej i polikondensacji powstała matryca siloksanowa. Roztwór reakcyjny mieszano jeszcze przez 45 minut. Następnie żol wylewano na płytki szklane i po odparowaniu pirydyny, wody i etanolu oraz utwardzeniu w ciągu 4 godzin w temperaturze 110 °C powstał film żelowy.

Wykres na **Rys. 32** przedstawia krzywe termograwimetryczne oraz odpowiadające im pierwsze pochodne,  $dw/dT$ . Maksimum pików przy ok. 330 °C można przypisać dekompozycji części organicznej materiału hybrydowego. Utratę wagi przy niższej temperaturze można identyfikować z uwalnianiem się cząsteczek wody i alkoholu etylowego w reakcjach hydrolizy i polikondensacji.



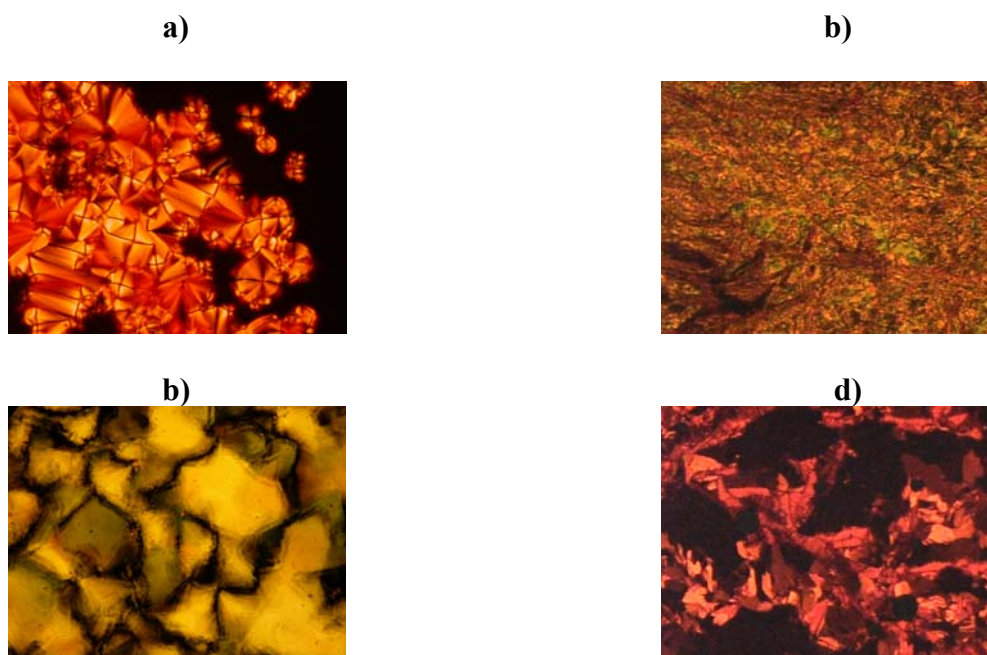
Rys. 32. Krzywe termograwimetryczne hybrydowych materiałów fotochromowych a) CNsg i b) CNOsg. Linia przerywaną oznaczono pierwszą pochodną,  $dw/dT$ .

### 7.2.5. Analiza metodą polaryzacyjnej mikroskopii optycznej (POM)

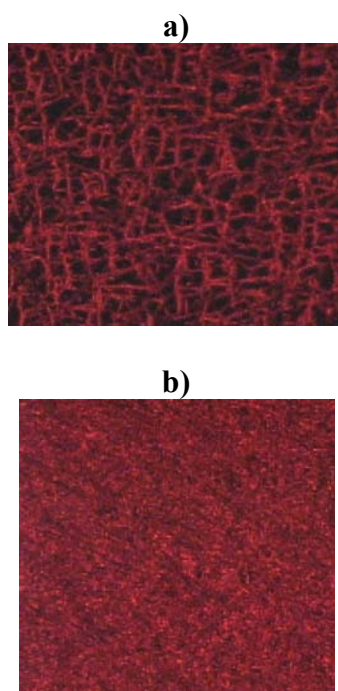
Materiały generujące fazy ciekłokrystaliczne posiadają unikalną cechę tworzenia bardzo charakterystycznych tekstur w świetle spolaryzowanym. Obserwowane pod optycznym mikroskopem polaryzacyjnym tekstury, będące defektami struktur ciekłokrystalicznych, są bardzo charakterystyczne dla określonego typu mezofazy i na ich podstawie możliwa jest identyfikacja typu mezofazy [202].

Badania zmian tekstur z temperaturą wykonywano dla chromoforów i polimetakrylanów przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego i przystawki termicznej. Obserwacja tekstur wraz ze zmieniającą się temperaturą pozwala na identyfikację poszczególnych faz. Wykonane fotomikrografie chromoforów **CNO** i **CN** przedstawiono na **Rys. 33**. Podczas obserwacji mikroskopowych w czasie ogrzewania chromoforu **CNO** od temperatury pokojowej do temperatury izotropizacji stwierdzono istnienie dwóch mezofaz: smektycznej A z typową teksturą wachlarzową (**Rys. 33 a**) formującą się w temperaturze 76 °C i nematycznej z typową teksturą szlirenowską tworzącą się w temp. 109 °C (**Rys. 33 b**) [203].

W przypadku chromoforu **CN** podczas ogrzewania od temperatury pokojowej zaobserwowano w temperaturze ok. 110 °C typową teksturę mozaikową typową dla fazy smektycznej E (**Rys. 33 c**). Podczas kontynuacji ogrzewania w temperaturze ok. 152 °C pojawiła się struktura wachlarzowa typowa dla fazy smektycznej A (**Rys. 33 d**) [203].



Rys. 33. Mikrofotografie tekstur chromoforów a) CNO w 80 °C, b) CNO w 111 °C, c) CN w 120 °C i d) CN w 155 °C.



Rys. 34. Zdjęcia homopolimeru pCNOhomo wykonane w temperaturze a) 150 °C, b) 25 °C.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Filmy polimerów **pCNO<sub>homo</sub>**, **pCNO<sub>80</sub>** i **pCNO<sub>50</sub>** poddano różnym zmianom termicznym w celu promocji formowania się mezofaz i identyfikacji tekstur optycznych. Filmy polimerowe ogrzano do całkowitej izotropizacji, a następnie przy skrzyżowanych polaryzatorach podczas powolnego chłodzenia do temperatury pokojowej obserwowano tekstury.

Mikrofotografie przedstawiające tekstury optyczne zarejestrowane podczas chłodzenia z szybkością 0,2 °C /min do temperatury pokojowej filmu **pCNO<sub>homo</sub>** pokazano na **Rys. 34**. W temperaturze poniżej izotropizacji zaobserwowano formowanie się igieł (batonnets) (**Rys. 34 a**). Podczas dalszego chłodzenia igły stopniowo koagulują do uformowania tekstury konfokalnej (**Rys. 34 b**). Ta tekstura, która pozostaje niezmienna aż do temperatury pokojowej, może być interpretowana jako identyfikacja fazy: smektyczna A lub smektyczna C [204].

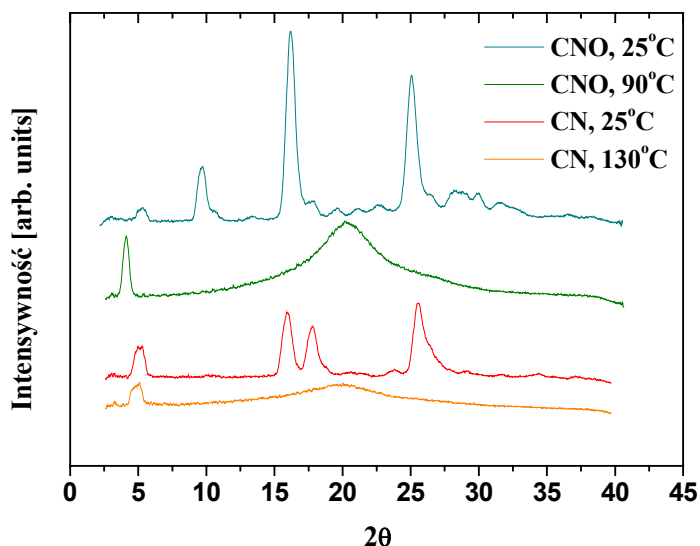
W przypadku kopolimerów **pCNO<sub>80</sub>** i **pCNO<sub>50</sub>** nie zaobserwowano tekstur typowych dla faz ciekłokrystalicznych, dlatego też w kolejnym etapie pracy do identyfikacji mezofaz tych kopolimerów zastosowano metodę rozpraszania promieniowania X.

### 7.2.6. Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXS).

Metodę WAXS zastosowano w celu określania szczegółów budowy krystalicznej i ciekłokrystalicznej chromoforów i fotochromowych polimetakrylanów oraz identyfikacji odmian polimorficznych, w których występują badane materiały.

#### 7.2.6.1. Analiza rentgenograficzna chromoforów CN i CNO

Na **Rys. 35** przedstawione są spektra dyfrakcyjne chromoforów CN i CNO zarejestrowane w temperaturach stabilności fazy krystalicznej i ciekłokrystalicznej. Dyfraktogramy chromoforów w fazie krystalicznej składają się z refleksów w obszarze małych kątów, wskazujących na strukturę warstwową, oraz z ostrego, intensywnego piku w obszarze dużych kątów rozpraszania, którego obecność potwierdza uporządkowanie strukturalne w obrębie warstwy [205]. Natomiast w fazie ciekłokrystalicznej wszystkie ostre refleksy występujące przy dużych kątach zniknęły. W ich miejscu widoczne jest rozmyte halo. Wskazuje to na zanik trójwymiarowego uporządkowania charakterystycznego dla kryształu.



**Rys. 35.** Dyfraktogramy zarejestrowane w temperaturach stabilności fazy krystalicznej i ciekłokrystalicznej chromoforów CN i CNO.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

W **Tabeli 13** zestawiono wartości odległości między warstwami,  $d$ , obliczone z relacji Bragga:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (8)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali dyfraktometru. Grubości warstw,  $d$ , obliczone z położenia pików występujących przy małych kątach, są zbliżone do wartości teoretycznych,  $L$ , obliczonych metodami kwantowo-chemicznymi dla zoptymalizowanych struktur chromoforów w konformacji *trans* ( $d/L \approx 1$ ). Wskazuje to na uporządkowanie monowarstwowe i pozwala na jednoznaczne zidentyfikowanie typu mezofazy jako smektycznej typu  $SmA_1$  w przypadku obu chromoforów [206].

**Tabela 13. Położenia zarejestrowanych refleksów,  $2\theta$ , oraz odpowiadające im odległości,  $d$ , dla chromoforów CN i CNO w stanie krystalicznym (Cr) i ciekłokrystalicznym (LC) oraz teoretyczna długość molekuł,  $L$ .**

Chromofor	Cr		LC		L [Å]	d/L
	$2\theta$	d [Å]	$2\theta$	d [Å]		
CN	5,098	17,32	5,098	17,32	15,77	1.01
	15,927	5,56	20,029	4,43		
	17,797	4,98				
	25,519	3,49				
CNO	5,332	16,58	4,094	21,56	18,57	1.16
	9,723	9,09	20,222	4,38		
	16,183	5,47				
	25,07	3,54				

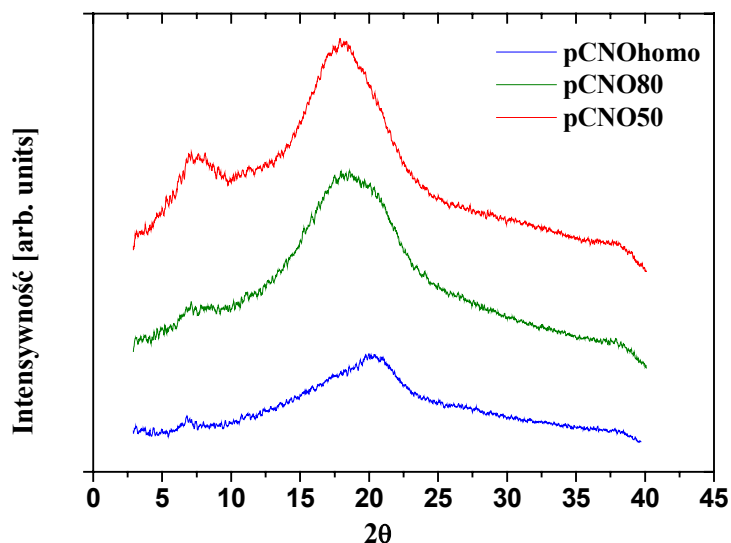
Dla chromoforu CN położenie pików dla kąta rozpraszania  $2\theta = 5,098^\circ$  zarejestrowane w fazie smektycznej jest takie samo jak w fazie krystalicznej. Natomiast dla chromoforu CNO obserwuje się niewielkie przesunięcie położenia pików małokątowych w fazie ciekłokrystalicznej w porównaniu z położeniem pików zarejestrowanych w fazie krystalicznej (**Tabela 13**). Lokalizacja szerokiego, rozmytego sygnału z obszaru szerokich kątów jest zbliżona dla obu badanych chromoforów i wynosi  $2\theta = 20,029^\circ$

( $d = 4,43 \text{ \AA}$ ) dla chromoforu **CN** i  $2\theta = 20,222^\circ$  ( $d = 4,38 \text{ \AA}$ ) dla chromoforu **CNO**. W konsekwencji odległości pomiędzy mezogenami w warstwie,  $d$ , wyliczone z położenia sygnału, są zbliżone dla obu badanych chromoforów.

### 7.2.6.2. Analiza rentgenograficzna polimerów serii **pCNO**

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi azo-funkcjonalizowane polimetakrylany, w których boczne ugrupowanie azobenzenowe posiada elektronodonorowe i elektronoakceptorowe podstawniki, formują fazę smektyczną A [207-210]. Szczególnie często występującym typem mezofazy A jest mezofaza smektyczna  $A_d$  z częściowo ząbiejającymi się ugrupowaniami mezogennymi w dwuwarstwie. W przypadku polimerów zawierające silne dipole, tworzące się antyrównoległe pary mezogenów są skutkiem dążenia układu do minimalizacji energii dipolarnej [211-215]. Na **Rys. 36** przedstawione są spektra dyfrakcyjne ciekłokrystalicznych fotochromowych polimetakrylanów zarejestrowane w temperaturach stabilności mezofazy. W przypadku homopolimeru **pCNO<sub>homo</sub>** i kopolimerów **pCNO80**, **pCNO50** na obrazach dyfrakcyjnych wyraźnie widoczny jest jeden ostry pik w obszarze małych kątów oraz rozmyte pasmo dyfuzyjne w regionie szerokich kątów rozpraszania. Rozmyte pasmo dyfuzyjne świadczy o braku uporządkowania dalekiego zasięgu grup mezogennych w warstwach, charakterystyczne dla tzw. smektyków nieuporządkowanych jak SmA, SmC. W **Tabeli 14** zestawiono wartości odległości między warstwami,  $d$ , oraz odległości międzycząsteczkowe pomiędzy mezogenami,  $w$ , obliczone z relacji Bragga (8).





Rys. 36. Dyfraktogramy fotochromowych polimetakrylanów: pCNOhomo, pCNO80, pCNO50.

Tabela 14. Odległości między warstwami,  $d$ , oraz odległości międzycząsteczkowe pomiędzy mezogenami, ciekłokrystalicznych polimetakrylanów.

material	$d$ [Å]	$w$ [Å]
pCNO50	11,63	4,93
pCNO80	12,38	4,79
pCNOhomo	13,05	4,42

Ostry pik pochodzący od rozpraszania pod małymi kątami wskazuje na strukturę lamelarną odpowiadającą warstwom smektycznym. Refleksy małokątowe dowodzą obecności uporządkowania smektycznego bocznych łańcuchów (grup mezogennych), ustawionych prostopadle bądź pod pewnym kątem do płaszczyzny warstwy, którą tworzą łańcuchy główne.

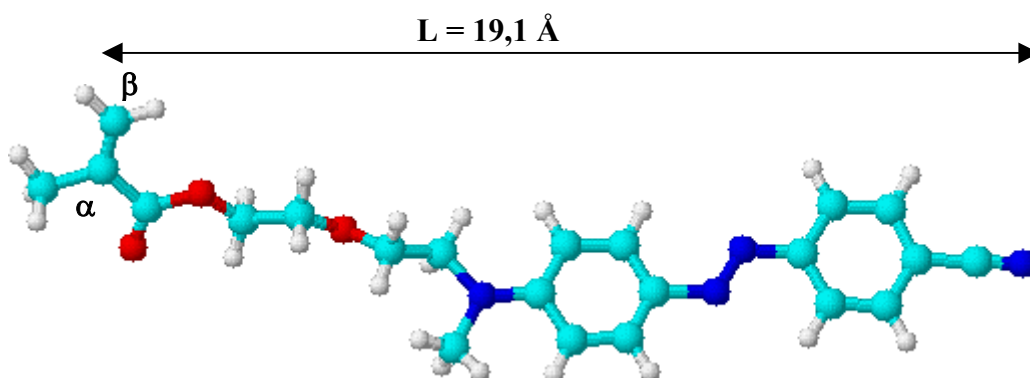
Odległość między warstwami,  $d$ , obliczona z położenia ostrego piku rozpraszania małokątowego, rośnie wraz ze wzrostem zawartości fotochromowych łańcuchów bocznych w polimerze od wartości 11,63 Å dla pCNO50 przez 12,38 Å dla pCNO80 do wartości 13,05 Å dla pCNOhomo. Natomiast hipotetyczna grubość monowarstwy równa teoretycznie długości fotochromowego łańcucha bocznego obliczona metodami

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

kwantowo-chemicznymi dla cząsteczki izolowanej w konformacji *trans* w minimum energetycznym wynosi 19,11 Å (Rys. 37).

Wartość teoretyczna grubości warstwy jest większa od wartości eksperymentalnych ( $d < L$ ), co sugerować może identyfikację mezofazy badanych polimerów jako smektyczną C (SmC), w której mezogenne grupy boczne nachylone są w warstwie pomiędzy płaszczyznami [216]. Największy kąt nachylenia mezogenów obserwuje się w przypadku kopolimeru z najmniejszą zawartością mezogennych łańcuchów bocznych **pCNO50**, prawdopodobnie dzięki większej wolnej przestrzeni pomiędzy mezogenami, co pozwala na większe odchylenie od ściśle prostopadłego ułożenia mezogenów względem płaszczyzny stanowiącej łańcuchy główne. Wraz ze wzrostem zawartości chromoforowych ugrupowań bocznych przestrzeń pomiędzy mezogenami redukuje się, co powoduje większą gęstość upakowania mezogenów w warstwie i zmniejszenie kąta nachylenia.

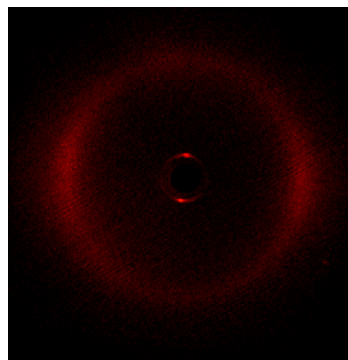
W obszarze większych kątów rozpraszania refraktogramu widoczne jest szerokie halo zlokalizowane przy kątach  $2\theta$  wynoszących 17,96°, 18,47°, 20,090° dla **pCNO50**, **pCNO80** i **pCNO<sub>homo</sub>**. Odpowiadające średnie odległości międzycząsteczkowe pomiędzy mezogenami rosną wraz ze zmniejszającą się zawartością ugrupowań mezogennych w polimerach. Ta tendencja potwierdza obserwowany wzrost odległości pomiędzy płaszczyznami ze wzrostem zawartości mezogennych łańcuchów bocznych.



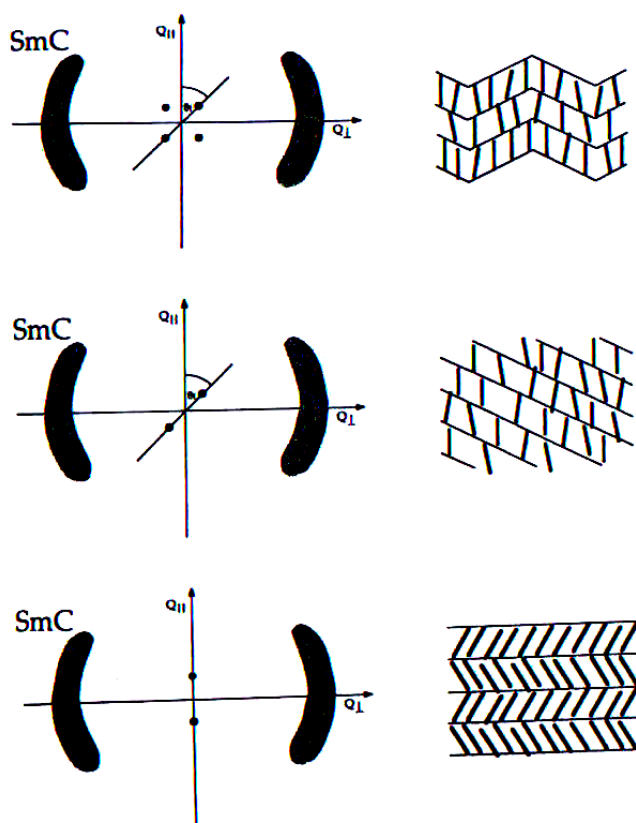
Rys. 37. Struktura molekularna chromoforowego monomeru metakrylowego CNOMMA wraz z obliczoną odległością pomiędzy atomem azotu grupy cyjanowej i atomem węgla  $\alpha$  obliczona przy użyciu programu Molden [217].

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

W celu potwierdzenia identyfikacji typu mezofazy smektycznej C wykonano pomiary dyfrakcji promieni X dla próbek zorientowanych w polu magnetycznym. Na **Rys. 38** przedstawiono dwuwymiarowy dyfraktogram zmierzony dla zorientowanej próbki homopolimeru **pCNO<sub>homo</sub>**. Widoczne jest wyraźne rozszczepienie szerokokątowego dyfuzyjnego halo na dwa szerokie łuki scentrowane na równiku. Natomiast refleksy rozpraszania małokątowego widoczne są na dwuwymiarowym widmie jako sygnały punktowe odchylone od linii południka.



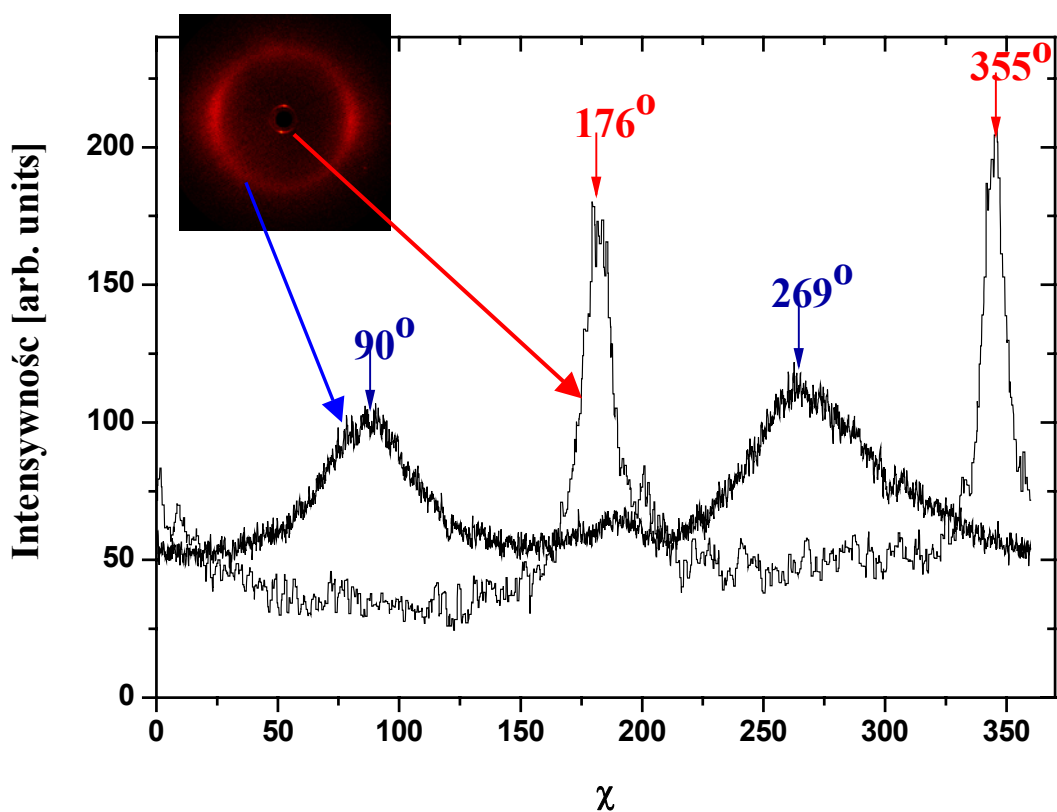
**Rys. 38.** 2-D widmo dyfrakcyjne zorientowanego homopolimeru pCNO<sub>homo</sub>.



**Rys. 39.** 2-D widma dyfrakcyjne fazy smektycznej C dla różnych typów orientacji [203].

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

W przypadku, gdy warstwy smektyczne uformowane są regularnie (smektyk A), z płaszczyznami prostopadłymi do direktora, refleksy małokątowe scentrowane są dokładnie na linii południka. Gdy direktor jest pochylony w stosunku do normalnej warstwy, w zależności od typu orientacji fazy smektycznej C otrzymuje się różne wzory dyfrakcyjne, które schematycznie obrazuje **Rys. 39**. Natomiast gdy nachylenie mezogenów w kilku sąsiednich warstwach przebiega w jednym kierunku, na widmie obserwuje się dwa piki, oba przy kącie  $+Q_t$  lub  $-Q_t$  odchylenia od południka (**Rys. 39 b**), podobnie jak dla zmierzonego homopolimeru.



**Rys. 40.** Skan azymutalny szerokokątowego halo i refleksów rozpraszania małokątowego.

**Rys. 40** przedstawia dystrybucję intensywności sygnału w funkcji kąta azymutalnego w zakresie dyfrakcji  $2\theta$  odpowiadającemu maksimum intensywności dyfrakcji dyfuzyjnego halo oraz refleksu małokątowego. Analiza potwierdza odchylenie lokalizacji pików rozpraszania małokątowego od linii południka o ok.  $3^\circ$ .

W celu ostatecznego potwierdzenia identyfikacji typu fazy smektycznej należałoby zarejestrować dyfraktogramy w różnych temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się zmniejszenie kąta nachylenia.

Bazując na dostępnych wynikach pomiarowych przypuszczać można istnienie fazy smektycznej C.

### 7.3. Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego

Pierwszym etapem badań, mających na celu zbadanie właściwości fotochromowych otrzymanych materiałów hybrydowych i polimetakrylanowych, było określenie zdolności do izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego pod wpływem naświetlania.

W badanych materiałach ugrupowaniem chromoforowym jest pochodna azobenzenu podstawiona w pozycji 4 i 4' cyjanową grupą elektrono-akceptorową i aminową grupą elektrono-donorową. Zgodnie z zaproponowaną przez Rau [3] klasyfikacją związków zawierających ugrupowanie azobenzenowe, cyjanoazobenzenowe ugrupowania należą do typu „pseudo-stilbenu”. Konsekwencją obecności podstawników polarnych jest nakładanie się obu przejść elektronowych ( $n, \pi^*$ ) i ( $\pi, \pi^*$ ) lub nawet zamiana ich kolejności na skali energii.

Jak wspomniano we wstępie teoretycznym, podczas naświetlania światłem widzialnym, bardziej stabilna forma *trans* azobenzenu przechodzi w mniej stabilną formę *cis*. Zjawisko to w zsyntezowanych materiałach badano w filmach polimerowych, które otrzymywano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 6.3.6. Przed wykonywaniem widm UV-VIS płytki z naniesioną warstwą polimeru pozostawiano na kilkanaście godzin w ciemności w celu relaksacji jak największej ilości grup *cis*. Po pomiarze widma absorpcji tak przygotowanych filmów polimerowych płytki naświetlano światłem niebieskim o długości fali ok. 460 nm i natężeniu ok. 2,8 mW/cm<sup>2</sup>.

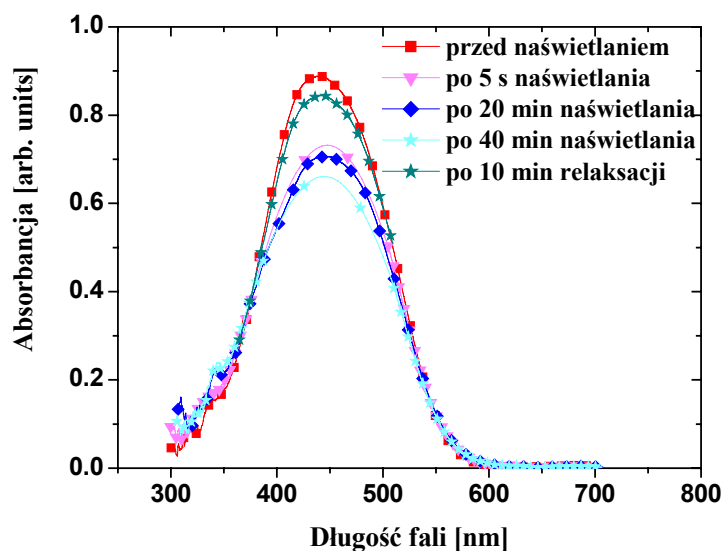
#### 7.3.1. Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w materiałach hybrydowych

Na **Rys. 41** przedstawiono widmo absorpcyjne cienkiego filmu materiału hybrydowego **CNOsg**. Maksimum absorpcji materiału **CNOsg** występuje przy 440 nm, a materiału **CNsg** przy 444 nm.

Zdolność do fotoizomeryzacji *trans-cis* badano podczas naświetlania filmów światłem niebieskim, czyli w zakresie absorpcji obu badanych materiałów. Widoczne wyraźne zmniejszenie wartości absorbancji przy ok. 440 nm, z niewielkim batochromowym przesunięciem maksimum absorpcji, obserwowano już po krótkim czasie iluminacji (ok. 5 s). Podczas naświetlania pojawiło się także nowe pasmo z maksimum

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

zlokalizowanym przy ok. 360 nm, związane z powstającymi w reakcji fotoizomeryzacji izomerami *cis*. Wydłużenie czasu naświetlania spowodowało jedynie niewielką zmianę absorpcji materiału. Po wyłączeniu światła niebieskiego metastabilne izomery *cis* uległy reizomeryzacji do termodynamicznie stabilnych izomerów *trans* w wyniku relaksacji termicznej, co widoczne jest na wykresach jako wzrost absorbancji przy 440 nm. Odtworzenie widma filmu zarejestrowanego przed naświetlaniem przebiegało w czasie ok. 10 min w przypadku obu badanych materiałów hybrydowych.



**Rys. 41. Widmo UV-Vis materiału hybrydowego CNOsg przed naświetlaniem, podczas naświetlania światłem niebieskim i po 10 min relaksacji termicznej.**

Obecność punktu izobestycznego przy ok. 374 nm z nie zmieniającą się w trakcie eksperymentu lokalizacją wyklucza fotodegradację ugrupowań cyjanoazobenzenowych. Większą zmianę absorpcji pod wpływem naświetlania światłem niebieskim zarejestrowano w przypadku materiału z dłuższym łańcuchem łączącym ugrupowanie cyjanoazobenzenowe z siecią polisiloksanową, **CNOsg**. Zastosowanie dłuższego łącznika okazało się korzystne. Większą wydajność fotoizomeryzacji *trans-cis* można interpretować jako rezultat większej mobilności ugrupowań cyjanoazobenzenowych w obrębie nieorganicznej matrycy polimerowej dzięki dłuższemu łącznikowi [177].

Przeprowadzone badania potwierdzają właściwości fotochromowe materiałów hybrydowych **CNOsg** i **CNsg**. Podkreślić należy dużą szybkość reakcji obu materiałów hybrydowych na działanie światła, wydajność fotoizomeryzacji *trans-cis* przy

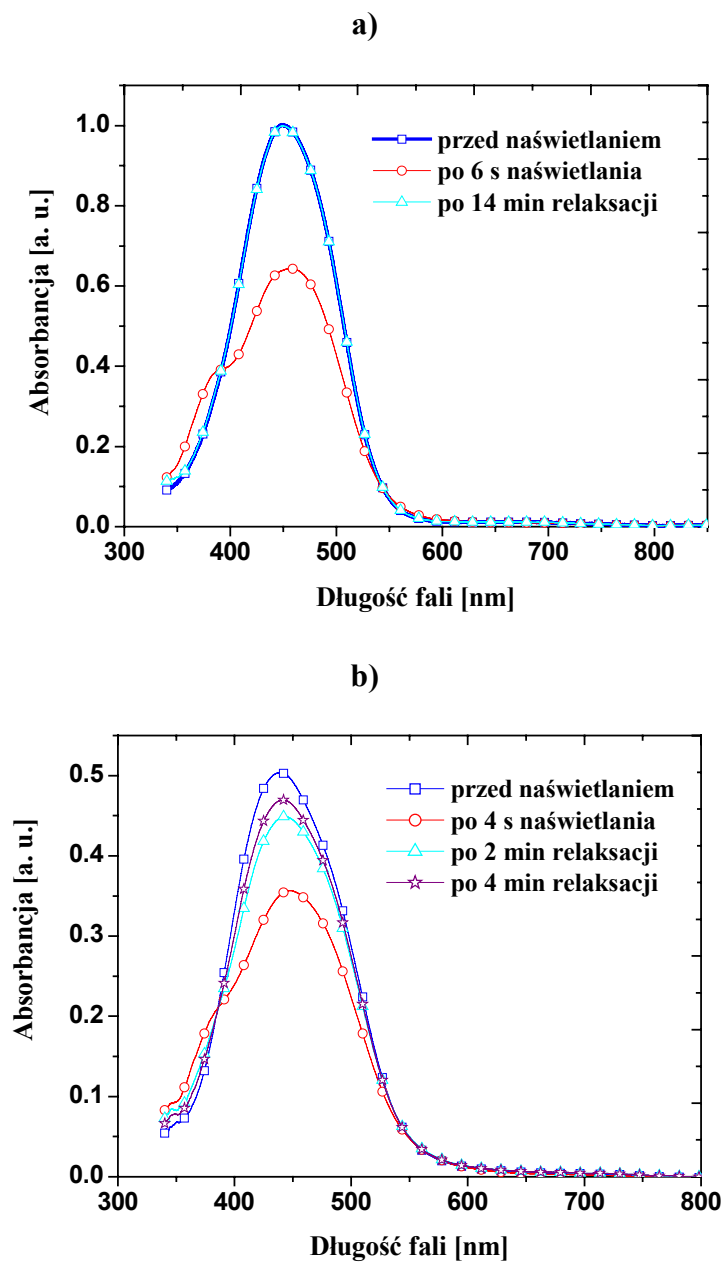
stosunkowo małej mocy światła niebieskiego oraz odwracalność reakcji izomeryzacji *trans-cis-trans*.

### 7.3.2. Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w polimetakrylanach

Na **Rys. 42** przedstawiono wybrane widma UV-VIS polimetakrylanów wykonane przed naświetlaniem, po kilku sekundach naświetlania światłem niebieskim, w stanie fotostacjonarnym po kilku minutach naświetlania, oraz po relaksacji termicznej. Po kilku pierwszych sekundach naświetlania widoczne jest wyraźne zmniejszenie absorbancji przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji formy *trans* cyjanoazobenzenu, co jest rezultatem izomeryzacji *trans-cis*. Dalsze naświetlanie polimeru skutkowało niewielkimi zmianami absorbancji. Podczas naświetlania na widmach pojawia się nowe maksimum absorpcji przy ok. 385 nm charakterystyczne dla formy *cis*. Po wyłączeniu światła niebieskiego obserwowano powrót wartości absorbancji do wartości początkowej w wyniku termicznej relaksacji *cis-trans* ugrupowań cyjanoazobenzenowych. Na wykresach widoczny jest także punkt izobestyczny, którego nie zmieniające się położenie świadczy o odwracalności procesu izomeryzacji *trans-cis-trans*, przebiegającym bez fotochemicznej degradacji fotoczułych ugrupowań.

Zaznaczyć należy fakt, że zjawisko fotoizomeryzacji *trans-cis* z większą wydajnością przebiegało w kopolimerach niż w homopolimerach (**Tabela 15**). Przyczyną może być większa swoboda, jaką posiadają ugrupowania azobenzenowe w kopolimerach, gdzie nie każdy mer podstawiony jest grupą chromoforową o dużych rozmiarach. W homopolimerach zmiany absorbancji były mniejsze, ze względu na ograniczoną wolną przestrzeń konieczną do zmian konformacyjnych dużych objętościowo ugrupowań chromoforowych. Podobną zależność wydajności fotoizomeryzacji *trans-cis* od zawartości fotochromowych łańcuchów bocznych w polimetakrylanach opisana jest w literaturze [218].





Rys. 42. Widma UV-Vis fotochromowych polimetakrylanów a) pCNO30, b) pCN80.

**Tabela 15. Położenie maksimum absorpcji przed naświetlaniem, czas naświetlania i relaksacji oraz zmiana wartości absorbancji przy  $\lambda_{\max}$  dla serii pCN i pCNO.**

<b>Polimer</b>	$\lambda_{\max}$ <b>[nm]</b>	<b>Czas naświetlania</b> <b>[s]</b>	$\Delta A^*$ <b>[%]</b>	<b>Czas relaksacji</b> <b>[s]</b>
<b>pCN30</b>	465	6	41,98	1206
<b>pCN50</b>	442	4	39,93	170
<b>pCN80</b>	438	4	27,36	324
<b>pCNhomo</b>	474	28	8,19	1227
<b>pCNO30</b>	449	6	41,36	920
<b>pCNO50</b>	449	8	36,07	614
<b>pCNO80</b>	463	12	11,01	123
<b>pCNOhomo</b>	473	6	20,45	266

$$* \Delta A = (A^0 - A^{\text{photosta.}}) / A^0$$

Przeprowadzone badania dotyczące izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego w otrzymanych polimerach wskazują, że materiały te pod wpływem działania światła zmieniają swoje właściwości. Podkreślić należy szybką reakcję materiału na działanie światła. Czas iluminacji konieczny do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego wynosił od 4 do 30 s dla obu serii polimerów. Szczególnie interesujący wydaje się fakt, że zmiany te z większą wydajnością mają miejsce w kopolimerach.

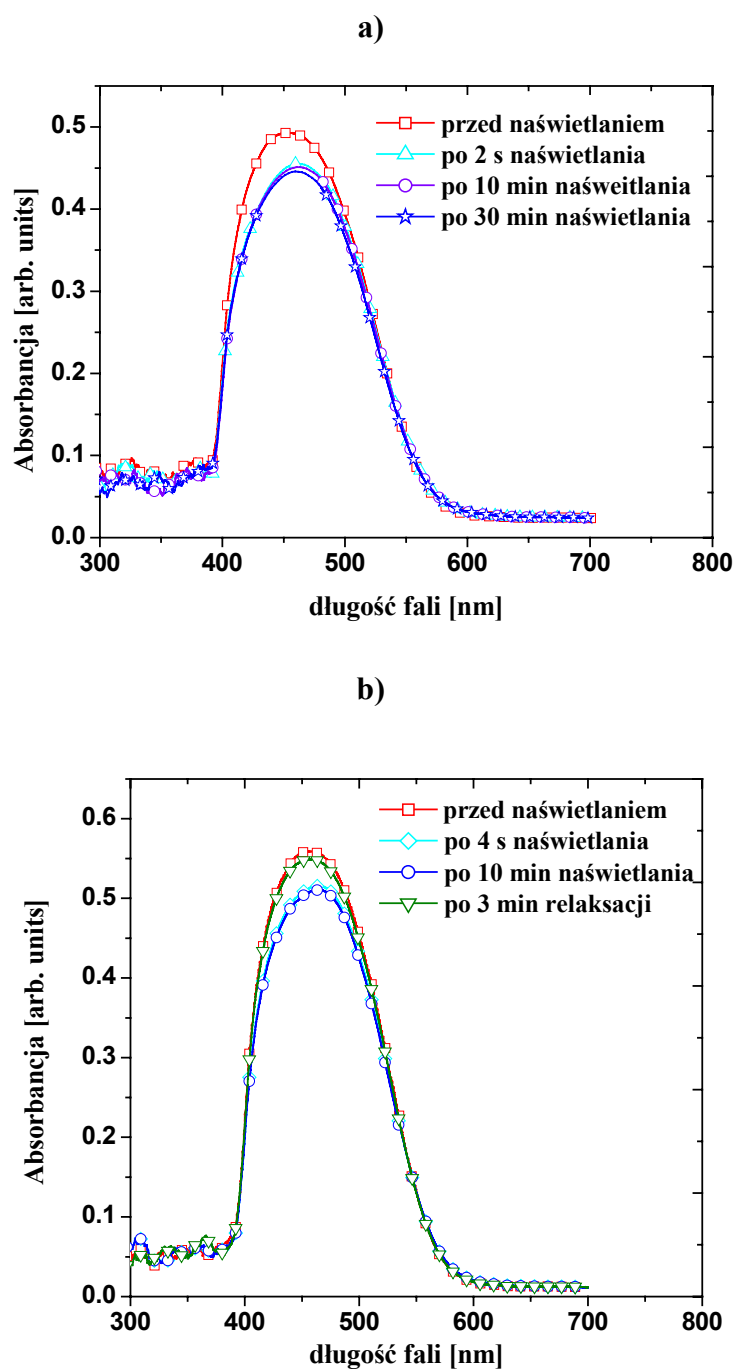
### 7.4. Fotoorientacja ugrupowań azobenzenowych

W kolejnym etapie zbadano zdolność do fotoindukowania orientacji ugrupowań cyjanoazobenzenowych w materiałach hybrydowych i w polimetakrylanach. Filmy badanych materiałów naświetlano spolaryzowanym światłem niebieskim w celu uzyskania homogenicznej orientacji ugrupowań cyjanoazobenzenowych. Podczas naświetlania światłem spolaryzowanym, w wyniku cyklicznych reakcji izomeryzacji *trans-cis-trans* ugrupowań chromoforowych zwiększa się populacja izomerów *trans*, których kierunek momentu dipolowego zorientowany jest prostopadle do kierunku polaryzacji światła.

Najlepszą grupą z punktu widzenia fotoindukowanej orientacji są związki typu „pseudo stilbenu”, do których należy pochodna cyjanoazobenzenowa. Charakterystyczne dla „pseudo-stilbenów” nakładanie się stanów energetycznych przejść  $n-\pi^*$  i  $\pi-\pi^*$  skutkuje możliwością indukowania izomeryzacji *trans-cis* i *cis-trans* tą samą długością fali, co znacząco przyspiesza proces fotoorientacji.

#### 7.4.1. Fotoorientacja w hybrydowych materiałach zol-żelowych

Filmy badanych materiałów hybrydowych naświetlano spolaryzowanym światłem niebieskim w celu uzyskania homogenicznej orientacji ugrupowań cyjanoazobenzenowych. Podczas naświetlania światłem spolaryzowanym fotoizomeryzacji ulegają jedynie ugrupowania chromoforowe, których kierunek momentu dipolowego zorientowany jest równoległe do kierunku polaryzacji światła. Na **Rys. 43** przedstawiono widma UV-Vis hybrydowych materiałów **CNsg** i **CNOsg** zmierzone przed naświetlaniem filmów, w czasie naświetlania spolaryzowanym światłem niebieskim, oraz po ok. 3 min. relaksacji termicznej. Jak widać w wyniku naświetlania światłem spolaryzowanym wartość absorbancji spada podczas pierwszych sekund naświetlania aż do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego. Następnie podczas dalszego naświetlania obserwowano jedynie minimalną zmianę absorpcji materiałów. Spadek wartości absorbancji świadczy o przebiegu fotoorientacji ugrupowań cyjanoazobenzenowych. Po wyłączeniu światła spolaryzowanego zaobserwowano powrót wartości absorbancji do wartości zmierzonych dla filmów przed naświetlaniem, co potwierdza odwracalność procesu orientacji. Zachodzący w wyniku relaksacji termicznej materiału powrót do wartości początkowej trwał ok. 4 min po wyłączeniu źródła światła.



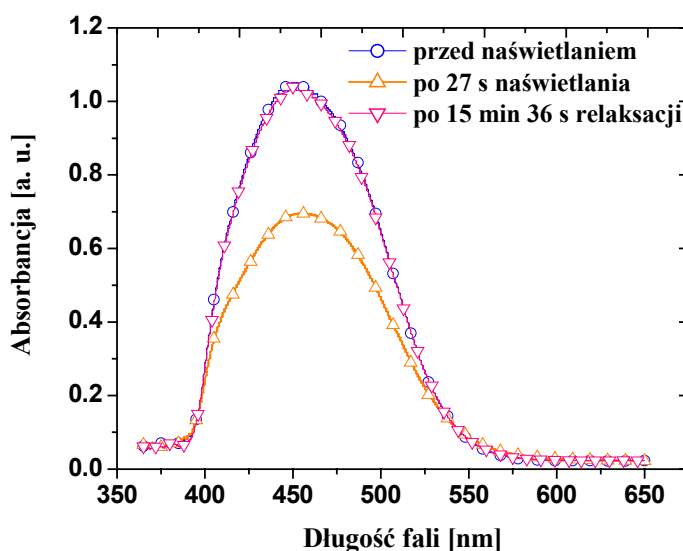
Rys. 43. Widmo UV-Vis materiału hybrydowego a) CNOsg, b) CNsg wykonane przed naświetlaniem, podczas naświetlania liniowo spolaryzowanym światłem niebieskim i po 3 min relaksacji termicznej.

Porównując oba materiały hybrydowe zauważyć można większe zmiany absorpcji w przypadku materiału **CNOsg**, co tłumaczyć można większą mobilnością ugrupowań fotoczułych dzięki dłuższemu łącznikowi.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają zdolność do indukowanej światłem spolaryzowanym orientacji ugrupowań cyjanoazobenzenowych przyłączonych do matrycy siloksanowej. Chromofory posiadają w trójwymiarowej sieci nieorganicznej dostateczną wolną przestrzeń konieczną do zmian konformacyjnych podczas cykli izomeryzacji *trans-cis-trans* i do orientacji w kierunku prostopadłym do polaryzacji światła.

### 7.4.2. Fotoorientacja w fotochromowych polimetakrylanach

Na **Rys. 44** przedstawione jest spektrum UV-Vis filmu kopolimeru **pCNO30** zmierzone przed naświetlaniem, tj. niezorientowanego, wielodomenowego filmu polimerowego oraz widmo po ok. 30 s naświetlania spolaryzowanym światłem niebieskim, oraz po ok. 15 min relaksacji termicznej. Zarejestrowano wyraźny spadek absorpcji już w pierwszych sekundach naświetlania spolaryzowanym światłem niebieskim. Po wyłączeniu źródła światła niebieskiego w wyniku relaksacji termicznej wartość absorpcji powróciła do wartości początkowej w czasie rzędu ok. 1000 s, co wskazuje na odwracalność procesu fotoorientacji.



**Rys. 44.** Widmo UV-Vis kopolimeru **pCNO30** przed naświetlaniem, po naświetlaniu spolaryzowanym światłem niebieskim oraz po relaksacji termicznej.

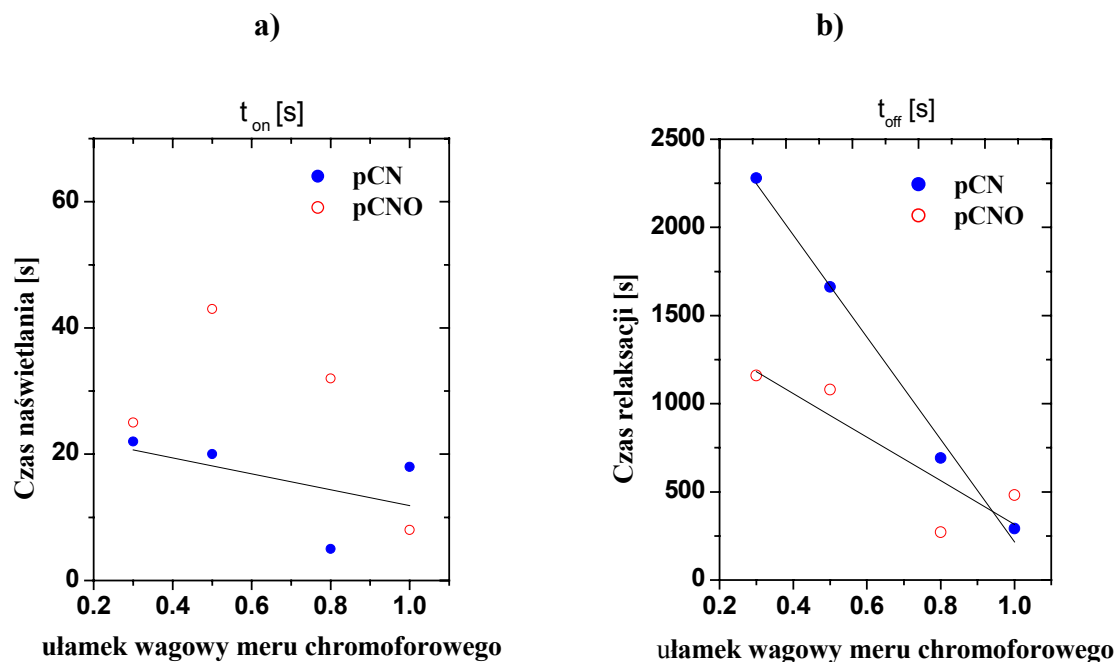
## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

Analiza wielkości zmian absorpcji i wartości charakterystycznych czasów naświetlania i relaksacji dla obu serii polimerów, zebranych w Tabeli 16, pozwala wysunąć kilka wniosków.

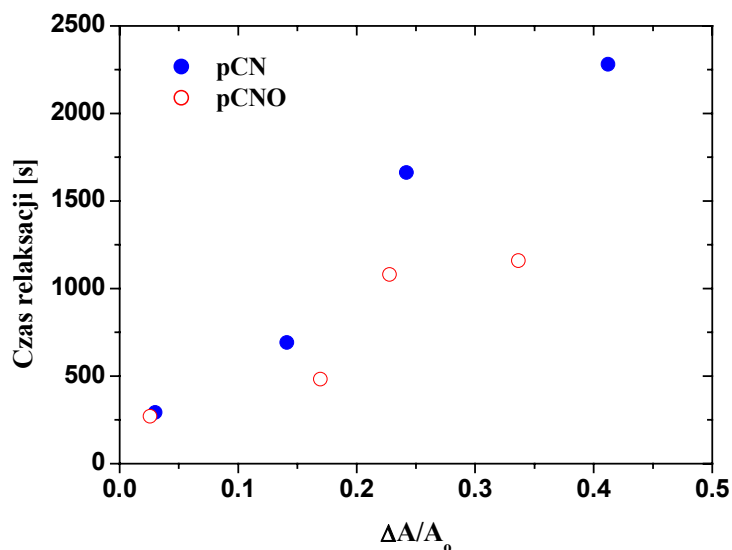
1. Największy efekt fotoindukowanej orientacji, objawiający się jako największa względna zmiana absorpcji indukowana naświetlaniem światłem spolaryzowanym, obserwuje się w przypadku polimerów z najmniejszą zawartością chromoforowych łańcuchów bocznych. Ten trend jest szczególnie dobrze widoczny w przypadku serii **pCN**.
2. Czasy naświetlania i relaksacji są odwrotnie proporcjonalne do zawartości fotochromowych łańcuchów bocznych w polimerze, co jasno ilustruje **Rys. 45**.

**Tabela 16. Położenie maksimum absorpcji przed naświetlaniem dla filmów polimerowych obu serii pCN i pCNO, czas naświetlania spolaryzowanym światłem niebieskim, czas relaksacji termicznej oraz zmiana wartości absorpcji przy  $\lambda_{\max}$ .**

<b>Polimer</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> [nm]</b>	<b>Czas naświetlania [s]</b>	<b><math>\Delta A</math> [%]</b>	<b>Czas relaksacji [s]</b>
<b>PCN30</b>	450	22	41.2	2280
<b>PCN50</b>	444	20	32.4	1663
<b>PCN80</b>	440	5	23.1	692
<b>pCNhomo</b>	484	18	3.0	292
<b>PCNO30</b>	450	25	37.0	1160
<b>PCNO50</b>	450	43	28.0	1080
<b>PCNO80</b>	470	32	5.3	271
<b>PCNOhomo</b>	473	8	19.1	482



Rys. 45. Wpływ zawartości chromoforowych łańcuchów bocznych w polimerze na czasy a) iluminacji i b) relaksacji. Linie przedstawiają dopasowanie funkcji liniowej do danych eksperymentalnych.



Rys. 46. Korelacja pomiędzy wydajnością orientacji i czasem relaksacji dla serii pCN i pCNO.

3. Istnienie dwóch podobnych trendów prowadzi do wniosku o korelacji pomiędzy wydajnością orientacji i czasami iluminacji i relaksacji, szczególnie wyraźnej w przypadku czasu relaksacji termicznej, co ilustruje wykres na **Rys. 46**.

Eksperyment pokazuje silną zależność fotoindukowanej orientacji od zawartości chromoforowych łańcuchów bocznych w polimerze. O ile nie jest możliwe określenie konkretnego trendu dla czasu naświetlania koniecznego do osiągnięcia stanu orientacji materiału, to w przypadku czasu relaksacji termicznej obserwuje się skracanie czasu relaksacji ze wzrostem zawartości chromoforowych łańcuchów bocznych. Dodatkowo istnieje korelacja pomiędzy czasem relaksacji i wielkością osiąganego porządku orientacyjnego. Korelację można tłumaczyć dwoma założeniami:

Wzrost zawartości chromoforowych łańcuchów bocznych indukuje anizotropowe upakowanie chromoforów, co obserwowane jest jako występowanie porządku ciekłokrystalicznego w przypadku kopolimerów **pCN50**, **pCNO80** i homopolimeru **pCNO<sub>homo</sub>**. Lokalna anizotropia narzuca silny potencjał kątowy (np. typu Maier-Saupe [206]), który wraz z rosnącą frakcją ugrupowań chromoforowych osłabia proces fotoorientacji.

Lokalna anizotropia hamuje fotoizomeryzację trans-cis i/ lub fotoorientację, a pozostała frakcja ugrupowań azobenzenowych zdolnych do zmian konformacji korzysta z anizotropowego pola średniego, co skutkuje szybszym odtworzeniem początkowej przypadkowej orientacji.



### 7.5. Modulacja współczynnika załamania światła

Zmianę współczynnika załamania światła w fotochromowych materiałach zarówno hybrydowych jak i polimetakrylanowych badano metodą elipsometryczną. Elipsometria jest metodą optyczną umożliwiającą badanie grubości i stałych optycznych cienkich warstw osadzonych na absorbującym podłożu i polega na pomiarze zmian stanu spolaryzowania światła przy odbiciu.

W elipsometrii używa się światła spolaryzowanego, wiązka padająca na próbkę jest liniowo spolaryzowana. Stan polaryzacji monochromatycznej fali świetlnej ulega zmianie podczas odbicia na granicy rozdziału dwóch ośrodków. Własności fizyczne wiązki po odbiciu od próbki określone są poprzez amplitudowe współczynniki odbicia światła:  $r_p$  (określający składową wektora natężenia pola elektrycznego fali padającej równoległą do płaszczyzny padania, składową p) i  $r_s$  (określający składową prostopadłą, składową s), tzw. współczynniki odbicia Fresnela. Na skutek różnych wartości współczynników  $r_p$  i  $r_s$  zmianie mogą ulec względne wielkości i fazy składowych p i s w fali odbitej. W ogólnym przypadku fala odbita jest spolaryzowana eliptycznie. Orientacja elipsy jest powiązana z względnymi wielkościami składowych p i s, a kształt elipsy jest określony przez różnicę faz składowych p i s wiązki odbitej.

Współczynniki odbicia Fresnela łączą się z parametrami elipsometrycznymi  $\Psi$  i  $\Delta$  w równaniu elipsometrycznym:

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}, \quad (9)$$

gdzie:  $r_p$  i  $r_s$  są amplitudowymi współczynnikami odbicia światła spolaryzowanego eliptycznie,  $\Psi$ - stosunek intensywności,  $\Delta$ -różnica faz między składowymi p i s ( $\Delta = \delta_p - \delta_s$ ,  $\delta$ -przesunięcie fazowe) [219].

Kąty polaryzacji  $\Psi$  i  $\Delta$  wchodzące w skład równania elipsometrii (9) określają stopień polaryzacji odbitej wiązki światła i zależą od kąta padania, grubości warstwy, jej optycznych właściwości oraz od przenikalności elektrycznej ośrodków. Kąt  $\Psi$  zmienia się w przedziale od 0 do  $\pi/2$ , co oznacza, że  $\tan(\Psi) > 0$ ; zaś kąt  $\Delta$  w przedziale od 0 do  $2\pi$ .

Metoda elipsometryczna umożliwia oprócz pomiaru rzeczywistego współczynnika załamania światła także wyznaczenie wartości urojonego współczynnika załamania

światła wynikającego z absorpcji próbki. Za rzeczywisty współczynnik załamania światła odpowiedzialny jest elipsometryczny parametr  $\Psi$  a za urojony parametr  $\Delta$ .

Oba współczynniki załamania światła łączą się w zespolonym równaniu:

$$n = n_r + ik, \quad (10)$$

gdzie  $n_r$  to rzeczywisty współczynnik załamania światła, określający jak szybko fala świetlna rozchodzi się w materiale,  $k$  to urojony współczynnik załamania światła, wynikający z absorpcji materiału.

Wartościami mierzonymi w eksperymencie były kąty polaryzacji  $\Delta$  i  $\Psi$ . Pomiarów wykonano dla filmów polimerowych naniesionych na płytki szklane z jednej strony zmatowione przy użyciu elipsometru X-O2C, DRE-Dr, Ellipsometerbau GmbH. Długość fali wiązki laserowej wynosiła 632 nm, zaś kąt jej padania  $65^\circ$ . Za pomocą oprogramowania określono grubość badanej warstwy oraz współczynnik załamania światła. Następnie film polimerowy, umieszczony na stoliku elipsometru, bezpośrednio naświetlano światłem białym, co powodowało odwracalne zmiany właściwości materiału obserwowane jako zmiany parametrów  $\Delta$  i  $\Psi$ . Jako źródła światła do naświetlania filmu polimerowego użyto światła białego o natężeniu ok.  $2 \text{ mW/cm}^2$ .

### 7.5.1 Badania elipsometryczne materiałów hybrydowych.

Zmierzone wartości kątów polaryzacji  $\Delta$  i  $\Psi$  pozwoliły na wyznaczenie zespolonego współczynnika załamania światła badanych materiałów dla długości fali równej 632 nm. Następnie wartości kątów polaryzacji  $\Delta$  i  $\Psi$  zmierzone dla filmów naświetlanych pozwoliły wyznaczyć zmiany współczynnika załamania światła indukowane naświetlaniem, potraktowanej jako różnicę części rzeczywistej współczynnika przed naświetlaniem i pod wpływem naświetlania, w stanie stacjonarnym:

$$\Delta n_r = n_r^0 - n_r^{photostat}. \quad (11)$$

Część urojona współczynnika, związana z absorpcją materiału pozostawała praktycznie niezmienną. Wartości części rzeczywistej i urojonej zespolonego współczynnika załamania światła zmierzone przed naświetlaniem oraz w stanie stacjonarnym dla materiałów hybrydowych zestawiono w **Tabeli 17**.

**Tabela 17. Wartości grubości filmów polimerowych oraz części rzeczywistej i urojonej zespolonego współczynnika załamania światła filmów materiałów hybrydowych (dla  $\lambda = 632$  nm) zmierzone przed naświetlaniem i po naświetlaniu w stanie stacjonarnym.**

Materiał	Grubość filmu [nm]	Przed naświetlaniem		W stanie fotostacjonarnym, po naświetlaniu	
		$n_r$	$k$	$n_r$	$k$
CNsg	308	1,4995	0,0530	1,4951	0,0505
CNOsg	358	1,4920	0,0799	1,4845	0,0790

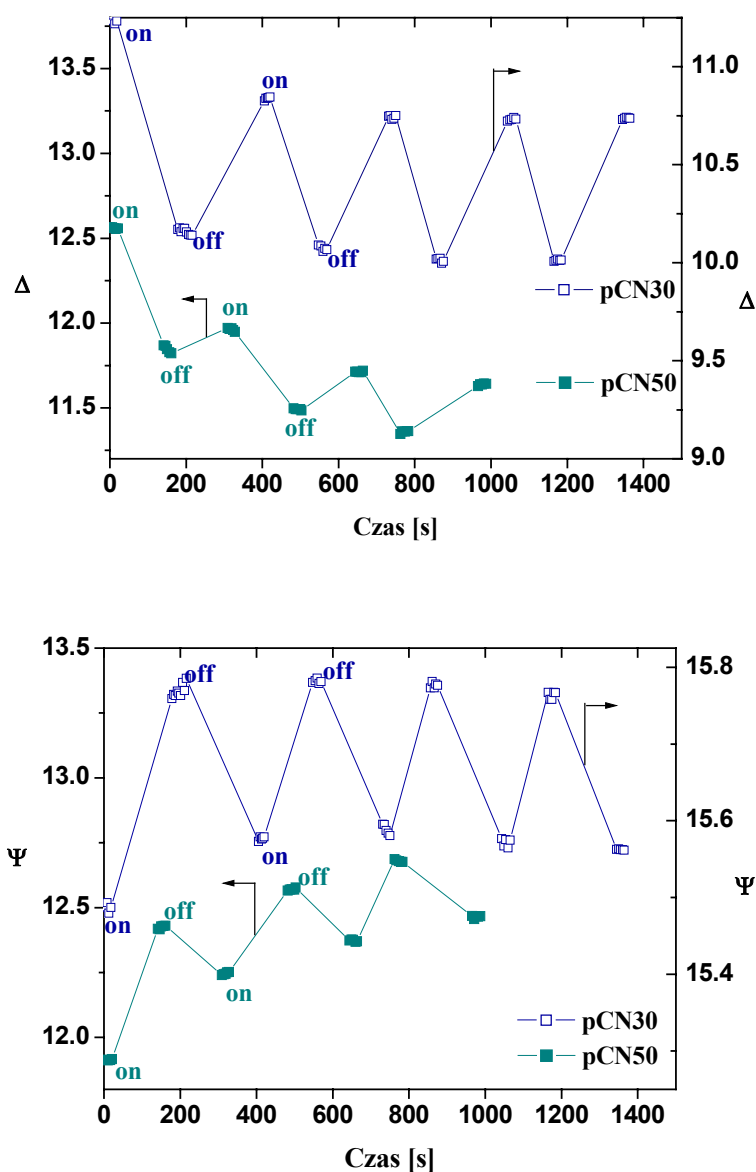
Zaobserwowane zmiany współczynnika załamania światła,  $\Delta n_r$ , wynosiły 0,0053 dla materiału CNsg i 0,0075 dla materiału CNOsg. Większą wartość zmiany współczynnika załamania światła materiału CNOsg można interpretować jako rezultat większej mobilności ugrupowania cyjanoazobenzenowego jako konsekwencji dłuższego łańcucha łączącego to ugrupowanie z nieorganiczną matrycą siloksanową.

### 7.5.2 Badania elipsometryczne polimetakrylanów.

Pomiary elipsometryczne wykonywano dla filmów fotochromowych polimetakrylanów w cyklach naświetlania i relaksacji termicznej, trwających po 3 min (Rys. 47). Przy włączonym świetle (on) obserwowano wzrost wartości  $\Psi$  i spadek wartości  $\Delta$ . Podczas relaksacji obserwowano powrót obu mierzonych parametrów w kierunku wartości początkowych. W przypadku kopolimerów z najmniejszą zawartością chromoforowych łańcuchów bocznych, pCN30 i pCNO30, zaobserwowano odwracalność zmian współczynnika załamania światła. Natomiast zarejestrowany niecałkowity powrót parametrów  $\Psi$  i  $\Delta$  do ich wartości początkowych, w przypadku polimerów z większą zawartością chromoforowych łańcuchów bocznych, może być spowodowany nie całkowitą relaksacją materiału zmierzoną po czasie 3 min od wyłączenia źródła światła. Zmiany części rzeczywistej współczynnika załamania światła indukowane naświetlaniem dla obu serii polimerów mieściły się w zakresie 0,0067-0,0162 (Tabela 18). Jednocześnie zauważyć można rosnącą zmianę współczynnika załamania światła wraz ze spadkiem zawartości chromoforowych

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

łańcuchów bocznych w obu badanych seriach, **pCN** i **pCNO**. Najwyższe zmiany współczynnika załamania światła zaobserwowano dla kopolimerów **pCNO30** i **pCN30**, które wynosiły odpowiednio 0,0162 i 0,0151. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej większa wolna przestrzeń umożliwiająca zmiany konformacji grup cyjanoazobenzenowych podczas naświetlania i relaksacji kopolimerach z najmniejszą zawartością ugrupowań chromoforowych [218]. W polimerach z większą zawartością ugrupowań chromoforowych ich mobilność jest ograniczona, co powoduje malejącą z każdym kolejnym cyklem naświetlania i relaksacji odwracalność zmian kątów polaryzacji (**Rys.47**).



**Rys. 47.** Zmiana parametrów  $\Delta$  i  $\Psi$  podczas naświetlania filmów polimerowych pCN30 i pCN50. *on* - włączenie światła, *off* - wyłączenie światła.

**Tabela 18. Zmiany części rzeczywistej współczynnika załamania światła podczas naświetlania filmów polimerowych.**

<b>Polimer</b>	<b><math>\Delta n_r</math></b>
<b>pCNOhomo</b>	0,0074
<b>pCNO80</b>	0,0067
<b>pCNO50</b>	0,011
<b>pCNO30</b>	0,0162
<b>pCNhomo</b>	0,0098
<b>pCN80</b>	0,0089
<b>pCN50</b>	0,0074
<b>pCN30</b>	0,0151

### **7.6. Zapis siatki dyfrakcyjnej**

Potwierdzone w poprzednich rozdziałach właściwości fotochromowe materiałów hybrydowych i polimetakrylanów oraz zdolności do modulacji współczynnika załamania światła pozwoliły na przeprowadzenie zapisu siatki dyfrakcyjnej w badanych materiałach.

Zapis i odczyt powstającej siatki przeprowadzono metodą zdegenerowanego mieszania dwóch fal (TWM, two wave mixing). W wyniku interferencji dwóch fal w materiale tworzy się siatka dyfrakcyjna. Obserwowanym efektem formowania siatki jest powstawanie tzw. plamek interferencyjnych, pierwszego i drugiego rzędu, których intensywność rejestruje się za pomocą fotoczuJNIKÓW.

Rezultaty badań wykonywanych tą metodą zależą od takich parametrów jak natężenie wiązek światła padających na badaną próbkę, widoczność tworzonych prążków, polaryzacja wiązek, stała siatki oraz kąt nachylenia próbki. W eksperymencie użyto laser o długości fali  $\lambda=532$  nm znajdującej się w obszarze słabej absorpcji badanych materiałów hybrydowych i polimetakrylanów.

### 7.6.1 Wydajność dyfrakcji w materiałach hybrydowych

Podczas pomiarów zapisu siatki dyfrakcyjnej w filmach materiałów hybrydowych wiązkę lasera podzielono na kostce światłodzieliącej na dwie koherentne wiązki w stosunku 3:1. Kąt pomiędzy wiązkami padającymi na powierzchnię filmu materiału hybrydowego wynosił  $15^\circ$ . Film polimerowy umieszczony był prostopadle do dwusiecznej kąta pomiędzy promieniami padającymi.

W zależności od grubości siatek dyfrakcyjnych stosuje się dwie metody do opisu ugięcia wiązek na siatkach dyfrakcyjnych. Kryterium stosowalności danej metody opiera się na wartości parametru  $Q$  zdefiniowanego jako:

$$Q = \frac{2\pi d \lambda}{\Lambda^2 n}, \quad (12)$$

gdzie  $d$  jest grubością siatki,  $\lambda$  długością fali wiązek użytych do zapisu siatki,  $\Lambda$  periodem siatki,  $n$  średnim współczynnikiem załamania światła.

Dla wartości  $Q \ll 1$ , co jest prawdziwe dla siatek cienkich, amplitudy ugiętych wiązek określone są przez funkcje Bessela. Dla wartości parametru  $Q \gg 1$ , co ma miejsce w przypadku siatek grubych, istnieje tylko jedna wiązka ugięta o znaczącej intensywności.

Zapis siatek dyfrakcyjnych metodą TBC przeprowadzono dla transparentnych filmów materiałów hybrydowych o grubości ok.  $1 \mu\text{m}$  i dla kąta pomiędzy wiązkami zapisującymi siatkę,  $\theta$ , równego  $15^\circ$ , co pozwoliło na otrzymanie siatek o okresie  $\Lambda$  wynoszącym zgodnie z równaniem (13):

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)}, \quad (13)$$

$2,04 \mu\text{m}$ . Parametr  $Q$  dla siatek o takim okresie wynosił  $0,539$  dla materiału **CNOsg** ( $n=1,4920$ , wyznaczony metodą elipsometryczną, **Tabela 17**, rozdz. 7.5.1) i  $0,536$  dla materiału **CNsg** ( $n=1,4995$ ). Na podstawie wartości parametru  $Q$ , można wnioskować, że zapisane siatki należą do typu Ramana-Natha ( $Q < 1$ ). W przypadku takich siatek i rozpatrując tworzenie się jedynie siatki współczynnika załamania światła wydajność dyfrakcji  $m$ -tego rzędu dana jest równaniem [220]:

$$\eta_m = J_m^2(\delta) = J_m^2\left(\frac{2\pi d \Delta n}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (14)$$

gdzie  $\Delta n$  jest amplitudą siatki współczynnika załamania światła,  $\theta$  jest kątem pomiędzy padającymi wiązkami,  $J_m(\delta)$  jest funkcją Bessela pierwszego rodzaju i  $m$ -tego rzędu.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

W ogólnym przypadku na wydajność dyfrakcji światła rozproszonego na *in situ* zapisanej siatce składają się udziały pochodzące od siatki amplitudowej i od dwóch rodzajów siatek fazowych [220]. Siatka amplitudowa, nazywana także siatką absorpcyjną związana jest ze zmianą widma absorpcji rejonów naświetlanych wynikających z izomeryzacji *trans-cis* ugrupowań azobenzenowych. Siatki fazowe to siatka współczynnika załamania światła zlokalizowana wewnątrz materiału oraz powierzchniowa siatka reliefowa (SRG, surface relief grating). Siatka współczynnika załamania światła związana jest z modulacją współczynnika załamania światła w objętości materiału  $\Delta n(t)$ . Natomiast powierzchniowa siatka reliefowa ma miejsce w przypadku modulacji grubości filmu  $\Delta d(t)$ , co obserwuje się jako charakterystyczny sinusoidalny profil powierzchni filmu.

W badanym przypadku najprawdopodobniej siatka ma charakter amplitudowo-fazowy. Na wydajność dyfrakcji składają się siatka amplitudowa i siatka fazowa:

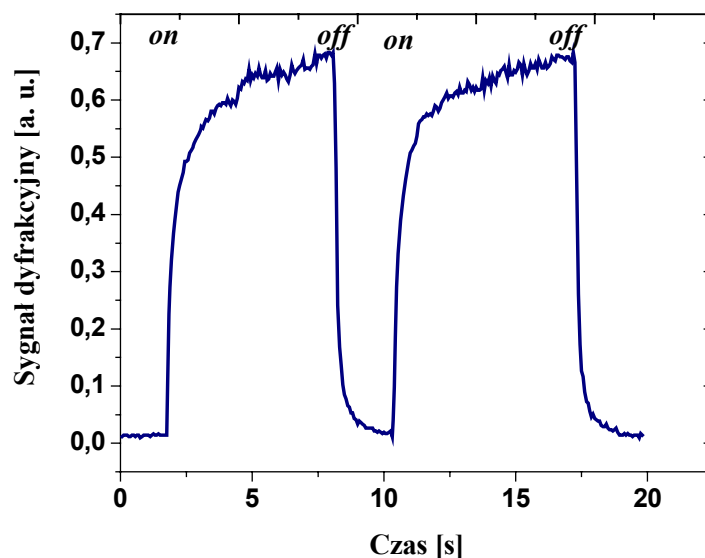
$$\eta = \eta_{\Delta n} + \eta_{\Delta \alpha}.$$

W celu określenia udziałów pochodzących od obu siatek, tj. amplitudowej i współczynnika załamania światła konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych eksperymentów, takich jak np. technika translacji siatek [221].

W przypadku badanych materiałów fotochromowych przyjąć można, iż udział siatki amplitudowej jest niewielki, ze względu na to, że długość fali wiązki piszącej (532 nm) znajduje się w obszarze słabej absorpcji materiałów, znacznie poza maksimum ich absorpcji (Rys. 42, Tabela 12). Przyjęcie takiego przybliżenia pozwala na oszacowanie, zgodnie ze wzorem (14), modulacji współczynnika załamania światła.

W niniejszej pracy badano zdolność fotochromowych materiałów hybrydowych do formowania siatki w materiale w wyniku interferencji dwóch fal oraz określono wydajność i zbadano odwracalność procesu zapisu siatki.

Obserwowanym efektem formowania siatki jest powstawanie tzw. plamek interferencyjnych, pierwszego i drugiego rzędu, których intensywność rejestrowano za pomocą fotodiody. Na **Rys. 48.** przedstawiono wykres zależności intensywności światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w czasie. Przy włączonych obu wiązkach (on) obserwowano gwałtowny wzrost intensywności mierzonego sygnału aż do osiągnięcia plateau, natomiast w momencie zasłonięcia jednej z wiązek lasera (off) zaobserwowano szybki spadek mierzonego sygnału do wartości początkowej. Proces ten okazał się odwracalny w przypadku obu materiałów hybrydowych **CNsg** i **CNOsg**.



Rys. 48. Zmiana intensywności sygnału dyfrakcyjnego w czasie dla filmu CNsg.

Wydajność dyfrakcji zdefiniowaną jako stosunek intensywności sygnału dyfrakcyjnego pierwszego rzędu ( $I_d$ ) do intensywności wiązki przechodzącej ( $I_t$ ) odnieść można do zmiany współczynnika załamania światła zgodnie z następującym równaniem [222, 223]:

$$\eta_1 = \frac{I_d}{I_d + I_t} = J_1^2 \left( \frac{2\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda \cdot \cos \alpha} \right), \quad (15)$$

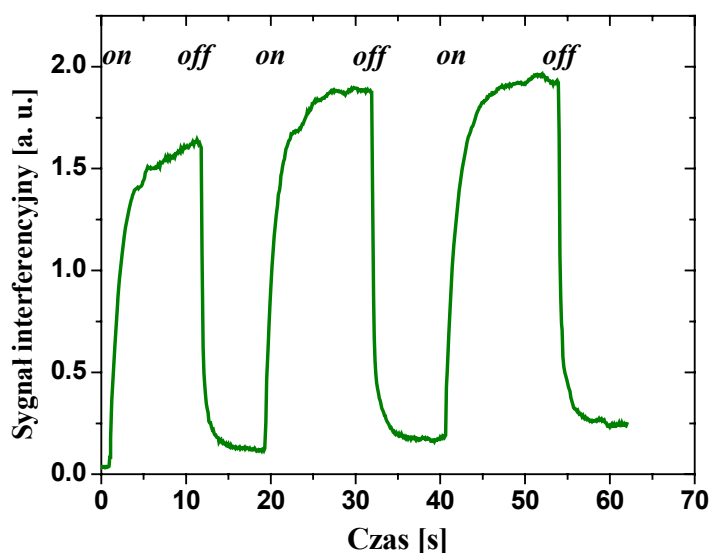
gdzie  $d$  jest grubością filmu polimerowego,  $J_1$  jest funkcja Bessela pierwszego rodzaju i pierwszego rzędu.

Obliczona ze wzoru (15) wydajność dyfrakcji wynosiła 2,16% dla CNsg i 3,53% dla CNOsg, a wartości zmiany współczynnika załamania światła wynosiły odpowiednio 0,025 i 0,032.



## 7.6.2 Wydajność dyfrakcji w polimetakrylanach

Zapisu siatki dyfrakcyjnej w materiałach polimerowych przeprowadzono przy zmienionej geometrii układu. Wiązkę światła laserowego o mocy 10 mW i polaryzacji p i długości fali  $\lambda=532$  nm podzielono przy pomocy kostki światłodzielną na dwa promienie o równej intensywności. Kąt pomiędzy promieniami lasera wynosił  $15^\circ$ . Film polimerowy zorientowany był prostopadle do dwusiecznej kąta pomiędzy padającymi wiązkami. Grubości badanych filmów polimerowych, przygotowanych metodą wylewania zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6.3.6., wynosiły ok.  $0,6 \mu\text{m}$ .



**Rys. 49** Zmiana intensywności sygnału interferencyjnego w czasie dla homopolimeru pCNOhomo.

Przy włączonych obu wiązkach plamki dyfrakcyjne pojawiły się plamki dyfrakcyjne. Zmiany intensywności światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w czasie dla homopolimeru pCNOhomo przedstawiono na Rys. 49. W momencie włączenia obu wiązek (on) zaobserwowano nagły wzrost intensywności plamki dyfrakcyjnej aż do osiągnięcia plateau. Po wyłączeniu wiązki piszącej (off) zarejestrowano spadek intensywności mierzonego sygnału praktycznie do wartości wyjściowej. Proces powtarzano kilkakrotnie i zaobserwowano odwracalność zmian sygnału interferencyjnego. Wydajność dyfrakcji obliczona ze wzoru (15) dla homopolimeru pCNOhomo wynosiła 2,15%, a wartość zmiany współczynnika załamania światła

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

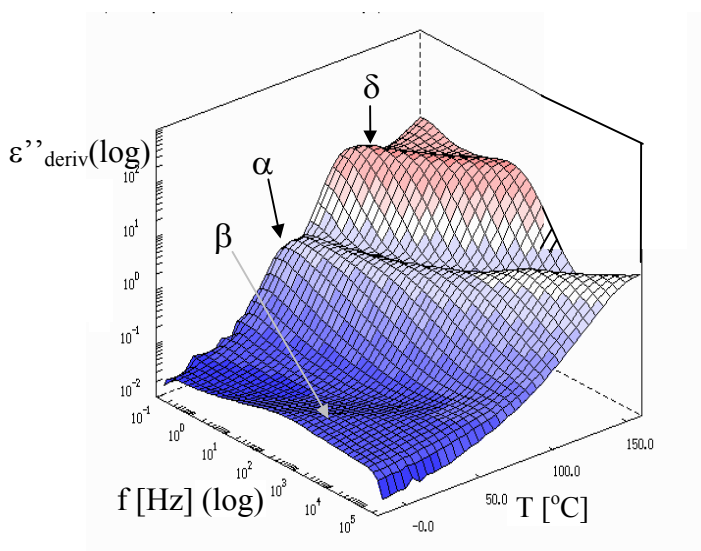
0,003. Wydajności dyfrakcji pozostałych fotochromowych polimetakrylanów mieściły się w zakresie 1,5- 2,0 %.

Opisane w rozdziale 7.6 wyniki zapisu siatek dyfrakcyjnych dowodzą, że otrzymane materiały hybrydowe i polimetakrylanowe stanowią obiecujące materiały do holograficznego zapisu informacji, szczególnie do wielokrotnego zapisu-odczytu, ze względu na szybkość zapisu oraz powtarzalność i odwracalność procesów.

## 7.7. Relaksacja dielektryczna

### 7.7.1. Relaksacja dielektryczna fotochromowych polimetakrylanów

Na **Rys. 50** przedstawiono trójwymiarowy wykres zależności straty dielektrycznej pozbawionej udziału przewodnictwa,  $\epsilon''_{\text{deriv}}$ , w funkcji temperatury i częstości dla homopolimeru **pCNO<sub>homo</sub>**. Analizując trójwymiarowe widmo wyróżnić można trzy procesy relaksacyjne:  $\beta$  relaksację, w obszarze najniższych temperatur oraz  $\alpha$  i  $\delta$  relaksacje występujące kolejno ze wzrostem temperatury. Wyraźny pierwszorzędowy proces relaksacyjny,  $\alpha$  relaksacja, będący dielektrycznym przejawem dynamicznego przejścia szklistego, związany jest z ruchami Browna fragmentów łańcucha głównego polimeru. Drugi słaby i rozciągający się proces występuje poniżej temperatury przejścia szklistego skojarzyć należy z rotacją ugrupowań fotochromowych wokół ich dłuższej osi. Trzeci obserwowany region relaksacyjny znajduje się w obszarze temperatury powyżej przejścia szklistego i wynika z reorientacji ugrupowań mezogennych względem ich krótkiej osi. Proces  $\delta$  przebiega w wyższej temperaturze niż proces  $\beta$ , ponieważ rotacja wokół krótkiej osi mezogenu wymaga większej wolnej przestrzeni niż relaksacja wokół dłuższej osi.



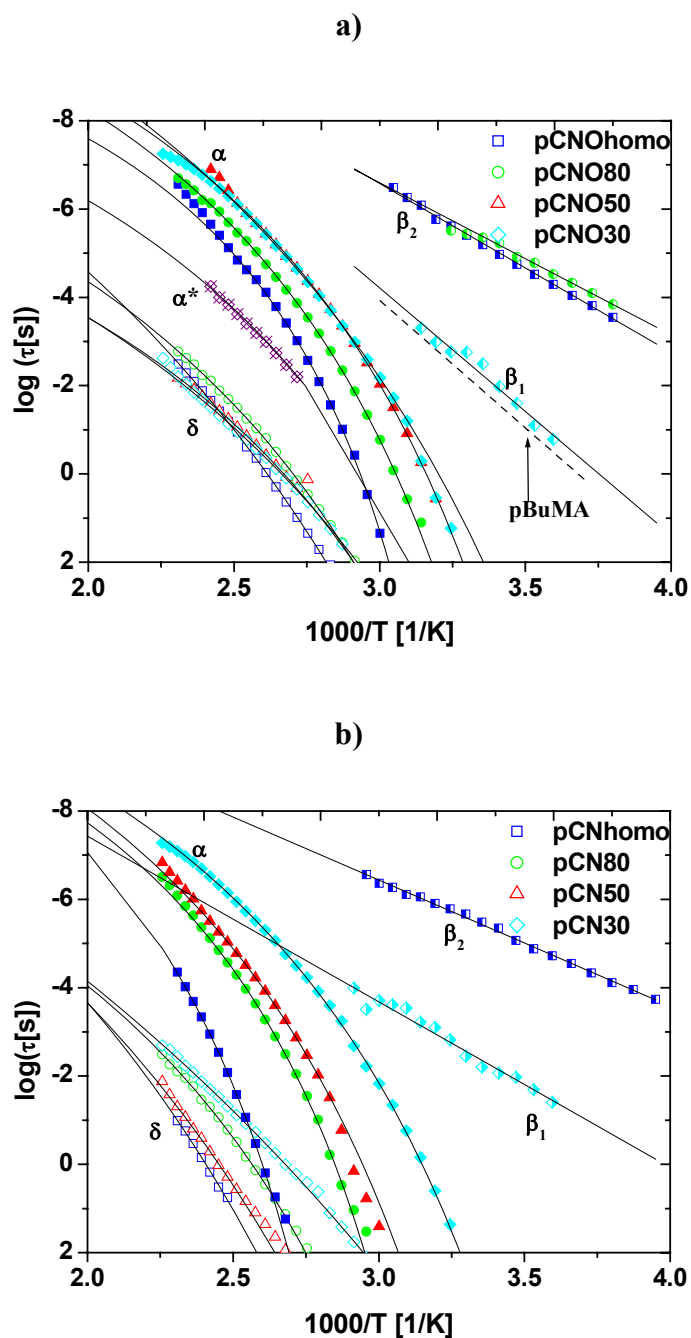
**Rys. 50.** Trójwymiarowe widmo pochodnej straty dielektrycznej w funkcji częstości i temperatury dla homopolimeru pCNO<sub>homo</sub>.

W celu wyodrębnienia z widma poszczególnych procesów relaksacyjnych i ich klasyfikacji zgodnie z typem aktywacji termicznej, przeprowadzono aproksymacje uzyskanych izotermicznych danych eksperymentalnych,  $\varepsilon''$  i  $\varepsilon''_{\text{deriv}}$ , empiryczną funkcją Havriliaka-Negamiego [224]:

$$\varepsilon'' = -\text{Im} \left\{ \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^a)^b} \right\} + \frac{\sigma}{\varepsilon_v \omega}, \quad (16)$$

gdzie  $\Delta\varepsilon$  to moc relaksacji,  $\tau$  czas relaksacji. Parametry  $a$  i  $b$  są ułamkowymi parametrami kształtu opisującymi symetrię i asymetrię rozmycia piku straty dielektrycznej,  $\log\varepsilon''(\log f)$ , w odniesieniu do funkcji Debye'a. Parametry spełniają zależność  $0 < a < 1$  i  $0 < ab < 1$ . Drugi człon wzoru (16) odnosi się do przewodnictwa omowego.

Otrzymane w wyniku aproksymacji parametrów funkcji Havriliaka-Negamiego, temperaturowe zależności czasów relaksacji obu serii polimerów, są przedstawione w postaci diagramu Arrheniusa na **Rys. 51**.



Rys. 51. Diagram aktywacyjny fotochromowych polimetakrylanów serii a) pCNO i b) pCN. Linie reprezentują dopasowanie równania Arrheniusa ( $\beta$  relaksacja) lub równania Vogela-Foulchera-Tammana ( $\alpha$ ,  $\alpha^*$ ,  $\delta$ ) do danych. Linia przerywaną zaznaczono dane literaturowe procesu  $\beta$ -relaksacji w poli (metakrylanie butylu) [225].

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

Na podstawie wyników aproksymacji wyróżnić można różne procesy relaksacyjne zgodnie z ich charakterystyczną zależnością temperaturową. Poniżej temperatury zeszklenia widoczne są dwa wyraźnie wyodrębnione procesy  $\beta_1$  i  $\beta_2$ , oba spełniające równanie Arrheniusa:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (17)$$

gdzie  $E_a$  jest energią aktywacji procesu aktywacyjnego,  $\tau_{\infty}$  jest czasem relaksacji. Typowa liniowa zależność  $\log \tau(1/T)$  obu procesów pozwala zaklasyfikować je jako termicznie aktywowane drugorzędowe procesy relaksacyjne.

Warto zauważyć, że szybki proces ( $\beta_2$ ) występuje w przypadku próbek z większą zawartością grup cyjanoazobenzenowych, co wynika z molekularnego pochodzenia tego procesu relaksacyjnego. Proces ten przypisuje się relaksacji aromatycznych grup bocznych [36]. Wartości energii aktywacji znajdują się w zakresie 50-80 kJ/mol, a czynnika przedwykładniczego przyjmują wartości od  $10^{-18}$  do  $10^{-13}$  s, są zgodnie z literaturą wartościami typowymi [36, 44] a przyjętym mechanizm relaksacji jest szybka dyfuzja rotacyjna ugrupowań chromoforowych wokół ich dłuższej osi symetrii. Ze względu na małą wartość składowej prostopadłej momentu dipolowego grupy cyjanoazobenzenowej, opowiadający rotacji ugrupowań wokół tej składowej, proces  $\beta_2$  jest widoczny jako słabo intensywny pik i został jednoznacznie zidentyfikowany jedynie w przypadku próbek z większą zawartością bocznych ugrupowań cyjanoazobenzenowych.

**Tabela 19. Parametry aktywacyjne procesu  $\beta_2$  relaksacji serii fotochromowych polimetakrylanów pCNO i pCN.**

material	$E_a$ [kJ/mol]	$\log(\tau_{\infty}(s))$
pCN30	*	*
pCN50	*	*
pCN80	39,0	-12,5
pCNhomo	54,7	-15,0
pCNO30	*	*
pCNO50	*	*
pCNO80	66,0	-16,9
pCNOhomo	73,4	-18,1

\* process niezidentyfikowany

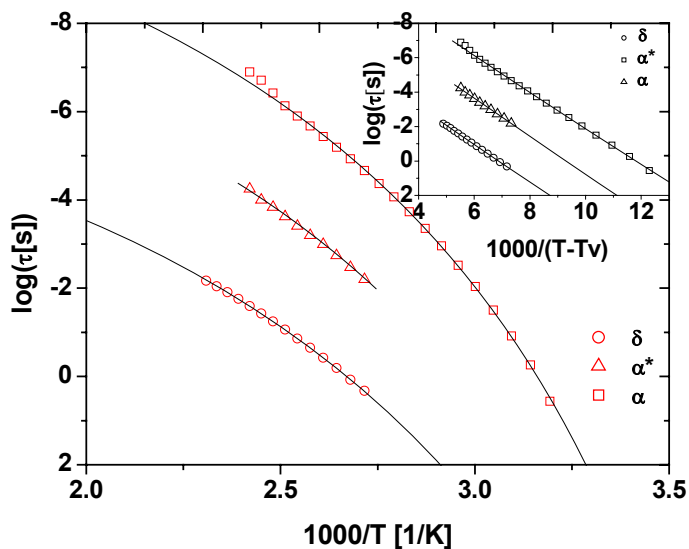
**Tabela 19** zawiera parametry aktywacyjne procesu  $\beta_2$  relaksacji zidentyfikowanego w przypadku czterech polimerów. Proces  $\beta_2$  relaksacji dostarcza informacji o sile oddziaływań pomiędzy ugrupowaniami chromoforowymi. Z porównania wartości energii aktywacji widać trend rosnącej energii aktywacji,  $E_a$ , ze wzrostem zawartości ugrupowań azobenzenowych. Analogicznie obserwuje się zmianę czynnika przedwykładniczego,  $\tau_\infty$ , od wartości  $10^{-12}$ s dla **pCN80** do  $10^{-18}$ s dla homopolimeru **pCNOhomo**.

Zależność taką w przypadku polimerów ciekłokrystalicznych (**pCNO50**, **pCN80**, **pCNOhomo**) wyjaśnić można jako wynik dodatkowego wkładu lokalnego anizotropowego porządku mezofazy do efektywnej bariery aktywacji. Jest to interpretacja zgodna z teorią Maier-Saupe czy też modelem sprzężenia w procesie kooperatywnej relaksacji [226]. Biorąc pod uwagę fakt, że energia aktywacji procesu  $\beta_2$  relaksacji jest miarą stopnia oddziaływań grup bocznych w polimerze, zarówno wyższa anizotropia molekularna w serii **pCNO** jak i wpływ zawartości ugrupowań chromoforowych mają niezaprzeczalnie zgodne z powyższą interpretacją odzwierciedlenie w wartościach danych aktywacyjnych.

Dyskusję nad zależnością parametrów aktywacyjnych procesu  $\beta$  relaksacji dla ciekłokrystalicznych polimerów z mezogennym ugrupowaniem bocznym przedstawia praca Schönhalsa. Wartości energii aktywacji  $\beta$  relaksacji wynoszą ok. 80 kJ/mol w zależności od struktury mezofazy [227].

W przeciwieństwie do procesu  $\beta_2$ , wolniejszy proces relaksacji  $\beta_1$ , występuje w przypadku próbek z najmniejszą zawartością chromoforowych łańcuchów bocznych, co jednocześnie przypisuje ten proces relaksacji grup butylowych niechromoforowego komonomeru (metakrylanu butylu). Niezbitym potwierdzeniem tej idei jest porównanie danych eksperymentalnych procesu  $\beta_1$  relaksacji z literaturowymi danymi dotyczącymi poli (metakrylanu butylu) [225]. Dobra zgodność mieszcząca się w zakresie limitu błędu eksperymentalnego porównywanych wartości jednoznacznie identyfikuje proces  $\beta_2$  relaksacji z relaksacją grup butylowych.

Analiza diagramu Arrheniusa (**Rys. 51**) wykazuje obecność procesów  $\alpha$  i  $\delta$  relaksacji we wszystkich badanych próbkach obu serii polimerów. Dodatkowo w przypadku jednego badanego materiału, **pCNO50**, występuje dodatkowy proces relaksacyjny zlokalizowany pomiędzy  $\alpha$  i  $\beta$  relaksacją (**Rys. 51b, 52**).



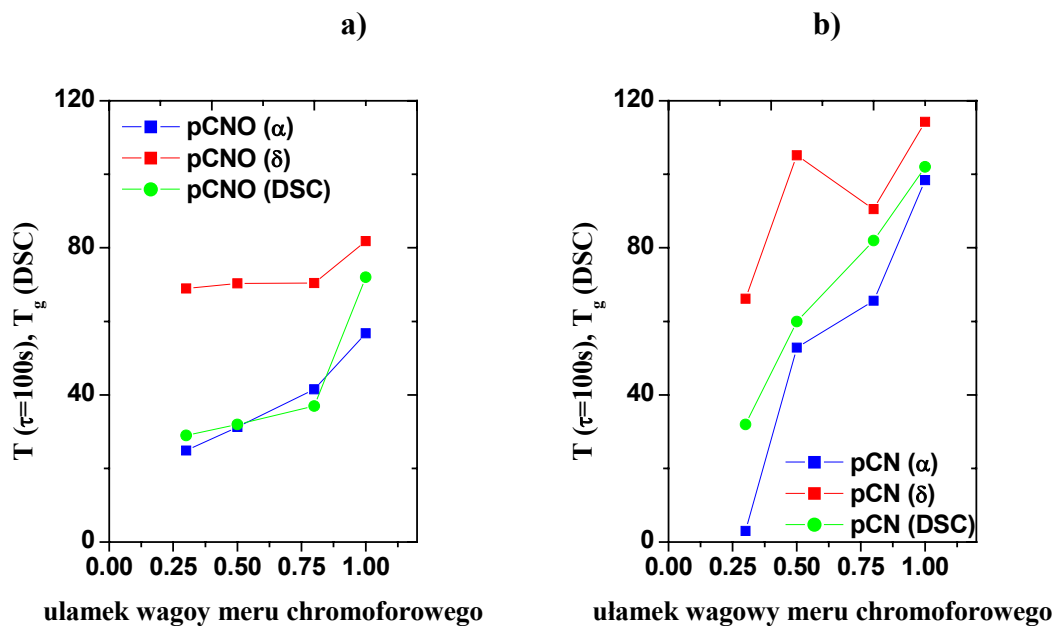
Rys. 52. Wykres Arrheniusa procesów  $\alpha$ ,  $\alpha^*$  i  $\delta$  relaksacji dla kopolimeru pCNO50. Wykres wewnętrzny przedstawia diagram aktywacyjny z odwrotnością zredukowanej temperatury,  $(T-T_V)^{-1}$ , zamiast  $T^{-1}$ . Linie przedstawiają dopasowanie równania Vogela-Fulchera-Tammanna do danych eksperymentalnych.

Temperaturową zależność czasów relaksacji wszystkich wysokotemperaturowych procesów relaksacyjnych można opisać równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) [228-230]

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_V}{R(T - T_V)}\right), \quad (18)$$

gdzie  $\tau_{\infty}$  jest tak zwanym czynnikiem przedwykładniczym,  $E_V$  jest energią aktywacyjną Vogela,  $T_V$  temperaturą Vogela-Fulchera związaną z zamrażaniem lokalnych ruchów molekularnych w polimerze. Parametry dopasowania zebrane są w **Tabeli 20**. Zestawienie temperatur zeszklenia wyznaczonych metodą spektroskopii relaksacji dielektrycznej z wyznaczonymi metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej dla obu serii polimerów przedstawiają wykresy na **Rys. 53**. Podkreślić należy zgodność dielektrycznej temperatury przejścia szklistego [ $T_g=t$  ( $t=100s$ )] z temperaturą otrzymaną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (**Tabela 12**). Dodatkowo można zauważyć pewną prawidłowość. Wartości kalorymetrycznych temperatur zeszklenia badanych polimerów mieszczą się pomiędzy wartościami dielektrycznych temperatur procesów  $\alpha$  i  $\delta$  relaksacji.





Rys. 53. Dielektryczne temperatury zeszklenia  $T(\tau=100s)$  otrzymane dla procesu  $\alpha$  i  $\delta$  relaksacji w zależności od zawartości chromoforowych grup bocznych dla serii a) CNO, b) pCN. Dla porównania przedstawiono kalorymetryczne temperatury zeszklenia  $T_g(DSC)$ .

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

**Tabela 20. Parametry VFT, temperatura zeszklenia  $T_g$  ( $\tau = 100s$ ) oraz indeks  $m$  procesów  $\alpha$  i  $\delta$  relaksacji dla serii pCNO i pCN.**

material	proces $\alpha$					proces $\delta$				
	$E_V$ [kJ/mol]	$T_V$ [K]	$\log(\tau_\infty(s))$	$T_g(\tau = 100s)$ [°C]	$m$	$E_V$ [kJ/mol]	$T_V$ [K]	$\log(\tau_\infty(s))$	$T_g(\tau = 100s)$ [°C]	$m$
<b>pCN30</b>	23,4	194,3	-12,9	3,0	50,5	53,6	137,5	-11,9	66,1	23,3
<b>pCN50</b>	26,4	235,7	-13,3	52,9	55,2	45,5	205,0	-11,7	105,2	29,9
<b>pCN80</b>	20,4	263,8	-12,3	65,6	64,4	28,0	237,8	-9,6	90,6	33,6
<b>pCNhomo</b>	24,5	286,5	-13,1	98,4	65,8	48,5	212,4	-12,5	114,3	32,0
<b>pCNO30</b>	32,7	194,3	-14,5	24,8	47,3	29,0	199,0	-8,6	68,9	25,3
<b>pCNO50</b>	22,0	226,8	-12,8	31,2	58,2	22,4	223,9	-7,8	70,4	28,0
<b>pCNO80</b>	22,6	234,5	-12,7	41,5	57,7	26,7	220,5	-9,3	70,4	31,7
<b>pCNOhomo</b>	15,2	268,9	-11,0	56,7	70,5	44,8	189,0	-12,1	81,8	30,1

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

Zależność temperaturowa czasu relaksacji segmentów łańcucha głównego polimeru jest zdeterminowana przez kooperatywność międzycząsteczkową procesu. Zależność tą określa ilościowo indeks łamliwości lub indeks dynamicznej kruchości,  $m$ , (z ang. steepness index, fragility index) [231], który jest zdefiniowany następująco:

$$m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} \quad (19)$$

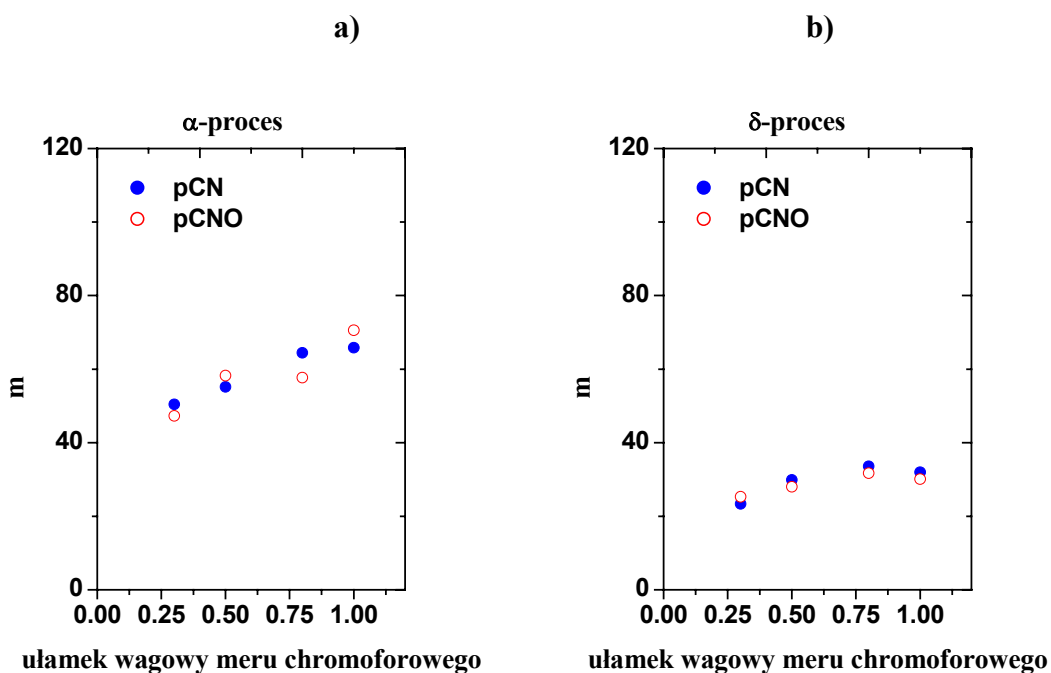
Indeks  $m$  związany jest z parametrami VFT zależnością:

$$m = \frac{E_v}{2.303R} \frac{T_g}{(T_g - T_v)^2} \quad (20)$$

Z formalnego punktu widzenia parametr  $m$  jest miarą stopnia zakrzywienia krzywej  $\tau(T)$  i pozwala zaklasyfikować materiały szkliste do kruchych (wysokie wartości  $m$ ) i mocnych (niskie wartości  $m$ ). Zgodnie z takim ujęciem materiały kruche charakteryzują się wysokimi wartościami energii aktywacji relaksacji w pobliżu  $T_g$ , co jest wyrazem kooperatywnej natury dynamicznego przejścia szklistego.

Jak widać z wykresu na **Rys. 51 a** zależności temperaturowej czasu relaksacji  $\alpha$  dla serii **pCNO** krzywe wykazują systematyczny wzrost zakrzywienia ze wzrostem stężenia cyjanoazobenzenowych grup bocznych, czemu dopowiada wzrost indeksu  $m$  (**Tabela 20**).

Stwierdzić można, że największą czułością temperaturową segmentalnej relaksacji polimeru charakteryzuje się homopolimer **pCNO<sub>homo</sub>**. Wiąże się to z silną kooperatywnością międzycząsteczkową procesu  $\alpha$  relaksacji w przypadku tego homopolimeru. Najmniej zależny od temperatury jest czas  $\alpha$  relaksacji polimeru **pCNO<sub>30</sub>**, ponieważ krzywa ma przebieg zbliżony do prostoliniowego zgodnego z równaniem Arrheniusa. Spadek indeksu  $m$  można interpretować jako wskaźnik redukcji stopnia kooperatywności dynamiki przejścia szklistego.



**Rys. 54. Indeks kruchości w zależności od zawartości chromoforowych grup bocznych dla serii pCNO i pCN obliczony ze wzoru 19 dla procesów a)  $\alpha$  i b)  $\delta$  relaksacji.**

Wykres zależności parametru  $m$  od stężenia chromoforowych ugrupowań bocznych dla obu serii polimerowych pCN i pCNO przedstawiono na Rys. 54. W obu seriach polimerów indeks  $m$  rośnie ze wzrostem zawartości cyjanoazobenzenowych grup bocznych.

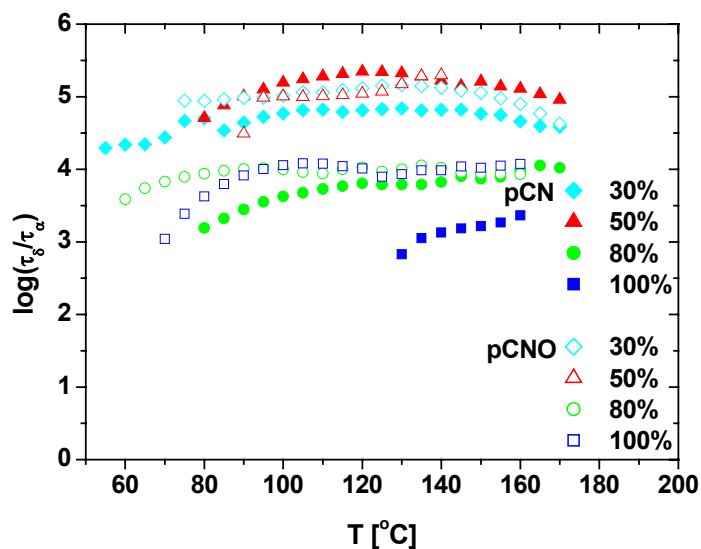
Silnie skorelowany wzrost  $T_g$  i indeksu  $m$  ze wzrostem ilości chromoforowych grup bocznych w polimerze jest cechą typową fizycznych sieci polimerowych, gdzie  $T_g$  i  $m$  rosną ze wzrostem gęstości usieciowania [232, 233]. O ile wzrost  $T_g$  ze wzrostem ilości ugrupowań bocznych można tłumaczyć poprzez lokalne sztywnienie struktury polimerowej wynikające z wprowadzenia sztywnych azobenzenowych grup bocznych, to skorelowany wzrost  $T_g$  i  $m$  faworyzuje interpretację odwołującą się do wzrastającego stopnia kooperatywności dynamiki przejścia szklistego. Zgodnie z tą drogą argumentacji, wzrastająca kooperatywność międzycząsteczkowa, wynikająca z obecności silnych oddziaływań międzycząsteczkowych grup bocznych, progresywnie zwalnia dynamikę przejścia szklistego, wprowadzając polimer w stan szklisty w wyższej temperaturze.

## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

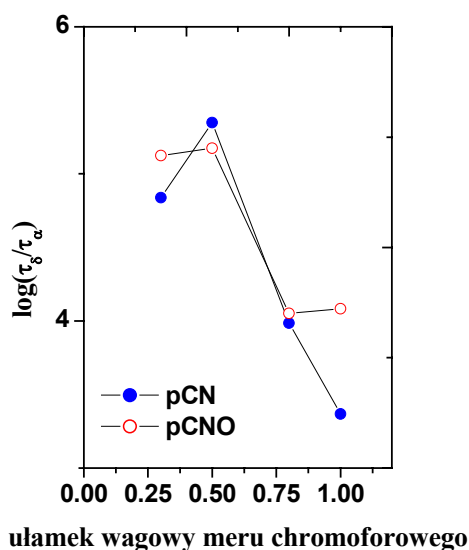
---

Dodatkowe informacje na temat anizotropowego upakowania chromoforów można wydedukować z wartości stosunku czasu relaksacji procesu  $\delta$  do czasu relaksacji  $\alpha$  -procesu,  $\tau_\delta/\tau_\alpha$ . Na **Rys. 55** przedstawiona jest zależność stosunku  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  w funkcji temperatury dla obu serii polimetakrylanów. Stosunek  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  odzwierciedla rzeczywiste rozprężenie ruchów fluktuacyjnych ugrupowań chromoforowych ( $\delta$  -relaksacja) od segmentalnej dynamiki łańcucha głównego. Stosunek  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  zależy od dwóch czynników, długości łącznika i od stopnia lokalnej anizotropii (wyrażonej przez parametr uporządkowania mezofazy) w obrębie nanofazy tworzonej przez odseparowaną frakcję ugrupowań azobenzenowych.

Jak widać z wykresu na **Rys. 55** długość łącznika jest czynnikiem wpływającym na wartość stosunku  $\tau_\delta/\tau_\alpha$ . Obserwuje się średnio wyższe wartości stosunku  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  dla serii polimerów z dłuższym łącznikiem, **pCNO**. Natomiast wpływ stężenia ugrupowań chromoforowych na wartość  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  jest mniej ewidentny (**Rys. 56**). Obserwowany w przypadku obu serii polimerów **pCN** i **pCNO** trend spadku wartości  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  ze wzrostem stężenia ugrupowań chromoforowych jest przeciwieństwem wcześniejszego założenia, że na stosunek  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  wpływa parametr lokalnego uporządkowania. Bardziej spodziewany był by wzrost wartości stosunku  $\tau_\delta/\tau_\alpha$  ze wzrostem stężenia ugrupowań chromoforowych w przypadku serii **pCNO** ze względu na ciekłokrystaliczny charakter polimerów **pCNO50**, **pCNO80** i **pCNO<sub>homo</sub>**.



Rys. 55. Zależność temperaturowa logarytmu stosunku czasów relaksacji dla serii polimerów pCN i pCNO.



Rys. 56. Logarytm stosunku maksymalnych czasów relaksacji,  $\tau_\delta/\tau_\alpha$ , serii polimerów pCNO i pCN.

Obecność dwóch rodzajów relaksacji w ciekłokrystalicznych polimerach z mezogennymi łańcuchami bocznymi dobrze odseparowanych od silnej dynamiki łańcucha głównego opisano w literaturze dla ciekłokrystalicznych poliwęglanów [51], i ciekłokrystalicznych poliuretanów [47, 234]. Także związek z lokalnym parametrem uporządkowania opisano szczegółowo [235]. Ponieważ obie relaksacje mezogennych

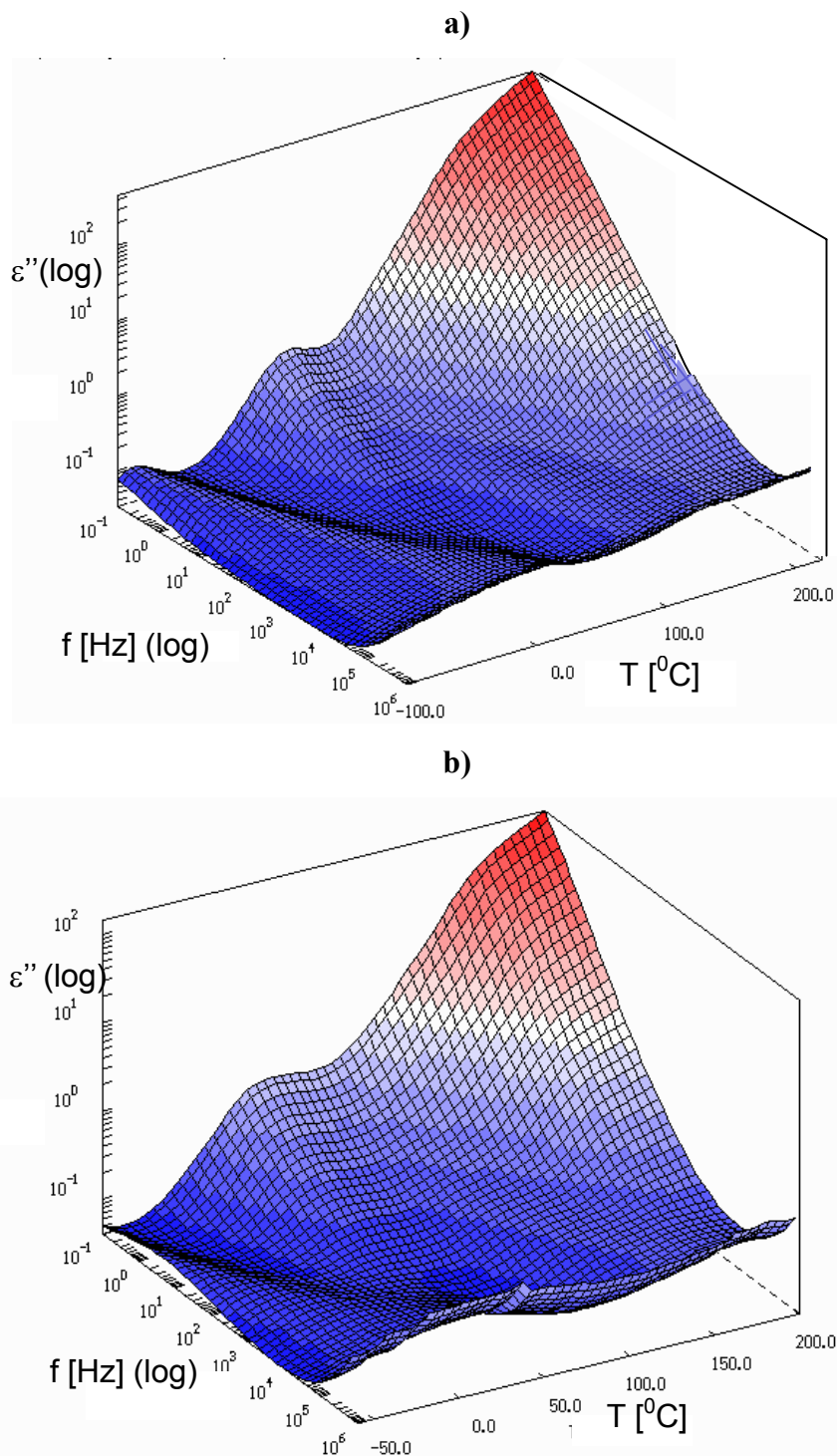
## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

---

ugrupowań chromoforowych,  $\alpha^*$  i  $\delta$  (oznaczone w literaturze jako  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  [51]) występują tylko w przypadku jednej badanej próbki, **pCNO50**, nie można przeanalizować zależności stosunku w funkcji zawartości chromoforu. Jednakże rezultat otrzymany dla polimeru **pCNO50** potwierdza wcześniejsze doniesienia dla ciekłokrystalicznych poliwęglanów ( $\log(\tau_\delta/\tau_\alpha) \sim 2,2$ ).

## 7.7.2 Relaksacja dielektryczna w materiałach hybrydowych

Na **Rys. 57** przedstawiono trójwymiarowe wykresy straty dielektrycznej w funkcji częstotliwości i temperatury zarejestrowane podczas ogrzewania dla materiałów hybrydowych CNOsg i CNsg.



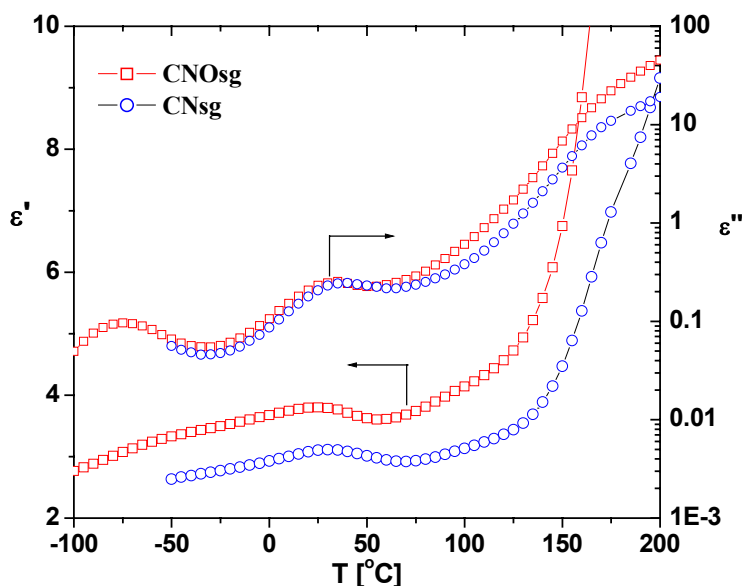
**Rys. 57.** Widmo strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości i temperatury fotochromowego materiału hybrydowego: a) CNOsg, b) CNsg.



## 7. WYNIKI BADAŃ i ICH DYSKUSJA

Na podstawie wykresów można zidentyfikować w obu badanych materiałach dwa procesy relaksacyjne, proces  $\alpha$  relaksacji związany z dynamicznym przejściem szklistym matrycy polimerowej oraz proces związany z relaksacją sztywnych grup cyjanoazobenzenowych. Szczegółową analizę zarejestrowanych widm przeprowadzono zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (rozdział 3.3).

Wykres na **Rys. 58** przedstawia zależność części rzeczywistej zespolonej przenikalności elektrycznej oraz logarytmu części urojonej zespolonej przenikalności elektrycznej od temperatury dla częstotliwości 1,4 Hz. Na podstawie kształtu krzywej strat dielektrycznej, tj., widocznych charakterystycznych pików i ramion, zidentyfikować można procesy relaksacyjne.

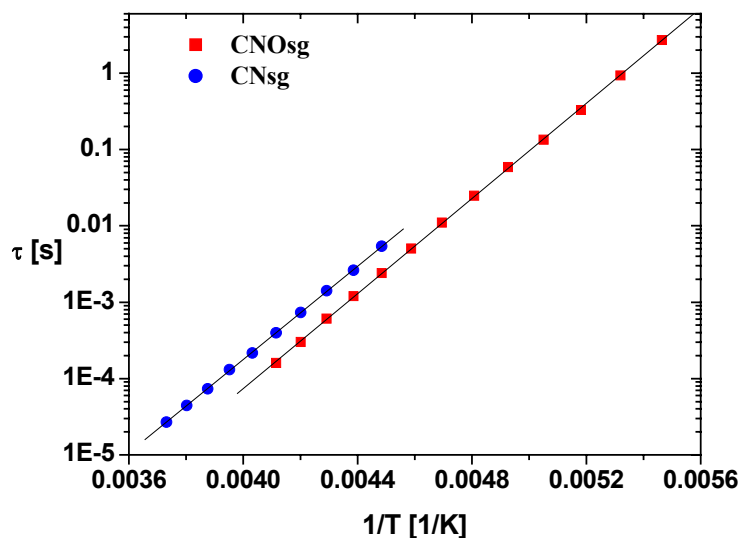


**Rys. 58.** Temperaturowa zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej oraz logarytmu strat dielektrycznych przy częstotliwości 1,4 Hz dla fotochromowych materiałów hybrydowych CNOsg i CNsg.

W dolnym zakresie temperatur występuje proces  $\beta$  relaksacji związany z lokalnymi, nie kooperatywnymi ruchami ugrupowań chromoforowych. Ponadto w obszarze wyższych temperatur, widoczne ramię, na które przy niskich częstotliwościach nakłada się udział przewodnictwa, skojarzyć można z procesem  $\alpha$  relaksacji związanym z przejściem szklistym. W obszarze ok. 50 °C, przenikalność elektryczna maleje ze wzrostem temperatury, co można powiązać z redukcją liczby relaksujących dipoli, wynikającą

z ich częściowej immobilizacji. Jednocześnie, obserwowany pik jest niezależny od temperatury, co pozwala przypuszczać, że przebiega reakcja chemiczna prawdopodobnie związana z procesem fizycznego starzenia się materiału. W tym rejonie temperatur obserwuje się wpływ efektu suszenia na mobilność molekularną. Obserwowane zjawisko można tłumaczyć jako efekt utwardzania materiału, proces częściowo ograniczający mobilność molekularną fragmentów chromoforowych. Potwierdzeniem są dane wynikające z analizy termogravimetrycznej badanych materiałów (rozdział 7.2.4.). Mającą miejsce w obszarze ok. 80 °C, utratę wagi próbki zidentyfikowano z uwalnianiem się cząsteczek wody i alkoholu etylowego w reakcjach hydrolizy i polikondensacji matrycy polimerowej.

**Rysunek 59** przedstawia zależność temperaturową czasu relaksacji dla procesu zachodzącego w niższej temperaturze. Typowa liniowa zależność  $\log \tau(1/T)$  tego procesu identyfikuje go jednoznacznie jako termicznie aktywowany drugorzędowy proces relaksacyjny. Parametry aktywacyjne, otrzymane przez aproksymację równania Arrheniusa do danych eksperymentalnych, zebrano w **Tabeli 21**. Dla omawianego procesu  $\beta$  relaksacji, energia aktywacji wynosząca ok. 59 kJ/mol, jest wartością typową [236]. Wartości energii aktywacji i czynnika przedwykładniczego są dla obu badanych materiałów zbliżone. Ponadto na podstawie wartości parametrów aktywacyjnych można stwierdzić pewien stopień kooperatywności procesu relaksacji grup chromoforowych. Sugerowanym mechanizmem  $\beta$  relaksacji jest szybka dyfuzja rotacyjna chromoforów wokół dłuższej osi.

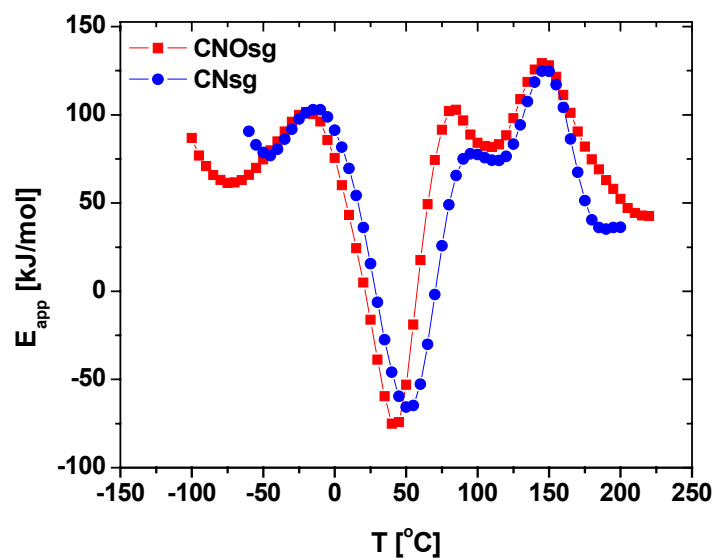


Rys. 59. Wykres Arrheniusa procesu  $\beta$ -relaksacji fotochromowych materiałów hybrydowych CNOsg i CNsg, Linia prosta przedstawia prostą dopasowania równania Arrheniusa do danych.

Tabela 21. Parametry aktywacyjne procesu  $\beta$ -relaksacji obliczone ze wzoru Arrheniusa.

material	$E_a$ [kJ/mol]	$\tau_0$ [s]
CNOsg	58,4	$1,10 \cdot 10^{-16}$
CNsg	59,6	$2,53 \cdot 10^{-17}$

Rysunek 60 przedstawia temperaturową zależność energii lokalnej hybrydowych materiałów CNsg i CNOsg. Widoczne są dwa piki z maksimum przy ok. 80 °C i 150°C. Pik z maksimum przy 150 °C jest niezależny od częstotliwości, co wskazuje na proces przejścia szklistego. Położenie maksimum piku wskazuje temperaturę zeszklenia. Dla obu badanych materiałów hybrydowych temperatura zeszklenia jest zbliżona i wynosi ok. 150°C. Drugie niskotemperaturowe przejście szkliste można zidentyfikować w pobliżu temp 80 °C, na końcu procesu utwardzania. W pobliżu temperatury 50 °C energia aktywacji jest ujemna, co zgadza się z powyższymi rezultatami dotyczącymi obecności sieciowania matrycy siloksanowej w tym obszarze temperaturowym.



Rys. 60. Energia lokalna w funkcji temperatury dla częstotliwości 4 Hz dla fotochromowych materiałów hybrydowych CNOsg i CNsg.

### 8. WNIOSKI

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

1. Zastosowanie kwantowo–chemicznych metod obliczeniowych umożliwiło wytypowanie struktur interesujących pod względem właściwości fotochromowych i nieliniowo–optycznych, a także umożliwiło dokładniejsze poznanie różnic pomiędzy izomerami *trans* i *cis* chromoforów.

2. Szczególnie korzystne okazały się chromofory zawierające heterocykliczny pierścień tiazolowy ze względu na większe różnice momentu dipolowego ( $\mu$ ), polaryzowalności ( $\alpha$ ) i hiperpolaryzowalności ( $\beta_0$ ) pomiędzy formą *trans* i *cis* niż chromofory azobenzenowe. Stwierdzono zależność zmian  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_0$ , spowodowanych izomeryzacją *trans–cis*, od długości łącznika pomiędzy atomem azotu a grupą hydroksylową w chromoforze. Wraz ze wzrostem długości łącznika zwiększa się różnica energii potencjalnej ( $\Delta E$ ) pomiędzy izomerami *trans* i *cis*. Dla badanych chromoforów  $\Delta E$  waha się od ok. 60 do 88 kJ/mol.

3. Przeprowadzenie obliczeń semiempirycznych umożliwiło symulacje widm UV–VIS chromoforów dla cząsteczek izolowanych i w rozpuszczalniku. Położenie obliczonego maksimum absorpcji badanych chromoforów przesunięte jest w rozpuszczalniku w kierunku fal dłuższych.

4. Otrzymano cztery chromofory typu push/pull będące pochodnymi cyjanoazobenzenowymi i pochodnymi zawierającymi pierścień nitrotiazolowy. Syntezy chromoforów przeprowadzono na drodze sprzęgania amin aromatycznych z solami diazoniowymi, otrzymywanymi w wyniku diazowania 4-aminobenzonitrylu lub 2-amino-5-nitrotiazolu, w przypadku chromoforów z pierścieniem tiazolowym.

5. Synteza chromoforowych monomerów metakrylowych przeprowadzona na drodze sprzęgania estrów kwasu metakrylowego z solami diazoniowymi, otrzymywanymi w wyniku diazowania 4-aminobenzonitrylu przebiega z wysoką wydajnością, dochodzącą do 94%.

## 8. WNIOSKI

---

6. Maksimum absorpcji otrzymanych chromoforów cyjanoazobenzenowych zlokalizowane jest przy ok. od 450 nm w DMSO, a położenie maksimum absorpcji pochodnych tiazolowych przesunięte jest w kierunku dłuższych fal i znajduje się przy ok. 570 nm.

7. Przeprowadzono syntezę dwóch serii chromoforowych polimetakrylanów. Reakcja rodnikowej homopolimeryzacji chromoforowych monomerów metakrylowych i kopolimeryzacji z metakrylanem butylu, w obecności AIBN jako inicjatora i w mieszaninie rozpuszczalników THF i  $\gamma$ -butyrolaktanu przebiegała z wysoką wydajnością 80–98%. Ciężary cząsteczkowe wyznaczone metodą GPC wskazują, że otrzymane produkty są oligomerami. Temperatury zeszklenia otrzymanych kopolimerów zależą od rodzaju i zawartości komonomera chromoforowego. Temperatury zeszklenia polimerów rosną wraz ze wzrostem zawartości chromoforowych ugrupowań bocznych oraz są wyższe w przypadku serii z krótszym łącznikiem pomiędzy łańcuchem głównym i ugrupowaniem chromoforowym.

8. Homopolimer pCNO<sub>homo</sub> i kopolimery pCNO<sub>80</sub>, pCNO<sub>50</sub> tworzą fazy ciekłokrystaliczne, co potwierdzono metodami polaryzacyjnej mikroskopii optycznej i szerokokątowego rozpraszania promieni X.

9. Nowe nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe otrzymano metodą zol-żel. W wyniku reakcji grupy hydroksylowej chromoforu cyjanoazobenzenowego z grupą izocyjanianową prekursora siloksanowego powstało wiązanie uretanowe, dzięki któremu ugrupowanie chromoforowe przyłączone jest wiązaniem chemicznym do usieciowanej matrycy polisiloksanowej.

10. Na podstawie widm UV–VIS stwierdzono zdolność ugrupowania azobenzenowego do fotoizomeryzacji *trans-cis* w filmach polimetakrylanów i materiałów hybrydowych podczas naświetlania światłem z zakresu absorpcji badanych materiałów. W polimetakrylanach izomeryzacja z większą wydajnością przebiegała w kopolimerach o mniejszej zawartości chromoforu.

11. Zmiany absorpcji zarejestrowane podczas naświetlania filmu polimerowego światłem spolaryzowanym wskazują na zdolności do orientacji ugrupowań chromoforowych, zarówno w polimetakrylanach jak i w materiałach hybrydowych.

12. Izomeryzacja *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego pociąga za sobą zmianę współczynnika załamania światła materiału. W materiałach hybrydowych większą modulację współczynnika załamania zmierzono w materiale z dłuższym łącznikiem. W polimetakrylanach wartości zmiany współczynnika załamania światła zależą od zawartości grup chromoforowych w polimerze.

13. Badane polimetakrylany i materiały hybrydowe wykazują zdolność do zapisu siatki dyfrakcyjnej na drodze mieszania dwóch fal. Pomiar intensywności sygnału dyfrakcyjnego w czasie wskazuje na odwracalność zachodzących w materiale zmian.

14. Pomiar metodą spektroskopii relaksacji dielektrycznej wykazały istnienie ruchów rotacyjnych ugrupowań azobenzenowych zarówno w materiałach hybrydowych i w polimetakrylanach w stanie szklistym materiału, czyli w obszarze temperaturowym, w którym proces fotoindukowanej orientacji jest efektywny. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy kinetyką fotoorientacji a parametrami aktywacyjnymi procesu  $\beta$ , które są powiązane ze stopniem lokalnej anizotropii upakowanych ugrupowań chromoforowych.

15. W otrzymanych polimetakrylanach i materiałach hybrydowych obserwowane duże zmiany właściwości materiału, będące następstwem izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, do których zaliczyć należy przede wszystkim zmianę współczynnika załamania światła oraz tworzenie siatek dyfrakcyjnych, pozwalają uznać otrzymane materiały fotochromowe jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w optycznym zapisie informacji.

## 9. LITERATURA

- [1] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1875
- [2] H. Rau w *Photochemistry and Photophysics*, Eds J.F. Rabek, CRC, Boca Raton, FL, 1990
- [3] H. Rau, *Azo Compounds, w Photochromism: Molecules and Systems*; Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier Science Publishers, 1990
- [4] Y. Wang, J. Zhan, J. Si, P. Ye, X. Fu, L. Qiu, Y. Shen, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 5357
- [5] R. Rangeloro-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, D. Yankelevich, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1021
- [7] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1847
- [8] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1817
- [9] Z. Sekkat, M. Dumont, *Synth. Met.* **54** (1993) 373
- [10] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 17226
- [11] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1777
- [12] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*; VCH Publishers: New York, 1995
- [13] M. Dumont, A. E. Osman, *Chem. Phys.* **245** (1999) 437
- [14] Z. Sekkat, M. Dumont, *Appl. Phys. B* **54** (1992) 486
- [15] F. Weigert, *Naturwissenschaften* **21** (1921) 583
- [16] F. Chaput, D. Riehl, Y. Levy, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **5** (1993) 589
- [17] Y. Imai, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules* **31** (1998) 532
- [18] H. Takase, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39** (2001) 1689
- [19] K. Ichimura w *Photochromism: Molecules and Systems*; Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier Science Publishers, 1990
- [20] T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 337
- [21] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **268** (1995) 1873
- [22] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanaujam, *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 1120
- [23] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **23** (1984) 4309



## 9. LITERATURA

---

- [24] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **8** (1987) 59
- [25] T. Bieringer, R. Wuttke, D. Haarer, U. Geâner, J. Rübner, *Macromol. Chem. Phys.* **196** (1995) 1375
- [26] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 4
- [27] Y.-K. Han, D. Y. Kim, Y. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **257** (1994) 445
- [28] J. Eichmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 1835
- [29] S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer, D. Haarer, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893
- [30] Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, M. Chen, L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2935
- [31] M. B. Diemeer, F. M. M. Suyten, E. S. Trommel, A. McDonach, J. M. Copeland, L. W. Jenneskens, W. H. G. Horsthuis, *Electron. Lett.* **26** (1990) 379
- [32] M. Ivanov, T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, V. Dragostinova, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2174
- [33] J.-P. Boilot, J. Biteau, F. Chaput, T. Gacoin, A. Brun, B. Darracq, P. Georges, Y. Levy, *Pure Appl. Opt.* **7** (1998) 169
- [34] J. P. Runt, J. J. Fitzgerald, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications*, American Chemical Society, Washington DC, 1997
- [35] F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer –Verlag, Belin Heidelberg, 2002
- [36] G. Turkey, A. Schönhal, *Polymer* **45** (2004) 255
- [37] A. Fritz, A. Schönhal, B. Sapich, J. Stumpe, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 2213
- [38] A. Fritz, A. Schönhal, M. Rutloh, J. Stumpe, *Macromol. Symp.* **145** (2000) 127
- [39] N. A. Nikonorova, T. I. Borisova, V. P. Shibaev, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 226
- [40] S. A. Andrews, G. Williams, L. L. Lasker, J. Stumpe, *Macromolecules* **28** (1995) 8463
- [41] G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, and R.-J. Jeng, *Chem. Mater.* **9** (1997) 883
- [42] B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1855
- [43] L. Zhao, S. Wang, Z. Xu, J. Fu, Ch. Wu , and S. Cheng, *Mater. Lett.* **57** (2003) 2116

## 9. LITERATURA

---

- [44] G. P. Simon, *Dielectric Properties of Polymeric Liquid Crystals*, w *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Eds. J. P. Runt, J. Fitzgerald, American Chemical Society, Washington DC (1997)
- [45] J. van Turnhout, M. Wübbenhorst, *Dielectric News*1, Issue November (2000), NOVOCONTROL GmbH, Hundsangen
- [46] J. van Turnhout, M. Wübbenhorst, *J. Non-Cryst. Solids* **305** (2002) 50
- [47] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, *J. Non-Cryst. Solids* **305** (2002) 40
- [48] R. Coelho, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133** (1991) 1136
- [49] A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law*, Chelsea Dielectrics, London, 1996
- [50] A. Schönhal, R. Ruhmann, T. Thiele, D. Prescher w *Photonic and opto-electronic polymers*, Eds. S. A. Jenekhe, K. J. Wynne, ACS Symposium Series
- [51] M. Wübbenhorst, E. van Koten, J. Jansen, M. Mijis, J. van Turnhout, *Macromol. Chem. Rapid Comm.* **18** (1997) 139
- [52] Z. Yildirim, M. Wübbenhorst, E. Mendes, S. J. Picken, I. Paraschiv, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 2622
- [53] L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005
- [54] W. J. Hehre, *Computational Chemistry w Quantum Chemistry and Spectroscopy*, Eds. T. Engel, P. Reid, Prentice Hall, San Francisco, 2006
- [55] H. Haken, H. Ch. Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995
- [56] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Commun.* **13** (1975) 164
- [57] J. L. Oudar, H. Le Person, *Opt. Commun.* **15** (1975) 258
- [58] D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *J. Phys. Rev. B* **12** (1975) 4534
- [59] C. K. Miller, J. F. Ward, *Phys. Rev. A* **16** (1977) 1179
- [60] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **17** (1979) 909
- [61] A. Dulcic, C. J. Sauteret, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 3453
- [62] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2664
- [63] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 446
- [64] J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **1** (1991) 1
- [65] a. L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 10631
- b. L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, S. R. Steigman, A. E. Rikken, C. Sprangler, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 10643
- c. I. D. L. Albert, P. K. Das, S. Ramasesha, *Chem. Phys. Lett.* **168** (1990) 454

## 9. LITERATURA

---

- [66] a. M. Jain, J. Chandrasekhar, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4044  
b. N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6232  
c. J. O. Morley, V. J. Docherty, D. Pugh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 1351  
d. I. D. L. Albert, J. O. Morley, D. Pugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **90** (1994) 2617
- [67] A. E. Steigman, E. Graham, K. J. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7658
- [68] a. J. O. Molrley w *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, Ed. S. Kobayashi, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989  
b. L.- T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1991) 10643
- [69] a. S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Glimour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2524  
b. G. Bourhill, J.-L. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2619
- [70] T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley & Sons INC, New York, 1985
- [71] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill: New York, 1990, rozdział 14
- [72] a. V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1118  
b. V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 1747  
c. A. K.-Y. Jen., V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 90  
d. K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 3077
- [73] V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Soc.* **118** (1996) 12443
- [74] V. P. Rao, Y. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1689
- [75] a. C. W. Dirk, H. E. Katz, M. L. Schliding, L. A. King, *Chem. Matter.* **2** (1990) 700  
b. R. D. Miller, V. Y. Lee, C. R. Moylan, *Chem. Matter.* **6** (1994) 1023
- [76] S. P. Karna, Y. Zhang, M. Samoc, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, A. G. Dillard, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 9984
- [77] a. K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 6818

## 9. LITERATURA

---

- b. V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, K. J. Drost *Chem. Mater.* **6** (1994) 2210
- [78] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6575
- [79] V. Matee, P. Markovsky, L. Nikolova, T. Todorov, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3055
- [80] M. Eich, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8** (1987) 467
- [81] K. Anderle, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243** (1994) 51
- [82] M. Eich, J. Wendorff, *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990) 1428
- [83] F. L. Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pezolet, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **33** (2000) 6815
- [84] C. Cojocariu, P. Rochon, *Macromolecules* **38** (2005) 9526
- [85] L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Appl. Opt.* **35** (1996) 3835
- [86] N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S.; Hvilsted, *Appl. Opt.* **35** (1996) 4622
- [87] E. Grabiec, E. Schab-Balcerzak, D. Sek, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Thin Solid Films* **453–454** (2004) 367
- [88] U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **92** (1992) 403
- [89] S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, V. Shibaev, L. Läscher, J. Stumpe, D. Kreysig, *Makromol. Chem., Rapid Commun* **12** (1991) 709
- [90] T. Ikeda, Y. Wu, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 2131
- [91] Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **31** (1998) 349
- [92] Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **31** (1998) 4457
- [93] Y. Wu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, *Macromolecules* **32** (1999) 3951
- [94] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* **25** (1992) 2268
- [95] A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon, *Macromolecules* **25** (1992) 5531
- [96] M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **28** (1995) 6124
- [97] M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **29** (1996) 44
- [98] X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, *Polymer* **38** (1997) 2677
- [99] Z. Sekkat, J. Wood, E. F. Aust, W. Knoll, W. Volksen, R. D. Miller, *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (1996) 1713
- [100] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, W. Volksen, R. D. Miller, A. Knoesen, *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 829

## 9. LITERATURA

---

- [101] Z. Sekkat, P. Pre<sup>^</sup>tre, A. Knoesen, W. Volksen, V. Y. Lee, R. D. Miller, J. Wood, W. Knoll, *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 401
- [102] O. K. Song, C. H. Wang, M. A. Pauley, *Macromolecules* **30** (1997) 6913
- [103] D. Hore, A. Natansohn, P. Rochon, *Can. J. Chem.* **76** (1998) 1648
- [104] L. F. Labarthe, C. Sourisseau, *New J. Chem.* **21** (1997) 879
- [105] T. Fischer, L. Läscher, M. Rutloh, S. Czapl, J. Stumpe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., A* **299** (1997) 293
- [106] A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **31** (1998) 7960
- [107] P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn, S. Xie, *Appl. Opt.* **32** (1993) 7277
- [108] A. Natansohn, P. Rochon, X. Meng, C. Barrett, T. Buffeteau, S. Bonenfant, M. Pézolet, *Macromolecules* **31** (1998) 1155
- [109] X. Meng, A. Natansohn, C. Barret, P. Rochon, *Macromolecules* **29** (1996) 946
- [110] P. Rochon, J. Mao, A. Natansohn, E. Batalla, *Polym. Prepr.* **35** (1994) 154
- [111] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 136
- [112] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1166
- [113] D. Y. Kim, L. Li, X. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Macromolecules* **28** (1995) 8835
- [114] S. K. Tripathy, D. Y. Kim, X. L. Jiang, L. Li, T. Lee, X. Wang, J. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., A* **314** (1998) 245
- [115] C. J. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8836
- [116] D. Bublitz, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *App. Phys. B* **70** (2000) 863
- [117] N. C. R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P. H. Rasmussen, R. H. Berg, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 519
- [118] I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **15** (1998) 1257
- [119] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 89
- [120] T. Yamamoto, S. Yoneyama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2215
- [121] T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 9873
- [122] M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **11** (2000) 675

## 9. LITERATURA

---

- [123] M. Hasegawa T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2764
- [124] Guido Kickelbick, *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007
- [125] J. J. Ebelmen, *CR Acad. Sci.* **19** (1844) 398
- [126] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33
- [127] D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 465
- [128] J. J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** (1997) 132
- [129] "Organic/Inorganic Nanocomposite Materials", Special issue of *Chem. Mater.* **13** (2001)
- [130] Special issue of *J. Mater. Chem.* **15** (2005)
- [131] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 681
- [132] G. L. Wilkes, B. Orler, H. Huang, *Polym. Prep.* **26** (1985) 300
- [133] C. Sanchez, F. Ribot, *New. J. Chem.* **18** (1994) 1007
- [134] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, vol. 1: *Hybrid materials*, American Scientific Publishers, 2003
- [135] J. D. Wrigth, N. A. J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel materials, Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, 2001
- [136] F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **3** (1991) 759
- [137] Special Issue: Sol-Gel Derived Materials **9** (1997)
- [138] L. L. Hench, *Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer*, Noyels Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1998
- [139] C. Duverges, M. Ferrari, C. Mazzoleni, M. Montagne, G. Pucka, S. Turrel, *J. Non-Cryst. Solids* **245** (1999) 535
- [140] A. Marucci, G. Brusati, M. Guglielmi, C. Strohhofer, J. Fick, Pelli, G. C. Righini, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998) 535
- [141] D. Levy, M. López-Amo, J. M. Oton, F. de Monte, P. Datta, I. Matias, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 2804
- [142] D. Levy, F. de Monte, J. M. Oton, G. Fiksmán, I. Matias, P. Datta, M. López-Amo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 931
- [143] M. Ueda, H.-B. Kim, T. Kieda, K. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) 125
- [144] B. Lebeau, C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4** (1999) 11
- [145] B. Dunn, J. Zink, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2280
- [146] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3559

## 9. LITERATURA

---

- [147] J.-P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Malier, M. Canva, A. Brun, Y. Levy, J.-P. Galaup *CR Acad. Sci. Paris* **322** (1996) 27
- [148] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 35
- [149] V. Ptatschek, B. Schreder, K. Herz, U. Hilbert, E. Ossau, G. Schottner, O. Rahäuser, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, D. Su, M. Giersig, G. Müller, L. Spanhel, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 44
- [150] G. Schottner, W. Grond, L. Kümmerl, D. Haarer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 657
- [151] G. Brusatin, A. Abbotto, L. Beverina, G. A. Pagani, M. Casalboni, F. Sarcinelli, P. Innocenzi, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 1160
- [152] B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, F. Beaume, F. Lauprêtre, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 989
- [153] B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1012
- [154] Y. Cui, G. Qian, J. Gao, L. Chen, Z. Wang, M. Wang, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 23295
- [155] D. Levy, D. Avnir, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4734
- [156] D. Levy, S. Einhorn, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids* **113** (1989) 137
- [157] D. Levy, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2666
- [158] J. Biteau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9024
- [159] B. Schaudel, C. Gauermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J. A. Delaire, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 61
- [160] A. Klukowska, U. Posset, G. Schottner, A. Jankowska-Frydel, V. Malatesta, *Materials Science-Poland*, **22** (2004) 187
- [161] M. Zayat, D. Levy, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 727
- [162] R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **40** (2006) 365
- [163] R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 703
- [164] J. Bitemu, F. Chaput, Y. Yokoyama, J.-P. Boilot, *Chem. Lett.* **4** (1998) 359
- [165] C. Sanchez, A. Flauma, L. Rozes, K. Nakatani, J.-A. Delaire, E. Cordoncillo, B. Viana, P. Escribano, *SPIE Proc 'Sol-Gel Optics V'* **3469** (1998) 192
- [166] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, G. M. Tsivogoulis, J. M. Lehn, B. Darracq, Ch. Morrois, Y. Levy, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1945
- [167] D. Diehl, F. Chaput, A. Roustamian, Y. Levy, J.-P. Boilot, *Nonlinear Optics* **8** (1994) 141

## 9. LITERATURA

---

- [168] D. H. Choi, K. J. Cho, Y. K. Choi, S. J. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 1222
- [169] I. G. Masino, D. Bersani, P. P. Lottici, *Opt. Mater.* **15** (2001) 279
- [170] M. Ueda, H.-B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1229
- [171] M. Ueda, H.-B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) 125
- [172] M. Ueda, H.-B. Kim, K. Ichimura, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1771
- [173] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Levy, J.-P. Boilot, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1133
- [174] P.-H. Sung, T.-F. Hsu, Y.-H. Ding, A. Y. Wu, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1642
- [175] P. Innocenzi, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3821
- [176] F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3389
- [177] S. Kucharski, R. Janik, *Opt. Mater.* **27** (2005) 1637
- [178] R. Janik, S. Kucharski, A. Kubaińska, B. Łyko, *Pol. J. Chem.*, **75** (2001) 241
- [179] a. C. Haessner, H. Muströph, *J. Prakt. Chemie.* **329** (1987) 493  
b. E. Gubbelmans, T. Verbiest, M. Van Beylen, A. Persoons, C. Samyn C., *Polymer* **43** (2002) 1581  
c. S. G. Davies, A. Smallridge, *J. Organomet. Chem.* **401** (1991) 181  
d. M. Brecl, M. Zigon, *Polymer* **40** (1999) 6529  
e. M. Brecl, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **35** (1997) 2871
- [180] a. Q. Pan, Z. Zhang, Ch. Fang, W. Shi, Q. Gu, X. Wu, *Mater. Lett.* **50** (2001) 284  
b. K. Singht, S. Sinhg, J. A. Taylor, *Dyes and Pigments* **54** (2002) 189-200
- [181] J. Pielichowski, A. Puszyński, *Preparatyka Związków Wielkocząsteczkowych*, Kraków, 1984
- [182] O.H. Choi, K. J. Cho, Y. K. Cha, S. J. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 1222
- [183] a. I. G. Marino, D. Bersani, P. P. Lottici, *Opt. Mater.* **15** (2001) 279  
b. I. G. Marino, D. Bersani, P. P. Lottici, *Opt. Mater.* **15** (2000) 175  
c. D. H. Choi, H. T. Hong, W. G. Jun, K. Y. Oh, *Opt. Mater.* **21** (2002) 373  
d. L. Frey., B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. M. Jonathan, G. Roosen, J. P. Boilot, K. Y. Levy, *Opt. Commun.* **173** (2000) 11
- [184] 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



## 9. LITERATURA

---

- [185] M.A. Thomson, M.C. Zerner, J. Fajer; *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5693
- [186] S. Kucharski, R. Janik, H. Motschmann, Ch. Radüge, *New J. Chem.* **23** (1999) 765
- [62] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2664
- [63] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 446
- [187] a. A. K.-Y. Jen., V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 90  
b. K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 3077
- [188] a. C. W. Dirk, H. E. Katz, M. L. Schliding, L. A. King, *Chem. Matter.* **2** (1990) 700  
b. R. D. Miller, V. Y. Lee, C. R. Moylan, *Chem. Matter.* **6** (1994) 1023
- [189] J.L. Bredas, F. Meyers; *Nonlinear Optics* **1** (1991) 119
- [190] S. Kucharski, R. Janik, P. Kaatz, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 395
- [191] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.* **5** (1993) 229
- [192] a. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486  
b. M. M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6469
- [193] H. Diener, H. Zollinger, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 1102
- [194] a. J. B. Dickey, E. B. Towne, M. S. Bloom, W. H. Moore, H. M. Hill, H. Heynemann, D. G. Hedberg, D. C. Sievers, M. V. Otis, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 187  
b. X. Wang, K. Yang, J. Kumar, S. K. Tripathy, K. G. Chittibabu, L. Li, G. Lindsay, *Macromolecules* **31** (1998) 4126  
c. R. N. Butler, *Chem. Rev.* **75** (1975) 241
- [195] H.J. Haitiema, R. Buruma, G.O. Alberda, Y.Y. Van, G. Ekenstein, *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 1437
- [196] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, **27** (1994) 1885
- [197] B. Messner, H. Finkelmann, *Macromol. Chem.* **192** (1991) 23
- [198] S. Freiberg, F. Lagugne Labarthe P. Rochon, A. Natansohn, *Macromolecules* **36** (2003) 2680
- [199] D. J. Robello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28** (1990) 1
- [200] M. Laus, M. C. Bignozzi, A. S. Angeloni, G. G. Galli, E. Chiellini, *Macromolecules* **26** (1993) 3999
- [201] a. V. Percec, B. Hahn, *Macromolecules* **22** (1989) 1588

## 9. LITERATURA

---

- b. Z. Komiya, C. Pugh, R. M. Schrock, *Macromolecules* **25** (1992) 3609
- c. V. Percec, M. Lee, *Macromolecules* **24** (1991) 2780
- [202] S. Singh, D. A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals*, rozdział 11: *Defects and Textures in Liquid Crystals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2002
- [203] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Weinheim, Verlag-Chemie, 1978
- [204] V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, S. G. Kostromin, *Molecular Architecture and Structure of thermotropic Liquid Crystal Polymers with Mesogenic Side Groups*, w *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Eds. V. P. Shibaev, L. Lam, Springer, New York, 1994
- [205] L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley, Interscience, New York, 1969
- [206] X. – J. Wang, Q.-F. Zhou, *Liquid Crystalline Polymers*, World Scientific 2004
- [207] N. Nikonorova, T. Borisova, V. Shibaev, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 226
- [208] L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P. Ramanujam, *Macromolecules* **32** (1999) 448
- [209] A. Craig, I. Winchester, P. Madden, P. Larcey, I. Hamley, C. Imrie, *Polymer* **39** (1998) 1197
- [210] Y. Tian, J. Xie, C. Wang, Y. Zhao, H. Fei, *Polymer* **40** (1999) 3835
- [211] S. Freiberg, F. Lagugne-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, *Macromolecules* **36** (2003) 268
- [212] C. Cojocariu, P. Rochon, *Macromolecules* **38** (2005) 9526
- [213] C. T. Irmie, F. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules* **26** (1993) 545
- [214] Y. Kosaka, T. Uryu, *Macromolecules* **28** (1995) 870
- [215] A. A. Craig, C. T. Irmie, *Macromolecules* **32** (1999) 6215
- [216] a. J. M. Seddon, *Structural Studies of Liquid Crystals by X-ray diffraction*, w *Handbook of Liquid Crystals*, vol 1: Fundamentals, Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998
- [217] G. Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput. Aided Mol. Des.* **14** (2000) 123
- [218] E. Ortyl, R. Janik, S. Kucharki, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 1871

## 9. LITERATURA

---

- [219] R. M. A. Azzam, N.M. Bashara, *Elipsometry and Polarized Light*, North-Holland, New York, 1997
- [220] A. Sobolewka, A. Miniewicz, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 1536
- [221] C. H. Kwak, S. J. Lee, *J. Opt. Commun.* **183** (2000) 547
- [222] H. Taunaumang, M. Solyga, M.O. Tija, A. Miniewicz, *Thin Solid Films*, **461** (2004) 316
- [223] O. Levi, S. Shalom, I. Benjamin, G. Perepelista, A.J. Agranat, R. Neumann, Y. Avny, D. Davidov, *Synth. Met.*, **102** (1999) 1178
- [224] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8** (1967) 161
- [225] F. Garwe, A. Schönhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schröter, E. Donth, *Macromolecules* **29** (1996) 247
- [226] K.L. Ngai, A. Schönhals, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **36** (1998) 1927
- [227] A. Schönhals, D. Wolff, J. Springer, *Polym. Adv. Technol.* **7** (1996) 853
- [228] H.Z. Vogel, *Phys.* **22** (1921) 645
- [229] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925) 339
- [230] G. Tammann, G.Z. Hesse, *Anorg. Allg. Chem.* **156** (1926) 245
- [231] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 4201
- [232] V.Y. Kramarenko, T.A. Ezquerra, I. Sics, F.J. Balta-Calleja, V.P. Privalko, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 447
- [233] A. Shefer, M. Gottlieb, *Macromolecules* **25** (1992) 4036
- [234] S. Jin, M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, W. Mijs, *Macrom. Chem. Phys.* **197** (1996) 4135
- [235] A. Schönhals, D. Wolff, J. Springer, *Macromolecules* **28** (1995) 6254
- [236] C. Y. S. Fu, M. H. Ostrowski, H. S. Lackritz, *Dielectric Studies of Polymeric Nonlinear Optical Materials, w Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Eds. J. P. Runt, J. J. Fitzgerald, American Chemical Society, Washington DC, 1997