

Nieliniowe zjawiska optyczne są szeroką rodziną procesów, które są wywoływane gdy światło o bardzo dużej intensywności (rzędu setek GW / cm^2) oddziałuje z materią. Określenie "nieliniowy" wynika z faktu, że światło laserowe zmienia właściwości optyczne badanej próbki. Optyka życia codziennego rządzi się prawami optyki liniowej - współczynnik załamania n i współczynnik ekstynkcji ϵ (wielkość opisująca zdolność do pochłaniania światła) są stałymi materiałowymi, które są specyficzne dla danej długości fali, i nie zależą od natężenia padającego światła. Sytuacja ta znacznie się zmienia, gdy pole elektryczne indukowane przez światło staje się porównywalne z polami elektrycznymi, które tworzą materię, modyfikując właściwości danego materiału w każdej skali: nano-, mikro- i makro. Jednym z najbardziej znanych i użytecznych nieliniowych procesów optycznych jest absorpcja dwufotonowa, którą można postrzegać jako wzbudzenie elektronowe, w którym absorpcja dwóch niskoenergetycznych fotonów odpowiada absorpcji jednego wysokoenergetycznego fotonu. Na przykład absorpcja dwóch fotonów o długości fali 800 nm daje ten sam efekt jak absorpcja jednego fotonu o długości fali 400 nm. Co jest tak szczególnego w absorpcji dwufotonowej? Intensywność absorpcji dwufotonowej zależy od kwadratu natężenia światła laserowego. W celu uzyskania bardzo dużej intensywności światła należy zastosować impulsowe źródło promieniowania laserowego, które powinno być skupione. W związku z tym zwykle nieliniowe procesy optyczne zachodzą w bardzo małej objętości, dokładnie tam, gdzie natężenie światła laserowego jest najwyższe. W tej małej objętości można wywołać różne zjawiska, takie jak reakcja fotochemiczna lub emisja światła. W ten sposób zlokalizowane napromieniowanie może być wykorzystane do mikrolitografii (proces podobny do drukowania 3D, z tym, że na poziomie mikrometrów), dwufotonowego obrazowania fluorescencyjnego (mikroskopią dwufotonową), ale także terapii fotodynamicznej. Ten ostatni proces obejmuje laserowe wytwarzanie reaktywnych związków chemicznych które mogą być zdolne, np. do zabicia komórek nowotworowych.

Niestety, jednoczesna absorpcja dwóch fotonów jest mało prawdopodobna, zwłaszcza w porównaniu do absorpcji jednofotonowej, a ponadto jest silnie uzależniona od struktury związku chemicznego lub materiału. Dlatego naukowcy intensywnie poszukują nowych materiałów, które byłyby lepsze od obecnie znanych nieliniowych absorberów. Spośród przebadanych substancji można wyróżnić stosunkowo małe cząsteczki organiczne, polimery, ale także układy, takie jak nanocząstki półprzewodnikowe i metaliczne. Chociaż wciąż są syntezowane coraz lepsze nieliniowe absorbery, można zauważyć, że coraz trudniejszym jest utworzenie materiału o rekordowym przekroju na absorpcję dwufotonową. W związku z tym, należy poszukiwać nowych, alternatywnych dróg zwiększania ich wydajności.

Niniejszy projekt zakłada przygotowanie serii usieciowanych sprzężonych polimerów, które będą miały ważną wspólną cechę - będą zagregowane. Dlaczego makrocząsteczki powinny się niemal dotykać? Są bardzo silne przesłanki, które mówią, że agregacja cząsteczek zwiększa przekrój na absorpcję dwufotonową - co zaobserwowano dla agregatów porfiryn, ale także dla dużych biocząsteczek. Nie jest jasne, jaki jest dokładny mechanizm obserwowanego zwiększenia przekroju na absorpcję dwufotonową, w związku z czym badacze powinni więcej uwagi poświęcić na rozwikłanie tego zagadnienia. Dlatego przedstawione w tym projekcie usieciowane polimery mogą być traktowane jako materiały modelowe, które oprócz tego, że są zaprojektowane według znanych, dobrze ugruntowanych wytycznych budowy nieliniowych absorberów optycznych, są również tak skonstruowane by wykazywać agregację łańcuchów polimerowych.

Udane zademonstrowanie polepszonych właściwości absorpcji dwu- i wielofotonowej w usieciowanych sprzężonych polimerach zapewni nowe podejście do racjonalnego projektowania organicznych materiałów makromolekularnych, w których agregacja jest użyta jako narzędzie, które może okazać się niezbędne do uzyskania większych przekrojów na absorpcję dwufotonową niż obecnie są osiągnane.