**Abstract in Polish**

Niniejsza praca zatytułowana „Efekty fotofizyczne w pojedynczych nanoobiektach” zrealizowana w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (PWr) została napisana pod kierownictwem dr hab. inż. Katarzyny Matczyszyn, prof. PWr. Oryginalnym językiem tej pracy jest język angielski.

W niniejszej pracy zebrane zostały wyniki badań eksperymentalnych i ob­li­czeniowych odpowiedzi różnych materiałów na laserowe wzbudzenie ciągłym lub femtosekundowym impulsowym promieniowaniem elektromagne­tycznym. Materiały te charakteryzują się uporządkowaniem nanoskopowym prowadzącym lub mającym potencjał do utworzenia organizacji wyższego rzędu znanej szerzej jako nanostruktury hierarchiczne. Uporządkowanie wyższego rzędu mające swoje źródło w nanostrukturze prowadzi do specyficz­nych efektów fotofizycznych, jak pokazano w całej niniejszej dysertacji. Niniejszy dokument podzielony jest na trzy większe sekcje.

Sekcja wprowadzenia do fotofizyki obserwowanych procesów (Rozdział 1), w tym liniowej i nieliniowej luminescencji, rozpraszania Brillouina oraz plazmoniki, wraz z najważniejszymi odnośnikami literaturowymi w zakresie teorii i eksperymentu. Pokrótce zostały również przedstawione metody wykorzystane do uzyskania wyników.

Sekcja eksperymentalna (Rozdziały 2-4) została podzielona na krótką część wprowadzającą składającą się z: bieżącego stanu wiedzy na temat materiału próbki, opisu przygotowania próbki lub modelu oraz ze szczegółów dotyczących metod eksperymentalnych; część dotyczącą wyników i dyskusji uszczegóławiającą opis uzyskanych rezultatów; część dotyczącą podsumowania najważniejszych odkryć; część z danymi uzupełniającymi. Każda z tych części opatrzona jest istotnymi pozycjami literaturowymi znajdującymi się na końcu każdego rozdziału. Dwa z tych rozdziałów zawierają częściowo wyniki opublikowane w recenzowanych czasopismach (Rozdziały 2 i 4), a manuskrypt opisujący wyniki przedstawione w Rozdziale 3 jest w trakcie przygotowania.

Wreszcie, sekcja wniosków ogólnych (Rozdział 5) dotyczy uzyskanych wyników i wniosków z nich płynących. W tej sekcji uwaga jest skupiona
na rozwiąza­nych problemach naukowych, pytaniach, na które nie znaleziono odpowiedzi, i spojrzeniu na przyszłe badania.

Wyniki opisane w Rozdziałach 2 i 3 dotyczą mikrokryształów chinakry­donu z hierarchiczną nanostrukturą oraz cienkiej warstwy chinakrydonu.
Na badane kryształy składają się struktury płytkowe oraz quasi-sferyczne struk­tury w formie radialnie ustawionych nanokryształów w kształcie igieł lub szty­letów. Rozdział 2 jest poświęcony nieliniowej spektroskopii mikrokryształów chinakrydonu i cienkiej warstwy przy wykorzystaniu techniki mikroskopii dwufotonowo wzbudzanej luminescencji przy użyciu lasera femtosekundowego z synchronizacją modów w zakresie niewielkich energii w przekroju wiązki typowych dla takiego eksperymentu. Zostało pokazane, że wszystkie badane struktury wykazują dwufotonowo wzbudzoną luminescencję, jak również że genera­cja drugiej harmonicznej jest wykazywana tylko przez próbki z kryształami o dobrze rozbudowanej powierzchni. Zostały przedyskutowane potęgowa za­leżność intensywności emisji i energii wzbudzenia oraz powiązanie pomiędzy pasmami emisji
i uporządkowaniem w kryształach. Wynik dla potęgowej za­leżności wskazuje na obecność różnych mechanizmów dezaktywacji stanu wzbudzonego. Kwestia korelacji pomiędzy widmem i strukturą została prze­dyskutowana szczegółowo. Ustalono silne powiązanie pomiędzy dobrze rozwi­niętą powierzchnią kryształów wykazujących generację drugiej harmonicznej a intensywną emisją z licznych w takich strukturach stanów defektowych. Obecnie wszystkim odmianom polimorficznym chinakrydonu przypisuje się grupy przestrzenne ze środkiem inwersji, więc nie można się spodziewać gene­racji drugiej harmonicznej będącej tutaj procesem zabronionym przez syme­trię. Jednakże silnie polikrystaliczne struktury wykazują ją w wąskim zakresie widmowym
w ramach zakresu dostępnego z lasera w trakcie pomiarów, dlatego jako źródło tego procesu jest proponowane złamanie symetrii na powierzchni.

Rozdział 3 jest poświęcony rozdzielonym w czasie pomiarom odkształcenia wywołanego wielofotonowo wzbudzaną absorpcją w cienkiej warstwie china­krydonu oraz rozległej analizie uzyskanych wyników. Techniką zastosowaną w tych pomiarach jest Rozpraszanie Brillouina w Domenie Czasu, która wy­korzystuje impulsowy laser femtosekundowy w zakresie dużych energii wiązki do wywoływania odkształceń poprzez absorpcję wiązki pompującej w war­stwie oraz próbkowania różnicowego odbicia wywołanego rozpraszaniem Brillouina na falach odkształcenia propagujących się w pod­łożu. Amplituda tych fal wypełnia sześcienną zależność odkształcenia od ener­gii wiązki wskazując na absorpcję trzech fotonów. Dodatkowe eksperymenty
z wykorzysta­niem cza­sowo-zależnej absorpcji superkontinuum białego światła zostały przeprowa­dzone w celu próbkowania absorpcyjnych właściwości warstwy chinakrydonu na elektronowym poziomie podstawowym jak i dwóch pierwszych poziomach wzbudzonych. Z uzyskanych rezultatów wynika,
że mechani­zmem odpowie­dzialnym za sześcienną zależność od energii wiązki jest sekwencyjny proces absorpcji dwufotonowej z natychmiastową absorpcją trzeciego fotonu przez stany wzbudzone. Z pomiarów dyfrakcji wiązek rentgenowskich zostały wy­odrębnione współczynniki rozszerzalności termicznej różnych odmian polimor­ficznych chinakrydonu i w połączeniu
z założoną pojemnością cieplną wła­ściwą pentacenu, którego cząsteczka jest podobna do cząsteczki chinakry­donu, zostały uwzględnione w modelu łączącym odkształcenie z wielofotono­wymi współczynnikami absorpcji. Wartości te zostały wyznaczone dla absorpcji dwu- i trójfotonowej i wynoszą odpowiednio 1.45×10-49 cm4 s (14.5 GM) oraz 6.44×10-79 cm6 s2, czyli
są stosunkowo niskie, lecz w zakresie spodziewanym dla tego typu cząsteczek. Jednakże celem tego wyznaczenia było udowodnienie możliwości wykorzystania ultraszybkiej pikosekundowej fotoakustyki dla ilo­ściowego określania nieliniowych przekrojów czynnych, co może stać się alter­natywą lub dodatkową metodą pomiaru nieliniowych współczynników. Wy­niki przedstawione w Rozdziale 3 ujawniają złożoność zjawisk fotofizycznych
w chinakrydonie włączając dwufotonową absorpcję i absorpcję przez stany wzbudzone ze stanu zabronionego jednofotonowo. Wszystkie rezultaty opisane w tym rozdziale są wynikiem współpracy z Wydziałem Materii i Światła In­stytutu Fizyki na Uniwersytecie Rennes 1 oraz Wydziałem Chemii Instytutu Technologicznego w Massachusetts (MIT).

Rozdział 4 jest poświęcony symulacjom dimerów złotych bipiramid ułożo­nych w różnych konfiguracjach kątów i odległości wskazanych w literatu­rze
i uzyskanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Niniejsze studium zawiera symulacje metodą elementów skończonych dichroizmu kołowego oraz obszerny komentarz odpowiedzi badanych układów na wzbudze­nie światłem. W analiza uwzględniono wpływ podłoża na wynik symulacji dichroizmu, jakkol­wiek zauważono, że jego amplituda jest na poziomie szumu numerycznego, co wykluczyło ten czynnik z dalszych rozważań.
Z przeprowadzo­nych symulacji wypływają trzy najważniejsze obserwacje:
1) Istnieje odwrócenie znaku różni­cowej absorpcji względem rozpraszania dla pewnych kątów między nanocząstkami i ich ułożeniem na podłożu prowadzące do charakterystycz­nych widm każdej ze struktur. Mając na względzie takie zróżnicowanie wyników dla absorpcji i roz­praszania, rozważana jest możliwość określania struktur dimerów bez koniecz­ności odnoszenia się do korelacji technikami subdyfrakcyjnymi. 2) Występują efekty rozmiarowe dichroizmu wiążące się z odwróceniem znaku dichroizmu dla mniejszych bipiramid
w dimerze. 3) Bardzo duży współczynnik asymetrii eks­tynkcji *g*-factor (-0.3), czyli znormalizowana przez średni przekrój ekstynkcji różnicowa ekstynkcja, którego wartość wypada w czołówce wartości uzyski­wanych przez inne znane struktury chiralne w widzialnym zakresie widma. Tak duża wartość uzyskana przez układ dwóch nanocząstek jest obiecująca dla większych struktur
o nanoskopo­wym uporządkowaniu złożonych ze zło­tych bipiramid
w kontekście obserwowanego wzrostu chiralności wraz ze zwiększającą się liczbą nanocząstek.