



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Jūlija Perveņeckā

AMORFU PLĀNU KĀRTIŅU VEIDOJOŠU ORGANISKO SAVIENOJUMU OPTISKO ĪPAŠĪBU UN PASTIPRINĀTĀS SPONTĀNĀS EMISIJAS IZPĒTE IESPĒJAMIEM PIELIETOJUMIEM ORGANISKOS CIETVIELU LĀZEROS

PROMOCIJAS DARBS

Zinātnes doktora grāda (*Ph. D.*) iegūšanai
fizikas un astronomijas zinātnes nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Darba vadītājs: *Dr. phys.* Aivars Vembris

Rīga, 2022

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2015. līdz 2022. gadam.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys.* Aivars Vembris, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. habil. phys.* Linards Skuja, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- 2) *Dr. chem.* Kaspars Traskovskis, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija;
- 3) *Dr. sc.* Sergei Popov, KTH Royal Institute of Technology, Zviedrija.

Darba forma: promocijas darbs.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2022. gada 22. novembrī plkst. 15.00, Rīgā, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā, Rīgā, Raiņa bulvārī 19, un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā bibliotēkā, Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas un astronomijas zinātnes nozares promocijas padomes priekšsēdētājs:
Dr. habil. phys. Linards Skuja

Promocijas padomes sekretāre:
Sintija Siliņa

ANOTĀCIJA

Mūsdienu dzīve ir kļuvusi neiedomājama un neiespējama bez tādām lietām kā: mobilais telefons; televizors; automašīnu navigators; dažādas interjerā un ārtelpu apgaismojumā izmantojamās maza izmēra gaismu izstarojošās diodes; ēku jumtus un klajus laukus klājošajos saules šūnu paneļos (baterijas), kā arī lāzeriem, ko izmanto dažādos ikdienas pielietojumos un dzīvībai svarīgās jomās. Piemēram, maza izmēra lāzerus izmanto medicīnā, materiālu apstrādē, gaismu vadošos un radošos elementos u. c.

Daudzu šo mūsdienīgo iekārtu pamatā, piemēram, displejos, tiek izmantoti dažādi organiskie gaismu emitējošie savienojumi. Līdz ar laiku, pieprasījumu, nerimstošiem pētījumiem un ciešas ķīmijas un fizikas mijiedarbības rezultātā un vairākkārtīgi uzlabotiem molekulu sintēzes procesiem organiskie savienojumi rod arvien vairāk jaunu pielietojumu dažādās organiskās fotonikas jomās. Tie ātri kļūst arvien daudzsoļāki un konkurētspējīgāki ar šajās un citās jomās izmantojamiem neorganisko materiālu analogiem. Tas notiek, pateicoties tādām organisko materiālu priekšrocībām kā: zemas pašizmaksas, lokanums, ekoloģiskums, sintēzes procesā viegli modificējamas optiskās īpašības un spēja veidot dažus nanometrus plānas amorfas kārtiņas no šķīduma, kuras var viegli integrēt dažādās ierīcēs un aktīvajos elementos. Ne mazāk būtiska loma ir arī no organiskām molekulām veidoto sistēmu (kristāla, cietu kārtiņu) darbības prognozējamībai, pateicoties sistēmu mikroskopisko īpašību tuvai atbilstībai, to veidojošo atsevišķu (izolētu) molekulu īpašībām. Pašreiz viens no perspektīviem un daudzsoļīgiem amorfas struktūras kārtiņas veidojošo gaismu emitējošo organisko savienojumu izmantošanas virzieniem ir saistīts ar organisko cietvielu lāzeru tehnoloģiju, kas pēdējo gadu laikā ir piedzīvojusi vairākus nozīmīgus uzlabojumus un strauji attīstījusies. Lāzeru tehnoloģijā ir augsti pieprasīti redzamā un infrasarkanā spektra diapazonā gaismu izstarojošie un pastipriņošie organiskie savienojumi. Tie ir nepieciešami lāzeru izgatavošanai – tajos ievietojamās aktīvās vides izgatavošanai, kurā ar optiskā starojuma palīdzību pie dažu $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ zemas ns impulsu ierosmes enerģijas tiek radīta lāzera darbība – intensīva pastiprināta spontānā emisija (ASE). Mūsdienās organiskie cietvielu lāzeri ir augsti pieprasīti un tiek izmantoti dažādos fotonikas, spektroskopijas, medicīnas, telekomunikāciju, militārās, sensoru un kosmosa tehnoloģiju jomās. Taču nepieciešamajām gaismas emisijas un ierosmes īpašībām atbilstošo savienojumu klāsts ir samērā mazs. Šobrīd tikai nelielai daļai no visa plašā organisko molekulu klāsta piemīt optiski ierosināma ASE, un tikai daļai no šīm molekulām tās ierosmes enerģija ir tuva vai samērojama ar lāzera tehnoloģijas pieprasījumam atbilstošo dažus $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ierosmes enerģijas vērtību. Pastāv divi efektīvi veidi gaismu emitējošo molekulu ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības samazināšanai: (1) sintēzes procesā modificējot organiskās molekulas – aizvietojot vai pievienojot tās hromoforai (gaismu emitējošai daļai) dažādas elektronu donorās un akceptorās grupas, telpiskās grupas un aktīvus fragmentus; (2) iejaucot krāsvielu molekulas citā materiālā – matricā (aktīvā vai

pasīvā, piemēram, polimērā), tādējādi veidojot viesā-saimnieka (*angļu val. host-guest-type*) sistēmas.

Promocijas darbā tika pētīti Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē *Dr. chem.* Elmāra Zariņa un profesora Valda Kokara vadībā jaunsintezētie amorfas kārtiņas no šķīduma veidojošie oriģinālie pirānilidēn fragmentu saturošie organiskie savienojumi. Tika noteikta to atšķirīgu struktūras elementu (elektronu donoru un akceptoru grupu) ietekme uz molekulā notiekošām elektronu pārejām, optiskām un ASE īpašībām un to uzlabošanas iespējām viesā-saimnieka sistēmā (pasīva polimēra matricā).

Par promocijas darba mērķi tika izvirzīts noteikt šo organisko gaismu emitējošo molekulu optiskās un pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to uzlabošanas iespējas viesā-saimnieka sistēmā, noskaidrojot to atbilstību organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem un nosakot mērķa sasniegšanai visatbilstošākās viesā-saimnieka sistēmas parametrus. Mērķa sasniegšanai nepieciešamo pētījumu un eksperimentu veikšanai ar rotējošā diska iekārtu no šķīdumiem tika pagatavotas pētāmo organisko vielu plānās kārtiņas. Veicot pētījumus, īpaša uzmanība tika pievērsta dažādu molekulas elektronu akceptoru un donoro grupu, telpisko grupu un pievienoto fragmentu radītai ietekmei uz molekulu absorbcijas, fotoluminiscences, fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) un ASE īpašībām.

Tika noteikts, ka:

- Savienojuma absorbcijas spektra sarkano nobīdi sekmē molekulas elektronu akceptoru īpašību pieaugums, ko izraisa spēcīgākas elektronu akceptorās grupas ievadīšana savienojuma molekulā.
- 2-ciānoacetāta fragmenta pievienošana *mono*-stiril pirānilidēn fragmentu saturošā savienojuma elektronu akceptorā būtiski samazina starpmolekulāro mijiedarbību cietā kārtiņā un uzlabo no šķīduma pagatavojamo amorfo plāno kārtiņu optisko kvalitāti, sekmējot PLQY pieaugumu un ASE ierosmes enerģijas samazināšanos.
- Noskaidrots organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas izmantojumam visperspektīvākais savienojums: Etil-2-(2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(*terc*-butil)-4*H*-pirān-4-ilidēn-2-ciānoacetāts (KTB): PLQY = 23 % un $E_{th} = 24 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.
- Tika noskaidrots, ka pretēji sagaidāmajiem uzlabojumiem divas elektronu donorās grupas saturošo simetrisko 2,6-*bis*-stiril-4*H*-pirān-4-ilidēn atvasinājumu vismaz piecas reizes zemākas PLQY un augstākas ASE ierosmes enerģijas salīdzinājumā ar nesimetriskiem 2,6-*bis*-stiril-4*H*-pirān-4-ilidēn atvasinājumiem, ir saistītas ar molekulu agregācijas izraisītās emisijas pastiprināšanos AIEE (*aggregation-induced emission enhancement*), molekulu tuvāku starpmolekulāro attālumu dēļ cietajā kārtiņā. Tā ietekmē pieaug starpmolekulārās mijiedarbības, padarot atļautas iepriekš aizliegtās elektronu pārejas, izraisot vēl viena ASE pīķa parādīšanos. Savukārt ierosmes enerģijas pārdalīšanos starp vairākiem iespējamiem emisijas stāvokļiem izraisa vairākkārtīgu ($>>2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) ASE ierosmes enerģijas pieaugumu. Dažos gadījumos šo mijiedarbību ietekmē notiek emisijas spektra sarkanā nobīde.

- Savienojumu iejaukšana polimēra matricā palielina attālumu starp krāsvielu molekulām, samazinot to starpmolekulāro mijiedarbību, izraisot PLQY pieaugumu, un vismaz par kārtu samazina ASE ierosmes enerģiju, krāsvielu koncentrāciju diapazonā 10–30sv%.
- Vislielāko ASE ierosmes enerģijas samazināšanu iespējams panākt polivinilkarbazola (PVK) matricā. KTB:PVK sistēmā vislielākais KTB ASE ierosmes enerģijas samazinājums ($9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) iespējams pie 20sv% KTB koncentrācijas PVK matricā.
- Krāsvielu molekulu koncentrācijas izmaiņām polimēra matricā atbilst vairāku nanometru diapazonā pārskaņojams pārbīdāms fotoluminiscences un ASE spektrs.

Balstoties uz: (1) šī darba ietvaros veiktajos pētījumos iegūtajiem rezultātiem un (2) LU CFI Organisko materiālu laboratorijā pētīto organisko savienojumu un to veidoto viesasaimnieka sistēmās, ar pasīvu polimēra matricu, sasniegtām ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtībām, šī darba ietvaros, izveidotā un pētītā, KTB:PVK viesasaimnieka sistēma tiek izvirzīta kā visatbilstošākā un perspektīvākā izmantošanai organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem. KTB:PVK sistēma sasniegtā ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtība ir atbilstoša un salīdzināma ar komerciāli ražotu lāzeru aktīvas vides ierosmes sliekšņa vērtībām ($\leq 1\text{--}10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) un ASE emisijas spektrālo diapazonu.

Atslēgvārdi: organiskie cietvielu lāzeri, pastiprinātā spontānā emisija, lāzeraktīvā vide, gaismu emitējošā vide, organiskās lāzerkrāsvielas, viesasaimnieka sistēma, amorfas plānās kārtiņas.

ABSTRACT

Modern life has become unimaginable and impossible without things like: smartphone; TV; car navigator; a large variety of small and compact light emitting diodes for indoor and outdoor use; solar panels covering the roofs of buildings, fields and valleys; as well as lasers used in various daily applications and vital areas, etc. In all those modern devices (for example, in displays and active elements) various organic light-emitting molecules and materials are already used. With time, demand, relentless research and, as a result of the close interaction between chemistry and physics, and improvements in molecular synthesis processes organic compounds find more and more applications in various fields of organic photonics, becoming more promising and competing with the inorganic materials used in these and other areas.

The most notable advantages are such as: low costs, plasticity, sustainability, environmentally friendly (non-toxic, biodegradable) and harmless to humans, as well as biocompatibility with human tissues, optical properties that can be easily modified during the synthesis process and the ability to form a few nanometers of thin amorphous film from the solution, which can be easily integrated into devices and active elements. Additionally, systems made from organic compounds are predictable in operation, due to the fact that the microscopic properties of such systems (crystals, hard films) are in close correspondence to the properties of individual (isolated) molecules of which they are formed, making such systems highly perspective and competitive to the inorganic light emitting compounds already used in commercial devices. Currently one of the most promising directions of their use is related to the technology and development of organic solid-state lasers, which are in high demand in various applications of photonics, medicine, spectroscopy and the military, due to the ability of these organic compounds to emit and amplify light in the visible and infrared spectral range. Appropriate organic compounds can form an active medium with only some $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ low excitation energy of optical radiation required to observe amplified spontaneous emission (ASE). It could be further intensified, exciting laser action. However, presently only a small part of the entire wide range of organic molecules has optically excitable ASE, and only a part of these molecules has excitation energy that is close to or comparable to a few $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ excitation energy values that correspond to the requirement and demand of laser technology. There are two effective ways to reduce the ASE excitation energy threshold of these light-emitting materials: (1) modifying organic laser dyes by replacing or adding various spatial groups or active moieties (electron donors or acceptors); (2) creating guest-host systems by mixing the respective laser dye molecules in another material – a matrix (active or passive, such as a polymer with a high refractive index).

Various 4*H*-pyran-4-ylidene (further in this work abbreviated as pyranylidene) fragments containing organic molecules as well as the guest-host systems formed by mixing those with passive polymers were investigated. All of the investigated laser dyes were synthesized at Riga Technical University, Faculty of Materials Science and

Applied Chemistry, under the leadership of dr. chem. Elmārs Zariņš and prof. Valdis Kokars. The purpose of the dissertation was to determine the suitability of these organic light-emitting materials for organic solid-state lasers as an active medium for future use in light-amplification applications, as well as the possibility of improving the ASE properties of the most promising molecules in the host-guest system, by determining the most appropriate parameters.

The purpose of the dissertation was to determine the optical and ASE properties of these organic laser dyes, as well as the possibilities for their improvement in the host-guest systems, identifying the most promising compounds and system parameters for use in organic solid-state lasers as a laser active medium.

Within this work, thin films of the investigated organic compounds were prepared from the solutions with a predictable low-cost spin-coating technique. The effect of molecular structure (electron acceptor and donor groups, spatial groups and attached moieties) on compound absorption, photoluminescence, PLQY and ASE properties was studied:

- It was found that, with the incorporation of stronger electron acceptor fragments within the laser dye molecules, the redshift of the absorption spectrum of the compound increased, which can be clearly observed in the case of HAPPY dyes and WK-type compounds.
- It was proved that within the neat films of *mono*-styryl pyranilidene fragment-containing compounds with 2-cyanoacetate electron acceptor moiety, a significant reduction of intermolecular interactions in the solid state was observed. Additionally, these spin-cast neat films were acquired with a remarkable improvement in optical quality. It was determined that all KTB-type compounds show the highest PLQY values and the lowest ASE excitation energies.
- The most promising compound for use in organic solid-state laser is KTB with PLQY, 23% and an ASE threshold $24 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, respectively.
- It was found that the compounds with two electron donor groups, compared to the compounds with one electron donor group have at least five times lower photoluminescence quantum yield and higher amplified spontaneous emission excitation energy values. Such differences are associated with solid-state occurred entanglement of electron-acceptor and electron-donor groups connecting molecular chains of *bis*-styryl compounds, resulting in a strong distortion of the molecule, contributing to an increase in intermolecular interactions and the formation of energy traps. As a result of the interaction of distorted molecules, previously forbidden electronic transitions become allowed – a red shift of the emission spectrum occurs and/or another ASE emission peak appears. The simultaneous presence of several allowed transitions leads to a redistribution of the excitation energy between two possible emission states, causing an increase in the excitation energy of the ASE (up to $\gg 2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$).
- The incorporation (doping) of the investigated compounds into the passive polymer matrix with a higher refractive index (for example, PVK, PSU and PS)

reduces intermolecular interactions and contributes to the increase of the compounds PLQY values and a decrease of the ASE excitation energy.

- It has been proven that the highest PLQY values are achieved at low (> 10 wt%) concentrations of laser dye molecules in the guest-host system. In turn, lower excitation energies of ASE can be achieved at the 10 to 30 wt% laser dye concentrations range in the polymer. The reason for it is the weakening of intermolecular interactions, which causes a decrease in photoluminescence quenching, because lower concentration of dye molecules in the system increases intermolecular distances between them.
- It has been determined that the largest reduction of amplified spontaneous emission excitation energy value can be obtained in polyvinyl carbazole matrix. In KTB:PVK guest-host system, the largest reduction of pure KTB ASE excitation energy, respectively, $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, was achieved at 20sv% KTB concentration in the PVK matrix. By changing the concentration of dye molecules in the polymer matrix from 1 to 100 sv%, the dielectric constant of the guest-host system changes too and it becomes possible to obtain a tuneable ASE emission spectrum in a tens of nanometers wide spectral range.

Based on the obtained results, KTB:PVK guest-host system is put forward as the most appropriate and promising for application in organic solid state lasers as light-amplification/lasing active media.

Keywords: organic solid state lasers, amplified spontaneous emission, active medium, organic molecules, organic laser dyes, guest-host system, amorphous thin films.

SATURS

Darbā izmantotie apzīmējumi un saīsinājumi	11
1. IEVADS	15
1.1. Darba motivācija	15
1.2. Darba mērķis un uzdevumi	17
1.3. Darba struktūra	17
1.4. Autora ieguldījums	19
1.5. Zinātniskā novitāte	19
2. TEORĒTISKĀ DAĻA	21
2.1. Organiskās molekulas, orbitāļu hibridizācija un saites	21
2.1.1. Organiskie savienojumi fotonikā	26
2.1.2. Organisko molekulu īpašības cietā vielā	28
2.1.3. Elektronu pārejas organiskajās molekulās	31
2.2. Organisko vielu optiskās īpašības	34
2.2.1. Absorbcija	34
2.2.2. Spontānā un stimulētā emisija	35
2.2.3. Gaismas pastiprināšanas nosacījumi: aktīvā vide	37
2.3. Mērīšanas metodes	41
2.3.1. Gaismas pastiprināšanas mērījumi plānā kārtiņā	41
3. LITERATŪRAS APSKATS	44
3.1. Organiskie materiāli, kurus izmanto ASE un lāzeros: sasniegumi un problēmas	44
3.2. Pirānilidēn fragmentu saturošas organiskās molekulas un to optiskās īpašības	47
3.2.1. Organisko molekulu un polimēru veidotās viesu-saimnieka sistēmas un to optiskās īpašības	49
4. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	52
4.1. Paraugi un to pagatavošanas metodes	52
4.1.1. Uznešana no šķīduma ar rotējošā diska metodi	52
4.1.2. Paraugu pagatavošana optiskiem mērījumiem	54
4.2. Mēriekārtas un mērīšanas metodikas	55
4.2.1. Plāno kārtiņu biezuma noteikšana ar profilometru	55
4.2.2. Optiskais mikroskops	56
4.2.3. Absorbcijas mērīšana	57
4.2.4. Fotoluminiscences mērīšana	58
4.2.5. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērīšanas iekārta un mērīšanas procedūra	59
4.2.6. Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšana un mērīšanas iekārta	61

5. REZULTĀTI UN DISKUSIJAS	65
5.1. Pētāmie savienojumi un to molekulu struktūras	65
5.1.1. Pirānilidēn fragmentu saturošas bis-stiril-DWK-tipa un bis-stiril-DWK-T-tipa organiskās molekulas	65
5.1.2. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumi	69
5.1.3. 4H-pirāna atvasinājumi jeb DWK-tipa savienojumi	71
5.1.4. 1H-piridīna atvasinājumi	72
5.2. Pētāmo savienojumu termoplastisko īpašību atkarība no to molekulu struktūras	74
5.3. No šķīduma pagatavoto amorfo plāno kārtiņu morfologijas	76
5.4. Pētāmo savienojumu optisko īpašību atkarība no molekulu struktūras	78
5.4.1. Pētāmo vielu neatšķaidīto amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un emisijas īpašības	78
5.4.1.1. Bis-stiril-DWK-tipa atvasinājumi	79
5.4.1.2. Bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumi	83
5.4.1.3. Mono-stiril un bis-stiril KTB-tipa atvasinājumi	86
5.4.1.4. Mono-stiril WK-1 tipa un bis-stiril WK-2 tipa atvasinājumi	90
5.4.1.5. HAPPY dyes jeb mono-stiril-1H-piridīna atvasinājumi	92
5.4.1.6. Secinājumi	94
5.4.2. Pētāmo vielu un polimēru viesu-saimnieka sistēmu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija un optiskās īpašības	96
5.4.2.1. Matricas polimēra un lāzerkrāsvielas koncentrācijas ietekme uz amorfo plāno kārtiņu morfologiju	96
5.4.2.2. KTB:polimērs viesu-saimnieka sistēmu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un emisijas īpašības	99
5.4.2.3. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un emisijas īpašības	109
5.4.2.4. Secinājumi	116
6. DARBA SECINĀJUMI UN AIZSTĀVAMĀS TĒZES	118
6.1. Secinājumi	118
6.2. Aizstāvamās tēzes	120
7. IZMANTOTĀ LITERATŪRA	122
8. AUTORA PUBLIKĀCIJAS	129
8.1. Ar darba tēzēm saistītās publikācijas	129
8.2. Lekciju materiāli, kas saistīti ar darba tēzēm	130
8.3. Citas publikācijas	130
9. KONFERENČU TĒZES	131
PATEICĪBAS	133

DARBĀ IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI UN SAĪSINĀJUMI

Apzīmējumi

α	absorbcijas koeficients
α_z	zudumu koeficients, kas atkarīgs no apgaismotā apgabala attāluma līdz malai (ASE gadījumā)
z	gaismas veiktais ceļš paraugā, te aktīvās vides garums
Φ	fotoluminiscences kvantu iznākums
N_i	molekulu skaits ierosinātā stāvoklī
N_p	molekulu skaits pamata stāvoklī
N	kopējais molekulu skaits
$D(\lambda)$	optiskais blīvums
$g_p(\lambda)$	gaismas pastiprinājuma koeficients
$g_{vid}(\lambda)$	efektīvais jeb reālais gaismas pastiprinājuma koeficients vidē
$P(\lambda)$	vides pastiprinājuma koeficients
L	apstarotās svītras garums
S	apgaismotā apgabala laukums
$A(\lambda)$	no emisijas šķērsriezuma laukuma atkarīga konstante
I	cauri absorbējošai videi (paraugam) izgājušās gaismas intensitāte
I_0	uz parauga krītošās gaismas intensitāte
$I(\lambda, L)$	pastiprinātā no parauga malas emitētā gaismas intensitāte
I_{ier}	ierosmes avota (lāzera) intensitāte
I_P	parauga izkliedētās gaismas integrālā intensitāte
I_S	parauga izkliedētās gaismas integrālā intensitāte
FL_S	pamatnes fotoluminiscences integrālā intensitāte
FL_P	parauga fotoluminiscences integrālā intensitāte
$F(\lambda)$	fluorescences kvantu sadalījuma funkcija
$\sigma(\lambda)$	pamatstāvokļa absorbcijas šķērsriezuma laukums
$\sigma_{em}(\lambda)$	stimulētās emisijas šķērsriezuma laukums
$\sigma_i(\lambda)$	ierosināto stāvokļu absorbcijas šķērsriezuma laukums
$sv\%$	svara procenti
λ	gaismas viļņa garums
λ_{abs}	absorbcijas maksimuma viļņa garums
λ_{PL}	fotoluminiscences maksimuma viļņa garums
λ_{ASE}	pastiprinātās spontānās emisijas maksimuma viļņa garums
n	laušanas koeficients

<i>E_{th}</i>	ierosmes enerģijas vērtība, pie kuras parādās pastiprinātā spontānā emisija
<i>R</i>	atstarotās gaismas koeficients
<i>T</i>	cauri izgājušās gaismas koeficients

Saīsinājumi

<i>IS</i>	infrasarkanais
<i>UV</i>	ultraviolets
<i>a.v.</i>	absolūtās vienības
<i>r.v.</i>	relatīvās vienības
<i>n.v.</i>	normētas vienības
<i>ASE</i>	pastiprināta spontānā emisija (<i>angļu val. ASE – Amplified Spontaneous Emission</i>)
<i>PLQY</i>	fotoluminiscences kvantu iznākums (<i>angļu val. Photo Luminescence Quantum Yield</i>)
<i>FWHM</i>	(Pastiprinātās spontānās emisijas/fotoluminiscences) emisijas pusplatums (<i>angļu val. FWHM – Full Width of Half Maximum</i>)
<i>HOMO</i>	augstākā aizņemtā molekulārā orbitāle (<i>angļu val. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
<i>LUMO</i>	zemākā neaizņemtā molekulārā orbitāle (<i>angļu val. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
<i>OPO</i>	optiskais parametriskais oscilators (<i>angļu val. Optical Parametric Oscillator</i>)
<i>PRR</i>	lāzera impulsu atkārtotā biežums (<i>angļu val. Pulse Repetition Rate</i>)
<i>SSSE</i>	cietvielas solvatācijas efekts (<i>angļu val. Solid State Solvation Effect</i>)
<i>AIEE</i>	molekulu agregācijas izraisītā emisijas pastiprināšanās (<i>angļu val. Aggregation-Induced Emission Enhancement</i>)
<i>HAPPY</i>	1H-piridīna atvasinājumi (<i>angļu val. 1H Amorphous tri-Phenyl Pyridine dyes</i>)

Organisko molekulu pilnie nosaukumi

<i>Alq₃</i>	Alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns)
<i>DCM</i>	4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāns
<i>DWK-1</i>	4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns
<i>DWK-2</i>	4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns
<i>DWK-1TB</i>	4-dicianometilēn-2- <i>terc</i> -butil-6-(4-N,N-ditritiloksietilamino)-stiril-4H-pirāns
<i>DWK-3</i>	2-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-stiril-4H-pirān-4-ilidēn)malononitrils
<i>DWK-4</i>	2-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-metoksistiril)-4H-pirān-4-ilidēn) malononitrils
<i>DWK-5</i>	2-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-(dimetilamino)stiril)-4H-pirān-4-ilidēn)malononitrils

DWK-6	2-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-hlorostiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)malononitrils
DWK-7	2-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-cianostiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)malononitrils
DWK-8	Izobutiloksikarbonil-4-(2-(6-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4-(dicianometilēn)-4 <i>H</i> -pirān-2-il)vinil)benzoāts
DWK-aT	2-(2-Stiril-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)malononitrils
DWK-bT	2-(2-(4-Metoksistiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn malononitrils
DWK-cT	2-(2-(4-Hlorostiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)malononitrils
DWK-dT	2-(2-(4-Cianostiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)malononitrils
DWK-eT	Izobutiloksikarbonil-4-(2-(4-(dicianometilēn)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-2-il)vinil)benzoāts
DWK-ft	5,5,5-Trifenilpentil 4-(2-(4-(dicianometilēn)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-2-il)vinil)benzoāts
KTB	Etil 2-(2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(<i>terc</i> -butil)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn-2-ciānoacetāts
KTBC	5,5,5-Trifenilpentil-2-(2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(<i>terc</i> -butil)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts
KTB3K	2-(3,6-Di- <i>terc</i> -butil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etil 2-(2-(4-(<i>bis</i> (4-(3,6-di- <i>terc</i> -butil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)butil)amino)stiril)-6-(<i>terc</i> -butil)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts
Bis-K4C	Etil 2-(2,6- <i>bis</i> (4-(<i>bis</i> (5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts
Bis-K5C	5,5,5-Trifenilpentil 2-(2,6- <i>bis</i> (4-(<i>bis</i> (5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts
Bis-K4CK	2-(3,6-Di- <i>terc</i> -butil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etil 2-(2,6- <i>bis</i> (4-(<i>bis</i> (5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts
MWK-1	5-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metil-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīna-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trions
EWK-1	5-(2-(4-(<i>Bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metil-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīna-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dions
MWK-2	5-(2,6- <i>Bis</i> (4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīna-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trions
EWK-2	5-(2,6- <i>Bis</i> (4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4 <i>H</i> -pirān-4-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīna-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dions
ME-1Tr	5-(1-Benzil-2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1 <i>H</i>)-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīn-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trions
EE-1Tr	5-(1-Benzil-2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1 <i>H</i>)-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīn-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dions
JE-1Tr	5-(1-Benzil-2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1 <i>H</i>)-ilidēn)pirimidīn-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trions
ZE-1Tr	2-(1-Benzil-2-(4-(<i>bis</i> (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1 <i>H</i>)-ilidēn)-1 <i>H</i> -indēn-1,3(2 <i>H</i>)-dions

Polimēri

<i>PVK</i>	polivinilkarbazols
<i>PMMA</i>	polimetilmetakrilāts
<i>PSU</i>	polisulfons
<i>PS</i>	polistirols

1. IEVADS

Līdz ar strauji pieaugošo interesi par fotonikas jomu lielu pieaugumu piedzīvoja arī pieprasījums pēc arvien vairāk jauniem fotonikas jomā izmantojamiem gaismu emitējošiem materiāliem. Kā rezultātā gaismas emisijas īpašības tika meklētas un padziļināti pētītas pat tiem materiāliem, kurus iepriekš izmantoja citiem nolūkiem, nenojaušot un neinteresējoties par to gaismas emisijas īpašībām un piemērotību fotonikas mērķu sasniegšanai. Tā notika arī ar organiskiem materiāliem, kuru izpētes rezultātā tiem tika atklātas ļoti labas optiskās un elektriskās īpašības. Organisko materiālu klasei atklātās īpašības bija tik labas, ka veicināja jaunas zinātnes nozares – organiskās fotonikas – rašanos.

Pateicoties ātram, lētam un labi atkārtojamam izgatavošanas procesam, kā arī iespējai sintēzes procesā viegli veikt molekulārās struktūras modifikācijas, mainot savienojumu optiskās īpašības (absorbcijas diapazons un emisijas spektri) vai elektriskās īpašības (enerģijas līmeņu novietojumu un savstarpējo attālumu, vadītspēju, fotovadītspēju, elektronu izejas darbu u. c.), pielāgojot tos pieprasāmo pielietojumu vajadzībām. Tādējādi sekmējot organisko materiālu skaita un daudzveidības, kā arī potenciālo izmantošanas jomu un virzienu skaita nemitīgu pieaugumu.

Mūsdienās uzmanības un padziļinātas izpētes centrā ir labas un izcilas gaismas emisijas īpašības uzrādoši organiskie savienojumi. Tie var rast pielietojumu ne tikai jaunos fotonikas pielietojumos, bet arī kļūt par daudzsološu un konkurētspējīgu alternatīvu pašreiz fotonikā izmantojamiem dārgiem, grūti apstrādājamiem un ne vienmēr nekaitīgiem neorganiskiem materiāliem.

Pateicoties tādām organisko savienojumu priekšrocībām kā:

- (1) salīdzinoši zemas pašizmaksas;
- (2) lokanums;
- (3) draudzīgums apkārtējai videi un cilvēkiem;
- (4) iespējai sintēzes procesā viegli modificēt savienojumu optiskās vai elektriskās īpašības;
- (5) iespējamībai ar slapjās liešanas metodēm, uznesot organiskās molekulas no šķīdumiem, izveidot dažus nanometrus plānas amorfas kārtiņas, kuras vēlāk var izmantot aktīvos elementos un viegli integrēt dažādās ierīcēs. Plašs pieprasījums pēc tām ir: organiskās gaismas izstarojošās diodes (OLED), TV un mobilo tālrunu displeju tehnoloģijā, saules baterijās, lauks efekta tranzistoros, lāzeros u. c.

1.1. Darba motivācija

Pašlaik viens no daudzsološākiem un perspektīviem pielietošanas virzieniem gaismu emitējošām organiskām molekulām, kas veido nekristāliskas (amorfās) struktūras kārtiņas, ir pēdējo desmitgažu mijā strauju attīstību piedzīvojušī organisko

cietvielu lāzeru tehnoloģija [1–3]. Tā ir augsti pieprasīta un var rast savu pielietojumu dažādos fotonikas un spektroskopijas jomās; medicīnā – laboratorijā uz mikroshēmas (*lab-on-a-chip*) un invazīvās ķirurģijas tehnoloģijā; telekomunikācijās – signāla pārraidei; sensoru tehnoloģijās – IS starojuma noteikšanai; militārā jomā; kosmosa tehnoloģijā utt. [4–10]. Organisko cietvielu lāzeru gadījumā tās tiek veidotas no organiskām molekulām un tiek ierosinātas ar ārēju enerģijas avotu [2, 3, 11].

Mazs izmērs un momentāni optiski ierosināma intensīva lāzera darbība dažus simtus nanometru plānajā gaismu emitējošā kārtiņā ir vislielākā organisko cietvielu lāzeru priekšrocība, kas padara tos konkurētspējīgus ar krietni dārgākiem liela izmēra dēļ neparocīgiem neorganiskiem lāzeriem. Taču tā nebūt nav vienīgā priekšrocība. Starp vērā ņemamākajām un nozīmīgākām ir: zemas izgatavošanas izmaksas, mazi izmēri, kā rezultātā tie ir daudz vienkāršāk apstrādājami un integrējami dažādās fotoniskās ierīcēs utt.

Šobrīd organisko cietvielu lāzeru gaismas pastiprinošās aktīvās vides izgatavošanai ir nepieciešami un augsti pieprasīti redzamā un infrasarkanā spektra diapazonā gaismu emitējošie un pastiprinošie organiskie, mazmolekulārie savienojumi [12–19].

Taču ne visas gaismu izstarojošās molekulas ir vienlīdz labi piemērotas šim mērķim. Galvenā prasība pret organisko cietvielu lāzeru pielietojumiem nepieciešamajiem gaismu emitējošiem materiāliem ir ne tikai spēja veidot viendabīgas, amorfas struktūras, bet arī augsts gaismas pastiprināšanas koeficients un zema pastiprinātās spontānās emisijas ns impulsa ierosmes enerģijas sliekšņa vērtība, kas ir salīdzināma vai pat mazāka par dažiem $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Pastiprināta spontānā emisija ir dažām vielām piemītoša īpašība, ko var ierosināt no šīm molekulām veidotā vidē, apstarojot to ar augstas intensitātes starojuma avotu pie viļņa garuma, ko šī viela absorbē. Detektējot ar spektrometru, tas būs novērojams kā šaura, augstas intensitātes pīķa parādīšanās uz fotoluminiscences spektra fona.

Līdz šim viens no lielākajiem organisko cietvielu lāzeru trūkumiem, kas ierobežo to izmantošanas iespējas un konkurētspēju ar tradicionāliem neorganiskajiem analogiem, ir saistīts ar augstākām pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas vērtībām. Galvenais iemesls, kāpēc gaismu emitējošo materiālu plānajās kārtiņās nav iespējams sasniegt komerciāliem pielietojumiem atbilstoši zemas pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas, saistīts ar organisko molekulu ļoti ciešo novietojumu cietā stāvoklī. Tā rezultātā blakus esošās molekulas stipri satuvojas un sāk mijiedarboties. Šīs starpmolekulārās mijiedarbības izraisa tādus nevēlamus efektus kā: blakus esošo molekulu aglomerāciju; singleta-singleta dzēšanos jeb anihilāciju; fotoluminiscences dzēšanu u. c., kā rezultātā vairākkārtīgi samazinās potenciālo gaismu izstarojošo ierosināto stāvokļu skaits, sekmējot fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) samazināšanos un ievērojamu pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības pieaugumu.

Viens no efektīviem veidiem stipras starpmolekulārās mijiedarbības samazināšanai cietvielas kārtiņā ir viesu-saimnieka sistēmas. Tajās intensīvi mijiedarbojošās krāsvielu molekulas tiek atdalītas viena no otras, iejaucot citā materiāla matricā. Aktīva, enerģiju pārnesoša materiāla, piemēram, alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns),

Alq_3 [20], vai pasīvā materiālā ar augstu gaismas laušanas koeficientu, piemēram, polimērā [21, 22]. Tādējādi tiek izveidota tā dēvētā viesā-saimnieka sistēma, kurā ne tikai ir iespējams panākt ievērojamu ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības samazinājumu, bet arī līdz ar krāsvielas koncentrācijas izmaiņu polimērā mainīt sistēmas dielektrisko konstanti, izraisot cietvielu solvatācijas efektu [21, 23] un iegūt vairāku nanometru spektrālā diapazonā pārbīdāmu krāsvielas emisijas spektru.

1.2. Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis:

- Izpētīt Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē jaunsintezēto oriģinālu, amorfas struktūras kārtiņas no šķīduma veidojošo organisko molekulu optiskās un pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to uzlabošanas iespējas viesā-saimnieka sistēmā, nosakot izmantošanai organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem visperspektīvākās viesā-saimnieka sistēmas.

Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- Noteikt RTU sintezēto oriģinālo organisko molekulu optisko un pastiprinātās spontānās emisijas īpašību atkarību no molekulu struktūras īpatnībām: simetrijas, dažādām elektronu akceptorām un donorām grupām, pievienotām telpiskām grupām un funkcionāliem fragmentiem.
- Noskaidrot pētāmo organisko molekulu optisko un ASE īpašību uzlabošanas iespējas viesā-saimnieka sistēmā, iejaucot tās dažādu polimēru matricā.
- Noteikt šo īpašību atkarību no matricas polimēra un krāsvielu molekulu koncentrācijas sistēmā.
- Noskaidrojot organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem visperspektīvāko organiskā molekula:polimērs viesā-saimnieka sistēmu un tās parametrus (krāsvielu molekulu, tās koncentrāciju un matricas polimēru).

1.3. Darba struktūra

Šis Cietvielu fizikas institūtā izstrādātais promocijas darbs sastāv no vairākām tematiskām sadaļām, kas ir secīgi un atbilstoši izvirzīto mērķu sasniegšanai sastrukturētas un apkopotas piecās lielās daļās.

Teorētiskā daļa ir sadalīta vairākās apakšsadaļās, kur secīgi tiek izklāstīti organisko molekulu pamati un galvenās atšķirības no neorganiskiem savienojumiem. Caurvijot un sasaistot visu teorētisko daļu ar organisko savienojumu pielietojumiem fotonikā, tajā tiek sniegts ieskats par organisko molekulu orbitālēm un saturošajām saitēm, enerģētisko līmeņu struktūru un elektronu pārejām. Liekot uzsvāru uz organisko molekulu īpašībām cietā vielā, t.i., notiekošajām elektronu pārejām organiskajās molekulās un optiskām īpašībām. Detalizēti parādot un iztīrējot to

absorbciju, fotoluminiscenci, spontāno un stimulēto emisiju un to raksturlielumus. Noslēgumā aplūkojot vielā radītās vai ievadītās gaismas pastiprināšanas nosacījumus aktīvajā vidē, pakāpeniski virzoties uz šo īpašību mērīšanas un noteikšanas metodēm.

Literatūras apskata sākuma daļā tiek sniegts ieskats par emiteru molekulu perspektīvākiem pielietošanas virzieniem, mūsdienās – lāzeros. Izklāstot galvenās prasības pret šiem pielietojumiem izmantojamiem organiskiem materiāliem jeb pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes iespējām un īpašībām. Izklāstot ar ASE un lāzeru pielietošanas virzienu saistītos sasniegumus un problēmas. Pielietojumu sadaļā jau tiek sniegts ieskats ASE un gaismas pastiprināšanas pielietojumiem lāzeros, sintezēto, amorfu struktūru no šķīduma veidojošo organisko savienojumu struktūras un tās modifikācijas ietekmi uz to optisko un fizikālo īpašību uzlabošanu. Aplūkojot visu šajā darbā pētīto organisko molekulu pirmsteci jeb savulaik fotonikā plaši pielietoto organisko emitera molekulu DCM (4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāns) un secīgu pētījumu rezultātā sintēzes procesos veiktajās modifikācijās iegūtiem, tā veiksmīgākiem atvasinājumiem, tiek sniegts pārskats par darbā pētītām: pirānilidēn fragmentu saturošām molekulām, pirāna atvasinājumiem, ciānoetiķskābes atvasinājumiem un to struktūras izmaiņu rezultātā radīto ietekmi uz optiskām īpašībām. Noslēgumā pastāstīts par savienojumu optisko īpašību uzlabošanas iespējām organisko molekulu un polimēru veidotās viesasaimnieka sistēmās. Aplūkojot galvenās prasības un nosacījumus gaismas pastiprināšanas novērošanai veidojot viesasaimnieka sistēmas.

Eksperimentālā daļā ir aprakstītas veicamiem mērījumiem un eksperimentiem nepieciešamo paraugu pagatavošanas metodes, process un izveides algoritms. Sniegts pārskats par promocijas darbā izmantotajām iekārtām, eksperimentālām shēmām un to darbības pamatprincipiem.

Rezultātu un diskusiju daļa ir iedalīta divās sadaļās, katras nobeigumā sniedzot no tās izrietošos secinājumus. Caurvījot šo sadaļu ar šeit pētīto organisko molekulu un to veidoto viesasaimnieka sistēmas kārtiņās iegūto fotoluminiscences, PLQY un pastiprinātās spontānās emisijas īpašību salīdzināšanu ar iepriekš pētītām organiskām emiteru molekulām un tajā pašā polimēra matricā iekļautām iepriekš pētītām labākās vērtības uzrādījušām molekulām, un plaši pielietoto lāzera krāsvielu īpašībām un vērtībām.

Pirmajā sadaļā ar uzņemto spektru un eksperimentālo rezultātu palīdzību tiek skaidrota pētāmo molekulu ķīmiskās struktūras ietekme uz to: amorfo plāno kārtiņu morfologiju; termiskām īpašībām; absorbciju; emisijas un pastiprinātās spontānās emisijas īpašībām, fotoluminiscences kvantu iznākumu, kā arī ASE ierosmes enerģijas izmaiņām. Sasaistot tās un sniedzot likumsakarības starp dažādām īpašībām. Apgalvojumi tiek izdarīti, izdalot katra šeit pētītā organisko molekulu tipa veidojošās ķīmiskās struktūras kopīgās un atšķirīgās daļas: pievienotās un aizvietotās grupas. Salīdzinot un izskaidrojot šo izmaiņu ietekmē sekmēto dažādās dabas radīto ietekmi uz savienojumu optiskām īpašībām, tai/tām atrodoties molekulas elektronu donorā vai akceptorā daļā. Izvirzot apgalvojumus, tiek aplūkota modifikāciju (pievienoto/aizvietoto grupu) rezultātā radītā ietekme uz molekulā notiekošajām elektronu

pārejām un šādu molekulu savstarpējo mijiedarbību cietā kārtiņā, kā rezultātā līdzīgiem (līdzīgas grupas saturošiem) savienojumiem izpaužas krasi atšķirīgas īpašības.

Otrā sadaļā ar uzņemto spektru un eksperimentālo rezultātu palīdzību tiek parādīta iepriekšējā sadaļā minēto labākās emisijas īpašības neatšķaidītā plānā kārtiņā uzrādījušo organisko savienojumu optisko, PLQY un ASE īpašību uzlabošanas iespējas dažādās viesas-saimnieka sistēmās. Detalizēti raksturojot krāsvielas koncentrācijās un matricas polimēra ietekmi uz notiekošām izmaiņām, sniedzot tām izskaidrojumu, ar viesas-saimnieka sistēmas vidē un/vai organiskās molekulas optiskajās elektronu pārejās notikušām izmaiņām un tās izraisījušiem cēloņiem.

Darba nobeigumā noformulētas četras aizstāvamās tēzes.

1.4. Autora ieguldījums

Darba autore pati ar rotējošā diska metodi ir pagatavojusi pētīto vielu un to saturošās viesas-saimnieka sistēmas plāno kārtiņu paraugus. Pati ir uzņēmusi pagatavoto kārtiņu virsmas optiskos attēlus, absorbcijas un fotoluminiscences spektrus, kā arī izmērījusi to biežumu.

Autore ir pilnveidojusi un modificējusi esošo pastiprinātās spontānās emisijas mērījumu veikšanas mēriekārtu un veikusi ar to pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes mērījumus pagatavoto paraugu kārtiņām.

Autore pati ir veikusi visu iegūto eksperimentālo datu apstrādi, nepieciešamos aprēķinus, grafiskās aproksimācijas un rezultātu analīzi.

Promocijas darba izstrādes gaitā iegūtos rezultātus autore: (1) prezentējusi vietējās un starptautiskās konferencēs un (2) kopā ar ne fizikālo īpašību izpēti veikušiem kolēģiem publicējusi iegūtos rezultātus starptautiskos zinātniskos žurnālos.

1.5. Zinātniskā novitāte

Promocijas darba izstrādes gaitā tika izpētītas pirānilidēn fragmentu saturošo molekulu, pirāna, ciānoetiķskābes, 4*H*-pirāna un 1*H*-piridīna atvasinājumu optiskās un pastiprinātās spontānās emisijas īpašības, un šo molekulu, RTU sintēzē modificētās, struktūras izmaiņu rezultātā radīto ietekmi uz to optiskām un ASE īpašībām.

Pētījumu gaitā tiek izvirzīti apgalvojumi un secinājumi par šo pētīto organisko molekulu simetriju, ķīmiskās struktūras un tās atšķirīgo elementu (pievienoto/aizvietoto elektronu akceptoru un donoru grupu, telpisko grupu un funkcionālo fragmentu) radīto ietekmi uz savienojumu optiskām īpašībām: (1) atkarībā no to pievienošanas molekulas elektronu donorā vai akceptorā daļā un (2) tā ietekmē radušo mijiedarbību ar citiem molekulas struktūras elementiem un blakus esošām molekulām. Piemēram, savstarpēji salīdzinot līdzīgos atšķirīgās telpiskās grupas saturošos savienojumus. Detalizēti izskaidrojot optisko īpašību izmaiņas ar attiecīgo

grupu radīto ietekmi uz molekulā notiekošajām optiskām pārejām un modificētās struktūras ietekmē radītām specifiskām molekulu savstarpējām mijiedarbībām cietā kārtiņā.

Tiek parādīta un izskaidrota organisko savienojumu optisko, PLQY un ASE īpašību uzlabošanas iespējas viesā-saimnieka sistēmās. Izpētīta organiskā savienojuma koncentrācijas un polimēra matricas ietekmē izraisītās izmaiņas emitēra molekulā notiekošajās elektronu pārejās un to rezultātā sekmēto pārslēgšanos starp dažādiem izstarojuma stāvokļiem – ASE emisijas maksimumiem. Tika noskaidrota *mono*-stiril pirānilidēn fragmentu saturošā savienojuma elektronu akceptorā pievienotā 2-ciānoacetāta fragmenta radītā ietekme uz molekulu savstarpējās mijiedarbības būtisku samazināšanu cietā kārtiņā un ievērojamiem uzlabojumiem, no šķīduma pagatavojamo amorfo plāno kārtiņu optiskajā kvalitātē. Tiek parādīts un izskaidrots kā 2-ciānoacetāta fragmenta lietošana akceptorā sekmē visaugstāko PLQY un viszemāko ASE ierosmes enerģijas vērtību sasniegšanu, to saturošo savienojumu kārtiņās.

Pirmo reizi pirānilidēn fragmentu saturošā savienojuma (KTB) un polimēra PVK veidotajā viesā-saimnieka sistēmā salīdzinājumā ar līdzīgiem iepriekš pētītiem savienojumiem PVK matricā pie 20sv% krāsvielas koncentrācijas tiek sasniegta līdz šim viszemākā $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ASE ierosmes enerģija.

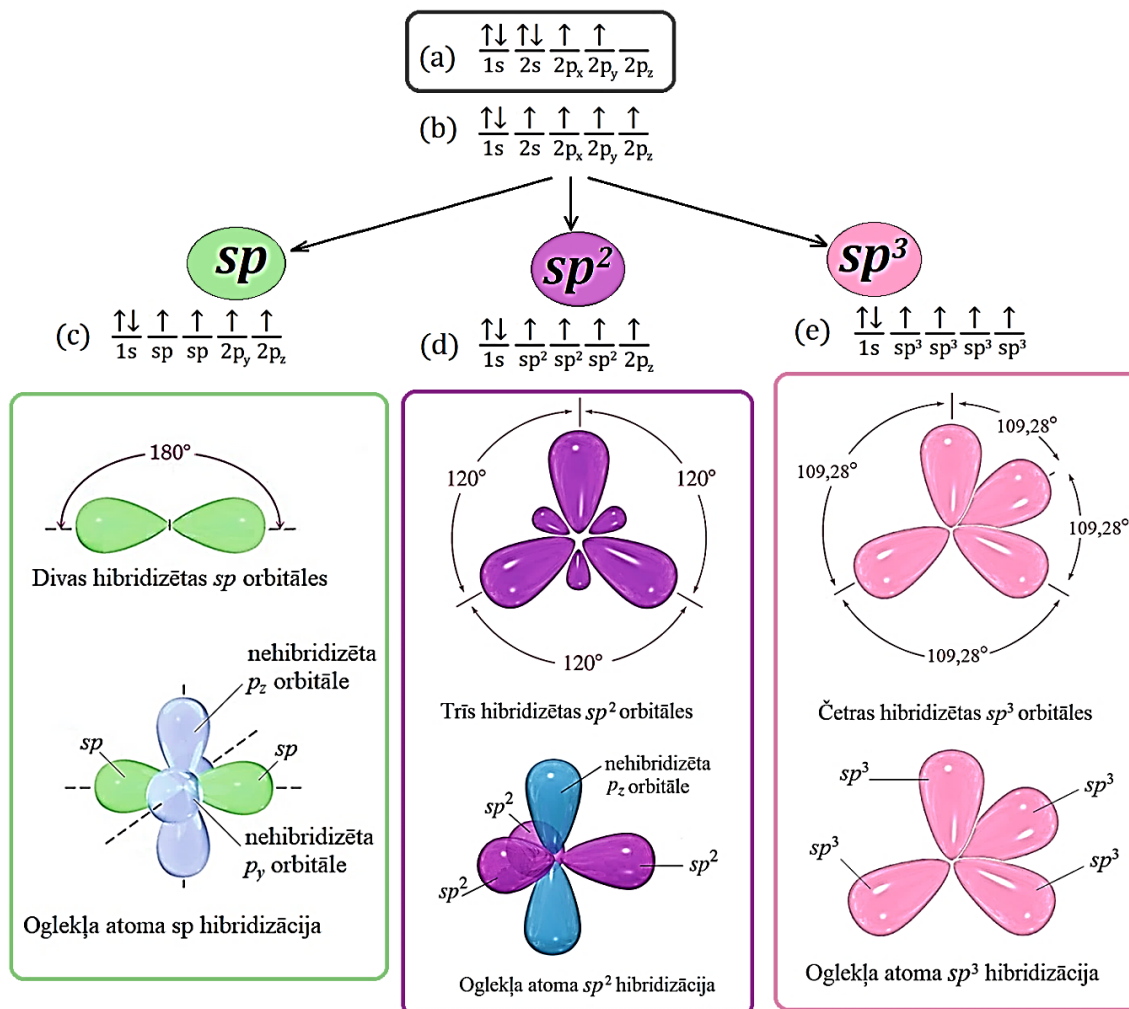
Visi iegūtie rezultāti, izanalizētie aprēķini un novērotās parādības tiek teorētiski vai eksperimentāli pamatotas un izskaidrotas.

Apkopojot un izanalizējot iegūtos rezultātus, tiek novērtēta izpētīto savienojumu un to veidoto viesā-saimnieka sistēmu atbilstība un izmantošanas iespējas organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem, izvirzot KTB:PVK viesā-saimnieka sistēmu kā visatbilstošāko un perspektīvāko.

2. TEORĒTISKĀ DAĻA

2.1. Organiskās molekulas, orbitāļu hibridizācija un saites

Organisko molekulu struktūras pārsvarā veido oglekļa un ūdeņraža atomi. Mazāku to struktūras īpatsvaru veido skābekļa, slāpekļa, sēra, fosfora un halogēnu atomi, dažkārt var sastapt organiskās molekulas, kuru struktūrā ir dažādu metālu atomi. Šī iemesla dēļ organiskās molekulas dažviet dēvē par oglekļa un ūdeņraža atvasinājumiem. Pamatstāvoklī jeb izolētā stāvoklī esošā oglekļa atoma elektronu konfigurāciju veido 6 elektroni, kuru izvietojums pa orbitālēm ir šāds: $1s^2 2s^2 2p^2$ (skatīt 2.1. attēla a daļu). Divi 1s orbitālē esošie elektroni veido oglekļa iekšējo čaulu, kā rezultātā nepiedalās saišu veidošanā ar citiem atomiem. Turpretim pārējie četri elektroni, kas izvietojušies pa 2s un 2p orbitālēm, veido neaizpildītu oglekļa ārējo čaulu. Šie četri valences elektroni var piedalīties saišu veidošanā ar citiem atomiem. Ogleklim veidojot ķīmisko saiti ar citiem atomiem, tā valences elektroni maina savu izvietojumu pa orbitālēm, kā rezultātā oglekļa elektronu konfigurācija mainās. Ierosinātā stāvoklī esošā atoma ārējās čaulas valences elektronu pāreju no vienas (aizpildītas) orbitāles uz citu (neaizpildītu) orbitāli sauc par orbitāļu hibridizāciju, t. i., sajaukšanos.



2.1. attēls. Oglekļa atoma elektronu konfigurācija: a) pamata stāvoklī, b) ierosinātā stāvoklī, c) sp hibridizācija, d) sp^2 hibridizācija, e) sp^3 hibridizācija [24]

Par hibridizāciju sauc $2s$ un $2p$ orbitāļu sajaukšanos, kad viens elektrons no $2s$ orbitāles pāriet uz vienu tukšu $2p$ orbitāli, kā rezultātā abas $2s$ un $2p$ orbitāles kļūst neaizpildītas: s orbitālē paliek tikai viens elektrons, bet p orbitālē nu jau ir trīs elektroni, t. i., rodas 4 nesapāroti elektroni, kas var piedalīties saites veidošanā. Hibridizācijas sākuma posmā oglekļa elektronu konfigurācija ir $1s^2 2s^1 2p^3$ (skatīt 2.1. attēla b daļu).

Atkarībā no tā, cik no $2p$ orbitāles 3 elektroniem veido superpozīciju ar vienu $2s$ orbitāles elektronu jeb cik no $2p$ orbitālēm ir hibridizētas, – oglekļa atomam izšķir trīs dažādas sp hibridizācijas (skatīt 2.1. attēla c, d, e daļu):

- sp hibridizācija jeb vienas $2p$ orbitāles hibridizācija (skatīt 2.1. attēla c daļu); Veidojas, sajaucoties vienai $2s$ orbitālei ar vienu $2p$ orbitāli, kā rezultātā veidojas divas hibridizētas sp orbitāles, kas novietojas uz vienas taisnes 180° leņķī viena pret otru. Savukārt divas nehibridizētas $2p$ orbitāles novietojas perpendikulāri gan viena pret otru, gan pret abām hibridizētajām sp orbitālēm. Spilgts oglekļa atoma sp hibridizācijas piemērs ir acetilēna molekula (C_2H_2).

- sp^2 hibridizācija jeb divu 2p orbitāļu hibridizācija (*skatīt 2.1. attēla d daļu*); Sajaucoties vienai 2s orbitālei ar divām 2p orbitālēm, veidojas trīs hibridizētas sp^2 orbitāles, kas izvietojas xy plaknē, veidojot trijstūri, 120° leņķī viena pret otru. Savukārt nehibridizētā 2p orbitāle izvietojas pa z asi, perpendikulāri sp^2 orbitāļu plaknei. Spilgts sp^2 hibridizācijas piemērs ir etilēna molekula (C_2H_4) un grafēns.
- sp^3 hibridizācija jeb visu triju 2p orbitāļu hibridizācija (*skatīt 2.1. attēla e daļu*). Sajaucoties vienai 2s orbitālei ar visām trim 2p orbitālēm, veidojas četras hibridizētas sp^3 orbitāles, kas izvietojas telpā, xyz plaknē, $109,28^\circ$ leņķī viena pret otru. Spilgts sp^3 hibridizācijas piemērs ir metāns (CH_4), etāns (C_2H_6) un dimants. Oglekļa atoma hibridizācijas veids ir atkarīgs no tā, kā tiek veidotas saites, tam sasaistoties ar citu atomu [25–27].

Saites, kas satur kopā organisko molekulu, veidojas starp molekulas blakus esošiem atomiem, pārklājoties šo atomu hibridizētām orbitālēm. Šīs saites sauc par σ sigma saitēm, tās ir visstiprākās kovalentās saites, σ saites dēļ bieži tiek dēvētas par molekulas mugurkaulu. Bez sigma saitēm molekulā veidojas arī citas saites – π saites, to veidošanā piedalās nehibridizēto p orbitāļu elektroni (*skatīt 2.2. attēlu*). π saite veidojas starp divu blakus esošo atomu paralēlām p orbitālēm. Novietojuma dēļ tās ir daudzreiz vājākas par σ saitēm, kā rezultātā elektroni var brīvi pārvietoties/kustēties no viena atoma uz otru, t. i., rodas delokalizēti elektroni [25, 26], [28–30].

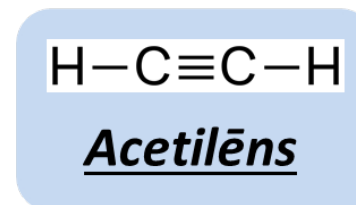
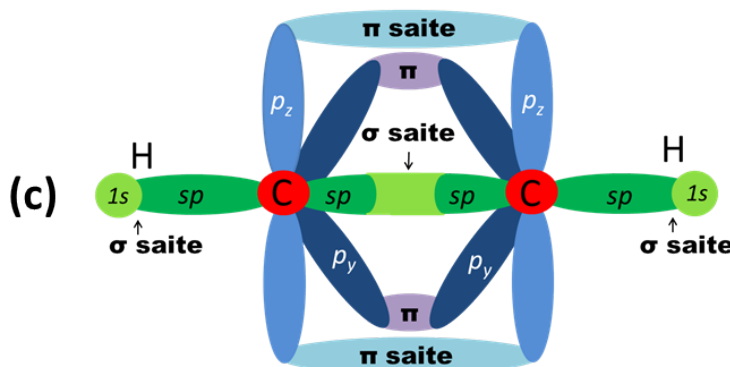
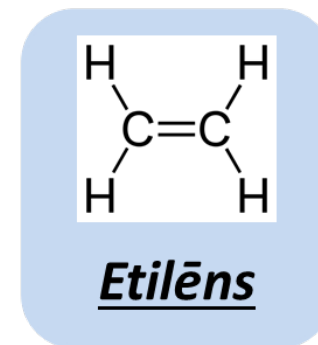
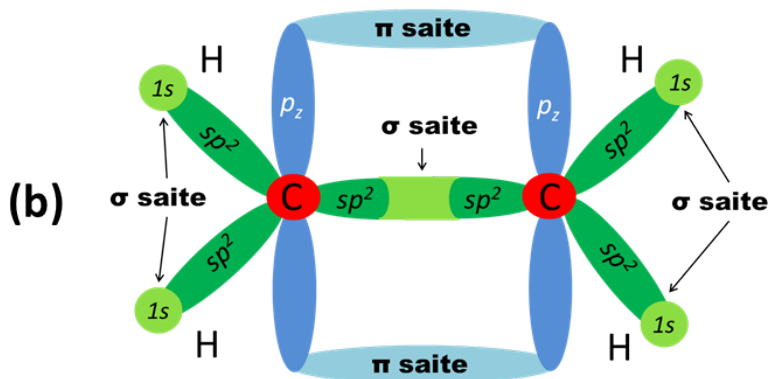
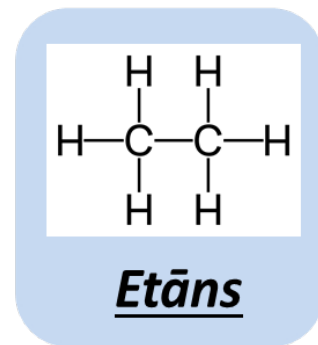
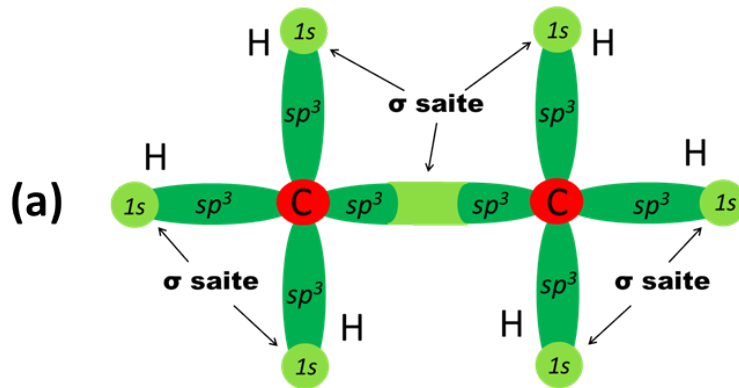
Atkarībā no tā, cik saišu veidojas starp molekulas diviem blakus esošiem atomiem, saites iedala vienkāršā (C–C), divkāršā (C=C) un trīskāršā (C≡C).

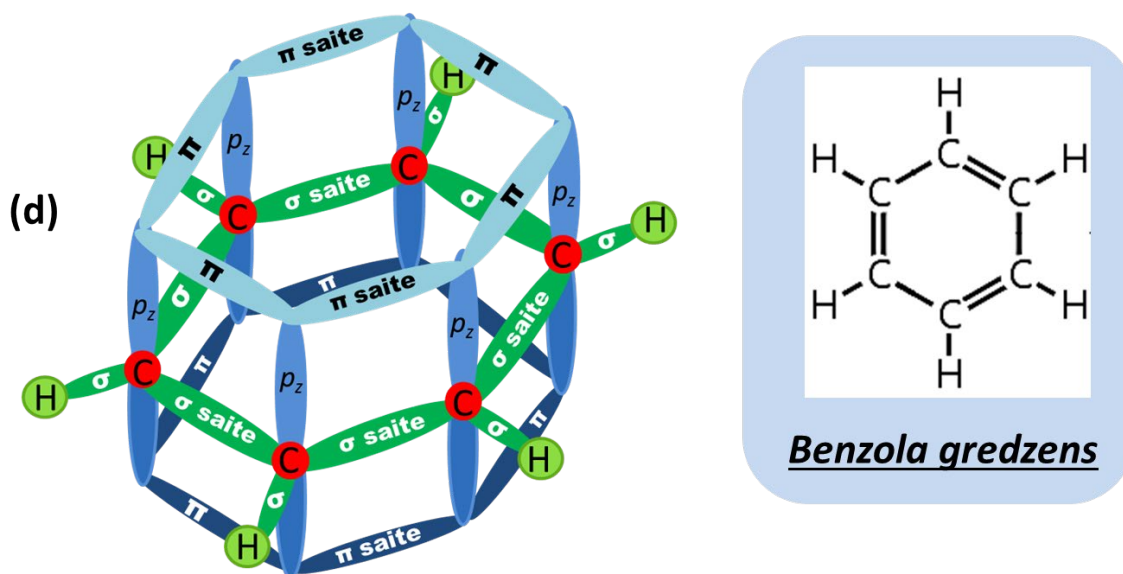
- Vienkāršās saites gadījumā divus blakus esošos atomus satur tikai viena starp to kodoliem izveidojusies σ saite. Visbiežāk vienkāršā saite veidojas no sp^3 hibridizētām orbitālēm. Spilgts piemērs – etāns, kur saites veidošanā starp diviem oglekļa atomiem piedalās tikai viena no katra šī atoma hibridizētajām sp^3 orbitālēm. Savukārt trīs pārējās oglekļa atoma hibridizētās sp^3 orbitāles piedalās σ saišu veidošanā ar trim ūdeņraža atomiem, kas šajā gadījumā veidojas, pārklājoties oglekļa hibridizētai sp^3 orbitālei ar ūdeņraža 1s orbitāli (*skatīt 2.2. attēla a daļu*).
- Divkāršās saites gadījumā starp diviem blakus esošiem atomiem veidojas viena σ saite un viena π saite. Pārsvarā šīs saites veidojas sp^2 hibridizācijas gadījumā. Viens no šo saišu piemēriem ir etilēns, kur viena sp^2 hibridizētā oglekļa orbitāle veido σ saiti ar otra oglekļa atoma hibridizēto sp^2 orbitāli un tai pašā laikā veidojas π saite starp abu šo atomu nehibridizētām p orbitālēm. Pārējās divas oglekļa atoma hibridizētās sp^2 orbitāles veido divas σ saites ar diviem ūdeņraža atomiem (*skatīt 2.2. attēla b daļu*).

Neparasts divkāršo saišu gadījums ir benzola gredzens. Tāpat kā citos divkāršo saišu gadījumos, σ saites veidojas starp tā sp^2 hibridizētiem oglekļa atomiem, bet pi saites starp nehibridizētām p orbitālēm. Taču benzola gredzena ģeometrijas dēļ p orbitāles novietojas ļoti tuvu viena otrai, vienmērīgi izvietojoties pa visu benzola gredzenu, kas sekmē stipru elektronu delokalizāciju, veidojot konjugētu π elektronu sistēmu. Tā rezultātā benzola

gredzena divkāršo saišu garums ir mazāks un neatbilst klasisko divkāršo saišu gadījumam (*skatīt 2.2. attēla d daļu*).

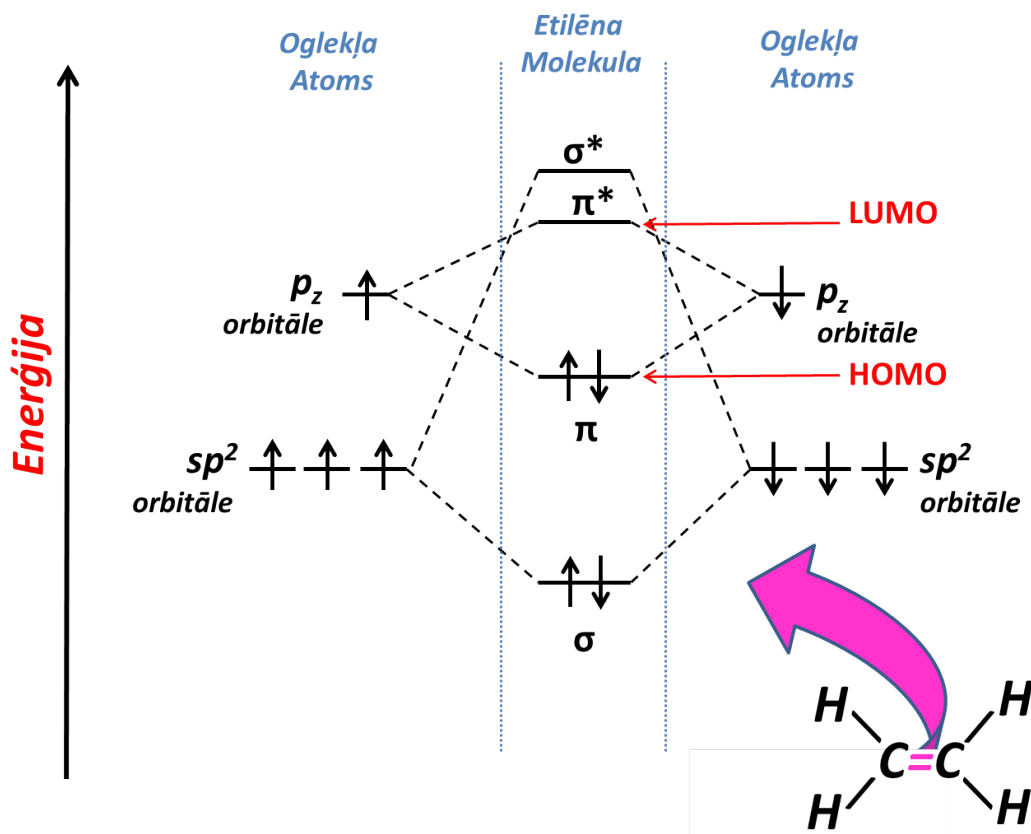
- Trīskāršā saite, šo saiti veido viena σ un divas π saites. Šīs saites veidojas starp sp hibridizētiem atomiem. Trīskāršās saites piemērs – acetilēns. Veidojoties šai saitei, pārklājas divu blakus esošo oglekļa atomu hibridizētās sp orbitāles, veidojot starp to kodoliem σ saiti, un tai pašā laikā starp šo atomu divām nehibridizētām p orbitālēm veidojas divas π saites. Atlikusī sp hibridizētā orbitāle pārklājas ar ūdeņraža $1s$ orbitāli, veidojot σ saiti (*skatīt 2.2. attēla c daļu*) [11], [25, 26].





2.2. attēls. Strukturformulas un σ un π saites (a) etāna molekulā, (b) etilēna molekulā, (c) acetilēna molekulā un (d) benzola gredzenā

Ir būtiski atzīmēt, ka σ un π saite pamatstāvoklī veido saistošo molekulāro orbitāli, bet saites ierosināšanas gadījumā veidojas irdinošā molekulārā orbitāle σ^* un π^* . Katrai molekulārai orbitālei tiek piekārtots atbilstošs enerģijas līmenis. Enerģijas diagrammā saistošā molekulārā orbitāle novietojas zemākā enerģijas līmenī, kā rezultātā tā ir stabila, savukārt otra – irdinošā molekulārā orbitāle – novietojas augstākā enerģijas līmenī, kas padara to mazāk stabili. Vairāku saišu gadījumā molekulāro orbitāļu enerģētiskie līmeņi šķeļas, kas ir skaidrojams ar Pauli aizlieguma principu, t. i., divi elektroni var atrasties vienā enerģētiskajā līmenī tikai tad, ja to spini ir vērsti pretējos virzienos, taču, ja elektronu ir vairāk par divi vai arī to spini ir vērsti vienā virzienā, tad tiem jāizvietojas pa dažādiem enerģijas līmeņiem. Kā jau iepriekš tika minēts, visstiprākās, kā rezultātā arī visgrūtāk saraujamās ir σ saites. To veidojošo elektronu ierosmei nepieciešams vairāk nekā 7 eV liela enerģija. Tādas enerģijas pievadīšanas gadījumā tiks ierosināts sp orbitālē esošais elektrons no stabilās saistošās σ orbitāles uz nestabilo, irdinošo σ^* orbitāli, kā rezultātā σ saite tiks sarauta un molekula sadalīsies pa to veidojošiem atomiem. π saites arī ir kovalentas, taču sava paralēlā novietojuma un stipras elektronu delokalizācijas dēļ nav tik izturīgas kā σ saites. Šo saišu ierosināšanai nepieciešamā enerģija ir salīdzināma ar redzamās un ultravioletās gaismas fotonu enerģiju [31–33]. Tāpat kā σ saišu gadījumā, arī katrai jaunizveidotai π molekulārai orbitālei atbilst savs enerģijas līmenis. π saistošai molekulāro orbitāli, kura tiek aizņemta pati pēdējā un ir visaugstāk aizņemtā orbitāle (enerģijas līmenis), molekulai atrodies pamatstāvoklī, sauc par augstāko aizņemto molekulāro orbitāli (*angļu val. HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital*). Savukārt π^* irdinošai molekulārai orbitālei atbilst vairāki augstākās enerģijās izvietoti līmeņi, kas sāk aizpildīties, tikai molekulu ierosinot vai pievienojot tam elektronu [29, 30], [33–35]. π^* orbitāļu gadījumā molekula parasti tiek raksturota ar zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli (*angļu val. LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (skatīt 2.3. attēlu).



2.3. attēls. Vienkāršības labad attēlā ir parādīti tikai tie etilēna molekulas π un σ orbitālēm atbilstošie elektronu enerģētiskie līmeņi, kas raksturo C=C divkāršo saiti etilēna molekulā un uzskatāmi demonstrē HOMO un LUMO pozīcijas [36]

Taču molekulas īpašību raksturošanai orbitāles un tam attiecīgos līmeņus lietot tikai vienu molekulu gadījumā. Molekulu kopu gadījumā (plānas kārtiņas) augstāko ar elektroniem aizpildīto enerģijas līmeni raksturo molekulas jonizācijas enerģija, I_c , bet zemāko neaizņemto enerģijas līmeni ar elektronu afinitātes enerģiju, A_c , bet enerģijas starpību (intervālu/attālumu) starp HOMO un LUMO – ar aizliedzto enerģijas zonu [35].

2.1.1. Organiskie savienojumi fotonikā

Neskatoties uz strauju zinātnes attīstību, jaunu materiālu izpēti, efektu atklāšanu un jaunu zinātnes apakšnozaru izveidi pēdējā gadsimta mijā, īpašu uzmanību un padziļinātu ieinteresētību organiskie materiāli guva salīdzinoši neseno. Precīzāk, pagājušā gadsimta 50.–60. gados, brīdī, kad tiem tika atklātas pusvadītāju īpašības [35]. Līdzās strauji pieaugošai ieinteresētībai pēc organiskiem materiāliem un to izpētei 20. gadsimta 60. gados rodas pirmie praktiski pielietojamie gaismu emitējošie pusvadītāji un izgudrots lāzers, aizsākot jaunas fizikas nozares – fotonikas – rašanos [37]. Dažus gadus vēlāk, 1966. gadā, rodas (šķidrās vides) krāsvielu organiskie lāzeri. Savukārt 1967. gadā izdota A. N. Terenina “Krāsvielu molekulu fotonika”, ieviešot

terminu "fotonika", kam seko organiskie pusvadītāji un organiskā fotonika [38]. Kopš tā brīža organisko materiālu klāsts nemitīgi pieauga, kā rezultātā pieauga arī to pielietojumu spektrs fotonikā. Galvenokārt tas ir saistīts ar organiskiem materiāliem raksturīgo plašu emisijas spektru, kas ietver tuvu UV, redzamo un tuvu IS spektrālo diapazonu. Kas var tikt koriģēts, mainot molekulas ķīmisko struktūru.

Starp pašiem izplatītākajiem un mūsdienās pieprasītākajiem un perspektīvākajiem organisko materiālu pielietojumiem fotonikā var minēt:

- 1) Elektrooptiskos modulatorus, ko plaši izmanto sakaru tehnoloģijās [39] datu pārraidīšanai, kuru darbības pamatā ir elektromagnētiskā signāla fāzes, frekvences, intensitātes vai polarizācijas modulēšana ar strāvas palīdzību [39–41].
- 2) Organiskajos (krāsvielu un cietvielu) lāzeros, kur ārējā starojuma ierosmes rezultātā tā aktīvajā vidē tiek vairākkārtīgi pastiprināta sākotnējā starojuma intensitāte. Pateicoties to maziem izmēriem, lokanībai, vieglai integrējamībai un salīdzinoši zemām pašizmaksām, tos var plaši pielietot, piemēram: astronomijā, medicīnā (acu fotodinamiskā un fotokoagulācijas terapijā [42], *lab-on-a-chip* [43] invazīvi ievadāmu ārēji ierosināmu vēža audus un citus nevēlamos veidojumus degradējoši apstarojošu starotāju izveidē), spektroskopijā [44, 45] u. c.

Organiskie lāzeri iedalās šķidrās aktīvās vides un cietvielu lāzeros, kur pirmie jau paguva sevi labi pierādīt, taču otri, neskatoties uz plašu un padziļinātu izpēti, vēl joprojām saskaras ar to izveidi kavējošiem faktoriem.

- 3) Infrasarkanā starojuma sensoros [46].
- 4) Organiskās gaismu emitējošās diodēs, kuru darbības pamatā ir rekombinatīvās luminiscences mehānisms. Tās veidotas no vairākiem neorganiskiem slāņiem un organiskiem luminiscējošiem slāņiem. Elektriskā lauka ietekmē tiek ierosināta elektronu un caurumu rekombinācija, kā rezultātā luminiscējošais slānis sāk emitēt gaismu. Pateicoties plašam emisijas spektram, lielai fotoemisijas kvantu efektivitātei, salīdzinoši vienkāršam, labi atstrādātam un vidēji dārgam izgatavošanas procesam, OLEDi tiek plaši pielietoti dažādu ierīču displejos (televizoru, datoru, mobilo telefonu, digitālo kameru, pleijeru u. c.), kā arī tiek pielietoti kā gaismas avoti iekštelpu un ārtelpu interjerā [47].
- 5) Šķidro kristālu tehnoloģijā (kur viela, kam vienlaikus piemīt gan šķidrums, gan cietas vielas īpašības, temperatūras, elektriskā vai magnētiskā lauka ietekmē maina savu agregātstāvokli, formu, anizotropiju, simetriju vai orientāciju, kas savukārt izraisa to fizikālo īpašību (piemēram, laušanas koeficienta) izmaiņas, kā rezultātā mainās to krāsa. Visplašāko pielietojumu šķidrie kristāli rod televizoru, pulksteņu, datoru, telefonu, kameru, kalkulatoru u. c. LCD displejos, kā arī termogrāfijā, infrasarkanā starojuma detektēšanai un reģistrēšanai (pārkaršanas, elektropārvades līniju, siltumizolācijas bojājumu vai citu avārijas vietu noteikšanai ar attēlu palīdzību) un medicīnā (mamogrāfijā) [46].

2.1.2. Organisko molekulu īpašības cietā vielā

Pie normāliem fizikāliem apstākļiem ($t = 273,15 \text{ °K}$, $P_{\text{Pieejams}} = 100\,000 \text{ Pa}$) lielākā daļa organisko vielu ieņem cietu agregātstāvokli, taču tāpat kā neorganiskās vielas, izmainoties apkārtējiem apstākļiem, var pāriet šķidrā vai gāzveida stāvoklī. Sakarā ar to, ka šī darba ietvaros tika pētītas organisko vielu īpašības, to veidotajās amorfajās kārtiņās, tālāk tiks apskatītas tikai to īpašības cietā agregātstāvoklī.

Cietā stāvoklī (kristāliskā, polikristāliskā, amorfā cietvielā) molekulu starpmolekulārie attālumi ir mazi, kā rezultātā molekulas sāk "sajust" blakus esošās molekulas, kas izpaužas to savstarpējā mijiedarbībā. Šī iemesla dēļ molekulas vairs nevar tikt raksturotas kā brīvas daļiņas, bet gan kā daļa no savstarpēji mijiedarbojošās molekulu kopas. Jāņem vērā, ka starpmolekulārie mijiedarbības spēki, kas satur kopā organiskās molekulas, ir Van der Valsa spēki. Kas salīdzinājumā ar molekulu veidojošajām kovalentām saitēm ir daudzreiz vājāki. Turklāt blakus esošo molekulu mijiedarbību vājina notiekošā valento elektronu delokalizācija pa visu molekulu. Tā visa ietekmē atšķirība starp organisko molekulu kopas un kādas no to veidojošām molekulas fizikālām īpašībām ir ļoti maza vai gandrīz neievērojama. Kā rezultātā izolētas molekulas fizikālās īpašības sāk atbilst sistēmas īpašībām un otrādi. Tāpēc, lai raksturotu kādu šīs kopas molekulu, pietiek noteikt šīs sistēmas jeb organiskās cietvielas īpašības [31].

Galvenās organisko vielu (savienojumu) priekšrocības, kas ne tikai izceļ tās uz jau gadiem ilgi fotonikā plaši pielietoto un sevi labi pierādījušo neorganisko vielu fona, bet arī ļauj konkurēt ar tām ir:

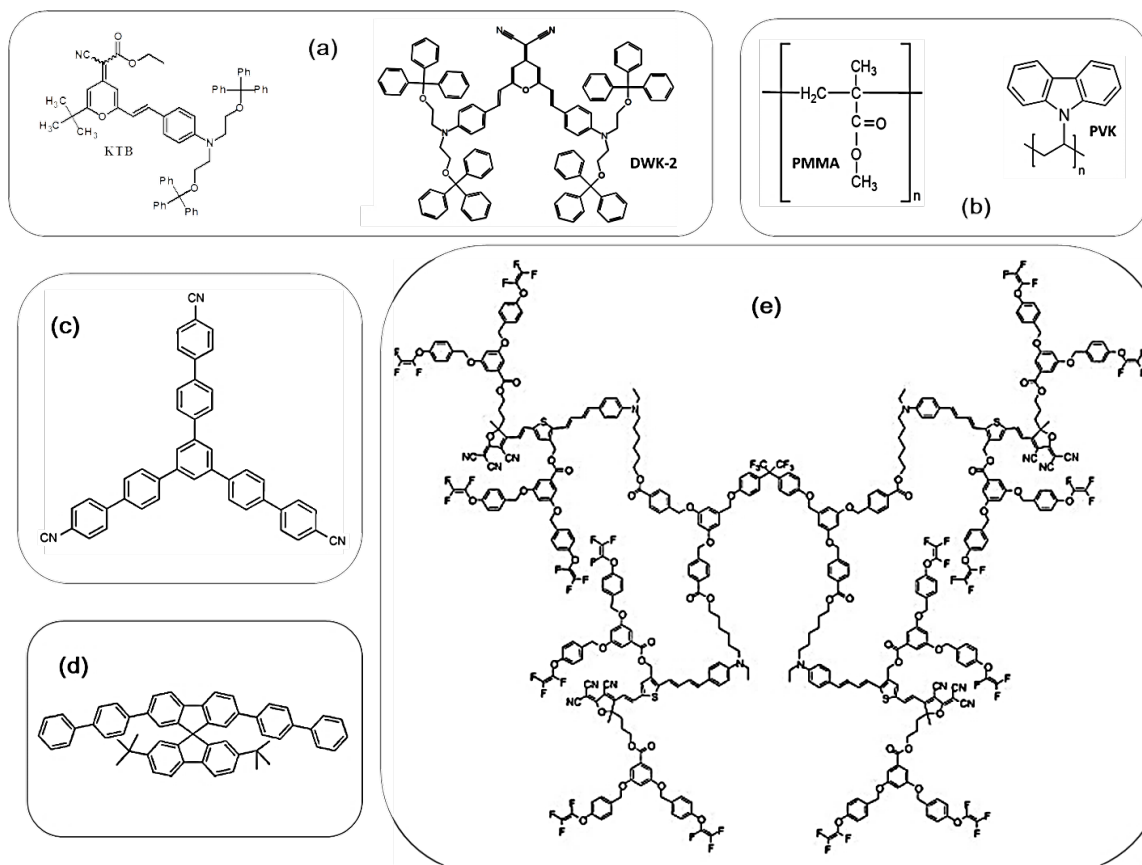
- 1) salīdzinoši vienkāršs sintēzes process;
- 2) zemas ražošanas izmaksas;
- 3) plastiskums, lokanība;
- 4) laba savietojamība ar lielāko daļu organisko šķīdinātāju;
- 5) liela sintezēto vielu dažādība;
- 6) plašs absorbcijas un emisijas spektrs;
- 7) caur sintēzes procesā veikto struktūras modifikāciju maināms emisijas spektrs un pielāgojamas fizikālas īpašības, piemēram, noteiktu donoro grupu pievienošanas rezultātā (telpiskās tritiloksietil grupas), būtiski nemainot savienojuma emisijas īpašības var tikt novērsta pagatavojamo kārtiņu kristalizēšanās, kā arī mainīts to pagatavošanas veids (no termiskās iztvaicēšanas vakuumā uz šķīduma uznešanas metodi) [21];
- 8) netoksiskums un biodegradējamība;
- 9) šķīst netoksiskos, ne kancerogēnos šķīdinātājos.

Savukārt kā būtiskākus organisko vielu trūkumus salīdzinājumā ar neorganiskajām vielām var minēt:

- 1) mazāku termisko un mehānisko izturību;
- 2) par vairākām kārtām zemāks lādiņnesēju kustīgums.

Abi šie trūkumi ir saistīti ar zudumiem, kas rodas, jau iepriekš pieminētās vājas mijiedarbības starp tuvu esošām molekulām un stipras elektronu delokalizācijas pa visu molekulu dēļ. Taču savienojumiem, kas var tikt izmantoti organiskos cietvielu lāzeros, šie trūkumi nav tik būtiski, jo tie ietekmē vielu elektriskās un termiskās īpašības, nevis gaismas emisijas īpašības.

Atkarībā no molekulas struktūras, molekulārā svara un iegūšanas veida, organiskos savienojumus var iedalīt lielmolekulāros savienojumos (polimēros), mazmolekulāros savienojumos, oligomēros, spiro un dendrimēros (*skatīt 2.4. attēlu*).



2.4. attēls. Fotonikā pielietojamie organiskie savienojumi: a) mazmolekulārie savienojumi: Etil 2-(2-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(terc-butil)-4H-pirān-4-ilidēn-2-ciānoacetāts (KTB) [48] un 2-(2-(6-bis(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4H-pirān-4-ilidēn)malononitrils (DWK-2) [49]; b) lielmolekulārie savienojumi (polimēri): polivinilkarbazols (PVK) un poli(metilmetakrilāts) (PMMA); c) oligomērs: zvaigžņu formas oligofenilēns kā jauna veida efektīvs, caurumus bloķējošs amorfs molekulārs materiāls izmantošanai OLEDos [50]; d) Spiro-savienojums: divi oligomēri, kas saistīti ar spirosaiti [1]; e) dendrimērs: uz triciānfurāna bāzes izgatavoto hromoforu saturoša hromofora- dendrimēra sistēmā, kurā savstarpēji savienojamās trifluorvinilētera grupas funkcionalizētas akceptora pusē vai donora gala pozīcijā [51]

Galvenās lielmolekulāro savienojumu (polimēru) priekšrocības ir:

- a) Ātra lādiņnesēju pārnese, kas notiek, pateicoties polimēra struktūrai, kur tie ātri pārvietojas pa garo polimēra ķēdi, no posma uz posmu, nevis "lecot" no molekulas uz molekulu.
- b) Pateicoties polimēru ķīmiskai struktūrai, tie veido amorfas struktūras kārtiņas no šķīduma ar kādu no liešanas metodēm (piemēram, rotējošā diska metodi (*angļu val. spin-coating*)).

Būtiskākie trūkumi:

- a) Maza sintēzes atkārtojamība, t. i., nekad nevar paredzēt, cik gara iznāks jauniegūtā polimēra ķēde, kas savukārt ir parametrs, kurš nosaka tā fizikālās īpašības.
 - b) Vidēji laba "tīrība" jeb komplicēta iegūstamā savienojuma attīrīšanas procedūra no sintēzes piemaisījumiem, kas savukārt ir parametrs, kurš nosaka tās optiskās īpašības.
- Savukārt pie mazmolekulāriem savienojumiem pieder molekulas, kuru struktūra sastāv no viena posma, kas neatkārtojas (*skatīt 2.4. attēla a daļu*). To būtiska priekšrocība ir sintēzes atkārtojamība. Taču būtiskākie trūkumi:
 - a) Lēna lādiņnesēju pārnese, jo lādiņi tiek pārnesti lēcienuveidīgi, no molekulas uz molekulu, kas ir daudz lēnāk salīdzinājumā ar to pārnesi pa polimēra ķēdi.
 - b) Kārtiņu pagatavošanai pārsvarā gadījumu ir pielietojama laikietilpīga un dārga termiskā iztveicēšana vakuumā tehnoloģija.
 - c) Lielākās daļas mazmolekulāro savienojumu veidoto cieto kārtiņu struktūra ir kristāliska vai polikristāliska, kas savukārt rada lielu gaismas izkliedi uz kristāliem un to robežām, samazinot kārtiņas optiskās īpašības un tādējādi limitējot vairākas to turpmākās pielietošanas iespējas.
 - Oligomēri kaut kādā mērā var tikt uzskatīti par lielmolekulāro savienojumu apakšklasi. Galvenā to atšķirība no lielmolekulāriem savienojumiem ir mazs polimēra ķēdē atkārtotais elementu (*monomēru*) skaits (*skatīt 2.4. attēla c daļu*). Oligomēru gadījumā tas parasti nav lielāks par desmit. Kā rezultātā pie to priekšrocībām ir pieskaitāma daudz lielāka sintēzes atkārtojamība salīdzinājumā ar polimēriem.
 - Spiro-savienojums ir veidots no diviem oligomēriem, ko savieno spiro saite [1, 52] (*skatīt 2.4. attēla d daļu*).
 - Dendrimēra struktūra zināmā mērā atgādina noziedējušu pieneni. Tas ir sarežģītā, vairākposmu sintēzes procesā iegūts savienojums, kura centrā jeb kodolā atrodas gaismu emitējošā hromofora, ap kuru līdzīgi zariem, simetriski, uz visām pusēm, piestiprinās dendroni – visbiežāk tie ir vienādas atvasinājuma grupas, fragmenti vai molekulas (*skatīt 2.4. attēla e daļu*). Savukārt dendronu galos novietojas ārējās virsmas grupas.

Dendromēra struktūru var iedalīt trijās daļās:

1. Aktīvā kodolā, kas nosaka savienojuma optiskās īpašības (emisijas spektru).
2. Pasīvos zaros jeb dendronos, kas līdzīgi apjomīgajām telpiskām grupām kalpo attāluma palielināšanai starp blakus esošo dendrimēru aktīviem kodoliem, tādējādi samazinot to savstarpējo mijiedarbību.
3. Virsmas grupās, no kurām ir atkarīgs, cik laba būs dendromēra šķīdība un kādos šķīdinātājos tas šķīdīs.

Galvenā dendrimēru priekšrocība ir iespēja selektīvi mainīt kādas no tā īpašībām, citas atstājot nemainīgas.

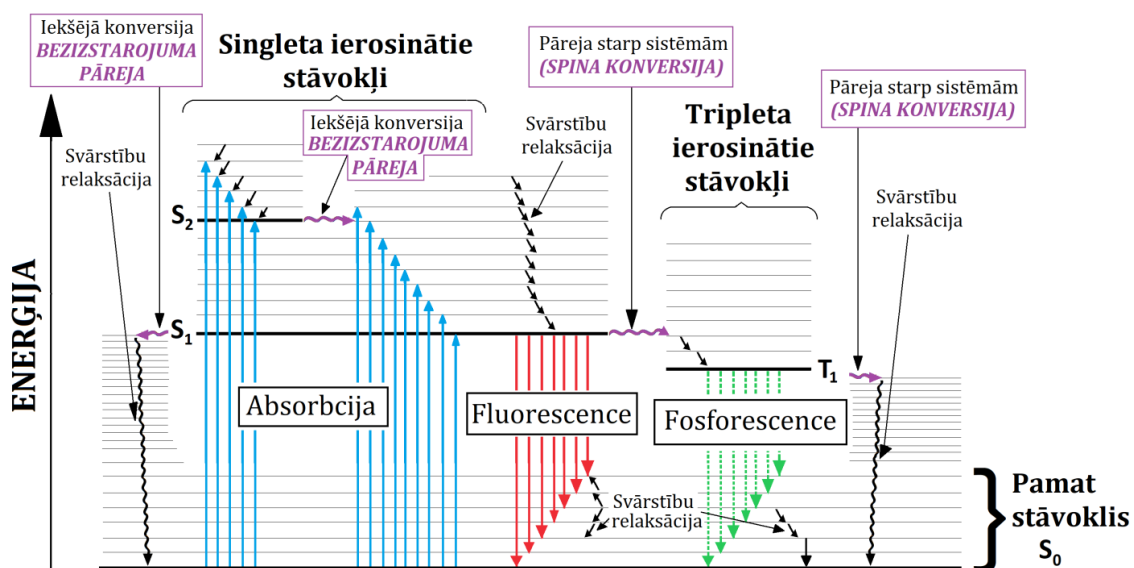
Piemēram, lai iegūtu labāku šķīdību – var tikt variēti virsmas grupas saturoši dendroni, taču, lai iegūtu citas emisijas īpašības – aizstājot kodola hromoforu molekulu ar citu [1, 52, 53].

Viena no lielākajām polimēru, dendromēru un spiro priekšrocībām ir spēja veidot amorfas kārtiņas no šķīduma ar kādu no šķīduma uznešanas metodēm.

Dendrimēri un spiro rod savu pielietojumu diodēs un lāzeros, tiek pielietotas arī polimēra-mazmolekulārā savienojuma veidotās viesu-saimnieka sistēmas.

2.1.3. Elektronu pārejas organiskajās molekulās

Organisko vielu optiskās īpašības nosaka optiskas ierosmes rezultātā starp to molekulu molekulāro orbitāļu enerģētiskiem līmeņiem notiekošās elektronu pārejas. Taču, raksturojot vielu, jāņem vērā arī pārejas, kas notiek starp molekulu svārstību un rotāciju enerģētiskiem līmeņiem. Organiskā vielā notiekošo elektronu pāreju detalizētai un uzskatāmāi attēlošanai tiek izmantota Jablonski diagramma (*skatīt 2.5. attēlu*).



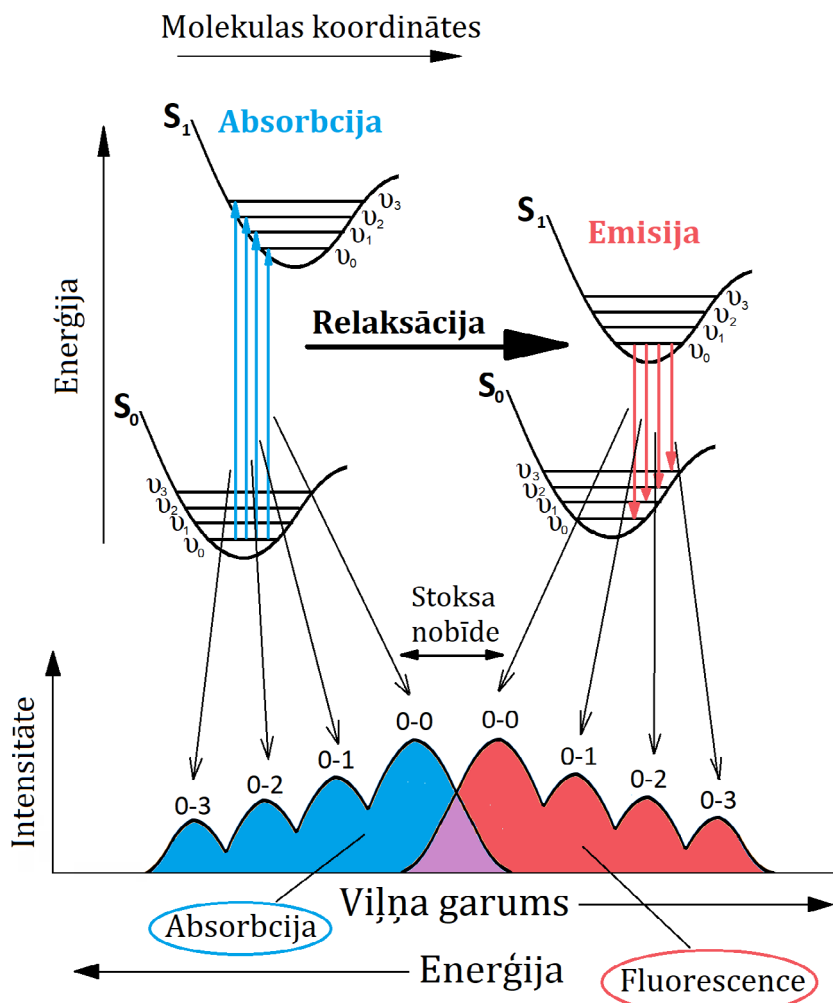
2.5. attēls. Jablonski diagramma. Diagrammā attēloti visi iespējamie elektronu pāreju veidi organiskā molekulā. Apzīmējumi: taisnas līnijas – optiskās pārejas; slīpas un viļņotas – bez izstarojuma pārejas; S – ierosināts singleta stāvoklis; T – ierosināts tripleta stāvoklis; S₀ – pamatstāvoklis; S_n un T_n – ierosinātie stāvokļi [54]

2.5. attēlā redzamajā Jablonski diagrammā perpendikulāri y asij tiek atlikti organiskās molekulas enerģētiskie līmeņi, ar bultiņām norādot starp tiem notiekošās elektronu pārejas pēc spinu multiplicitātes principa. S_0 atbilst molekulas pamatstāvoklim, bet S_n un T_n ierosinātiem stāvokļiem, kur ar indeksiem pie S un T augošā secībā norāda molekulai atbilstošo līmeņu skaitu. Ar S tiek apzīmēti singleta līmeņi, šajos līmeņos esošo elektronu spiniem ir jābūt antiparalēliem. Enerģētiski zemāk attiecībā pret singleta līmeņiem novietojas tripleta T līmeņi. Šajā līmenī esošā elektrona spins ir vērsts paralēli pret pamatstāvoklī esošā elektrona spinu, tā rezultātā, pateicoties šo divu vienādi vērsto spinu atgrūšanās dabi, enerģijas diagrammā tripleta līmeņi novietojas zemāk par singleta līmeņiem.

2.5. attēlā parādītās organiskajās molekulās notiekošās elektronu pārejas tiek iedalītas:

- Absorbcijā – tā ir optiskā pāreja, kas notiek gaismas fotona absorbcijas rezultātā, elektronam pārejot no pamatstāvokļa S_0 uz kādu no augstākiem enerģijas līmeņiem, piemēram, singleta S_1 vai S_n līmeņiem (absorbpcija).
- Izstarojuma pārejās – elektrona pāreja no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli, izstarojot gaismu (luminiscence):
 - a) spinu atļautajās, pie tām pieder pārejas: (1) starp ierosinātiem singleta līmeņiem un (2) no tiem uz pamatstāvokli (fluorescence). Fluorescences izspīdēšanas ilgums ir $< 1\mu s$;
 - b) spinu aizliegtajās – pārejas no tripleta līmeņa uz pamatstāvokli. Taču, sajaucoties elektronu orbitālēm ar dažādiem spiniem, šī pāreja kļūst atļauta (fosforescence). Fosforescences dzīves ilgums ir $> 1\mu s$.
- Bezizstarojuma pārejas, kas notiek bez gaismas izstarošanas un spina virziena maiņas, elektronam pārejot no enerģētiski augstāka līmeņa uz zemāku.
- Svārstību relaksācija – elektronu pārejas starp svārstību līmeņiem.
- Spina konversija – elektrona pāreja starp singleta un tripleta līmeņiem, kā rezultātā elektrona spins mainās uz pretējo [54].

Jāpiebilst, ka iepriekš aplūkotā Jablonski diagramma dod ieskatu organiskajā cietvielā notiekošās elektronu pārejās, neparādot to norises procesus. Aprakstot reālā organiskā vielā notiekošās optiskās pārejas (absorbpcijas un emisijas procesi), ir jāņem vērā komplicētā organiskās molekulās notiekošo procesu daba. Tas nosaka to, ka gaismas kvanta absorbcijas rezultātā, molekulai pārejot no pamata stāvokļa ierosinātā stāvoklī, tās kodoli nepagūst momentāni pielāgoties jaunam elektronu izkārtojumam sistēmā, kā rezultātā paiet kāds laiks, līdz tie ieņem jaunu stabilu līdzsvara stāvokli – Franka-Kondona princips (*skatīt 2.6. attēlu*).



2.6. attēls. Optiskās pārejas procesi organiskā molekulā saskaņā ar Franka-Kondona principu

Saskaņā ar Franka-Kondona principu, molekulas ierosmes notiek daudz straujāk, nekā molekulā esošie kodoli spēj piekārtoties. Līdz ar to pēc molekulas ierosināšanas notiek kodolu relaksācija, kas samazina visas sistēmas enerģiju, bet nemaina svārstību līmeņu savstarpējo novietojumu [11], [54]. Šī iemesla dēļ fluorescences enerģija būs mazāka par absorbētā fotona ierosmes enerģiju. To sauc par Stoksa nobīdi. Tai pašā laikā absorbcijas un fluorescences spektros būs vērojama spoguļsimetrija (izņēmums, piemēram, divu molekulu kompleksa veidošanās). Taču nedrīkst aizmirst, ka līmeņu skaits un starp tiem iespējamo pāreju notikšanai atbilstošā enerģija ir atkarīga no molekulas struktūras.

Savulaik un vēl līdz šim literatūrā tiek izmantots un bija plaši izplatīts vienkārtšojums, kur enerģijas līmeņu skalā absorbētā fotona enerģija var tik pielīdzināta enerģijas starpībai (enerģētiskam attālumam) starp HOMO un LUMO enerģētiskiem līmeņiem. Šis enerģētiskā starpība, t. i., molekulas ierosmes enerģija jeb absorbētā viļņa garums, var tikt mainīts, sintēzes procesā mainot molekulas struktūru. Visbiežāk to panāk, mainot molekulas konjugācijas attālumu. Gadījumos, kad ir nepieciešams palielināt absorbcijas viļņa garumu jeb samazināt elektrona pārejai starp HOMO un LUMO nepieciešamo enerģiju – konjugācijas garumu palielina.

Praksē LUMO enerģētiskā līmeņa enerģijas samazināšanu panāk sintēzes procesā pievienojot molekulai elektronu akceptoru grupu (piemēram, keto vai ciān grupas), bet HOMO enerģētiskā līmeņa palielināšanai – pievienot elektronu donorās grupas (piemēram, alkil grupas) [55].

Viens no tā spilgtiem un uzskatāmiem piemēriem ir novērojams poliacēnu sērijā, kur līdz ar benzola gredzenu skaita maiņu, piemēram, palielinoties to skaitam no 1 līdz 5, attiecīgi no benzēna līdz pentacēnam, absorbcijas maksimums nobīdās uz mazākām enerģijām, kam spektrā atbilst absorbcijas maksimuma sarkanā nobīde [56].

Liela Stoksa nobīde samazina varbūtību notikt pašabsorbcijai. Tas ir būtisks parametrs, kam jāpiemīt savienojumiem, kas paredzēti tikt izmantoti, piemēram, organiskos cietvielu lāzeros.

2.2. Organisko vielu optiskās īpašības

Organisko vielu optiskās īpašības ir atkarīgas no elektronu pārneses procesiem to molekulās. Pie organisko vielu optiskām īpašībām pieskaitāmas:

- absorbcijas – absorbcijas un ekstinkcijas koeficients, spektrs;
- emisija (spontānā un stimulētā emisija) – spektrs, fotoluminiscences kvantu iznākums.

2.2.1. Absorbcija

Absorbcija ir optiska pāreja, kas notiek, molekulas pamata stāvoklī S_0 esošam elektronam absorbējot gaismas kvantu (fotonu) ar enerģiju $h\nu$. Atkarībā no fotona un optiskās spraugas (enerģijas starpība starp S_0 un S_1) enerģiju starpības, fotons pāriet uz S_1 vai enerģētiski augstākiem S_n līmeņiem. Fotona un optiskās spraugas enerģijas starpība ir minimālā fotona enerģija, kuru var absorbēt elektrons.

Elektrona pārejas laiks no S_0 uz S_1 līmeni ir $<10^{-15}$ s. Šādas pārejas, kas mazākas par kodola kustības laiku ($\sim 10^{-13}$ s), sauc par Franka-Kondona pārejām [57] un pakļaujas Franka-Kondona principam.

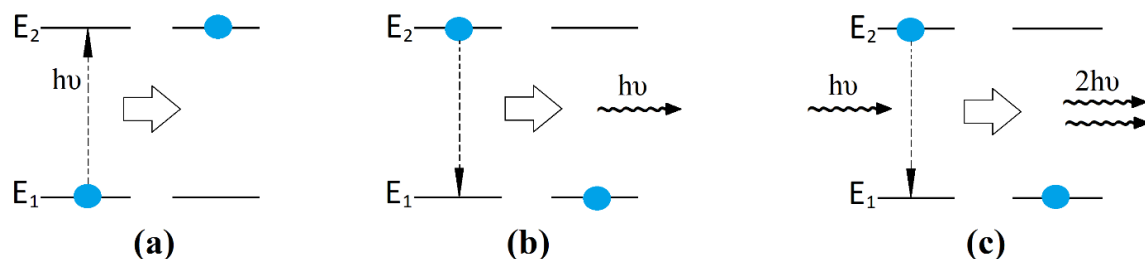
Makroskopiskā mērogā absorbciju apraksta ar Lamberta-Bēra likumu, kā gaismas mijiedarbību ar materiālu (absorbējošu vidi: cietu vielu, šķīdumu, gāzi), kuras rezultātā, uz materiālu krītošās gaismas intensitāte samazinās, izejot tam cauri. Tās skaitliskā vērtība noteiktam krītošās gaismas viļņa garumam ir aprēķināma pēc Lamberta-Bēra vienādojuma:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (2.1.)$$

kur $I(z)$ ir cauri absorbējošai videi (paraugam) izgājušās gaismas intensitāte, I_0 – uz krītošās gaismas intensitāte, α – absorbcijas koeficients (cm^{-1}), z – gaismas veiktais ceļš paraugā [54].

2.2.2. Spontānā un stimulētā emisija

Spontānā emisija jeb luminiscence ir process, kurā molekula pāriet no ierosinātā stāvokļa uz pamata stāvokli, izstarojot gaismu (*skatīt 2.7. attēla b daļu*).



2.7. attēls. Absorbcijas (a), spontānās emisijas (b) un stimulētās emisijas (c) procesa shematisks attēlojums (kur E_1 un E_2 ir enerģijas līmeņi ($E_1 < E_2$) [58]

Organisko vielu gadījumā ir iespējams novērot divu veidu spontāno emisiju: fluorescenci un fosforescenci, no kurām pirmā ir daudz varbūtīgāka.

- Fluorescence ir optiska pāreja, kuras laikā elektrons, izstarojot gaismu, pāriet no ierosinātā stāvokļa S_1 zemākā svārstību līmeņa uz pamatstāvokļa S_0 augstāko svārstību līmeni, no kura pēc tam bezizstarojuma pārejas ceļā relaksē uz pamatstāvokļa S_0 zemāko svārstību līmeni [57].
- Fosforescence ir daudz komplicētāka optiska pāreja. Tās ietvaros gaismas ierosmes rezultātā singleta līmenī nonākušais elektrons vispirms bezizstarojuma pārejas ceļā relaksē uz ierosināto singleta S_1 zemāku svārstību līmeni, no kura vēl vienas bezizstarojuma pārejā ceļā, mainot spina virzienu, pāriet tripleta stāvoklī T_1 ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$). Sakarā ar to, ka tripleta stāvokļa dzīves laiks vairākkārtīgi pārsniedz singleta stāvokļa dzīves laiku, pirms nonākšanas pamatstāvoklī elektrons var pavadīt tajā pietiekami ilgu laiku. Tagad, lai elektrons no tripleta līmeņa T_1 zemākā svārstību līmeņa spētu nonākt pamatstāvoklī S_0 , izstarojot gaismu, tam vēlreiz jāveic spina virziena maiņa. Būtiski atzīmēt, ka elektrona pārejas no pamatstāvokļa S_0 uz tripleta līmeni T ir ļoti mazvarbūtīgas.
- Pārsvārā lielākajā daļā organisko materiālu novēro tikai fluorescenci [59]. Viens no fosforescences novērošanas piemēriem ir organiskie metāla kompleksi [60–64].
- Taču jāpiebilst, ka tikai daļa ierosināto stāvokļu pāriet pamatstāvoklī, izstarojot gaismu, liela daļa no tiem relaksē uz pamatstāvokli bezizstarojuma pāreju ceļā.

Fluorescences efektivitāti raksturo ar fotoluminiscences kvantu iznākumu (PLQY), kas ir attiecība starp emitēto fotonu skaitu N_{em} pret vielā absorbēto fotonu skaitu N_{abs} :

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (2.2.)$$

Taču sakarā ar to, ka tikai daļa ierosinātā stāvoklī esošo elektronu atgriežas pamatstāvoklī izstarojumu pāreju ceļā (cita daļa relaksē uz to bezizstarojuma pāreju ceļā), tāpēc ne visu organisko vielu PLQY ir 100 %.

Fotoluminiscences kvantu iznākuma noteikšanai plānajā kārtiņā tiek izmantota integrējošajā sfēra (*skatīt 4.2.5. nodaļu*). Skaitliskas vērtības noteikšanai tajā ievietoto paraugu nepārtraukti apstaro ar gaismu, kas atbilst tā absorbcijas maksimumam, tajā pašā laikā savācot un reģistrējot plānās kārtiņas visos virzienos emitēto gaismu.

Taču ne visas organiskās vielas var vienlīdz labi tikt izmantotas kā gaismas emiteri dažādiem fotonikas pielietojumiem. Galvenā prasība pret šiem pielietojumiem paredzētām vielām ir augsts fotoluminiscences kvantu iznākumam cietā stāvoklī. Galvenais šķērslis augsta fotoluminiscences kvantu iznākuma sasniegšanai cietā stāvoklī ir saistīts ar pārāk maziem starpmolekulāriem attālumiem, ko izraisa liela vielas koncentrācija, kā iespaidā molekulas sāk savstarpēji mijiedarboties, radot dažādus agregātus, kas sekmē fotoluminiscences dzēšanos [1]. Šī iemesla dēļ lielai daļai krāsvielu molekulu gaismas emisijas intensitāte šķīdumā ir daudzreiz lielāka par to gaismas emisijas intensitāti cietā stāvoklī. Fotoluminiscences dzēšanās var tikt samazināta, palielinot starpmolekulāros attālumus starp krāsvielu molekulām.

Lielmolekulāro savienojumu jeb polimēru gadījumā attāluma palielināšanai starp to molekulārām ķēdēm veic savienojumu modifikāciju – sintēzes procesā pievienojot tiem apjomīgas telpiskās grupas [1]. Šo metodi pielieto arī lielai daļai mazmolekulāro savienojumu, lai attālinātu to hromoforās daļas, spilgts piemērs – DCM analogi DWK-1, DWK-2 u. c. [65].

Mazmolekulāro savienojumu gadījumā to panāk, veidojot viesu-saimnieka sistēmu (*guest-host system*) [21, 22], kur attālums starp krāsvielu molekulām tiek palielināts, iejaucot tās pasīva matricā, piemēram, polimērā, tādās sistēmas piemērs ir Etil-2-(2-(4-(bis(2-(tritoloksi)-etil)-amino)-stiril)-6-terc-butyl-4H-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (KTB) un polivinilkarbazols (PVK) [66], vai aktīvā matricā, piemēram, hromofora 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāna (DCM) un alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīna) (Alq_3) [20]. Vēl viens būtisks šāda veida sistēmas ieguvumiem ir ierosmes enerģijas samazināšana un emisijas spektra nobīde uz sarkano pusi [55, 59] – lielāka Stoksa nobīde. Tas notiek, pateicoties sistēmā izmantoto materiālu atšķirīgām optisko spraugu enerģētiskām vērtībām $\Delta(S_0 - S_1)$, kā rezultātā enerģija tiek pārnesta no materiāla ar lielāku aizliegtu zonu uz materiālu ar zemāku aizliegtu zonu.

Uzņemtais fotoluminiscences spektrs satur informāciju par ierosmes rezultātā vielā notiekošiem procesiem. Tajā atainojas izstarojuma pāreja starp $S_1 \rightarrow S_0$ enerģētiskiem svārstību līmeņiem, notikušās pārejās izstaroto fotonu enerģētiskais sadalījums, kā arī molekulu mijiedarbība cietā stāvoklī. Piemēram, ja starp kādas cietvielas molekulām (pa divām) pastāv spēcīga mijiedarbība, ierosinātās molekulas enerģētiskie līmeņi mainās, kā rezultātā fotoluminiscences spektra visbiežāk garo viļņu apgabalā parādās papildu luminiscences joslas (eksimēru luminiscence) [67, 68]. Vēl viens praksē sastopams cietvielā notiekošs process, kam arī raksturīga papildu luminiscences joslu parādīšanās, ir eksipleksa luminiscence. Atšķirība starp

abām luminiscencēm ir molekulas, kuras tajā piedalās. Eksimera luminiscences gadījumā abas molekulas ir vienādas, bet eksipleksa gadījumā šīs molekulas ir dažādas [69].

Būtiski atzīmēt, ka, tāpat kā šķīdumos, arī organiskās cietvielas fotoluminiscences spektrs (maksimums) var nobīdīties uz garāku vai īsāku viļņu pusi mainoties apkārtējās vides dielektriskai caurlaidībai ("cietie šķīdumi", piemēram, viesasaimnieka sistēmā – mainoties hromoforas svāra procentu attiecībai polimērā [70]). Šo procesu sauc par solvatohromiju. Atkarībā no tā, uz kādu viļņu diapazonu notiek spektra nobīde, palielinoties šķīdinātāja dielektriskai caurlaidībai, solvatohromija iedalās: pozitīvā solvatohromijā (batohromija) – nobīde uz garāku, sarkano viļņu pusi; negatīvā solvatohromijā (hipsohromija) – nobīde uz īsāku, zilo viļņu pusi [71].

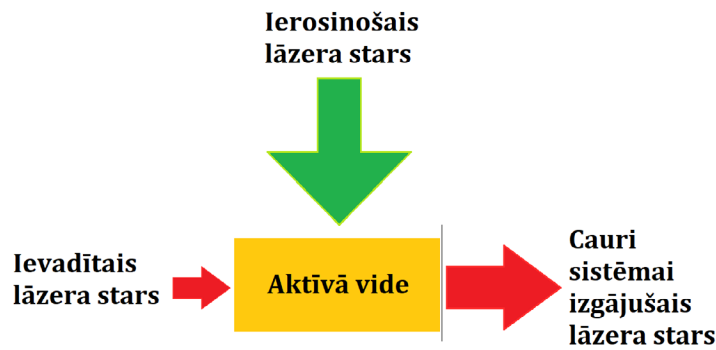
Stimulētā emisija ir process, kas notiek, fotonam mijiedarbojoties ar ierosinātu molekulu, kā rezultātā notiek elektrona pāreja no augstākā ierosinātā līmeņa uz pamatstāvokli, izstarojot fotonu ar tādu pašu frekvenci (enerģija, polarizācija), fāzi un virzienu, kāds bija ar molekulu mijiedarbojošam fotonam (*skatīt 2.7. attēla c daļu*). Stimulētās emisijas procesa ierosināšanai ir nepieciešams, lai krītošā fotona enerģija ir vienāda ar enerģiju, kas atbilst ierosinātās molekulas pārejas enerģijai no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli.

2.2.3. Gaismas pastiprināšanas nosacījumi: aktīvā vide

Optiskā starotāja jeb lāzera darbība balstās uz vairākkārtīgu starojuma intensitātes pastiprināšanu sistēmās. Kā pamatā ir stimulētās emisijas radīšana un uzturēšana sistēmas aktīvajā vidē. Par lāzera aktīvo vidi sauc vidi (gāzi, šķīdumu, cietvielu), kurā optiskās ierosmes rezultātā var tikt panākta inversā apdzīvotība, kā rezultātā šajā vidē gaismas intensitāte var tikt vairākkārtīgi pastiprināta.

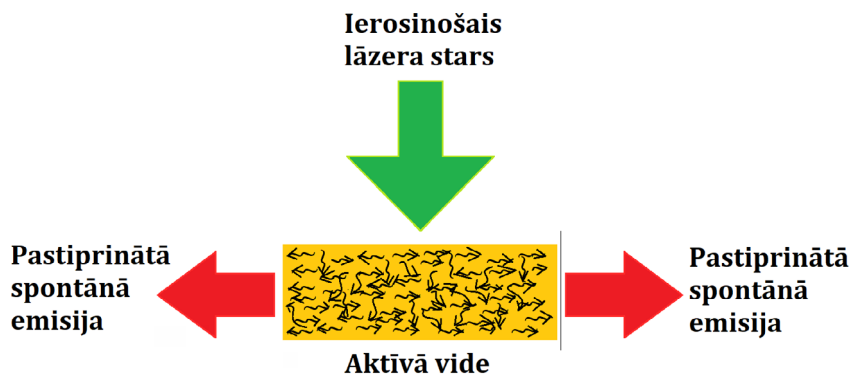
Lāzera darbībā aktīvā vide var kalpot diviem nolūkiem: sistēmā ievadītās lāzera gaismas intensitātes pastiprināšanai (I) vai sistēmā radītās gaismas (luminiscences), šaura spektrālā diapazona, intensitātes pastiprināšanai – pastiprinātā spontānā emisija (II).

(I) Vienlaikus tiek veikta: sistēmas aktīvās vides ierosme ar tās maksimālai absorbcijai atbilstošo viļņa garuma gaismu un paralēli nemitīgi notiekošai ierosmei aktīvajā vidē tiek ievadīts lāzera stars (*skatīt 2.8. attēlu*). Staram izplatoties cauri sistēmai, tā intensitāte I_0 tiek vairākkārtīgi pastiprināta. Būtiski atzīmēt, ka tas ir iespējams tikai tad, ja sistēmā ievadītā stara viļņa garums un intensitāte ir atbilstoša stimulētās emisijas izraisīšanai.



2.8. attēls. Ievadītā lāzera stara intensitātes pastiprināšana

(II) Optiski ierosinot sistēmas aktīvo vidi ar tās maksimālai absorbcijai atbilstošo viļņa garuma gaismu, tajā paralēli ierosmei tiek radīta gaisma – spontānā emisija jeb luminiscence (*skatīt 2.9. attēlu*). Taču sakarā ar to, ka stimulētās emisijas izraisīšanai atbilst tikai pietiekami intensīva noteikta viļņa garuma gaisma, vairākkārtīgi pastiprināta tiek tikai kāda šaura luminiscences spektrālā diapazona gaismas intensitāte. Tā izraisīšanas parametrus un rašanās vietu nosaka vielas absorbcijas un pastiprinājuma koeficientu savstarpējā attiecība. Šai gaismai – staram – izplatoties cauri sistēmai, tā intensitāte I_{LUM} tiek vairākkārtīgi pastiprināta.



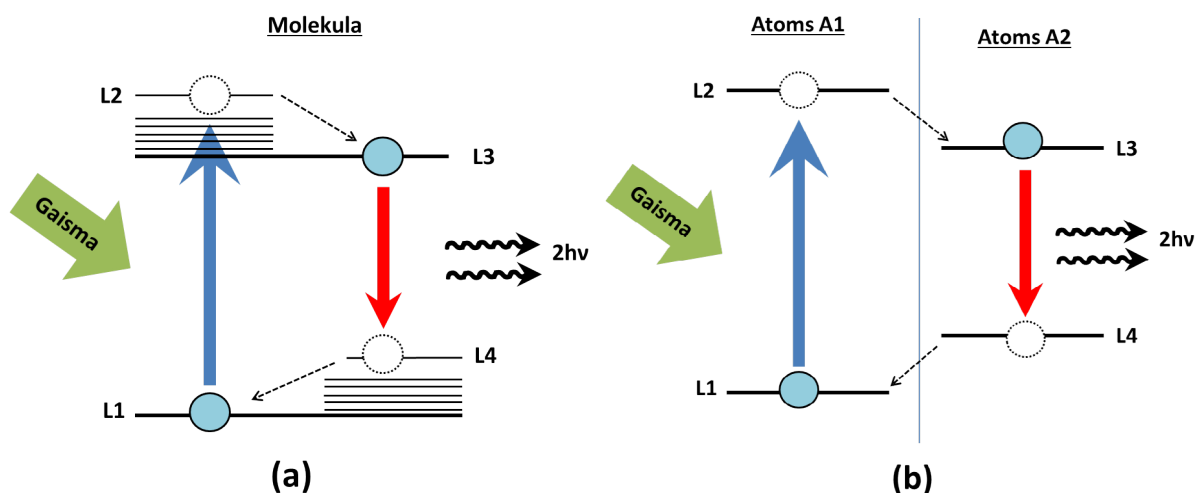
2.9. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas radīšana

Stimulētās emisijas procesā aktīvajā vidē radītie fotoni ceļo pa to un, mijiedarbojoties ar ierosinātām molekulām, stimulē lielāka un lielāka fotonu skaita emisiju. Kas izvērsas fotonu lavīnveida radīšanas procesā, kurā visiem emitētiem fotoniem ir vienāda frekvence, virziens un fāze. Rezultātā sākotnējā gaismas intensitāte eksponenciāli palielinās līdz ar gaismas veikto attālumu.

Taču jāpiebilst, ka lavīnveida fotonu emisijas procesa ierosināšanai un uzturēšanai sistēmā ir nepieciešams panākt inverso apdzīvotību tās aktīvajā vidē, t. i., ierosināto molekulu skaita pārkumu par pamatstāvoklī esošo molekulu skaitu ($N_i > N_p$). Inversā apdzīvotība ir galvenais un pirmais nepieciešamais lāzera darbības nosacījums.

Inversās apdzīvotības radīšanai un efektīvas lāzera darbības nodrošināšanai ir nepieciešama vairāku līmeņu shēma. Pašreiz arvien biežāk priekšroka tiek dota četru

līmeņu shēmai (skat. 2.10. attēlu), šo shēmu iespējams realizēt vienas vai vairāku vielu ietvaros.



2.10. attēls. Četrus līmeņu shēma: organiskās molekulas gadījumā – vienas vielas ietvaros (a) un neorganisko vielu gadījumā – divu vielu ietvaros (b)

Četrus līmeņu shēmas darbība tiek realizēta vairākos posmos.

Vienas vielas gadījumā organiskajos savienojumos šis mehānisms realizējas vienas molekulas ietvaros (skatīt 2.10. attēla a daļu).

- Vispirms fotonu absorbcijas rezultātā molekula tiek optiski ierosināta un pamatstāvokļa zemākajā svārstību līmenī L1 esošais elektrons pāriet uz pirmā ierosinātā stāvokļa augstāko svārstību līmeni L2.
- No kura tas laika sprīdī ar kārtu dažas pikosekundes, bezizstarojuma pārejas ceļā relaksē uz šī paša ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni L3. (Šajā līmenī elektrona pavadītais laiks ir pietiekami ilgs, kā rezultātā starp līmeni L3 un pamatstāvokļa augstāko svārstību līmeni L4 realizējas inversā apdzīvotība.)
- Vēlāk izstarojuma pārejas ceļā, emitējot fotonu, laika sprīdī ar kārtu dažas nanosekundes elektrons pāriet uz pamatstāvokļa augstāko svārstību līmeni L4. No kura bezizstarojuma pārejas ceļā (~ps) relaksē uz pamatstāvokļa zemāko svārstību līmeni L1.

Divu vielu ietvaros elektrona pārnese notiek starp šo vielu atomiem (neorganisko vielu gadījumā) vai molekulām (organisko vielu gadījumā).

Vienkāršotības labad četrus līmeņu shēma divu vielu gadījumam 2.10. attēla b daļā tiek parādīta neorganisko vielu sistēmai.

- Ārējā optiskā starotāja ierosmes rezultātā atoma A1 pamatstāvoklī L1 esošais elektrons absorbē fotonu un pāriet uz augstāku enerģijas līmeni L2.
- No kura ātri vien bezizstarojuma pārejas ceļā pāriet uz blakus esošā atoma A2 augstāko enerģijas līmeni L3. Sakarā ar to, ka šajā līmenī elektrons pavada salīdzinoši ilgu laiku, attiecībā pret šī paša atoma pamatstāvokli L4 veidojas inversā apdzīvotība.
- Vēlāk, izstarojot fotonu, elektrons no L3 pāriet uz L4 enerģijas līmeni.

Klasiskie lāzēri, kuru darbība tiek realizēta četru līmeņu sistēmā, ir He-Ne, argona, CO₂ un Nd:YAG lāzēri.

Skaitliski, par cik kārtām noteiktajā vielā ir tikusi pastiprināta gaisma var aprēķināt no 2.3. vienādojuma:

$$g_p(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = [\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_i(\lambda)] \cdot N_i \cdot z \quad (2.3.)$$

kur $g_p(\lambda)$ – no viļņa garuma atkarīgs gaismas pastiprinājuma koeficients, I_0 – krītošās gaismas intensitāte, I – caur izgājušās gaismas intensitāte, $\sigma_{em}(\lambda)$ – stimulētās emisijas šķērsriezuma laukums, $\sigma_i(\lambda)$ – ierosināto stāvokļu šķērsriezuma laukums, N_i – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī, z – aktīvās vides garums, ko noiet gaisma.

Taču, lai izteiktu reālo (efektīvo) gaismas pastiprinājumu vidē, ir jāņem vērā līdzās emisijai notiekošā gaismas absorbcija:

$$D(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = \sigma(\lambda) \cdot N_p \cdot z = \sigma(\lambda) \cdot (N - N_i) \cdot z \quad (2.4.)$$

kur $D(\lambda)$ – optiskais blīvums, $\sigma(\lambda)$ – pamatstāvokļa absorbcijas šķērsriezuma laukumu, N_p – molekulu skaits pamata stāvoklī, N_i – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī, N – kopējais molekulu skaits.

No kā izriet, ka gaismas pastiprināšana vidē ir iespējama tikai tad, ja gaismas pastiprinājuma koeficients (stimulētās emisijas šķērsriezuma laukums) ir lielāks par absorbciju (ierosināto stāvokļu absorbcijas šķērsriezuma laukumu). Efektīvais jeb reālais gaismas pastiprinājuma koeficients vidē:

$$g_{vid}(\lambda) = g_p(\lambda) - D(\lambda) = \{[\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_i(\lambda)] \cdot N_i - \sigma(\lambda) \cdot (N - N_i)\} \quad (2.5.)$$

Iegūtā lāzera stara intensitāte gadījumā, kad sistēmā tiek ievadīts lāzera stars (I), tiek aprēķināta pēc formulas:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\{[(\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_i(\lambda)) \cdot N_i - \sigma(\lambda) \cdot (N - N_i)] \cdot z\} \quad (2.6.)$$

kur I_0 – sistēmā ievadītā lāzera stara intensitāte.

Savukārt pastiprinātās spontānās emisijas gadījumā (II):

$$I(\lambda) = I_{LUM}(\lambda) \cdot \exp\{[(\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_i(\lambda)) \cdot N_i - \sigma(\lambda) \cdot (N - N_i)] \cdot z\} \quad (2.7.)$$

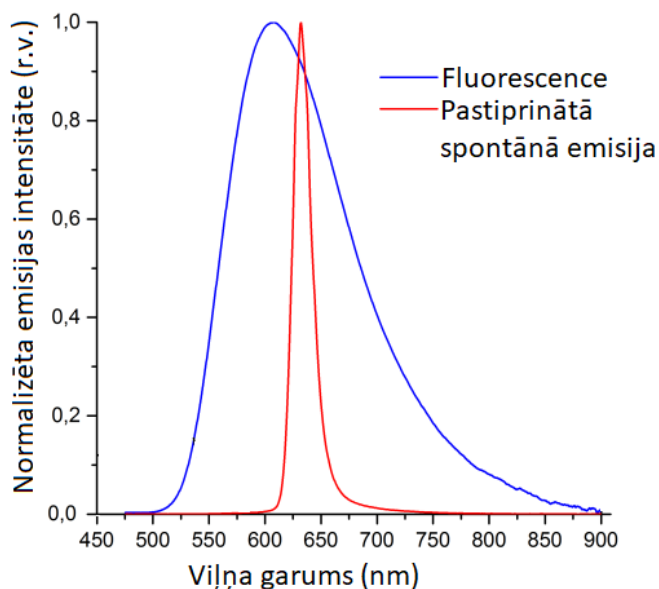
kur I_{LUM} – fotoluminiscences (spontānās emisijas) intensitāte.

Kā redzams 2.6. formulā, tad emitētās gaismas intensitāte ir tieši proporcionāla ierosinošās gaismas intensitātei. Pastiprinātās spontānās emisijas gadījumā (2.7. formula) ir novērojamā tāda pati lineāra atkarība, jo fotoluminiscences intensitāte ir lineāri atkarīga no ierosinošās gaismas intensitātes.

2.3. Mērīšanas metodes

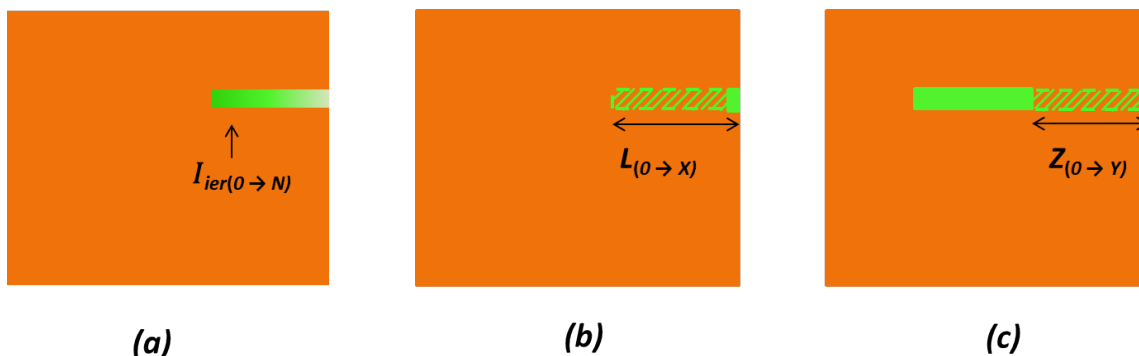
2.3.1. Gaismas pastiprināšanas mērījumi plānā kārtiņā

Kā jau tika minēts 2.2.3. nodaļā, pastiprinātā spontānā emisija ir noteikta viļņa garuma un intensitātes gaismas ierosmes rezultātā vielā izraisīts process, kura ietvaros: (1) vielā tiek panākta inversā apdzīvotība starp molekulas pamatstāvokļa augstāku svārstību līmeni un ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeni, (2) un tam sekojoša šo ierosināto stāvokļu iztukšošānās – (3) lavīnveidā emitējot vienādas frekvences un fāzes fotonus vienā un tai pašā virzienā. Tādējādi vairākkārtīgi tiek pastiprināta tikai šai optiskai pārejai atbilstoša viļņa garuma gaisma, kas emisijas spektrā tiek novērota kā intensīvas, šauras emisijas joslas parādīšanās kādā spontānās emisijas (fluorescences), spektra apgabalā (*skatīt 2.11. attēlu*) [11].



2.11. attēls. Fluorescences un pastiprinātās spontānās emisijas spektrs

Sakarā ar to, ka dažus simtus nanometru plānu kārtiņu paraugu ģeometrija ($n_{\text{pamatnes}} < n_{\text{kārtiņas}} > n_{\text{gaisa}}$) atbilst cietvielu lāzeros izmantoto planāro viļņvadu ģeometrijai ($n_{\text{serdes}} > n_{\text{apvalka}}$), pastiprinātās spontānās emisijas mērījumu veikšanai var tikt pielietota planāru viļņvadu gadījumam atbilstoša mērīšanas metode. Ar šo metodi tiek noteikta paraugā ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtība, vides (vielas) pastiprinājuma koeficients un zudumu koeficients (*skatīt 2.12. attēlu*).



2.12. attēls. Plānā kārtiņā pastiprinātās gaismas: (a) intensitātes un pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības mērījums; (b) vides pastiprinājuma koeficienta $g(\lambda)$ noteikšanas mērījums; (c) zudumu koeficienta α noteikšanas mērījums, kur N – ierosmes intensitāte, pie kuras tiek sasniegts ASE piesātinājums, X – svītras garums, pie kura ASE intensitāte vairs nemainās, Y – svītras attālums līdz malai, pie kura izzūd ASE pīķis – ir tikai fluorescence

Mērījumu veikšanai paraugs tiek pārgriezts uz pusēm. Tad ar impulsa (nanosekunžu) lāzeri tuvu pie/uz parauga nošķeltās malas tiek ierosināts tievas taisnstūra veida svītras apgabals. Nanosekunžu lāzera izmantošana dod iespēju sliekšņa vērtības raksturošanai izmantot impulsa enerģijas blīvumu, jo lāzera impulsa garums ir mazāks vai samērojams ar ierosināto stāvokļu dzīves laiku. Paraugā notiekošās stimulētās emisijas procesā spontāni emitētā gaisma tiek pastiprināta. Novietojot pie parauga malas detektoru, tiek nomērīta no malas emitētās pastiprinātās gaismas intensitāte, kas atbilst tai paraugā emitētās gaismas daļai, kas izplatās apstarotās svītras garumā virzienā. Vispārīgā gadījumā pastiprinātā, no parauga malas emitētā gaismas intensitāte ir izsakāma no šādas formulas:

$$I(\lambda, L) = \frac{A(\lambda) \cdot I_{ier}}{g(\lambda) - \alpha} \cdot [\exp(g(\lambda) - \alpha) \cdot L - 1] \quad (2.8.)$$

kur $A(\lambda)$ – no emisijas šķērsriezuma laukuma atkarīga konstante, I_{ier} ierosmes avota (lāzera) intensitāte un L – apstarotās svītras garums, α – zudumu koeficients, kas atkarīgs no apgaismotā apgabala attāluma līdz malai.

Pastiprinājuma $g(\lambda)$ noteikšanai mēra šīs šaurās emisijas joslas pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtību atkarībā no apstarotās svītras garuma (skatīt 2.12. attēla b gadījumu).

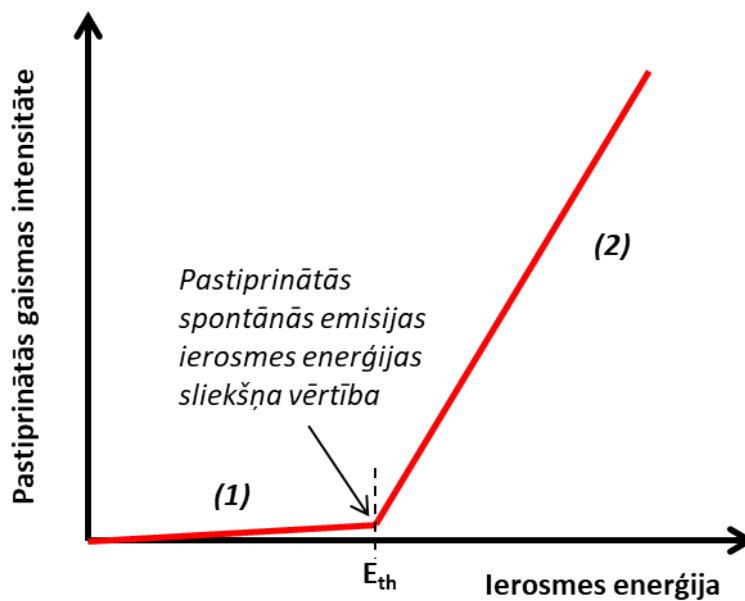
Virzot apgaismoto apgabalu prom no malas, nosaka viļņvadā radušos gaismas zudumus atkarībā no svītras attāluma līdz malai, kas rodas gaismai izplatoties pa neapgaismotu apgabalu malas virzienā (skatīt 2.12. attēla c gadījumu).

Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības noteikšanai mērījumi tiek veikti pie nemainīga apgaismotā laukuma garuma ($L = const$), nulles attālumā no malas (gadījumā, kad $z = 0$). Pakāpeniski palielinot ierosmes avota intensitāti I_{ier} no 0 līdz $\rightarrow N$ (brīdim, kad iestājas ASE piesātinājums, t. i., $I(\lambda)$ vairs nemainās), tiek mērīta no malas emitētās gaismas intensitāte (skatīt 2.12. attēla a gadījumu). Šajā gadījumā impulsa ierosmes enerģijas blīvums tiek aprēķināts no

lāzera intensitātes, apgaismotā apgabala laukuma S un lāzera impulsu atkārtotā biežums PRR (angļu val. *Pulse Rrepetition Rate*):

$$E_{ier} = \frac{I_{ier}}{S \cdot PRR} \quad (2.9.)$$

Grafiski atliekot paraugā pastiprinātās gaismas intensitāti (pie $I(\lambda = ASE_{max})$), kā funkciju no ierosmes enerģijas, veicot lineārai, fluorescences daļai (1), un strauji augošai, pastiprinātās spontānās emisijas daļai (2), atbilstošo datu lineāru aproksimāciju ar taisni, to krustpunktā tiek noteikta pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtība E_{th} (skatīt 2.13. attēlu). Papildus noteiktu punktu piederību fotoluminiscencei vai ASE nosaka pirms tam reģistrētais emisijas spektrs.



2.13. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības noteikšanas grafiskā metode

3. LITERATŪRAS APSKATS

3.1. Organiskie materiāli, kurus izmanto ASE un lāzeros: sasniegumi un problēmas

Pateicoties pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados veiktajiem plašiem un padziļinātiem organisko materiālu pētījumiem, lielu vērību guva optiski ierosināma stimulētā emisijas parādība, tās īpašības un turpmākie pielietojumi gaismas pastipriņošās sistēmās [72]. Kopš tā brīža tika uzsākta organisko materiālu pielietošana optiski ierosināmu organisko lāzeru, aktīvās vides, izveidē. Patlaban labi zināmi un pietiekami plaši pētīti ir divu veidu organiskie lāzeri: ar šķidru un ar cietu aktīvo vidi. Laika gaitā organisko lāzeru aktīvās vides izveidē tika izmantotas gan tikai organisko pusvadītāju vienkomponenšu, gan divu un vairāk komponenšu sistēmas:

- *mono* kristāli (piemēram, antracēns un pentacēns) [73];
- mazas krāsvielu molekulas (piemēram, DCM un tā atvasinājumi), dendrimēri un ar spiro saiti saistīti oligomēri, kā risinājums molekulu hromoforās daļas attālināšanai vienai no otras [52];
- krāsvielu molekulu un neorganisko savienojumu vai polimēru veidotās viesasaimnieka sistēmas [74] (piemēram, DCM krāsvielu molekula aktīvajā Alq_3 matricā vai pasīvā PMMA matricā);
- salīdzinoši nesen labas perspektīvas tikt izmantotiem šajā jomā tika piedēvētas arī organiskiem šķidrājiem kristāliem [52]. Šķidrie kristāli, pateicoties to pašorganizējošai struktūrai, kas veido fotoniem aizliegtas zonas (*forbidden band gap*), tajos var tikt realizēta lāzera darbība. Šķidro kristālu gadījumā gaismas pastiprināšana var tikt realizēta šķidra kristāla ietvaros vai arī krāsvielā (šķidro kristālu – krāsvielu molekulu veidotajās sistēmās) [11].

Vienkāršoti, pašas par sevi, lāzeros izmantojamās krāsvielu molekulas var tikt raksturota kā ar π saitēm konjugēta molekula, kam piemīt augsts fotoluminiscences (fluorescences) kvantu iznākums. Šīs krāsvielas var būt neitrālas vai arī joni, spilgtākie šādu lāzera krāsvielu piemēri ir kumarīni, ksantēni (rodamīna grupas), pirometilēni u. c. [52]. Taču, neskatoties uz izolētām un mazās koncentrācijās šķīdumos esošām krāsvielu molekulām piemītošām labām gaismas emisijas īpašībām, lielās koncentrācijās, kā arī cietos šķīdumos to efektivitāte būtiski samazināsies. Nonākot pietiekami tuvu, molekulas sāk mijiedarboties ar blakus esošām kaimiņu molekulām, kā rezultātā to emisija stipri samazinās vai arī pilnībā izzūd. Šī iemesla dēļ organisko cietvielu lāzeru izveidē lielākās problēmas sagādāja līdz ar krāsvielu molekulu koncentrāciju pieaugoša mijiedarbība starp gaismu emitējošām molekulām, sekmējot arvien lielāku fotoluminiscences dzēšanos.

Svarīgi atzīmēt, ka papildus iepriekš minētajam vēl viens būtisks zudumus radošs faktors, ar ko bieži vien nākas saskarties organisko vielu veidotajās kārtiņās

(cietvielā), ir saistīti ar vairākiem ierosināto stāvokļu bezizstarojuma pārejas mehānismiem. Pie visbiežāk sastopamiem ir pieskaitāmi:

- ķīmisko defektu un piemaisījumu klātbūtnes dēļ radītie izkliedes centri [75];
- eksitonu mijiedarbības izraisītā eksitona-eksitona anihilācija [75].

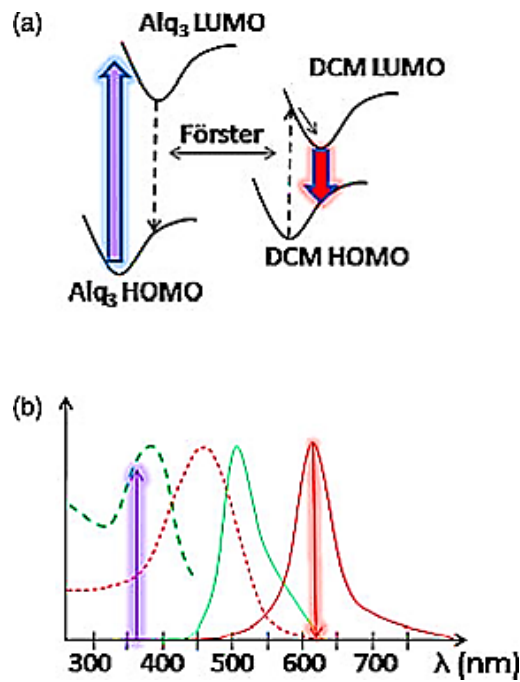
Pārsvarā gadījumu šie mehānismi realizējas neatšķaidītu organisko savienojumu veidotajās cietajās kārtiņās vai sistēmās ar lielu organisko savienojumu koncentrāciju. Taču ar zināmu varbūtību vai daudz mazāk izteikti var noritēt arī sistēmās ar mazām organisko savienojumu koncentrācijām.

Šo problēmu dēļ bija neveiksmīgi pirmie mēģinājumi izveidot organiskos cietvielu lāzerus, veidojot to aktīvo vidi no neatšķaidītām emiteru molekulām, kas veiksmīgi tika pielietotas lāzeros ar šķidro aktīvo vidi [75].

Taču organisko pusvadītāju veidotajās cietvielu kārtiņās pastāv arī vēl citi faktori, kas izraisa optiskos zudumus, piemēram: (1) pašabsorbpcija, kas rodas absorbcijas un fluorescences spektru pārklāšanās dēļ, tāpat bieži tiek novērota (2) singleta ierosināto stāvokļu absorbcija – gaismas fotona absorbcijas rezultātā notiekoša bez spina konversijas pāreja, ierosinātā singleta stāvoklī esošam elektronam pārejot vēl augstākā šī paša ierosinātā singleta stāvoklī, nevis atgriežoties pamatstāvoklī, izstarojot iedarbības fotonam analogisku fotonu, kā arī (3) ar spina konversiju noritošā pāreja no singleta uz tripletu, (4) retāk tripleta-tripleta ierosināto stāvokļu absorbcija [76].

Līdzīgi šķidrās aktīvās vides lāzeiem, arī cietvielu lāzeru gadījumā šīs problēmas tika veiksmīgi pārvarētas, palielinot attālumu starp aktīvām gaismu emitējošām molekulām, iejaucot tās pasīvā polimēra matricā vai, piemēram, aktīvā Alq₃ matricā [20]. Lāzerstarojuma emisijas sliekšņa vērtības samazināšana viesā-saimnieka sistēmā notiek, pateicoties optiski aktīvo krāsvielu molekulu blīvuma samazināšanai, samazinās ierosmes sliekšņa vērtība un palielinās lāzera efektivitāte [52, 72].

Spilgts piemērs ir Alq₃ un sarkano gaismu emitējošo DCM krāsvielu molekulu veidotās viesā-saimnieka sistēmas [72, 77], kur aktīvās funkcijas pilda ne tikai viesis, bet arī saimnieka materiāls Alq₃. Šajā gadījumā, optiski ierosinot sistēmu ar UV gaismu, augstas enerģijas ierosmes starojums vispirms tiek absorbēts saimnieka materiālā ar tam atbilstošu lielu enerģētisko starpību starp HOMO un LUMO enerģētiskiem līmeņiem. No kura vēlāk ar Forstera enerģijas pārnese mehānisma starpniecību [16], ierosmes enerģija bezizstarojuma dipolu-dipolu mijiedarbības rezultātā tiek pārnesta uz viesā materiālu, ar mazāku enerģētisko starpību starp HOMO un LUMO līmeņiem (*skatīt 3.1. attēla a gadījumu*). Taču šāda veida sistēmas ir efektīvas tikai tajos gadījumos, ja ir plašs saimnieka emisijas spektra un viesā absorbcijas spektra pārklāšanas diapazons (*skatīt 3.1. attēla b gadījumu*).



3.1. attēls. Energijas pārnese Alq₃:DCM viesā-saimnieka sistēmā (a) un Alq₃ (zaļās līknes) un DCM (sarkanās līknes) absorbcijas (raustīta līnija) un emisijas spektrs (b) [52]

Pasīvā saimnieka sistēmu gadījumā (piemēram, PMMA, PVK u. c.) absorbētās ierosmes enerģijas ir daudz mazākas, taču, pateicoties polimēru caurspīdībai, redzamajā spektrālajā diapazonā, pašabsorbcijas radītie zudumi reducējas uz nulli. Tāpat, pateicoties labai polimēru šķīdībai organiskos šķīdinātājos, šādu viesā-saimnieka sistēmu pagatavošana ir daudz vienkāršāka, bet iegūto kārtiņu kvalitāte daudz vienmērīgāka.

Viens no lielākajiem viesā-saimnieka sistēmas plusiem ir pašabsorbcijas zudumu samazināšanās.

Šādu sistēmu izveide ne tikai nodrošināja būtisku pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtības samazināšanos, bet arī padara iespējamu, variējot krāsvielu molekulu koncentrāciju polimērā, veidot pārskatāmu lāzeru. Piemēram, DCM iejaukšana Alq₃ vai polimēra matricā padara iespējamu iegūt gaismas pastiprinājumu cietā kārtiņā, iegūstot 615–660 nm plašā spektrālajā diapazonā atkarībā no koncentrācijas pārskatāmu lāzerstarojumu. Kā arī sekmē ražošanas procesa izmaksu samazināšanos, pateicoties: (1) mazākam krāsvielu molekulu izlietojumam un (2) dārgu, salīdzinoši ilgāku, kā arī ne vienmēr prognozējamu termiskās iztvaicēšanas vakuuma tehnoloģiju aizstāšanu ar viegli realizējamu, lētu un atkārtojamu šķīduma uzvešanas metodi. Šo un citu iemeslu dēļ pašreiz par labākām tiek atzītas tieši viesā-saimnieka sistēmas [52].

Turpmākais šo materiālu izmantojums ir saistīts ar cietvielu lāzeru aktīvās vietas izveidošanu un efektīvu lāzera darbību nodrošināšanu, gaismas pastiprināšanas sistēmas izveidi. Taču viens no būtiskākajiem nosacījumiem efektīvas lāzera darbības nodrošināšanai ir panākt izveidotajā gaismas pastiprināšanā un vadošajā sistēmā apstākļus, kas ir tuvi pilnīgas iekšējās atstarošanās nosacījumiem. Praksē visbiežāk

tiek izmantotas uz planāra viļņvada struktūras pamata veidotas atgriezeniskās saites DFB (*distributed feedback*) rezonatori vai secīgi viens otram sekojošo slāņu Fabri-Pero interferometru struktūras. Planāru viļņvadu struktūras gadījumā pilnīgās iekšējās atstarošanās nosacījuma realizēšanai un zudumu minimizēšanai, par gaismu vadošo slāni (vidi) tiek izmantoti organiskie materiāli, kuru laušanas koeficienti būtiski pārsniedz apkārtējās vides (apvalka) – gaisa un pamatnes laušanas koeficientus. Piemēram, šādas ģeometrijas gaismu vadošās sistēmās – kārtiņās ar tajās izveidotu DFB rezonatoru – lāzera darbība tiek realizēta, pateicoties kārtiņas struktūrā izveidotā rezonatora izraisītai emitēto fotonu vairākkārtīgai atstarošanai aktīvajā vidē. Fotoniem ceļojot turp un atpakaļ, ierosinātā stāvoklī esošās molekulas tiek stimulētas emitēt jaunus fotonus, tādējādi sekmējot lielāka optiskā pastiprinājuma iegūšanu [72].

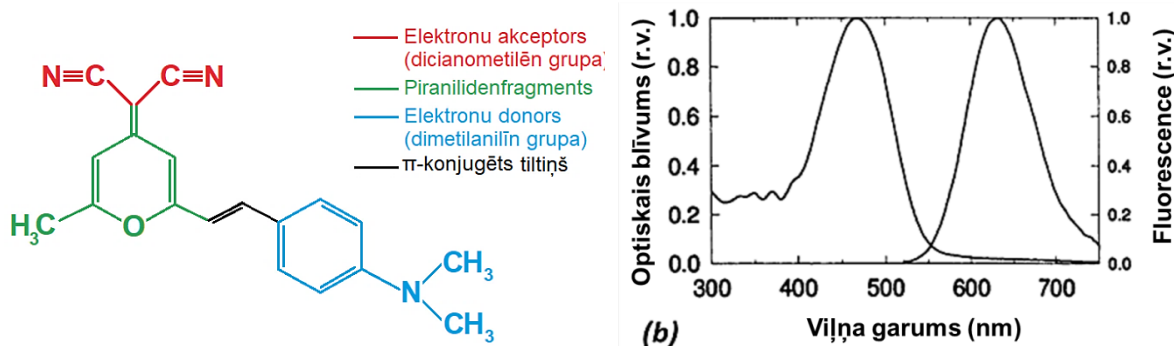
Būtiskas problēmas efektīvas gaismu pastiprinošas sistēmas izveidē sagādā salīdzinājumā ar neorganiskiem materiāliem mazi organisko savienojumu gaismas laušanas koeficienti. Kā rezultātā organiskā gaismu pastiprinošā slāņa un apkārtējās vides (apvalka) laušanas koeficientu starpība ir maza, tādējādi tikai daļa viļņvadā radītās gaismas pāratstarojoties turpina ceļot tajā, pārējā daļa tiek zaudēta uz organiskā slāņa (aktīvās vides) un apkārtējās vides (apvalka) robežvirsmas. Šis ir viens no iemesliem, kādēļ organisko gaismu pastiprinošo sistēmu efektivitāte ir zemāka par tādas pašas neorganiskās sistēmas efektivitāti [72].

Taču vēl līdz šim lielākās problēmas sagādā nepārtrauktas darbības (*angļu val. continuous wave, CW*) organiskā cietvielu lāzera izveide. Galvenais šķērslis, kas kavē nepārtrauktas darbības realizēšanu organiskajos pusvadītājos, ir saistīts ar elektronu uzkrāšanos tripleta līmeņos, kuros to dzīves laiki var ievērojami pārsniegt 1 μs. Ņemot vērā, ka izstarojuma pārejas no tripleta līmeņiem ir spina aizliegtas, ar laiku aizpildīto singletu blīvums samazinās, sekmējot pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtības palielināšanos un gala rezultātā novedot pie lāzera darbības apsīkšanas. Šī iemesla dēļ efektīvai organisko cietvielu lāzeru darbībai ir jāpanāk ierosināto tripleta stāvokļu relaksēšana. Praksē vairāku desmitgažu laikā to panāk, izmantojot organisko pusvadītāju ierosmei impulsa darbības lāzerus, palielinot laika intervālu starp ierosmes impulsiem, tiek panākta ierosināto tripleta stāvokļu izzušana. Visbiežāk par ierosmes avotiem tiek izmantoti 10 Hz līdz 10 kHz zemu frekvenču darbības lāzeri (piko-nano sekunžu) [76].

3.2. Pirānilidēn fragmentu saturošas organiskās molekulas un to optiskās īpašības

Viena no pirmajām un visu laiku plašāk pētītām pirānilidēn fragmentu saturošām lāzeru krāsvielu molekulām ir šķidrās aktīvās vides lāzeros sevi labi apliecinājušais 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H-pirāns DCM (*skatīt 3.2. attēla a daļu*). Savulaik liela interese par DCM un augsts pieprasījums pēc izmantošanas krāsvielu lāzeros ir saistīts ar tās augsto fotoluminiscences kvantu iznākumu šķīdumos, kur tas var būt līdz pat 80 % [3], [78], [79–82]. DCM ir mazmolekulārs

organisks savienojums ar nesimetrisku struktūru, ko veido viens spēcīgs elektronu akceptors (dicianometilēn grupa) un viens elektronu donors (dimetilaniilīn grupa). Savukārt elektronu pārnese starp donoro un akceptoru grupu notiek caur tās saistošu π -konjugētu tiltiņu (skat. 3.2. attēla b daļu).



3.2. attēls. (a) DCM molekula un (b) DCM absorbcijas un emisijas spektrs metanolā [83]

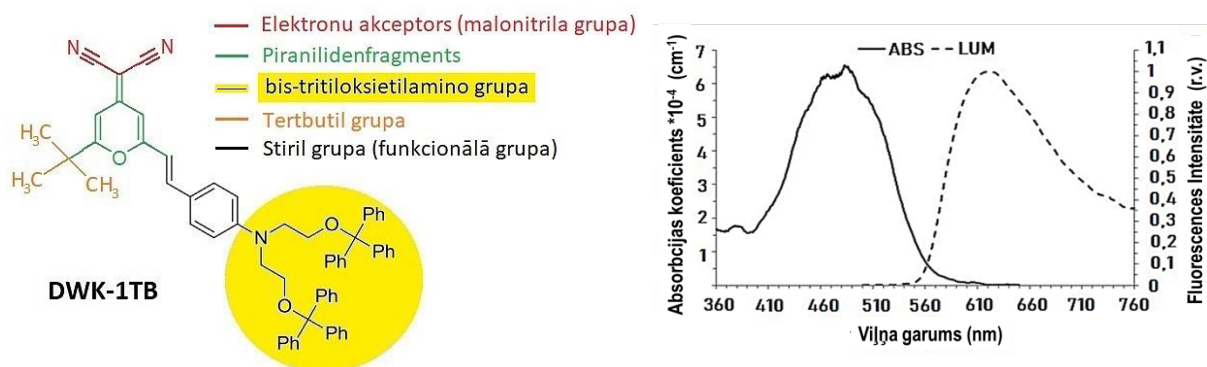
Dihlormetāna šķīdumā DCM absorbcijas maksimums ir aptuveni 470 nm. Turpretim tā fotoluminiscences spektrs ir stipri Stoksa nobīdīts uz sarkano viļņu pusi ar maksimumu aptuveni pie 580–590 nm (skatīt 3.2. attēla b daļu) [83].

Galvenais faktors, kas limitē DCM izmantošanu organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanai, ir saistīts ar stipru starpmolekulāro mijiedarbību, kas strauji pieaug līdz ar krāsvielas koncentrāciju. Blīvs molekulu pakojums pie lielām koncentrācijām veicina tādu nevēlamu efektu rašanos kā ierosināto stāvokļu mijiedarbību, agregātu veidošanos u. c., kas izraisa fotoluminiscences dzēšanos [84, 85]. Padarot neiespējamu pastiprinātās spontānās emisijas (lāzerēšanas efekta) ierosināšanu tikai no DCM veidotās cietās kārtiņās [82].

Stiprā starpmolekulārā mijiedarbība un tās rezultātā izraisītā fotoluminiscences dzēšanās var tikt samazināta vairākos veidos. Viens no tiem ir molekulu telpisko izmēru palielināšana, sintēzes procesā: pievienojot (to hromoforai daļai) apjomīgās telpiskās grupas; veicot aizvietošanu elektronu donorā un/vai elektronu akceptorā daļā, kā arī un/vai pievienojot tām funkcionālo grupu/fragmentu/ķīmisko elementu (piemēram, O, S, Cl, Et u. c.). Pasīvu telpisko grupu gadījumā molekulas absorbcijas un emisijas spektrālais diapazons praktiski nemainās (nelielas izmaiņas intensitātē, pārbīde par dažiem nm), jo tās nepiedalās elektronu pārneses procesos. Vienīgā to funkcija ir darboties kā "starplikai" starp divām blakus esošām emiteru molekulām, liedzot to aktīvi mijiedarbojošos hromoforo daļu satuvināšanos, tādējādi mazinot to savstarpējo mijiedarbību, tā rezultātā panākot PLQY palielināšanos un, dažos gadījumos, pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtības samazināšanos. Turpretim donorās vai akceptorās daļas aizvietošanas gadījumā aizvietotājgrupas vairs nav pasīvas un aktīvi iesaistās elektronu pārneses procesā, kā rezultātā mainās ne tikai molekulas pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtība, bet arī absorbcijas un emisijas spektrālie diapazoni – sašaurinās, izplešas, pārbīdās.

Viens no pirmajiem savienojumiem, kura stiprās starpmolekulārās mijiedarbības dēļ radīto fotoluminiscences dzēšanos lielas koncentrācijas cietā stāvoklī izdevās

būtiski samazināt, bija tobrīd fotonikas nozarē krāsvielu lāzeros (šķidrā aktivā vidē) plaši izmantojamā slavenā sarkanās gaismas lāzera krāsviela DCM [48, 86, 87]. Piemēram, veicot tertbutil grupas pievienošanu DCM pirānilidēn fragmentam un aizvietošanu tā dimetil anilīn elektronu donorā daļā – pievienojot tritiloksietilamino grupu, tika sintezēts DWK-1, DWK-1TB un citi savienojumi.



3.3. attēls. (a) DWK-1TB molekula un (b) DWK-1TB absorbcijas un emisijas spektrs

Jauniegūtā DWK-1TB (skatīt 3.3. attēla a daļu) absorbcijas spektrs palika praktiski nemainīgs, turpretim emisijas spektrs nobīdījās uz sarkano viļņu pusi, ar maksimumu pie 623 nm (skatīt 3.3. attēla b daļu), bet E_{th} samazinājās līdz 155 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ [86].

Atstājot molekulas hromoforajā daļā pirānilidēn fragmentu, sintēzes procesā veicot izmaiņas molekulas akceptorā un donorā daļā, simetrijā (*bis-* un *mono-* stiril), pievienojamo telpisko grupu un funkcionālo fragmentu dažādībā, fokusējoties uz modifikāciju rezultātā uzlabotām pirmsteča, DCM un tā atvasinājumu, optiskām un ASE īpašībām, RTU tika radītas vairākas molekulu grupas (tipi).

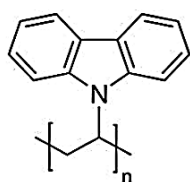
3.2.1. Organisko molekulu un polimēru veidotās viesu-saimnieka sistēmas un to optiskās īpašības

Kā jau tika minēts 3. sadaļas sākumā: viena no noteicošām prasībām pret gaismu emitējošiem savienojumiem, kas tiek augsti pieprasīti tādiem gaismu emitējošiem, vadošiem un pastiprinošiem pielietojumiem kā cietvielu lāzери un lāzera diodes, ir ne vien spēja veidot amorfas, vienmērīgi gludas kārtiņas (no šķīduma), bet arī augsti pastiprinājuma koeficienti un zemas ASE ierosmes enerģijas vērtības, kas pielīdzināmas un zemākas par dažiem $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Tik zemu ASE ierosmes enerģiju sasniegšanu būtiski apgrūtina cietās kārtiņās pastāvošā stipra starpmolekulārā mijiedarbība starp krāsvielu molekulām. Šo mijiedarbību ietekmē dažādu bezizstarojumu pāreju ceļā notiek potenciālo, gaismu emitējošo stāvokļu dzēšanos, t. i., fotoluminiscences dzēšanos, kuras ietekmē samazinās fotoluminiscences kvantu iznākums (PLQY) un būtiski (līdz pat vairākām kārtām) pieaug ASE ierosmes sliekšņa enerģijas vērtība. Padarot neiespēju sasniegt

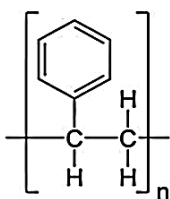
savienojumam piemītošo reāli iespējamo gaismas pastiprinājumu, ko iegūst, piemēram, šķidrās aktīvās vides sistēmas lāzeros.

Viens no veidiem emiteru molekulas vai savienojuma ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības samazināšanai ir paveicams caur sintēzes procesā veicamām tā struktūras modifikācijām, taču ar to bieži vien nepietiek komerciāliem pielietojumiem konkurētspējīgi zemu ierosmes enerģijas vērtību sasniegšanai. Turklāt sintēzes procesā veikto modifikāciju iznākumam vienmēr pastāv pietiekami liela neparedzēto blakus parādību vai efektu varbūtība (vielas agregācija, izomerizācija, vairāku konformāciju līdzpastāvēšana līdz pat veidoto cieto kārtiņu kristalizēšanos). Pašlaik viens no efektīvākiem lētiem un labi paredzamiem veidiem, kas ļauj būtiski samazināt stipro starpmolekulāro mijiedarbību un līdz pat kārtai samazināt gaismu emitējošā savienojuma ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtību, ir iespējams tā dēvētajās viesasaimnieka sistēmās. Kuru veidojot, attiecīgā lāzerkrāsviela tiek iejaukta: (1) vai nu aktīvā, materiālā, kas piedalās enerģijas pārnēsē, piemēram, Alq₃ [20]; (2) vai nu pasīvā, piemēram, polimērā (PVK, PSU, PS, PMMA u. c.) (skatīt 3.4. attēlu) [21, 22, 66, 88, 89] ar augstu gaismas laušanas koeficientu matricā.



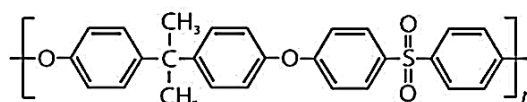
Polivinilkarbazols

$n_{PVK} = 1,696$



Polistirols

$n_{PS} = 1,593$



Polisulfons

$n_{PSU} = 1,642$

3.4. attēls. Darbā izmantotie polimēri: polivinilkarbazols (PVC), polisulfons (PSU), polistirols (PS)

Neskatoties uz to, ka vienas no zemākām pastiprinātas spontānās emisijas sliekšņa vērtībām (ar kārtu 1 μJ/cm²) tiek sasniegtas aktīvā, piemēram, Alq₃ matricā. Viens no piemēriem ir Alq₃:DCM viesasaimnieka sistēma, kur zemas DCM pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtība tiek sasniegta pie DCM 2 sv% koncentrācijas sistēmā [72]. Taču šai sistēmai ir būtisks trūkums, kas saistīts ar Alq₃ spēju veidot amorfas kārtiņas tikai un vienīgi termiskās iztvaicēšanas procesā, nevis no šķīduma, tādējādi būtiski sadārdzinot to saturošo sistēmu izveides procesu, samazinot rezultāta atkārtojamības iespēju, kā arī palielinot izlietotās vielas daudzumu. Ņemot vērā, 3.2. sadaļā raksturoto savienojumu vienu no galvenajām priekšrocībām – spēju veidot amorfas kārtiņas no šķīduma, ar kādu no šķīduma uznešanas metodēm, kas ir krietni vien lētāks, precīzu un atkārtojamu iznākumu nodrošinošs process ar nesalīdzināmi mazāku vielas izlietojumu, daudz racionālāk ir veidot iejaukt to, organiskajos šķīdinātajos labi šķīstošā, pasīvajā polimēra matricā.

Viena no lielākajām polimēru priekšrocībām, kas padara tos perspektīvus viļņvadu struktūru veidošanai, ir ne tikai augsti laušanas koeficienti (piemēram, PVK

$n = 1,696$), bet arī minimāla vai pat nulles absorbcija redzamā spektra diapazonā, kā rezultātā tie kļūst caurspīdīgi tajos iejaukto lāzera krāsveilu emitētajam starojumam.

Eksperimentāli pierādīts, ka atkarībā no polimēra matricas, katrai, tajā iejauktai, gaismu emitējošai, lāzerkrāsvielai pastāv noteikta koncentrācija jeb masas daļa saimnieka matricā, pie kuras tiek sasniegta viszemākā ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtība. Viss biežāk tā atrodas 1 līdz 20 sv% [14, 21–23, 92] koncentrācijas diapazonā. Turklāt, mainot lāzerkrāsveilas masas daļas saimnieka matricā var ne tikai samazināt ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtību, bet arī iegūt no koncentrācijas izmaiņām atkarīgu fotoluminiscences spektra un ASE pīķa nobīdi jeb solvatohromiju cietā šķīdumā (sarkanā vai zilā nobīde), iegūstot dažu desmitu nanometru diapazonā pārskaņojamu emisijas spektru.

4. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

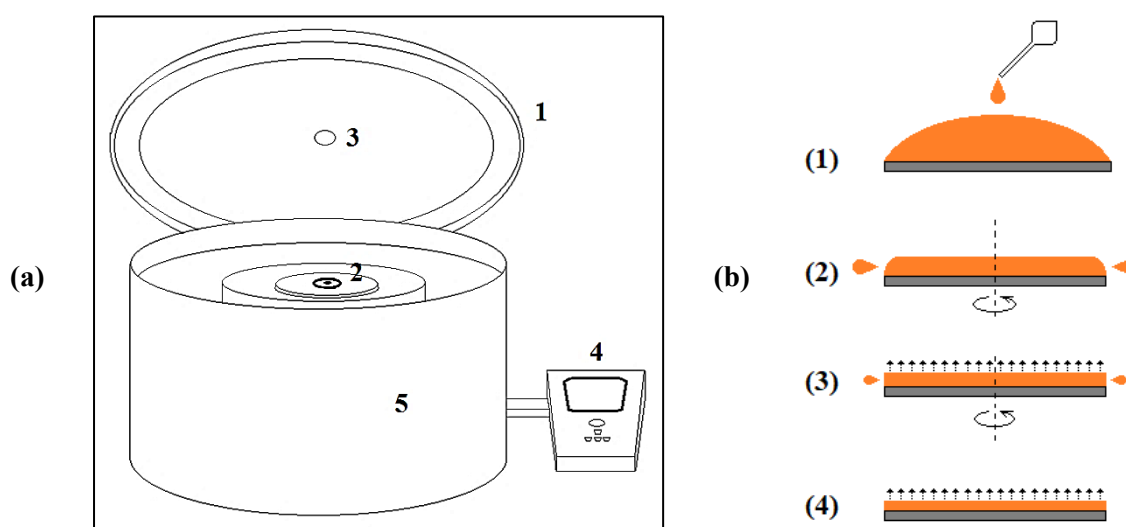
4.1. Paraugi un to pagatavošanas metodes

Pētāmo vielu un viesā-saimnieka sistēmu raksturojošo īpašību noteikšanas eksperimentu veikšanai paredzētie plāno kārtiņu paraugi tika pagatavoti ar rotējošā diska metodi (*angļu val. spin-coating*), uznesot vielu no šķīduma uz stikla pamatnes. Atkarībā no veicamā eksperimenta un nosakāmām īpašībām tika pagatavoti 100–200 nm un 300–400 nm biezi, plāno kārtiņu paraugi, attiecīgi: absorbcijas un emisijas mērījumiem.

4.1.1. Uznešana no šķīduma ar rotējošā diska metodi

Plānu kārtiņu iegūšanai no šķīduma tiek plaši izmantota rotējošā diska uznešanas metode (*angļu val. spin-coating*).

Plānu kārtiņu pagatavošana ar šo metodi tiek realizēta vairākos viens otram sekojošos posmos. Vispirms atkarībā no vēlamā kārtiņas biezuma, izšķīdinot vielu/-as šķīdinātājā, tiek pagatavots noteiktas koncentrācijas šķīdums. Tad uz nekustīgā diska tiek novietota pamatne, uz kuras ar pipeti tiek uzness 0,25–0,3 mL pagatavotā šķīduma. Pēc tam disks kopā ar pamatni tiek ierotēts ar vienmērīgu paātrinājumu, kas pēc iestatītā laika sasniedz noteiktu leņķisko ātrumu. Rotēšanas rezultātā centrālās spēku ietekmē tiek sekmēta vienmērīga vielas uzklāšanās uz pamatnes. Notiekot tālākai rotēšanai, ar sasniegtu nemainīgu leņķisko ātrumu lielākā šķīdinātāja daļa iztvaiko, un veidojas vienmērīga kārtiņa. Pēc noteikta laika diska rotēšana tiek apturēta, bet pamatne ar uz tās izveidojušos kārtiņu pārvietota uz elektriskās plītiņas palikušā šķīdinātāja iztvaicēšanai un pilnīgai cietas kārtiņas izveidošanai.



4.1. attēls. (a) “Laurell 650”/ “Laurell 400” rotējošā diska iekārta: 1 – kameras vāks; 2 – parauga turētājs; 3 – riņķveida caurums caurspīdīgā vākā; 4 – vadības bloks; 5 – rotējošā diska iekārtas korpuss; (b) Rotējošā diska uznešanas metodes princips: 1) šķīduma uznešana uz pamatnes, 2) diska rotācija – vienmērīga paātrināšanās līdz noteikta leņķiskā ātruma

sasniegšanai, rotācijas rezultātā uznestais šķīdums izlīdzinās pa pamatni, 3) diska rotācija ar nemainīgu leņķisko ātrumu, šķīdinātāja iztvaikošana, cietas kārtiņas veidošanās, 4) diska rotācijas apstādināšana (parauga pārvietošana uz elektriskās plītiņas pilnīgai šķīdinātāja iztvaicēšanai un cietas kārtiņas izveidei)

Taču jāņem vērā, ka iegūstamās kārtiņas biezums ir atkarīgs no vairākiem parametriem: (1) šķīdinātāja dabas; (2) pagatavotā šķīduma viskozitātes; (3) vielas koncentrācijas šķīdumā; (4) diska rotēšanas ātruma; kā arī (5) šo parametru savstarpējas mijiedarbības. Piemēram, biezāku (450 nm – μm) kārtiņu iegūšanu teorētiski var panākt divējādi: (1) uznesot ļoti viskozus šķīdumus; vai (2) izmantojot mazus griešanās ātrumus.

Taču praksē neviens no šiem paņēmieniem nenoved līdz vēlamai kārtiņas kvalitātei. Pārāk viskozu šķīdumu gadījumā šķīdums nevienmērīgi un nepilnīgi uzklājas uz pamatnes, veidojot nelīdzenas, neparedzama biezuma kārtiņas. Dažos gadījumos ātri gaistošu šķīdinātāju dēļ nākas saskarties ne tikai ar nevienmērīgu kārtiņu veidošanos, bet arī nepilnīgi izšķīdušās vielas ieslēgumiem kārtiņā. Turpretim lielu griešanās ātrumu gadījumā centrālās spēki vairākkārt pārsniedz starp šķīduma molekulām pastāvošos kohēzijas un starp šķīdumu un virsmu darbojošos adhēzijas spēkus, kā rezultātā lielākā daļa šķīduma vienkārši tiek aizrotēta pa pieskari, veidojot ļoti plānas (aptuveni 100 nm) kārtiņas.

Praksē vairāku ietekmējošo parametru dēļ ir praktiski neiespējams viennozīmīgi aprēķināt iegūstamās kārtiņas biezumu. Taču, variējot viena vai vairāku pagatavošanas parametru vērtības, piemēram, griešanās ātrumu un/vai šķīduma viskozitāti (vielas koncentrācija šķīdinātājā), ir iespējams prognozēt kārtiņas biezuma izmaiņas un tādējādi eksperimentāli piemeklējot atbilstošos parametrus. Piemēram, iegūstamās kārtiņas biezumu un griešanās ātrumu saista apgriezta sakarība [93], t. i., pie nemainīgas viskozitātes plānākas kārtiņas tiek iegūtas lielāku griešanās ātrumu gadījumā.

$$h \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (4.1.)$$

Atkarībā no pētījuma šī darba ietvaros pagatavotās kārtiņas tika iegūtas no dažādu koncentrāciju šķīdumiem, kur vielas īpatsvars vienā mililitrā šķīdinātāja variēja no 10 mg līdz 35 mg vielas, t. i., 10mg/ml līdz 35mg/ml.

Šajā darbā aprakstīto paraugu pagatavošanai tika izmantota "Laureal" 650 un "Laureal" 400 sērijas rotējošā diska uznešanas iekārta (*skatīt 4.1. attēlu*). Izmantojot šīs iekārtas, paraugu pagatavošana tiek realizēta, novietojot pamatni uz rotējošā diska, kur rotēšanas laikā tā tiek noturēta ar vakuumsūkni. Procesa parametri (rotācijas laiks (s), ātrums (apgr./min/s), paātrinājums (apgr./min/s^{-1}) u. c.) tiek ievadīti iekārtas vadības blokā. Rotējošā diska maksimālais griešanās diapazons ātrumam var tikt uzstādīts līdz 10 000 apgr. min^{-1} , bet paātrinājumam līdz 6000 $\text{apgr. min}^{-1} \text{ s}^{-1}$, maksimālais procesa laiks – līdz 10 min. Ar šīm iekārtām var tikt nodrošināta $1 \times 1 \text{ cm}^2$ līdz $15 \times 15 \text{ cm}^2$ pamatņu virsmu noklāšana.

4.1.2. Paraugu pagatavošana optiskiem mērījumiem

Optiskiem mērījumiem tika pagatavotas dažādu biezumu plānas kārtiņas. Absorbija, fotoluminescence, fotoluminescences kvantu iznākums un pastiprinātā spontānā emisija tika mērīta cietā fāzē. Šo mērījumu veikšanai tika pagatavotas kārtiņas ar rotējošā diska metodi, uzklājot pētāmo vielu no šķīduma uz cietas pamatnes. Darbā par šķīdinātāju galvenokārt tika izmantots degazēts dihlormetāns, bet par pamatni atkarībā no paredzētiem mērījumiem tika izmantots $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ kvarca stikls vai parasts stikls (BK7, $n \sim 1,51$). Gadījumos, kad bija nepieciešams samazināt absorbciju ultravioletajā spektra daļā un iegūt lielāku laušanas koeficientu starpību starp pamatni un uzklāto organisko slāni ($n > 1,55$), par pamatni tika izvēlēts kvarca stikls ($n \sim 1,46$). Īpaši nozīmīga liela laušanas koeficientu starpība starp pamatni un uzklāto organisko slāni ir pastiprinātās spontānās emisijas mērījumos. Jo lielāka būs organiskā slāņa laušanas koeficienta starpība ar apkārt esošo vidi (gaisu un pamatni), jo ilgāk šajā slānī ģenerētā gaisma uzturēsies plakanajā viļņvadā (pamatne/organiskā viela/gaiss), neizejot caur organiskā slāņa/pamatnes robežvirsmu.

Pirms šķīduma uzklāšanas pamatne tika:

1. notīrīta ar dihlormetāna šķīdumu, tad
2. 40s – 1 min skalota izopropanolā;
3. nopūsta slāpekļa plūsmā un
4. uz 10 min novietota uz 115°C karstas elektriskās plītiņas "BOSAN/Intelistirrer MSH-300i".

Darba ietvaros tika pagatavotas divu veidu kārtiņas: (1) neatšķaidītas kārtiņas jeb kārtiņas, kas tika pagatavotas tikai no vienas vielas un šķīdinātāja un (2) viesu-saimnieka sistēmas kārtiņas jeb kārtiņas, kuru pagatavošanai tika sagatavota divu savienojumu sistēma, izšķīdinot šķīdinātājā pētāmo vielu un polimēru.

Neatšķaidītas kārtiņas: kārtiņas pagatavošanai pētāmā viela koncentrācijā 35 mg/ml tika izšķīdināta degazētā dihlormetānā. Lai nodrošinātu vielas pilnīgu izšķīdināšanu šķīdinātājā, pirms uznešanas uz pamatnes šķīdums uz 10 minūtēm tika ievietots ultraskaņas vanniņā. Paraugi tika pagatavoti ar rotējošā diska metodi, uzlejot uz pamatnes aptuveni $0,25 \text{ ml} - 0,3 \text{ ml}$ sagatavotā šķīduma. Šķīduma uznešanas parametri: leņķiskais ātrums 800 apg./s. , leņķiskais paātrinājums 800 apg./min./s. un griešanās laiks 40 s. Pēc parauga izrotēšanas to 10 minūtes karsēja 80°C . Pēc šāda algoritma pagatavotās kārtiņas biezums ir aptuveni 300 nm .

Viesu-saimnieka sistēmas kārtiņas tika pagatavotas līdzīgā veidā. Vispirms atsevišķi viena no otras šķīdinātājā tika izšķīdināti pētāmā viela un polimērs. Tad sagatavotie šķīdumi uz 10 minūtēm tika ievietoti ultraskaņas vanniņā. Pēc tam nepieciešamo vielas-polimēra attiecību šķīdumu iegūšanai (1, 5, 10, 20, 30, 50, 70 vai 75) svara procenti vielas polimērā, vielas šķīdumam tika pievienots nepieciešamais polimēra šķīduma daudzums. Tad, lai nodrošinātu vienmērīgu vielu sajaukšanos, sagatavotais viesu-saimnieka sistēmas šķīdums uz 10 minūtēm tika ievietots ultraskaņas vanniņā. Viesu-saimnieka sistēmas paraugu pagatavošanas parametri bija tādi paši kā neatšķaidītu kārtiņu paraugu gadījumā. Pagatavoto kārtiņu biezumi

atkarībā no pētāmās vielas svara procentiem polimērā bija no 300 līdz 400 nm. Šāda veida paraugu kārtiņas biezumu un pētāmās vielas koncentrāciju saista apgriezta sakarība – lielākiem pētāmās vielas svara procentiem polimērā atbilst mazāki kārtiņas biezumi, un otrādi.

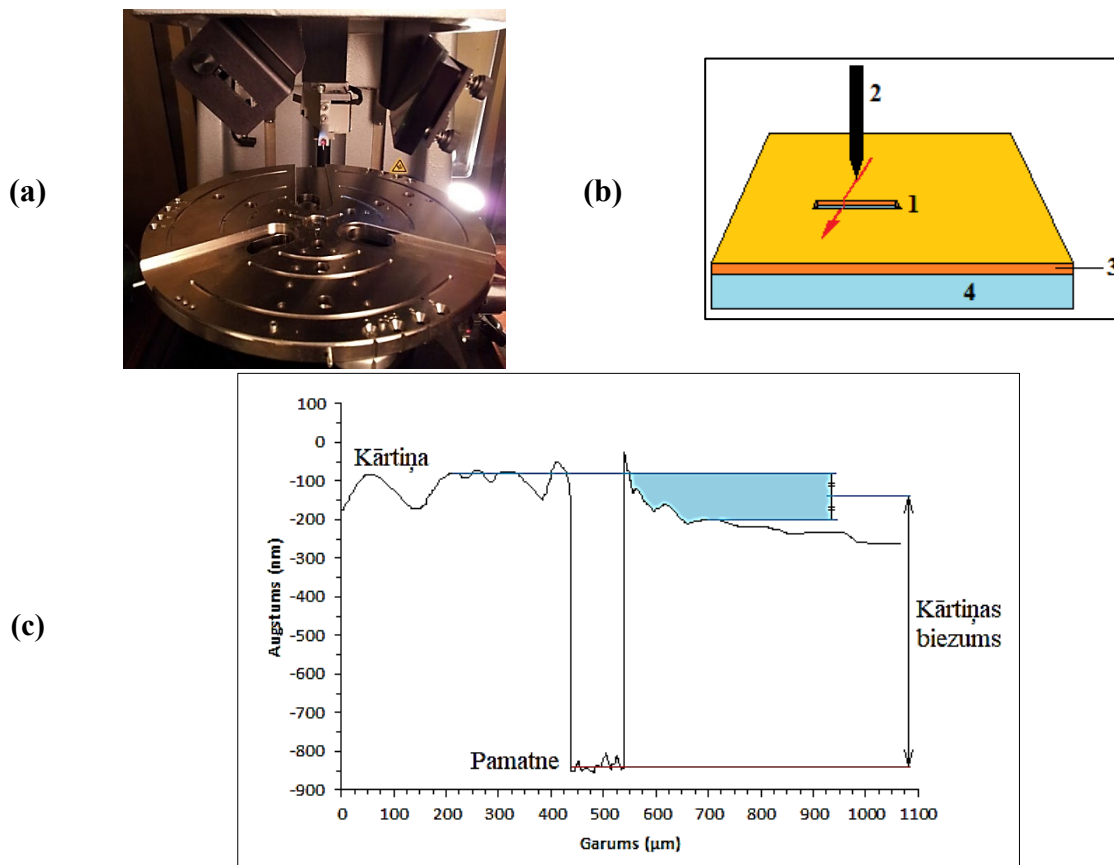
4.2. Mēriekārtas un mērīšanas metodikas

Visiem izveidotajiem paraugiem tika nomērīts biezums, absorbcijas un fotoluminiscences spektrs, fotoluminiscences kvantu iznākums, uzņemts pastiprinātās spontānās emisijas spektrs un citi raksturlielumi. Katra parametra, īpašības vai raksturlieluma noteikšanai tika izmantotas dažādas mēriekārtas. Kārtiņu biezums tika noteikts, izmantojot profilometru Veeco “Dektak 150”, bet kārtiņu virsmas morfoloģija tika uzņemta ar augstas izšķirtspējas optisko mikroskopu “Nikon Eclipse L150”. Fotoluminiscences spektrs un fotoluminiscences kvantu iznākums tika mērīts ar Photo Med GmbH kalibrētas sistēmas fluorescences spektrometru “Fluorescence spectrometer Pico Master 1”. Pastiprinātās spontānās emisijas spektra uzņemšanai un to raksturojošo parametru noteikšanai tika izmantota atsaucē [94] aprakstītā CFI būvēta iekārta, pētījumu un iegūstamo rezultātu precizitātes uzlabošanai šī darba ietvaros tika uzlabota un modificēta, papildinot esošo optisko shēmu ar jaunām sastāvdaļām.

4.2.1. Plāno kārtiņu biezuma noteikšana ar profilometru

Pagatavoto kārtiņu biezuma noteikšanai var tikt izmantotas vairākas iekārtas, taču viena no visizplatītākajām iekārtām biezuma un virsmas topogrāfijas mērīšanai ir profilometrs. Pārklājuma biezums tiek noteikts ar profilometra adatu, kurai manuāli tiek pielikts kāds konstants spēks. Adatai slīdot pa parauga virsmu, tās pozīcija nemitīgi tiek reģistrēta laikā, savienojot visas šīs pozīcijas, tiek iegūts pētāmās virsmas profils. Kārtiņas biezuma noteikšanai tajā vairākās vietās (malā un vidū) tiek ievilkta līnija, noskrāpējot pārklājumu līdz pamatnei. Veicot virsmas topoloģijas mērījumu skrāpējuma vietā un to ieskaujošos apgabalos, parauga biezums tiek noteikts no uzņemtā profila kā kārtiņas un pamatnes augstumu starpība (*skatīt 4.2. attēla b un c daļu*).

Paraugu biezuma mērīšanai tika izmantots profilometrs Veeco “Dektak 150” (*skat. 4.2. attēla a daļu*). Profilometra izšķirtspēja 1 Å, soļa augstuma atkārtošana 6 Å. Skenējamās virsmas garums var tikt variēts no 50 μm līdz 150 mm, bet skenēšanas laiks no 3 s līdz 200 s. Maksimālais nomērāmais profila augstums – 524 μm. Ar šo iekārtu ir iespējams veikt mērījumus paraugiem, kuru biezums nepārsniedz 90 mm. Atkarībā no parauga (kārtiņas) cietības, veicot mērījumu parauga cietībai, manuāli var tikt pieskaņots dažāda adatai pieliekamā masa, ar ko tā mērījuma laikā spiedīs uz paraugu – pieļaujamais diapazons ir no 0,03 līdz 15 mg.



4.2. attēls. (a) Profilometrs “Dektak 150”; (b) “Dektak 150” darbības shēma (ar sarkanu bultu atzīmēts adatas kustības virziens): 1 – ieskrāpētā līnija; 2 – profilometra adata; 3 – kārtiņa; 4 – pamatne); (c) ideālā gadījumā iegūstamais virsmas profils

Sakarā ar to, ka organisko materiālu kārtiņas ir mīkstas un, pieliekot tām samērā mazu mehānisku spēku, var viegli tikt noskrāpētas vai deformētas, veicot mērījumus adatai, tika uzstādīta 1 mg liela masa. Mērījumu precizitātes uzlabošanai tas tika veikts gan parauga malā, gan divreiz vidū un tad izteikts kā vidējā vērtība no iegūtajiem biežumiem. Mērāmās virsmas garums tika izvēlēts 1 mm – 1,2 mm, iekļaujot tajā gan skrāpējuma vietu, gan apgalbus pirms un pēc tā. Lai minimizētu mazu virsmas nelīdzenumu trokšņu radīto kļūdu ātra mērījuma gadījumā, 1 mm – 1,2 mm skenēšanas garumam tika izvēlēts 200 sekunžu skenēšanas laiks.

4.2.2. Optiskais mikroskops

Pagatavoto kārtiņu virsmas morfoloģijas optiskie attēli tika uzņemti ar augstas izšķirtspējas optisko mikroskopu “Nikon Eclipse L150” (skat. 4.3. attēlu), kas sastāv no gaismas avota ar regulējamu intensitāti un iebūvētās augstās izšķirtspējas (5 Mpix) digitālās kameras.



4.3. attēls. Optiskais mikroskops “Nikon Eclipse L150” [95]

Attēlus ir iespējams uzņemt četros dažādos palielinājumos, kas atbilst vienam no tā četriem objektīviem, attiecīgi $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ un $\times 100$. Sareizinot izmantotā objektīva palielinājumu ar okulāra palielinājumu ($\times 10$), iegūst virsmas palielinājumu. Mikroskopa maksimālais palielinājums ir $\times 1000$, pie šāda palielinājuma mikrometru lielas struktūras. Pārvietošanās pa pētāmā parauga virsmu notiek ar mikroskopa mikrometru skrūvēm. Ar mikroskopa fotokameru uzņemtā virsmas attēla izšķirtspēja ir 1600×1200 pikseļi. Ar fotokameru digitāli uzņemtais attēls uzreiz tiek izvadīts datorā, kas ir aprīkots ar attēla apstrādei paredzēto programmatūru, uzņemtā virsmas attēla reālo izmēru noteikšanai un nomērīšanai atkarībā no izmantotā objektīva. Mērījumu precizitāti un stabilitāti nodrošina pamatnē iebūvētie stiprinājumi, ar kuru palīdzību pamatne un mērījumi tiek pasargāti no nevēlamām vibrācijām.

4.2.3. Absorbcijas mērīšana

Katram paraugam (organiskais savienojums un organiskā viela-polimērs viesusaimnieka sistēma) tika noteikts absorbcijas spektrs.

Mērījumi tika veikti ar augstas izšķirtspējas Agilent spektrometru “Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer” (*skatīt 4.4. attēlu*) ar universālo mērīšanas piederumu (UMA). Spektrometra mērījumu diapazons 190 nm – 2800 nm (atstarošanās spektra mērījumos: no 250–2500 nm), precizitāte: UV-redzamā gaismas diapazonā no 190 līdz 900 nm $\pm 0,08$ nm, bet tuvā infrasarkanās gaismas diapazonā 760 nm – 3000 nm $\pm 0,4$ nm. Mērījumi tika veikti 300 nm – 900 nm platā spektrālajā apgabalā. Spektrometrs ir savienots ar datoru, kas aprīkots ar “Cary 7000” spektrālo datu reģistrēšanas un atveidošanas programmatūru. Veicot uzņemto spektrālo apstrādi, no iegūtajiem paraugu caur izgājušās un atstarotās gaismas spektriem, S un P polarizētajai gaismai, ar 4.2. formulu tika iegūta vielu absorbcija.



4.4. attēls. Spektrometrs “Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer” [96]

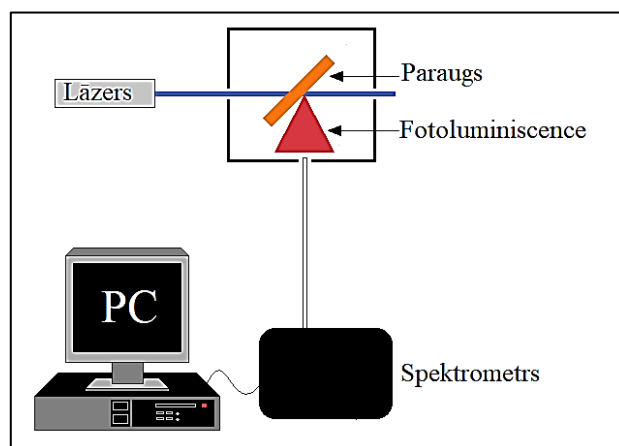
Ņemot vērā, ka darbā pētīto plāno kārtiņu paraugu absorbcija nav atkarīga no polarizācijas, toties atstarošanās un līdz ar to arī cauri izgājušā starojuma intensitāte gan ir ļoti atkarīga no tās. Tad, sākumā, no uzņemtajiem caur izgājušās un atstarotās gaismas spektriem, S un P polarizētajai gaismai, krītot uz parauga virsmu 45° grādu leņķī, tika noteikta caurlaidības un atstarotās gaismas komponentes efektīvā vērtība. Un tikai tad, rezultātos norādītā, absorbcijas vērtība. Aprēķinu veikšanā izmantotas 4.2. formulas.

$$d = \lg \left(\frac{1 - R_{eff}}{T_{eff}} \right), \text{ kur } R_{eff} = \frac{R_S + R_P}{2}; T_{eff} = \frac{T_S + T_P}{2} \quad (4.2.)$$

kur d – optiskais blīvums (a.v.), R – atstarotās gaismas komponente, T – cauri izgājušās gaismas komponente, R_{eff} – atstarotās gaismas efektīvā vērtība, T_{eff} – cauri izgājušās gaismas efektīvā vērtība.

4.2.4. Fotoluminiscences mērīšana

Visām pētāmo vielu paraugu kārtiņām tika uzņemts fotoluminiscences spektrs. Atkarībā no pētāmā savienojuma maksimālās absorbcijas spektrālā diapazona fotoluminiscences mērījumi tika veikti ar divām dažādām iekārtām. Savienojumiem, kam piemīt intensīva gaismas absorbcija īso viļņu, violetā, spektra daļā fotoluminiscences ierosināšanai tika izmantots 405 nm nepārtrauktā starojuma diodes lāzers, bet emitētais fotoluminiscences spektrs tika reģistrēts ar kalibrētu “Ocean Optics HR4000” spektrometru. Emisijas spektra uzņemšanai lāzestars un detektors tiek novietoti perpendikulāri viens pret otru, bet pētāmais paraugs 45° leņķī pret abiem (skatīt 4.5.attēlu). Šādā konfigurācijā lāzera stars tiešā veidā nenokļūva uz spektrometru. Spektrometrs ir savienots ar datoru, kas aprīkots ar laikā sinhronizētu uzņemto spektru vizualizēšanas un saglabāšanas programmatūru.

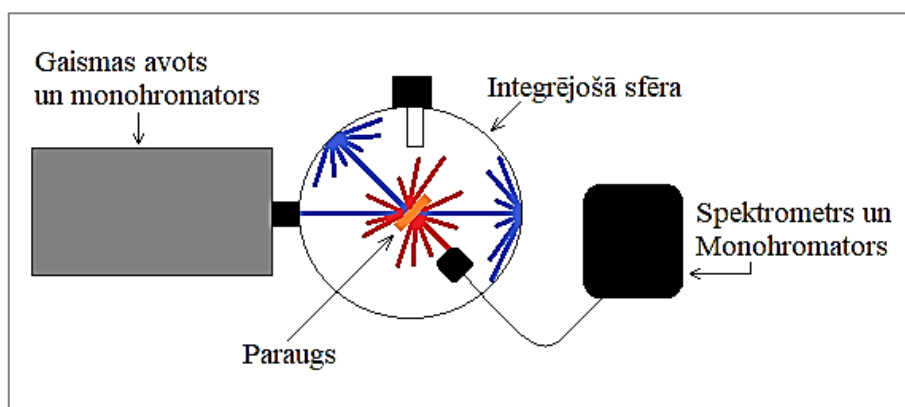


4.5. attēls. Eksperimentālā shēma fotoluminiscences spektra ierosināšanai un reģistrēšanai

Savienojumiem, kuru maksimālās absorbcijas diapazons ir redzamā spektra vidus daļā, fotoluminiscences ierosināšana un reģistrēšanai tika veikta fotoluminiscences kvantu iznākuma noteikšanas iekārtā (*skatīt 4.2.6. sadaļu*).

4.2.5. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērīšanas iekārta un mērīšanas procedūra

Savienojuma vai vielas fotoluminiscences kvantu iznākumu Φ nosaka no daļveida vienādojuma, pie ierosmes viļņa garuma, izdalot no vielas izstaroto gaismu ar vielā absorbēto gaismu. Eksperimenta veikšanai tika izmantota Rīgas Tehniskajā universitātē esošā integrējošās sfēras iekārta.



4.6. attēls. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērīšana. (Gadījums Nr. 3: fotoluminiscences intensitātes mērīšana, lāzera stars trāpa tieši uz parauga)

Fotoluminiscences kvantu iznākuma noteikšana sastāv no četriem savstarpēji saistītiem mērījumiem (*skatīt 4.6. attēlu*):

(1) Gaismas avota uz pamatnes izkliedētās gaismas spektra un integrālās intensitātes noteikšana:

- Integrējošā sfērā tiek ievietota tīra (BK7) stikla pamatne.

- Pamatne tiek apgaismota ar viļņa garumu, kas atbilst pētāmā savienojuma absorbcijas maksimuma viļņa garumam. Tiek uzņemts uz pamatnes izkliedētās gaismas spektrs.
- Veikta šī spektra integrēšana, un iegūta pamatnes gaismas izkliedes integrāla intensitāte I_S .

(2) Tīras (BK7) stikla pamatnes fotoluminiscences spektra un integrālās intensitātes noteikšana:

- Tiek izmērīts pamatnes emisijas spektrs diapazonā, kas atbilst vielas fotoluminiscences spektrālam diapazonam.
- Veikta šī spektra integrēšana, un iegūta pamatnes emisijas integrālā intensitāte FL_S .

(3) Gaismas avota uz parauga izkliedētās gaismas spektra un integrālās intensitātes noteikšana:

- Integrējošā sfērā tiek ievietots pētāmās vielas paraugs.
- Paraugu apgaismo ar viļņa garumu, kas atbilst vielas absorbcijas maksimuma viļņa garumam.
- Tiek uzņemta ksenona lampas uz parauga izkliedētās gaismas spektrs.
- Veikta šī spektra integrēšana, un iegūta pamatnes gaismas izkliedes integrāla intensitāte I_P .

(3) Savienojuma vai vielas fotoluminiscence spektra un integrālās intensitātes noteikšana:

- Stars tiek iestatīts tā, lai tas trāpa tieši uz parauga uzklātās kārtiņas. Daļa ierosinošā stara gaismas atstarojas no parauga virsmas, savukārt cita – tiek absorbēta vielas kārtiņā.
- No parauga virsmas atstarotā gaisma izkliedējas uz sfēras sienām un atkārtoti nonāk uz parauga, kā rezultātā tiek absorbēta.
- Šajā mērījumā tiek reģistrēts parauga emitētās gaismas (fotoluminiscences) spektrs.
- Veikta šī spektra integrēšana, un iegūta pamatnes emisijas integrālā intensitāte FL_P .

Pētāmās vielas fotoluminiscences kvantu iznākums Φ tiek aprēķināts no daļveida vienādojuma, izmantojot 4.3. formulu, kur:

- skaitītāju nosaka no vielas fotoluminiscences spektra FL_P un tīras stikla pamatnes fotoluminiscences spektra FL_S integrālās intensitātes starpības, t. i., parauga emitēto integrālo intensitātes daļu;
- bet saucēju no ierosmes avota izkliedētās gaismas intensitātes I_S , uz pamatni, un I_P , uz paraugu, starpības, t. i., paraugā absorbēto ierosmes avota gaismas daļu.

$$\Phi = \frac{FL_P - FL_S}{I_S - I_P} \quad (4.3.)$$

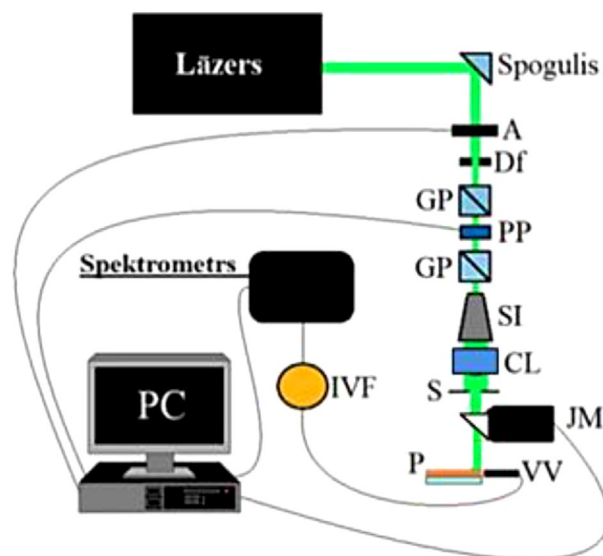
Mērījumi veikti ar rūpnieciski kalibrētu sistēmu. Mērījumu gaitā tika iegūti fotoluminiscences spektri savienojumiem, kuru absorbcijas maksimums neatbilst Cietvielu fizikas institūtā esošā nepārtrauktās gaismas diodes lāzera 405 nm emitētai gaismai.

Veicot eksperimentu, par gaismas avotu tika izmantota ksenona lampa. Savukārt atbilstošā spektrālā apgabala atdalīšana tika veikta ar monohromatoru, ar kura palīdzību ir iespējams atdalīt spektru ar 2 nm pusplatumu. Emitētā spektra detektēšanai (reģistrēšanai) tika izmantots spektrometrs. Pētāmā savienojuma emisijas ierosmei tika izvēlēts tā absorbcijas maksimumam atbilstošs gaismas viļņa garums.

Pētāmo savienojumu fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumi tika veikti ar Rīgas Tehniskajā universitātē esošo integrējošās sfēras iekārtu. Mērījumus veica *Dr. phys. Aivars Vembris*. Darba ietvaros iegūtās fotoluminiscences kvantu iznākuma skaitliskās vērtības aprēķinu veica datorprogrammatūra, izmantojot 4.3. formulu.

4.2.6. Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšana un mērīšanas iekārta

Pastiprinātās spontānās emisijas spektra uzņemšanai un ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības noteikšanai tika izmantota, šī darba ietvaros uzlabota un ar vairākām jaunām sastāvdaļām modificēta, laboratorijā izveidota eksperimentālā shēma (*skatīt 4.7. attēlu*).



4.7. attēls. Eksperimentālā shēma pastiprinātās spontānās emisijas mērījumu veikšanai: A – aizvars, kas tiek kontrolēts caur datoru; Df – diafragma, vienmērīgas intensitātes punktveida ierosmes stara iegūšanai; GP – Glāna prizma; PP – pusviļņu plāksnīte, ierosmes stara intensitātes kontrolei ar datoru kontrolējamā soļu motora palīdzību; Si – stara izvēršējs; CL – cilindrisks savācējlēca, kas 0,4 mm platas taisnstūra veidā fokusē uz parauga, ar spraugu izdalīto lāzera staru; S – 3 mm sprauga, Gausa profila intensitātes sadalījuma, uz paraugu krītošā lāzera stara iegūšanai; JM – jaudas mērītājs uz parauga krītošās jaudas noteikšanai; P – paraugs, VV – viļņvads, parauga emitētās intensitātes noteikšanai; IVF – īso viļņu filtrs (*long pass filter*), kas izgriež no intensitātes spektra ierosmes lāzera signālu, kurš rada trokšņus/traucējumus

Par ierosmes avotu tika izmantots EKSPLA NT340/3UV sērijas Q-pārskāņojamais Nd:YAG nanosekunžu lāzers, ar otrās un trešās harmonikas ģeneratoru un optisko parametrisko oscilatoru (OPO), kas no fundamentālā lāzera starojuma frekvences ar otrās pakāpes nelineārās optiskās mijiedarbības palīdzību ģenerē divas zemākas frekvences viļņus. Lāzera impulsa garums 5 ns un atkārtotāšanās frekvence 10 Hz. Ierosmes viļņa garums tika pieskaņots katra parauga absorbcijas maksimumam.

Lai veiktu pastiprinātās spontānās emisijas īpašību mērījumus, pētāmās vielas parauga struktūrai ir jāatbilst planāra viļņvada struktūras prasībām: $n_{\text{pārklājuma}} < n_{\text{serdes}}$. Kā rezultātā pilnīgas iekšējās atstarošanās dēļ kārtiņas tilpumā ierosmē radītā stimulētā emisija tiktu vairākkārtīgi pastiprināta un ar minimāliem zudumiem nonāktu detektorā.

Veicot eksperimentu, tika veidoti divu veidu paraugi, kas satur: (1) tikai pētāmo organisko lāzerkrāsvielu un (2) lāzerkrāsvielas/polimēra dažādu proporciju viesasaimnieka sistēmas. Sakarā ar to, ka visiem pētāmiem organiskiem savienojumiem ir lieli laušanas koeficienti ($n \approx 1,6$) un par pamatni izvēlēta stikla $n \approx 1,5$, veidojot viesasaimnieka sistēmas, tika izmantoti polimēri ar augstu laušanas koeficientu ($n \approx 1,6-1,7$), tādējādi veidojot paraugus, kas atbilst planāra viļņvada nosacījumiem:

$$n_{\text{stikls}} (\approx 1,5) < n_{\text{serdes}} (\approx 1,56 - 1,67) > n_{\text{gaisa}} (\approx 1)$$

Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības mērījumu veikšanas eksperimenta algoritms ar 4.9. attēlā redzamo eksperimentālo shēmu:

(1) Iestatītais parauga ierosmei atbilstošā viļņa garuma stars tiek ievadīts eksperimentālajā optiskajā shēmā ar dielektrisko spoguļi.

(2) Tas šķērso caur datoru kontrolējamo aizvaru (A) un nonāk uz diafragmas (Df), kur no nevienmērīga (divmodu) ierosmes stara tiek izdalīts apaļš, punktveida lāzera stars ar vienmērīgu intensitāti.

(3) Staram virzoties caur divām ar pusviļņu plāksnīti (PP) atdalītām Glāna prizmām (GP), tas tiek polarizēts, un ar datoru vadāmā soļu motora palīdzību ar pusviļņu plāksnīti pakāpeniski tiek mainīta lāzera stara intensitāte.

(4) Pēc tam stars tiek ievirzīts stara izvēršējā (SI), kas nepieciešams vēlākai stara vienmērīgas intensitātes sadalījuma apgabala izdalīšanai no Gausa profila stara.

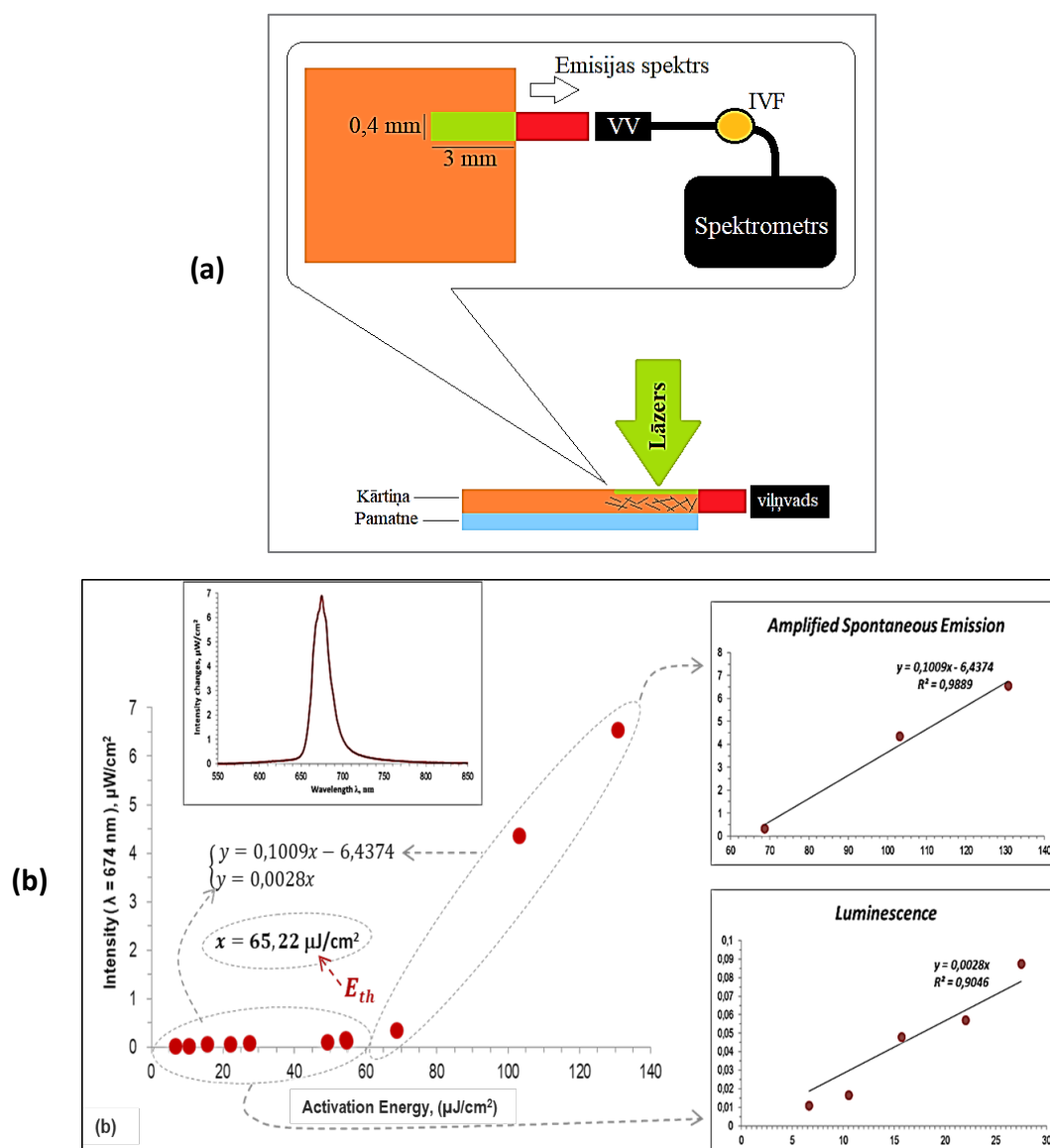
(5) Izvērstais stars nonāk uz cilindriskās savācējlēcas (CL), kas fokusē uz parauga malas ar aiz tās novietotās 3 mm spraugas (S) izdalīto vienmērīgās intensitātes sadalījuma lāzera staru, 0,4 mm platas un 3 mm garas taisnstūra veida (skatīt 4.7. attēlu).

(6) Pirms stara nonākšanas uz parauga daļa no tā nonāk pirms paraugu novietotā jaudas mērītāja, lai noteiktu uz paraugu krītošā stara intensitāti (JM).

(7) No parauga izstarotā gaisma tiek ievadīta pie tā malas novietotā viļņvadā (VV).

(8) Pirms nonākšanas "Ocean Optics HR4000 spektrometra", viļņvadā ievadītā gaisma šķērso īso viļņu filtru (IVF) (*angļu val. long pass filter*), kas izgriež no savāktās gaismas spektra lāzera signālu, kurš rada trokšņus/traucējumus.

(9) Šādā veidā tiek uzņemti emisijas spektri pie dažādām lāzera gaismas ierosmes enerģijām. Tālākā spektru apstrāde notiek ar datora palīdzību: 1) emisijas spektra $I(\lambda)$ konstruēšana; 2) pastiprinātās spontānās emisijas maksimuma viļņa garuma noteikšana; 3) emisijas intensitātes noteikšana pie 2. punktā noteiktā viļņa garuma visiem iegūtajiem emisijas spektriem; 4) grafika emisijas intensitātes atkarība no ierosinošā stara impulsa enerģijas konstruēšana; 5) tā lēzeni augošai luminiscences (spektrā redzama tikai luminiscence) un strauji augošai ASE daļai (spektrā redzams ASE pīķis) atbilstošu datu punktu lineāra aproksimācija; 6) šo datu grafiskā aproksimācijā iegūto vienādojumu (ar diviem nezināmajiem) apkopošana matemātiskā vienādojumu sistēmā un tās aprēķināšana. Tādā veidā nosakot pētāmā parauga pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtību E_{th} : vienādojuma x vērtību, kas atbilst LUM un ASE emisijai atbilstošu datu aproksimācijas taisņu krustpunktā (*skatīt 4.8. attēlu b gadījumu*).



4.8. attēls. (a) Pastiprinātās spontānās emisijas ierosināšana un reģistrēšana, apstarojot $3\text{ mm} \times 0,4\text{ mm}$ taisnstūra veida laukumu, (b) emisijas spektra grafiskā apstrāde un ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības noteikšana

Pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtība tika noteikta, veicot parauga ierosmi ar 3 mm garu \times 0,4 mm platu svītrveida laukumu (*skatīt 4.8. attēla a gadījumu*). Pakāpeniski rotējot pusviļņa plāksnīti, ar soli viens grāds, palielinot uz paraugu krītošās gaismas intensitāti, pēc katras izmaiņas, spektrometrā, ar integrēšanas laiku 0,5–1 sekunde, tika reģistrēts parauga emitētais spektrs. Intensitāte tika palielināta līdz brīdim, kad parauga fotoluminiscences spektrā parādījies pastiprinātas spontānās emisijas pīķis kļuva pietiekami intensīvs, stipri dominējot virs pārējā emisijas spektra, un vairs nenotika tā straujas izmaiņas no intensitātes pieauguma (iestājās piesātinājums).

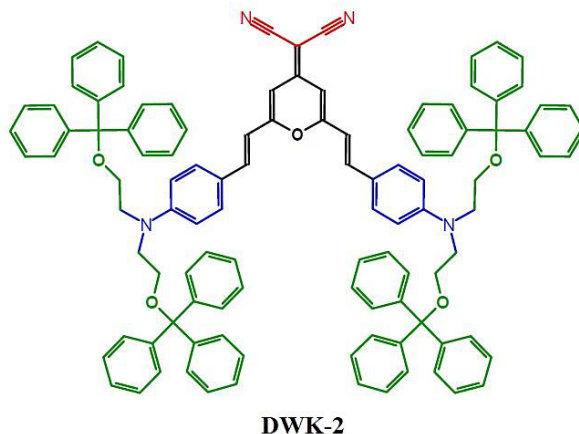
5. REZULTĀTI UN DISKUSIJAS

5.1. Pētāmie savienojumi un to molekulu struktūras

Promocijas darbā tika pētītas Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē *Dr. chem.* Elmāra Zariņa un profesora Valda Kokara vadībā sintezēti amorfas plānas kārtiņas no šķīduma veidojoši organiskie savienojumi: pirānilidēna fragmentu saturoši *bis*-stiril DWK [88] un *bis*-stiril DWK-T [87]; 2-ciānoetiķskābes atvasinājumi – simetriskās un nesimetriskās KTB tipa lāzerkrāsvielas [48]; 4*H*-pirāna atvasinājumi – nesimetriskās WK-1 un simetriskās WK-2 lāzerkrāsvielas [89]; 1*H*-piridīna atvasinājumi – *HAPPY dyes* [89] un šo organisko molekulu: optisko īpašību atkarība no sintēzes procesā veiktās molekulārās struktūras modifikācijām: dažādu elektronu akceptoru, elektronu donoro un telpisko grupu pievienošanas vai aizvietošanas. Visu šo savienojumu viena no galvenajām priekšrocībām ir lielu telpisko grupu pievienošanas rezultātā samazināta molekulu savstarpējā mijiedarbība, kas ne tikai padara iespējamu amorfu kārtiņu veidošanu no šķīdumiem, būtiski atvieglojot pagatavošanas procesu, samazinot vielu patēriņu un izmaksas. Optisko īpašību ziņā tas izpaužas PLQY pieaugumā un ASE ierosmes sliekšņa vērtības samazināšanos, padarot šos savienojumus perspektīvākus un konkurētspējīgus ar jau labi zināmajām un komercializētajām lāzeru krāsām.

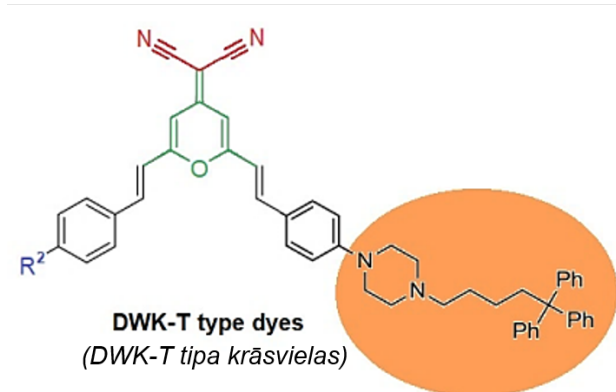
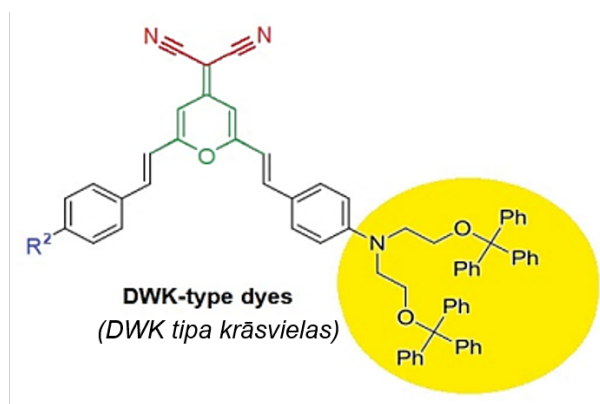
5.1.1. Pirānilidēn fragmentu saturošas *bis*-stiril DWK un *bis*-stiril DWK-T organiskās molekulas

Visi promocijas darba ietvaros pētītie *bis*-stiril-DWK-tipa savienojumi ir radīti simetriskās DWK-2 (*skatīt 5.1. attēlu*) molekulas modifikāciju rezultātā, aizvietojot vienu tā stiril grupai piesaistītā slāpekļa un tam pievienoto telpisko tritiloksietil grupu ar ūdeņradi, hloru un citām funkcionālām grupām. Turpretī DWK-T-tipa savienojumu gadījumā tika modificētas abas molekulas DWK-2 donorās daļas – aizvietojot divas telpiskās tritiloksietil grupas ar vienu trifenilpiperazin telpisko grupu. Detalizēta šo pirānilidēn fragmentu saturošo *bis*-stiril-DWK un DWK-T-tipa savienojumu sintēze ir aprakstīta [87, 88].

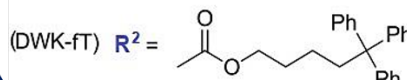
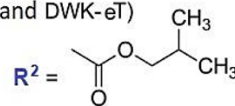


5.1. attēls. 4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns (**DWK-2**). Krāsu atšifrējums: sarkans – elektronu akceptorā diciānometilēn grupa, zils – elektronu donorā grupa, zaļš – telpiskās (tritiloksietil) grupas

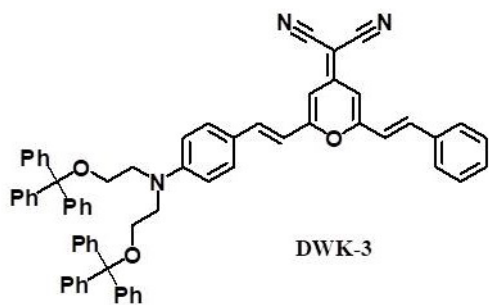
Bis-stiril DWK un DWK-T tipa molekulu kopīgā iezīme: satur pirānilidēn fragmentu un vienādu elektronu akceptoru, malononitril, grupu; atšķirīgā iezīme: elektronu donoram pievienotās dažādas telpiskās grupas: *bis*-tritiloksietilamino grupa (DWK savienojumi) un trifenilpentilpiperazīn grupa (DWK-T-tipa savienojumi). Molekulu ietvaros DWK-tipa un DWK-T-tipa savienojumi atšķiras pēc otram stiril fragmentam pievienotiem funkcionāliem fragmentiem (*sk. 5.2. un 5.3. attēlu*).



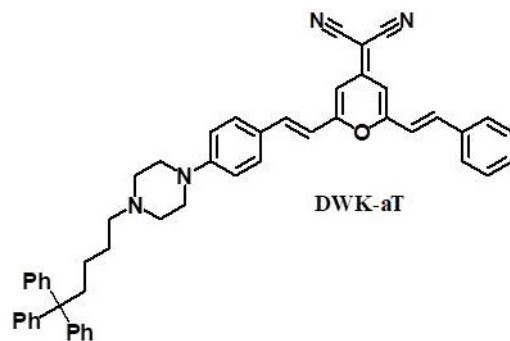
(DWK-3 and DWK-aT) $R^2 = -H$
 (DWK-4 and DWK-bT) $R^2 = -OCH_3$
 (DWK-5) $R^2 = -N(CH_3)_2$
 (DWK-6 and DWK-cT) $R^2 = -Cl$
 (DWK-7 and DWK-dT) $R^2 = -CN$
 (DWK-8 and DWK-eT)



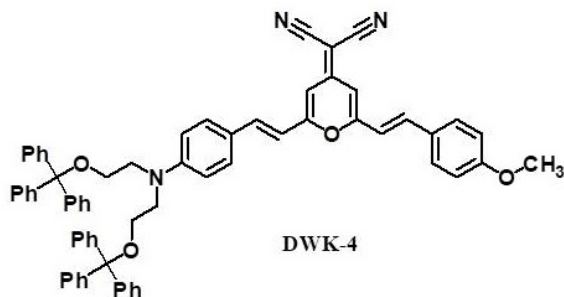
5.2. attēls. Vispārināta *bis-stiril*-DWK-tipa un *bis-stiril*-DWK-T-tipa organisko molekulu struktūru formulas (*bis*-tritiloksietilamino grupa – izcelta ar dzeltenu; trifenilpentilpiperazīn grupa – izcelta ar oranžu)



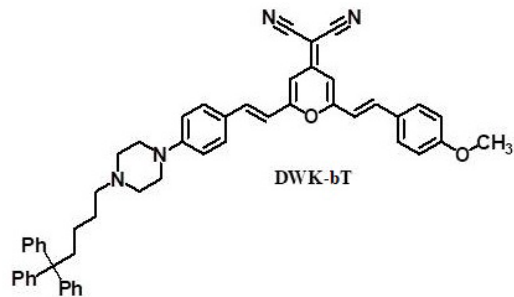
DWK-3



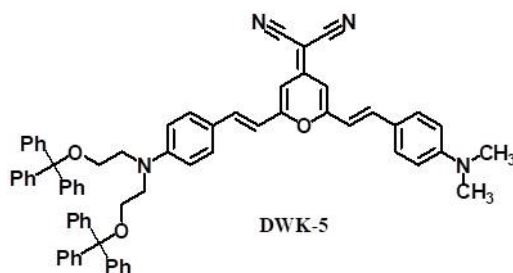
DWK-aT



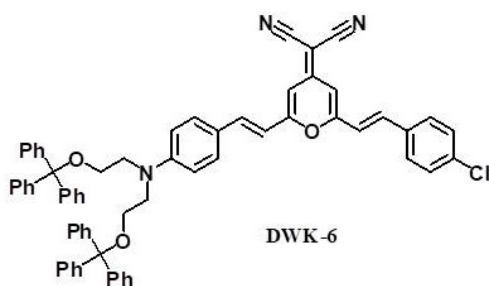
DWK-4



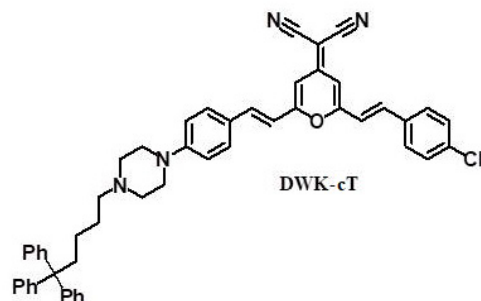
DWK-bT



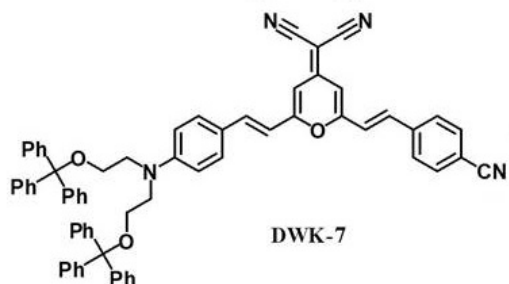
DWK-5



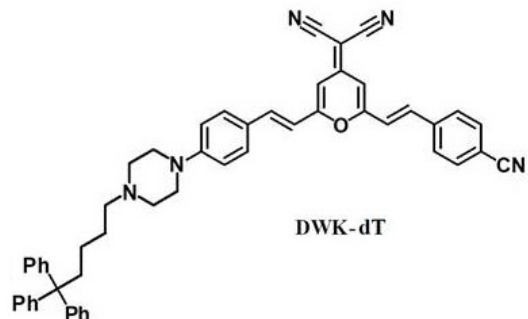
DWK-6



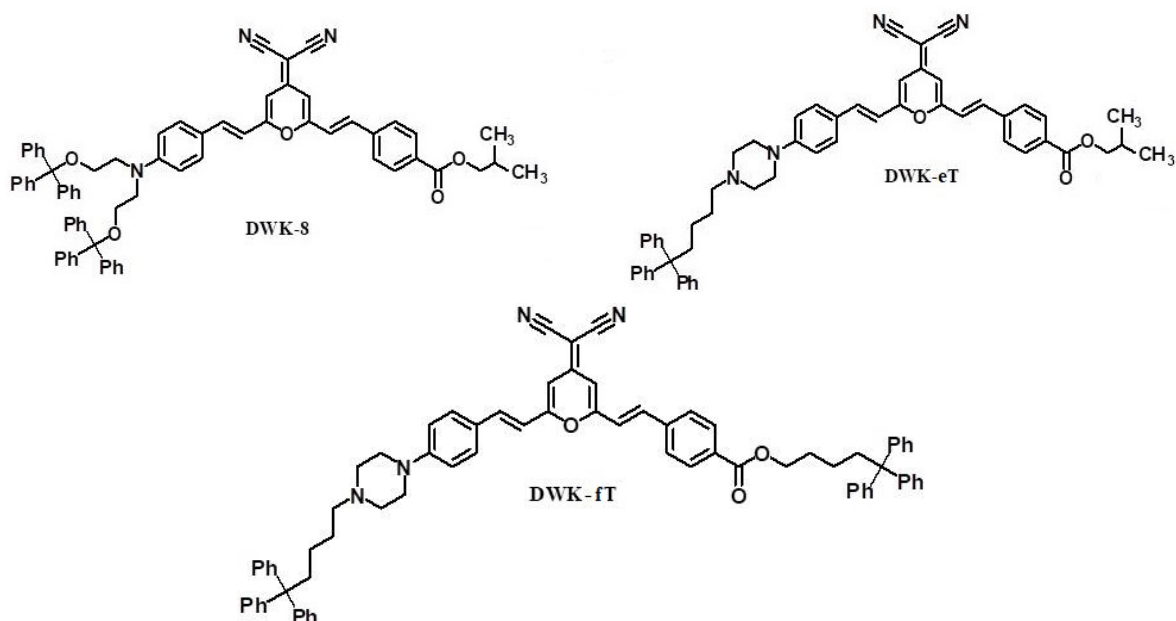
DWK-cT



DWK-7



DWK-dT



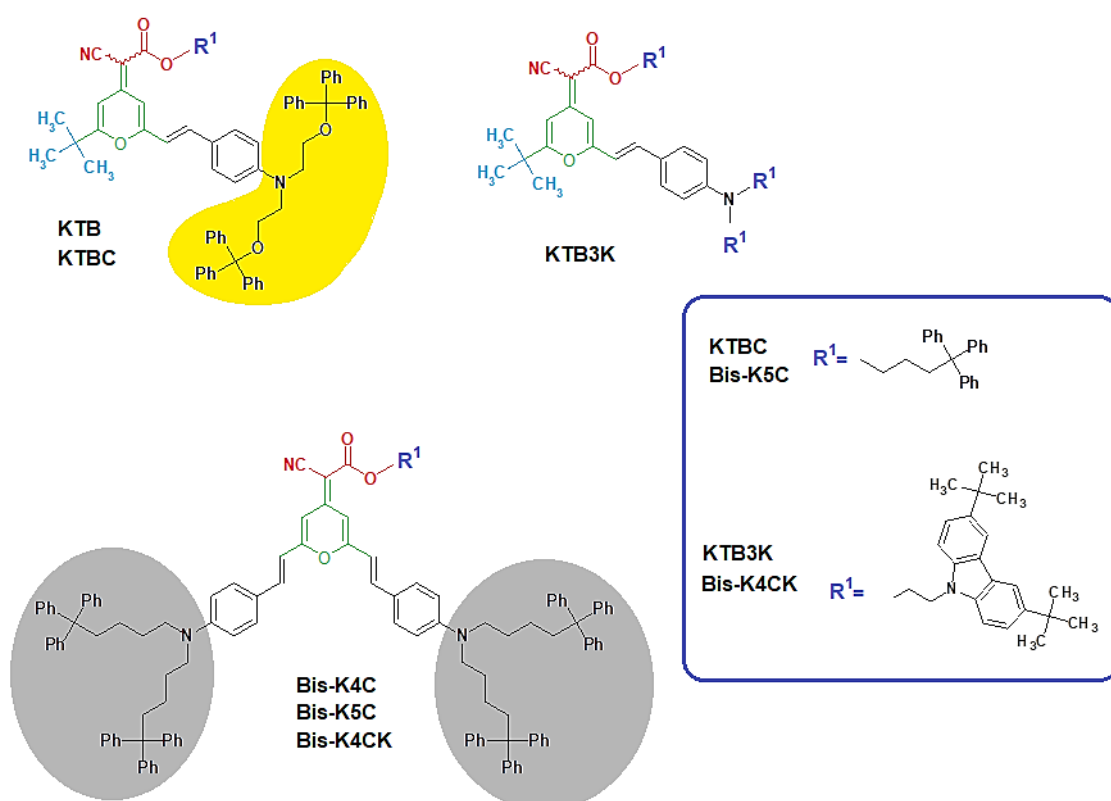
5.3. attēls. *Bis*-stiril-DWK-tipa un *bis*-stiril-DWK-T-tipa organisko molekulu struktūrformulas.

***bis*-stiril DWK:** 2-(2-(4-(*Bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-stiril-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-3**); 2-(2-(4-(*Bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-metoksistiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn) malononitril (**DWK-4**); 2-(2-(4-(*Bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-(dimetilamino)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-5**); 2-(2-(4-(*Bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-hlorostiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-6**); 2-(2-(4-(*Bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(4-cianostiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-7**); izobutiloksikarbonil-4-(2-(6-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4-(dicianometilēn)-4*H*-pirān-2-il)vinil)benzoāts (**DWK-8**);

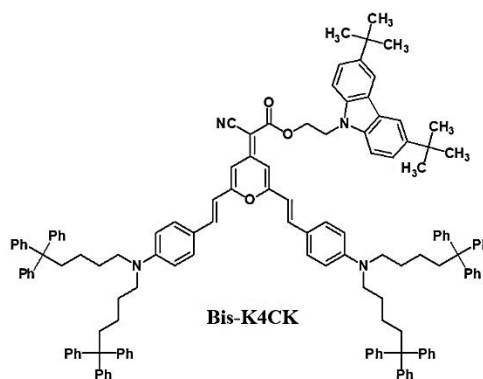
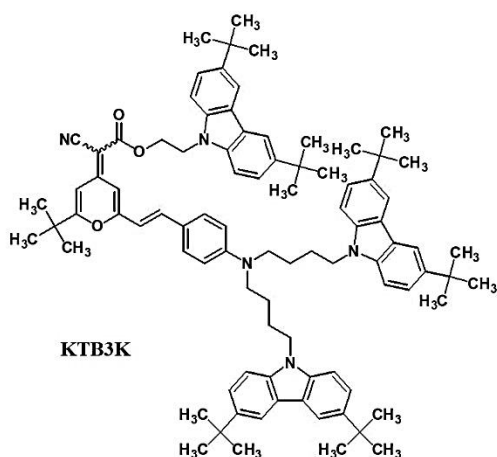
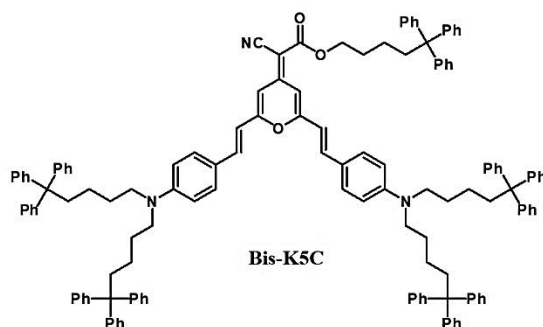
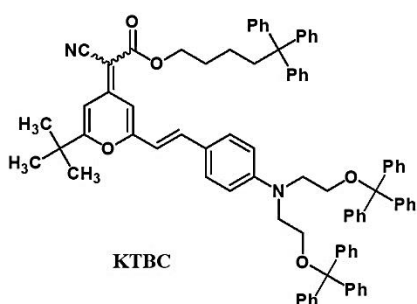
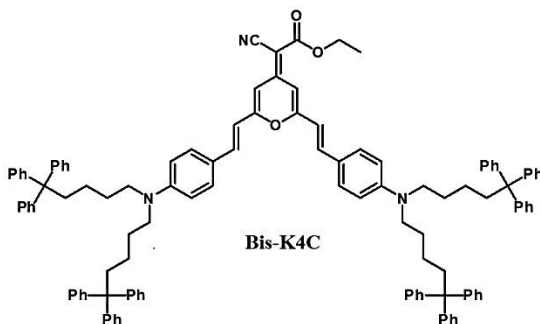
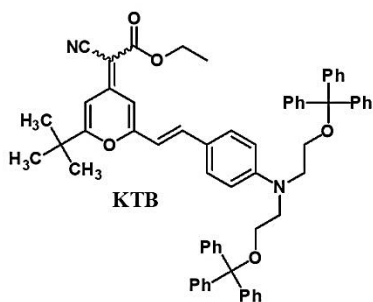
***bis*-stiril-DWK-T:** 2-(2-Stiril-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-aT**); 2-(2-(4-Metoksistiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn) malononitrils (**DWK-bT**); 2-(2-(4-Hlorostiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-cT**); 2-(2-(4-cianostiril)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)malononitrils (**DWK-dT**); izobutiloksikarbonil-4-(2-(4-(dicianometilēn)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-2-il)vinil) benzoāts (**DWK-eT**); 5,5,5-Trifenilpentil-4-(2-(4-(dicianometilēn)-6-(4-(4-(5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril)-4*H*-pirān-2-il)vinil)benzoāts (**DWK-ft**)

5.1.2. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumi

KTB-tipa savienojumi ir unikāli ar to, ka atšķirībā no visiem iepriekš pētītiem pPirānilidēn fragmentu saturošiem savienojumiem to elektronu akceptorajā daļā pirmo reizi tiek ievietots 2-ciānoetiķskābes fragments, kam vēlāk pievienoja telpisko trifenil vai karbozola grupas, pētot to ietekmi uz savienojuma optiskām īpašībām, PLQY un ASE. Savienojumu atšķirīgā iezīme – simetrija. Simetrisko (*bis-*) savienojumu gadījumā modifikāciju ceļā simetriski abās WK-2-tipa savienojumu elektronu donorās daļās slāpeklim piesaistītās telpiskās tritiloksietil grupas tiek aizvietotas ar telpiskām 5,5,5-trifenilpentil grupām (*skatīt 5.4. un 5.5. attēlu*). 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu jeb KTB tipa savienojumu sintēze ir detalizēti aprakstīta [48].



5.4. attēls. Vispārinātā KTB tipa lāzerkrāsvielu jeb 2-ciāno-2-(4*H*-pirān-4-ilidēn) acetāta atvasinājumu struktūrformula (Sarkans – 2-ciānoacetāts (elektronu akceptors); zaļš – pirānilidēn fragments; dzeltens – *bis*-tritiloksietilamino grupa; pelēks – *bis*-5,5,5-trifenilpentilamino grupa; gaiši zils – *terc*-butil grupa)



5.5. attēls. Detalizētas 2-ciāno-2-(4*H*-pirān-4-ilidēn) acetāta atvasinājumu struktūru formulas.

Nesimetriskie KTB tipa savienojumi: etil 2-(2-(4-(bis(2-(tritolksi)etil)amino)stiril)-6-(*tert*-butil)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**KTB**); 5,5,5-Trifenilpentil-2-(2-(4-(bis(2-(tritolksi)etil)amino)stiril)-6-(*tert*-butil)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**KTBC**); 2-(3,6-Di-*tert*-butil-9*H*-karbazol-9-il)etil 2-(2-(4-(bis(4-(3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazol-9-il)butil)amino)stiril)-6-(*tert*-butil)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**KTB3K**);

Simetriskie KTB tipa savienojumi: etil 2-(2,6-bis(4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**Bis-K4C**); 5,5,5-Trifenilpentil 2-(2,6-bis(4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**Bis-K5C**); 2-(3,6-Di-*tert*-butil-9*H*-karbazol-9-il)etil 2-(2,6-bis(4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)stiril)-4*H*-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (**Bis-K4CK**)

5.1.3. 4H-pirāna atvasinājumi jeb DWK-tipa savienojumi

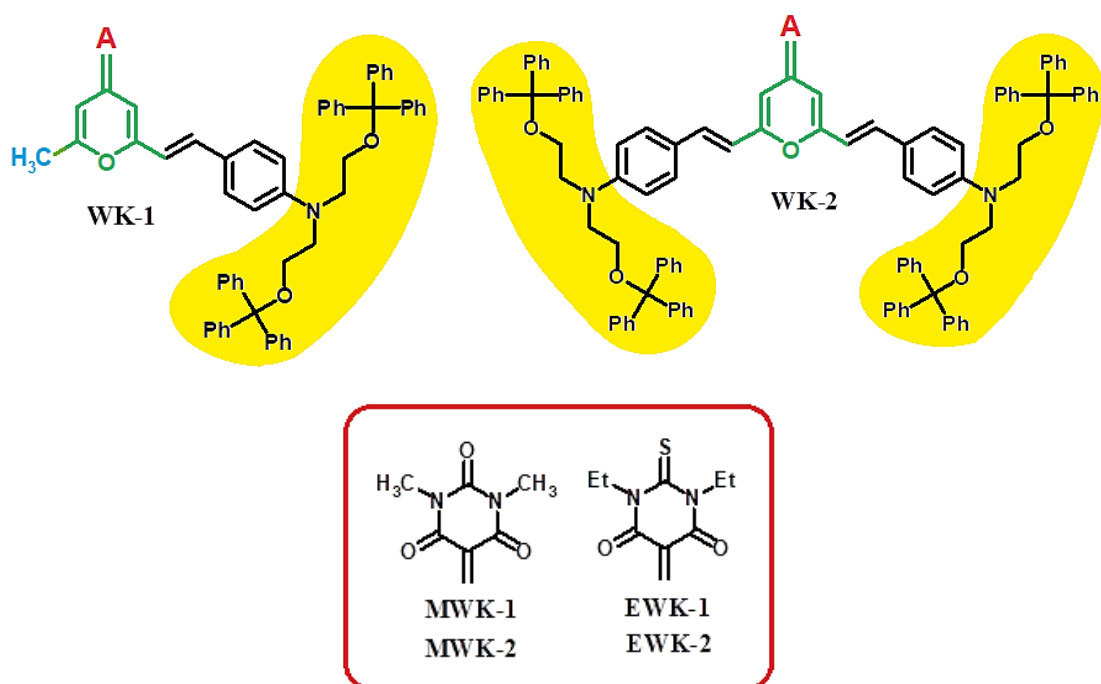
4H-pirāna atvasinājumi ir iegūti nesimetriskā DWK-1 un simetriskā DWK-2 modifikāciju rezultātā malonitril akceptora aizvietošanas reakcijā. Detalizēta WK-1-tipa un WK-2-tipa lāzerkrāsvielu sintēze ir izklāstīta [89]. Struktūras ziņā WK-1 un WK-2 ir divas atšķirīgās iezīmes (skatīt 5.6. un 5.7. attēlu):

1. Dažādi elektronu akceptori:

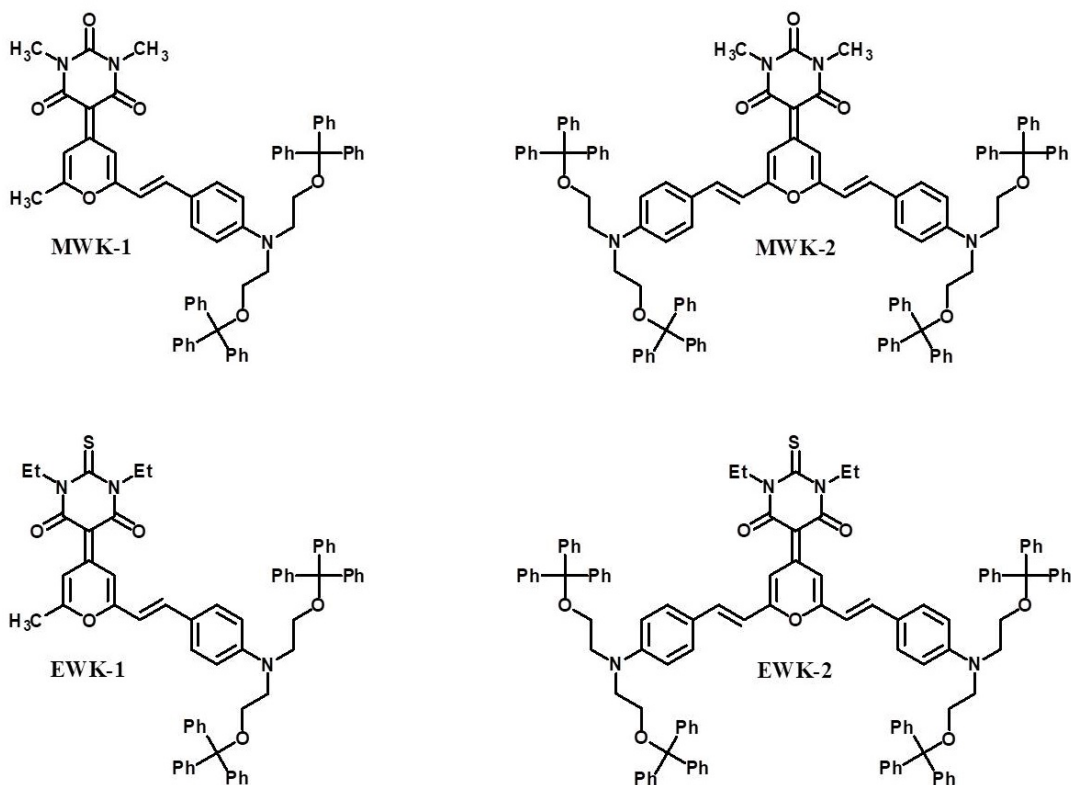
- 1,3-Dimetil pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (MWK-1 un MWK-2)
- 1,3-Dietil-2-trioksīdhidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions (EWK-1 un EWK-2);

2. Simetrija:

- nesimetriskie (*mono*-stiril) savienojumi ar vienu donoro daļu, kam pievienotas *bis*-tartiloksietilamino telpiskas grupas (WK-1: MWK-1 un EWK-1);
- simetriskie (*bis*-stiril) savienojumi jeb molekulas ar divām vienādām pirānilidēn fragmentam pievienotām, donorām stiril grupām, kurām katrai pievienotas divas *bis*-tritoloksietilamino telpiskās grupas (WK-2: MWK-2 un EWK-2).



5.6. attēls. Vispārināta 4H-pirāna atvasinājumu struktūrformula (Sarkans – “A” atšķirīgais elektronu akceptors: 1,3-dimetil-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (MWK) vai 1,3-dietil-2-trioksīdhidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions (EWK); zaļš – pirānilidēn fragments; dzeltens – *bis*-tritoloksietilamino grupa; gaiši zils – metil grupa)



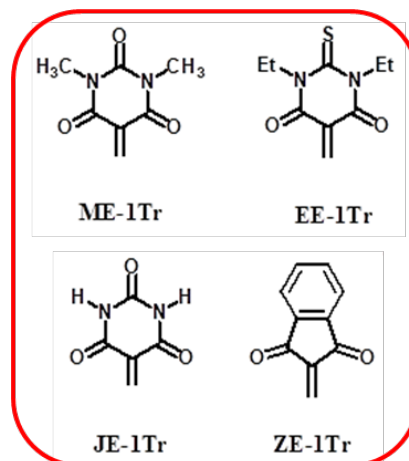
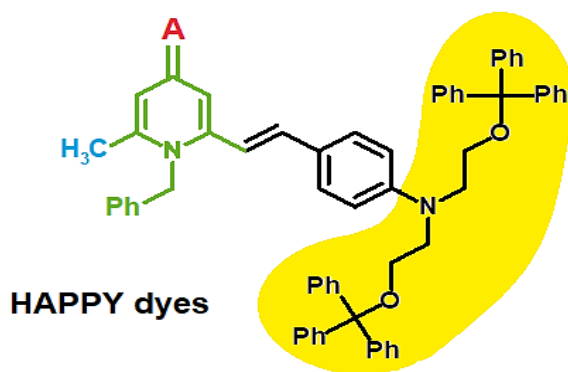
5.7. attēls. Detalizētas 4H-pirāna atvasinājumu struktūrformulas.

Nesimetriskie WK-1-tipa atvasinājumi: 5-(2-(4-(Bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metil-4H-pirān-4-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (**MWK-1**); 5-(2-(4-(Bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metil-4H-pirān-4-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions (**EWK-1**);

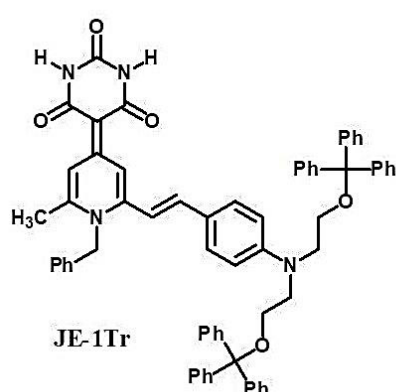
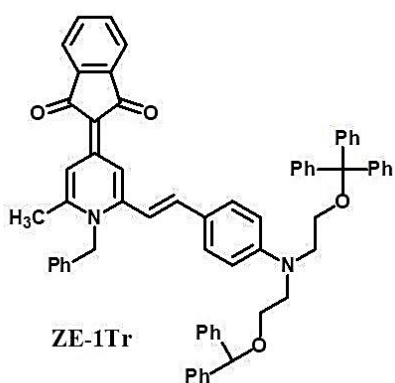
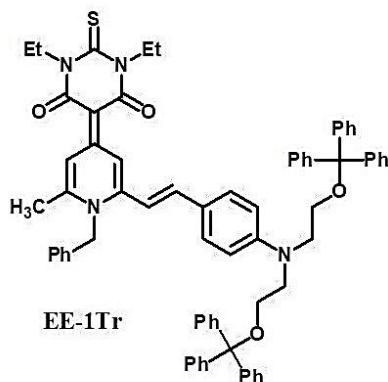
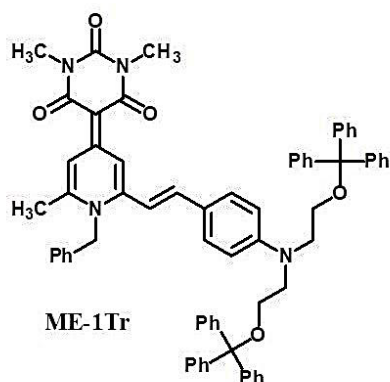
Simetriskie WK-2-tipa atvasinājumi: 5-(2,6-Bis(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4H-pirān-4-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (**MWK-2**); 5-(2,6-Bis(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-4H-pirān-4-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions (**EWK-2**)

5.1.4. 1H-piridīna atvasinājumi

1H-piridīna atvasinājumi (*HAPPY dyes*) ir nesimetriskās lāzerkrāsvielu molekulas, kas iegūtas WK-1-tipa atvasinājumu tālāku modifikāciju rezultātā, sintēzes procesā notiekot to sastāvā esošā 4H-pirāna gredzena konversijai par 1H-piridīna fragmentu [89]. *HAPPY dyes* radikāli atšķiras no visām Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē Dr. chem. Elmāra Zariņa un profesora Valda Kokara vadībā līdz šim sintezētajām un pētītajām pirānilidēn fragmentu saturošajām lāzerkrāsvielām. To unikalitāte ir ar benzil grupas pievienošanu modificēta molekulas hromoforā daļa, t. i., pirānilidēn fragmentā esošā skābekļa aizvietošana ar slāpekli, kam pievienota benzilgrupa. Detalizēts 1H-piridīna atvasinājumu sintēzes process ir aprakstīts [89]. Struktūras ziņā vienīgā 1H-piridīna atvasinājumu atšķirīgā iezīme ir dažādas elektronu akceptorās grupas: 1,3-dimetil-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (ME-1Tr); 1,3-dietil-2-tioksodihidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions (EE-1Tr); pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (JE-1Tr); 1H-indēn-1,3(2H)-dions (ZE-1Tr) (*skatīt 5.8. un 5.9. attēlu*).



5.8. attēls. Vispārīgā 1*H*-piridīna atvasinājumu struktūrformula (sarkans – “A” atšķirīgais elektronu akceptors: 1,3-dimetil-pirimidīn-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions (ME-1Tr); 1,3-dietil-2-tioksīdihidropirimidīn-4,6(1*H*,5*H*)-dions (EE-1Tr); pirimidīn-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions (JE-1Tr); 1*H*-indēn-1,3(2*H*)-dions (ZE-1Tr); gaiši zaļš – benzil-piridīn-4(1*H*)-ilidēn fragments; dzeltens – *bis*-tritoloksietilamino telpiskās grupas; gaiši zils – metil grupa)

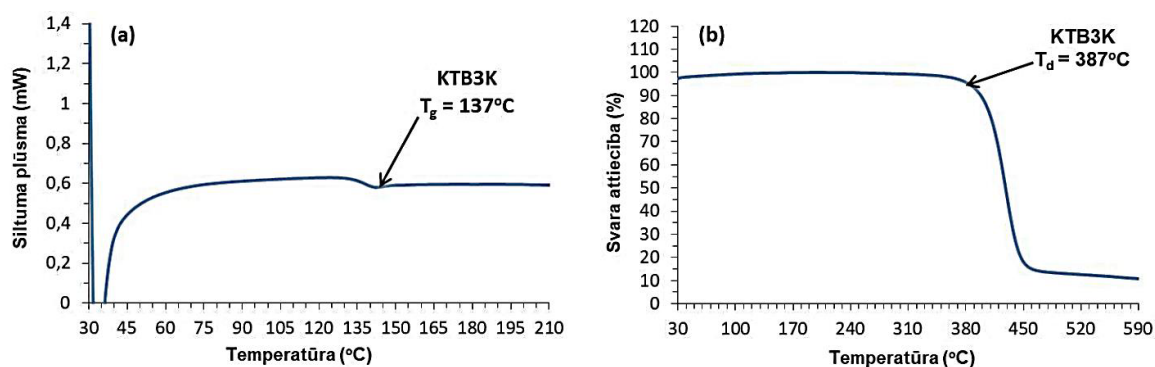


5.9. attēls. Detalizētas 1*H*-piridīna atvasinājumu struktūrformulas.

5-(1-Benzil-2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1*H*)-ilidēn)-1,3-dimetilpirimidīn-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions (**ME-1Tr**); 5-(1-Benzil-2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1*H*)-ilidēn)-1,3-dietil-2-tioksīdihidropirimidīn-4,6(1*H*,5*H*)-dions (**EE-1Tr**); 5-(1-Benzil-2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1*H*)-ilidēn)pirimidīn-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions (**JE-1Tr**); 2-(1-Benzil-2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-metilpiridīn-4(1*H*)-ilidēn)-1*H*-indēn-1,3(2*H*)-dions (**ZE-1Tr**)

5.2. Pētāmo savienojumu termoplastisko īpašību atkarība no to molekulu struktūras

Visiem šajā darbā pētītajiem savienojumiem Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē *Dr. chem.* Elmāra Zariņa vadībā tika noteiktas to stiklošanās, kušanas un sadalīšanās temperatūras. Pētot, kā mainās savienojumu siltumietilpība atkarībā no temperatūras izmaiņām, tiem ar diferenciālās skenējošās kalorimetrijas metodi tika noteikta stiklošanās temperatūra. Atliekot eksperimentālos datus grafikā, kā $Q(T)$, tā tika noteikta līknes pārliekuma punktā. Par vielu kušanas temperatūru tika noteikta temperatūra, pie kuras notiek tās agregātstāvokļa pāreja – no cieta uz šķidru. Vielu termiskās sadalīšanās temperatūra tika noteikta ar termogravimetrijas metodi, mērot vielas masas izmaiņas atkarībā no temperatūras, nosakot to punktu, kur vielas sākotnējās masas samazinājums atbilst 5 %.



5.10. attēls. KTB3K stiklošanās (a) un sadalīšanās (b) temperatūru noteikšanas grafiskā metode

Tika noteikts, ka ar 9*H*-karbazola grupu pievienošana molekulas elektronu donorai un elektronu akceptorai daļai palielina savienojuma termiskās stabilitātes un stiklošanās temperatūru. Piemēram, salīdzinājumā ar pārējiem savienojumiem visaugstākās termiskās stabilitātes un stiklošanās temperatūras ($T_d = 387^\circ\text{C}$, $T_g = 137^\circ\text{C}$) piemīt KTB3K, kam 9*H*-karbazola grupas ir gan elektronu donorā, gan akceptorā daļā (*skatīt 5.1.–5.5. tabulu*). Tika noteikts, ka termiskās stabilitātes un stiklošanās temperatūras samazinās līdz ar pievienoto 9*H*-karbazola grupu skaita samazināšanos. Termiskās stabilitātes paaugstināšanās (KTB3K gadījumā) vai samazināšanās (KTBC, Bis-K4CK gadījumā) ir skaidrojama ar 9*H*-karbazola un trifenilgrupu ciešu sterētisku (*sterical*) mijiedarbību [48] jeb neskatoties uz konjugācijas neesamību, šo telpisko grupu un fragmentu izvietojšanās telpā dēļ notiekošo to elektronu mākoņu daļēju pārklāšanos un līdz ar to spēcīgu mijiedarbību [97].

Pirānilidēn fragmentu saturošo bis-stiril-DWK-tipa atvasinājumu stiklošanās temperatūras ir 71–119 °C robežās, savukārt to kušanas temperatūra ir ap 157–283 °C, bet sadalīšanās temperatūra atrodas 173–326 °C diapazonā (*skatīt 5.1. tabulu*).

5.1. tabula. Pirānilidēn fragmentu saturošo bis-stiril DWK tipa savienojumu: T_g – stiklošanās temperatūra (“g” no angļu val. glass transition), T_m – kušanas temperatūra (“m” no angļu val. melting), T_d – sadalīšanās temperatūra (“d” no angļu val. decomposition) [88]

	T_g , (°C) 1.karsēšana	T_g , (°C) 2.karsēšana	T_k , (°C)	T_d , (°C)
DWK-3	–	–	246	280
DWK-4	115	102	157	198
DWK-5	139	112	165	173
DWK-6	143	119	244	301
DWK-7	99	71	283	310
DWK-8	–	–	234	326

Pirānilidēn fragmentu saturošo bis-stiril-DWK-tipa atvasinājumu stiklošanās temperatūras ir 97–109 °C robežās, savukārt to kušanas temperatūra ir ap 155–164 °C, bet sadalīšanās temperatūra atrodas 312–333 °C diapazonā (skatīt 5.2. tabulu).

5.2. tabula. Pirānilidēn fragmentu saturošo bis-stiril DWK-T tipa savienojumu termoplastiskās īpašības [87]

	T_g , (°C) 1. karsēšana	T_g , (°C) 2. karsēšana	T_k , (°C)	T_d , (°C)
DWK-aT	107	–	162	333
DWK-bT	102	101	164	333
DWK-cT	110	109	164	312
DWK-dT	–	–	155	318
DWK-eT	–	97	–	–
DWK-ft	–	–	–	–

2-ciānoetiķskābes atvasinājumu jeb KTB tipa savienojumu stiklošanās temperatūras ir 94–137 °C robežās, un to sadalīšanās temperatūra atrodas 190–387 °C diapazonā (skatīt 5.3. tabulu).

5.3. tabula. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu termoplastiskās īpašības [48]

	T_g , (°C) 1.karsēšana	T_g , (°C) 2.karsēšana	T_d , (°C)
KTB	–	94	307
KTBC	–	99	221
KTB3K	141	137	387
Bis-K4C	104	101	383
Bis-K5C	–	99	362
Bis-K4CK	107	107	190

4H-pirāna atvasinājumu WK-1 stiklošanās temperatūras ir 77–101 °C un sadalīšanās temperatūra 280–288 °C, savukārt WK-2-tipa atvasinājumu gadījumā šīs vērtības ir nedaudz augstākas, attiecīgi 76–118 °C un 285–303 °C (skatīt 5.4. tabulu).

5.4. tabula. 4H-pirāna atvasinājumu WK-1 un WK-2 termoplastiskās īpašības [89]

	T _g , (°C) 1. karsēšana	T _g , (°C) 2. karsēšana	T _d , (°C)
MWK-1	77	86	288
MWK-2	–	76	285
EWK-1	108	101	280
EWK-2	119	118	303

1H-piridīna atvasinājumu jeb *HAPPY dyes* stiklošanās temperatūras ir 83–139 °C, bet termiskās sadalīšanās temperatūra 260–296 °C (skatīt 5.5. tabulu).

5.5. tabula. 1H-piridīna atvasinājumu jeb *HAPPY dyes* termoplastiskās īpašības [89]

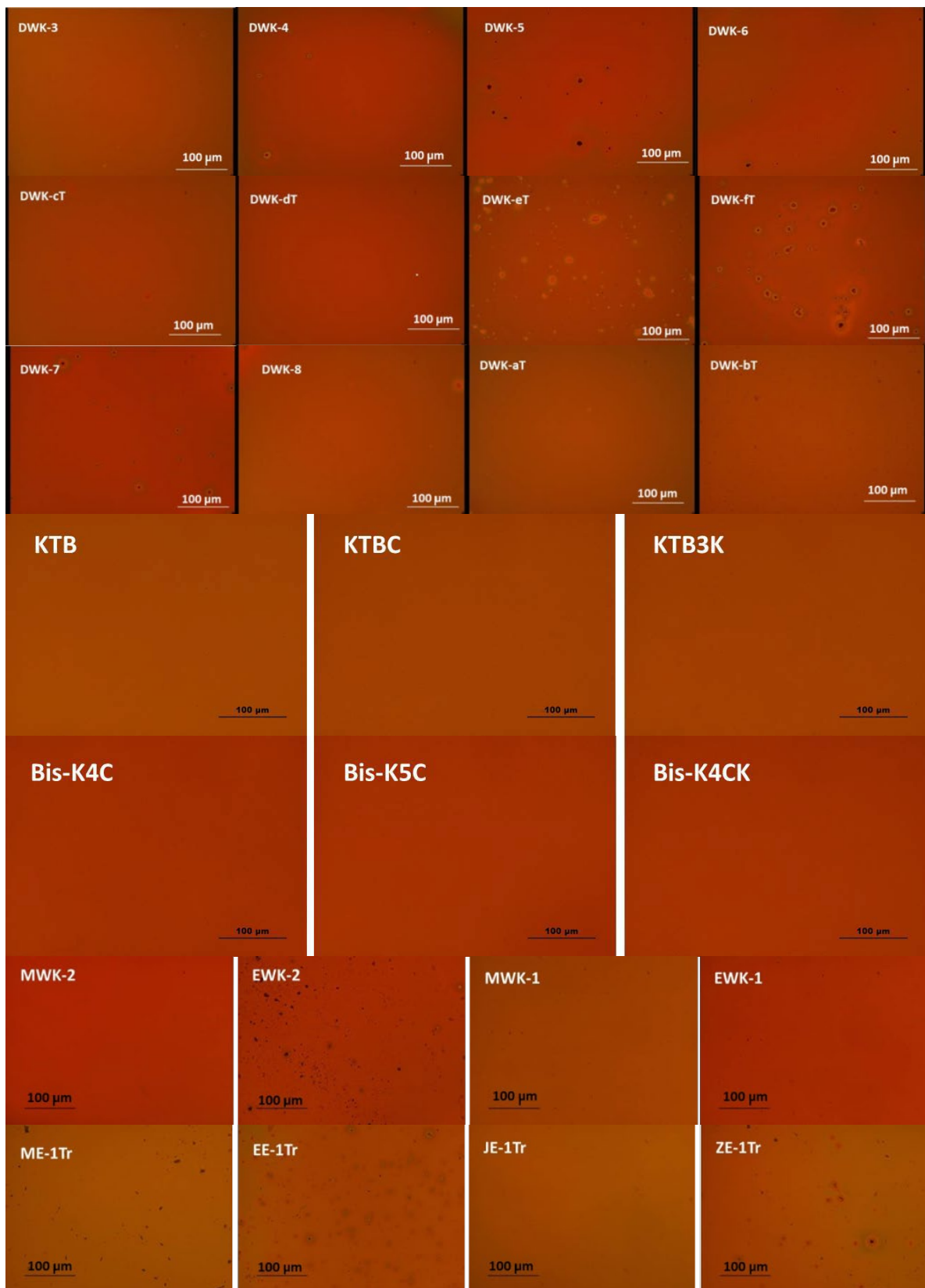
	T _g , (°C) 1.karsēšana	T _g , (°C) 2.karsēšana	T _d , (°C)
ZE-1Tr	139	–	296
JE-1Tr	139	140	288
ME-1Tr	83	92	295
EE-1Tr	103	99	260

5.3. No šķīduma pagatavoto amorfo plāno kārtiņu morfologijas

Viens no ātrākiem, vienkāršākiem un lētākiem veidiem savienojumu veidoto pārklājumu optiskās kvalitātes noteikšanai ir to morfologijas izpēte ar optisko mikroskopu, uzņemot paraugu virsmas optiskos attēlus.

Visu pētīto savienojumu viena no galvenajām priekšrocībām ir molekulas elektronu donora grupai pievienoto apjomīgo telpisko grupu ietekmē praktiski pilnīgi novērsta savienojumu agregācija un kristalizācija. Kā rezultātā uzlabojas to spēja veidot amorfas struktūras kārtiņas (skatīt 5.11. attēlu). Pateicoties praktiski pilnībā novērstiem zudumiem jeb gaismas izkliedei, kas radās uz kārtiņā esošiem agregātu un kristalizācijas centru ieslēgumiem, ievērojami uzlabojas kārtiņu optiskā kvalitāte, sekmējot PLQY pieaugumu un ASE ierosmes sliekšņa vērtības samazināšanos. Taču šīm modifikācijām ir vēl viens būtiskāks sasniegums – jauniegūto savienojumu spēja veidot amorfas struktūras plānas kārtiņas no šķīdumiem, kas ne tikai atvieglo to pagatavošanas procesu, bet arī ievērojami samazina pagatavošanas izmaksas, padarot šos savienojumus konkurētspējīgākus un krietni vien perspektīvākus dažādiem gaismu pastiprinošiem fotonikas pielietojumiem.

Darbā pētīto savienojumu veidoto plāno kārtiņu struktūras izpētei visiem paraugiem tika uzņemti optiskie attēli, kas aplūkojami 5.11. attēlā.



5.11. attēls. Pirānīdēn fragmentu saturošo pētāmo savienojumu no šķīduma veidoto plāno kārtiņu virsmas optiskie attēli 200× palielinājumā

No uzņemtajiem optiskajiem attēliem izriet, ka KTB tipa lāzerkrāsvielas ir vienīgā pirānilidēna savienojumu grupa, kas veido ideāli gludas, amorfas plānas kārtiņas. Savukārt dažu savienojumu gadījumā tā arī nav izdevies līdz galam novērst struktūras nepilnības. Virsmas attēlos uz to norāda mazi, spoži punkti – kristālu veidošanos (biežāk) vai molekulu aglomerēšanos (piemēram, DWK-eT) vai melni punkti – neizšķīdušās vielas apgabali (piemēram, DWK-5) (skatīt 4.5. attēlu). Noteikts, ka mazu izmēru veidojumi, kuru īpatsvars uz cm^2 ir niecīgs, nerada būtisku ietekmi uz savienojumu ASE īpašībām. Noteikta likumsakarība starp savienojumu stiklošanās temperatūru un: (1) kārtiņu struktūru – visviendabīgākās amorfas kārtiņas bez kristālu un agregātu ieslēgumiem veido savienojumi ar visaugstākām stiklošanās temperatūrām; (2) ASE īpašībām – savienojumiem, kam bija grūti vai nebija iespējams noteikt stiklošanās temperatūru – ASE nebija ierosināma pat pie lielām ierosmes enerģijām ($> 2\text{mJ}/\text{cm}^2$), piemēram, DWK-dT, DWK-eT un DWK-ft. Kā rezultātā tika secināts, ka trifenilpiperazin telpiskās grupas pievienošana (DWK-T savienojumi) negatīvi ietekmē veidotās kārtiņas optisko kvalitāti, apgrūtinot vai padarot neiespējamu ASE ierosināšanu.

Ar profilometru “Dektak-150” veiktie mērījumi apliecina, ka visu 5.11. attēlā aplūkojamo paraugu kārtiņu biezums ir 350–450 nm, savukārt katrā paraugā veidoto kārtiņu biezuma izmaiņas (virsmas gludums) jeb reljefainība ir $\leq \Delta \pm 20$ nm.

5.4. Pētāmo savienojumu optisko īpašību atkarība no molekulu struktūras

5.4.1. Pētāmo vielu neatšķaidīto amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un emisijas īpašības

Jau pašas pirmās DCM molekulas modifikācijas pierādīja, ka stipra mijiedarbība starp blakus esošām krāsvielu molekulām cietā stāvoklī (kārtiņā) un to sekmētā fotoluminiscences dzēšanās (un līdz ar to arī neiespējamība ierosināt ASE) var tikt samazināta, pateicoties telpisko grupu pievienošanai molekulā, kas sekmētu šīs mijiedarbības samazināšanos. Tā, piemēram, tika pierādīts, ka telpiskās tritiloksietil grupas pievienošana molekulai sekmē ne tikai amorfas struktūras kārtiņu veidošanos no šķīduma, bet arī ievērojami samazina starpmolekulāro mijiedarbību, kā rezultātā ar tās pievienošanu modificētiem DCM atvasinājumiem kļuva iespējams ierosināt ASE pie dažus simtus līdz desmitus lielas $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ierosmes enerģijas [49]. Šī iemesla dēļ, pateicoties tritiloksietil grupas minimālajai ietekmei uz elektronu optiskajām pārejām, tā tika piesaistīta arī pie citu krāsvielu molekulu hromoforiem.

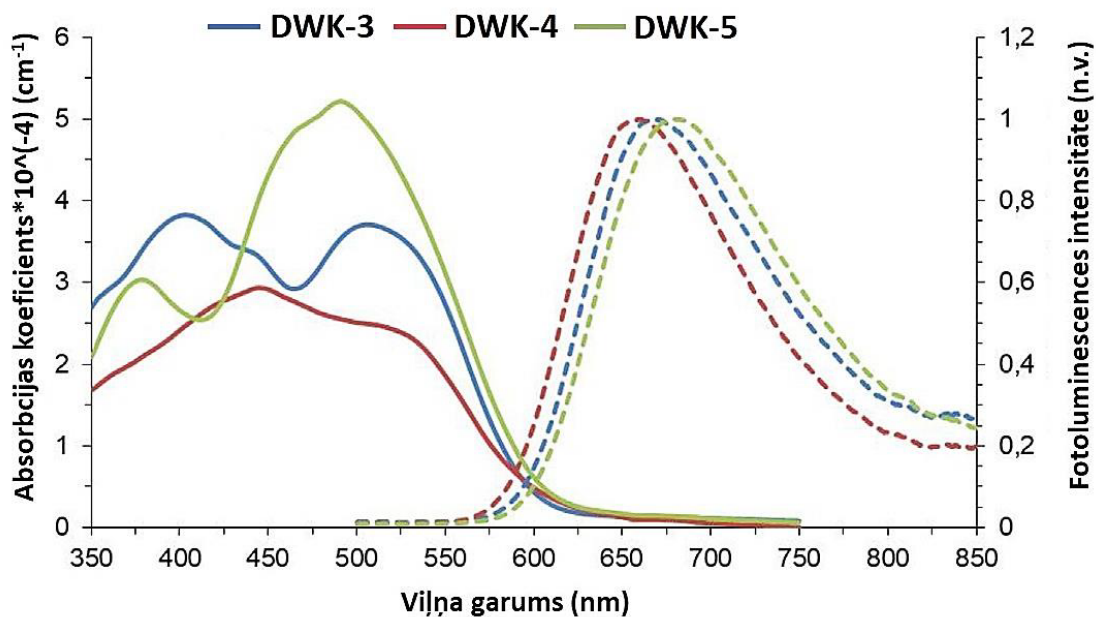
Taču sintēzes procesā veicamām molekulu modifikācijām iespējamās nepilnības, jo nekad nevar pilnībā paredzēt pievienoto grupu ietekmi, t. i., mijiedarbību ar tās saturošās molekulas pārējām grupām un fragmentiem, gan arī mijiedarbību ar blakus esošām molekulām. Tāpēc tik būtiski ir izpētīt pievienoto grupu ietekmi uz molekulā notiekošajām elektronu optiskajām pārejām.

Kā parādīja pētāmo savienojumu absorbcijas un emisijas spektri – dažādu aizvietotāju pievienošana molekulas donorā daļā esošam stiril fragmentam atkarībā no šo aizvietotājgrupu elektronu donoro vai akceptoru īpašību spēcīguma, t. i., dalības molekulā notiekošajās elektronu optiskajās pārejās, sekmē savienojumu absorbcijas un emisijas spektra izmaiņas (spektra nobīde, papildu absorbcijas maksimuma joslu parādīšanos, spektra izplešanos, izmaiņas Stoksa nobīdē, ASE sliekšņa vērtībā u. c.). To ietekme vērojama arī molekulas stiklošanās, kušanas un termiskās sadalīšanās temperatūrā. Piemēram, pievienojot stiril fragmentam stipri elektro negatīvus elementus kā hlors vai skābeklis, tie sāk pievilkt elektronus no blakus esošām molekulām, kā rezultātā palielina mijiedarbību starp blakus esošām krāsvielu molekulām, kas savukārt var sekmēt kārtiņas kristalizēšanos.

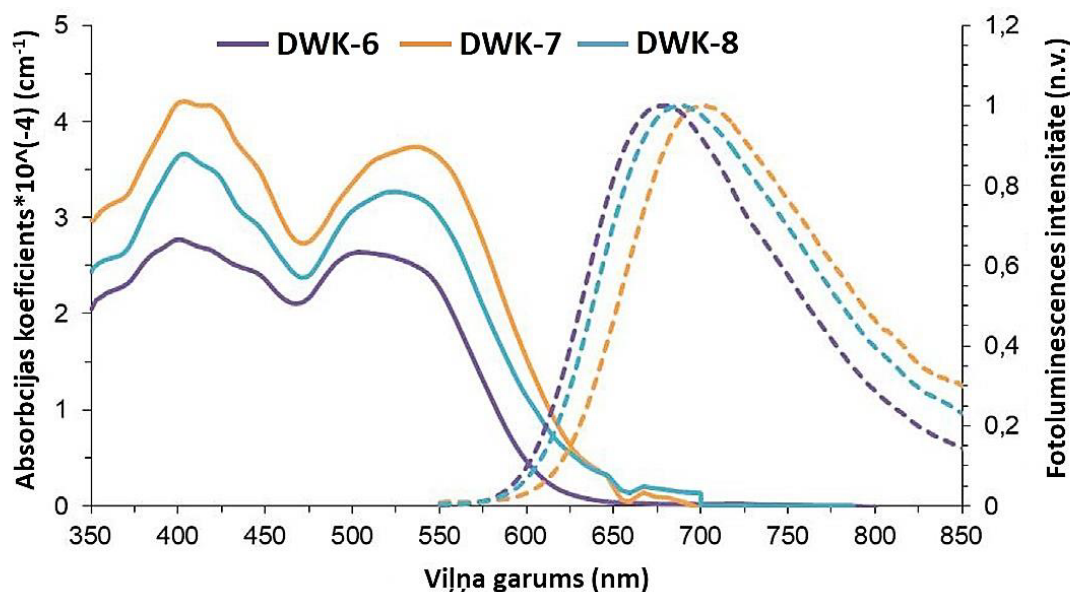
Dažādu gaismu pastipriņošo sistēmu, organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides un citu organiskās fotonikas pielietojumiem perspektīvo emiteru molekulu (lāzera krāsvielu) absorbcijas un fotoluminiscences īpašību, fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) un pastiprinātās spontānās emisijas īpašību uzlabošanai Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē *Dr. chem.* Elmāra Zariņa un profesora Valda Kokara vadībā secīgos sintēzes procesos tika veikta dažādu akceptoru un donoro grupu pievienošana pirānilidēn fragmentam, kam sekoja promocijas darbaā veiktā to radītās ietekmes izpēte, kuras rezultātā īpašības pasliktinošās grupas tika aizvietotas ar citām, sintezējot jaunus uzlabotos savienojumus. Kā rezultātā tika sintezēti pieci pirānilidēn fragmentu saturošie atvasinājumi tipi.

5.4.1.1. Bis-stiril-DWK-tipa atvasinājumi

DWK savienojumu optiskās un ASE īpašības galvenokārt nosaka elektronu pārneses procesi starp molekulas elektronu donorās daļas 2-(4-(Bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril grupu un elektronu akceptoru – malonitril fragmentu. Spektrā tam atbilst 350–600 nm diapazonā esoša vairāk nekā 200 nm plata intensīva absorbcija un tikpat plata aptuveni 150 nm Stoksa nobīdīta fotoluminiscence. Savukārt zilo nobīdi starp DWK savienojumu maksimumiem izraisa papildu elektronu pārneses procesi starp 2-(4-(Bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril fragmentu un molekulas otram stiril fragmentam pievienoto aizvietotāju R². Taču vairāku iespējamo DWK savienojumu konformāciju dēļ nav iespējams viennozīmīgi noteikt un definēt likumsakarības starp dažādos savienojumos notiekošo elektronu pārejas procesu radīto ietekmi uz to optiskajām īpašībām. Tāpēc iegūtie absorbcijas un fotoluminiscences spektri ir visu šo konformāciju sajaukums (*skatīt 5.12. un 5.13. attēlu*).



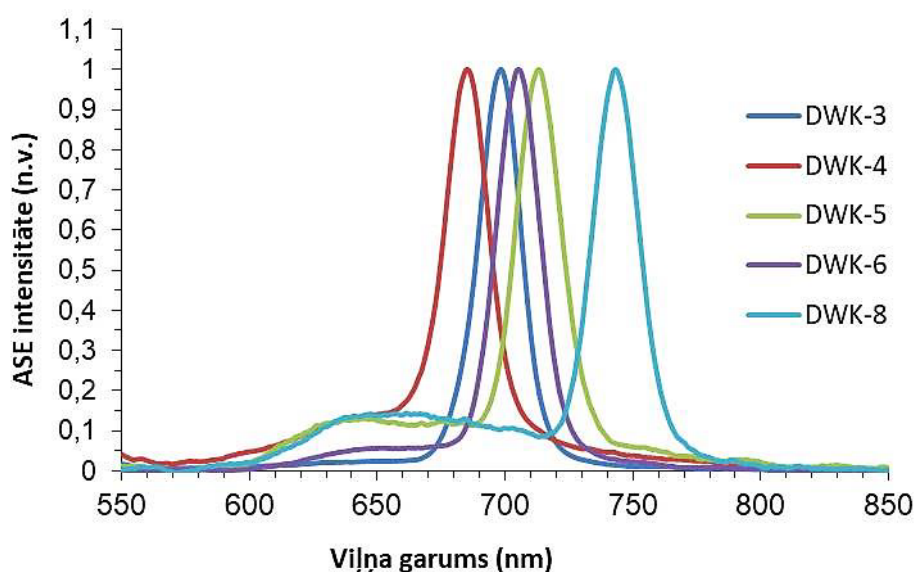
5.12. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo pētāmo *bis*-stiril-DWK-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri



5.13. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo pētāmo *bis*-stiril-DWK-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri

Divu absorbcijas maksimumu parādīšanās ir saistīta ar diviem dažādiem elektronu pārnese procesiem: īsāku viļņu diapazonā esošais maksimums atbilst elektronu pārnese procesiem starp 2-(4-(*bis*(2-(tritolksi)etil)amino)stiril fragmentu un molekulas otram stiril fragmentam pievienotām R² grupām, savukārt sarkani nobīdīts no tā otrais absorbcijas maksimums atbilst elektronu pārejām starp molekulas elektronu donorās daļas 2-(4-(*bis*(2 (tritolksi)etil)amino)stiril grupu un elektronu akceptoru – malonitrila fragmentu. Jo spēcīgākas elektronu akceptorās (elektronus atvelkošās) īpašības piemīt R² aizvietotājam, jo lielāka kļūst pirmā absorbcijas maksimuma

intensitāte un jo vairāk tas zili nobīdās no otrā absorbcijas maksimuma [88]. Jo spēcīgākas elektronu akceptorās īpašības piemīt R² (piemēram, ciāno- un izobutil-oksikarbonil-), jo vairāk savienojumu fotoluminiscences spektrs (attiecīgi: DWK-7 un DWK-8) sarkani nobīdās uz tālāku IS viļņu diapazonu [88]. Balstoties uz iegūtiem rezultātiem un ķīmiķu sniegto informāciju par sintēzes procesā pievienoto aizvietotāju grupu elektrontieksmi, elektronu akceptorām īpašībām [88] un to ietekmi uz savienojuma īpašībām, atkarībā no atrašanās donorā vai akceptorā [88] tika noteikts, ka: spēcīgas elektronu akceptorās īpašības uzrādošo aizvietotāju pievienošana stiril grupas donorai daļai, kopā ar to saturošo stirilfragmentu kļūstot par vēl vienu molekulas akceptoru daļu, radot papildu mijiedarbības starp blakus esošām krāsvielu molekulām, kā rezultātā samazina savienojumu PLQY un palielina ASE ierosmes sliekšņa vērtību (*skatīt 5.14. attēlu un 5.5. tabulu*). Piemēram, -CN grupu pievienošana (DWK-7) radīja tik lielu starpmolekulāro mijiedarbību pieaugumu, ka padarīja neiespējamu ASE ierosmi pat pie ekstrēmi lielām ierosmes enerģijām 2 mJ/cm² [88]. Salīdzinājumā ar iepriekš pētītiem nesimetriskiem *bis*-stiril-DWK-T tipa atvasinājumiem [87], kam vispār nebija ierosināma ASE, un *bis*-stiril-DWK atvasinājumu pirmsteci – simetrisko, divas vienādas *bis*-tritoloksietil amino donor daļas saturošo, DWK-2 [49, 98], tā otrās *bis*-tritoloksietil amino grupas aizvietošana ar: (1) -COOCH₂-CH(CH₃)₂ (DWK-8); -Cl (DWK-6) un -H (DWK-3) sekmēja savienojumu ASE ierosmes sliekšņa vērtības samazināšanos par 160-12 μJ/cm²; (2) savukārt aizvietošana ar -OCH₃ (DWK-4) un -N(CH₃)₂ (DWK-5) – ASE ierosmes sliekšņa vērtības 2-5 kāršu palielināšanos. Turpretim -CN (DWK-7) grupas pievienošana DWK-2 [49, 98] stiril fragmentam pārvērta to vēl vienā molekulas akceptorā daļā, radot spēcīgu papildu molekulu savstarpējo mijiedarbību cietā kārtiņā, padarot neiespējamu ASE ierosmi.



5.14. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo neatšķaidītu *bis*-stiril-DWK-tipa atvasinājumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri (“n.v. – normētas vienības”)

Eksperimentāli pierādīts, ka savienojumu PLQY un ASE īpašības ir cieši saistītas ar R^2 aizvietotājgrupu dalību molekulā notiekošajās optiskajās pārejās un apgriezti proporcionālas to elektronu akceptoru īpašību pieaugumam. Jo vājākas elektronu akceptorās īpašības ir stiril fragmentam pievienotām R^2 aizvietotājgrupām, jo zemākas ir savienojuma ASE ierosmes sliekšņa vērtības. Piemēram, vāju elektronu donoru isobutylkarbonil, hloru vai metoksi grupu saturošā DWK-8, DWK-6 vai DWK-4 ASE ierosmes enerģija ir vairāk nekā 9–2,5 reizes zemākas par stipru elektronu donoro dimetilamino grupu saturošo DWK-5 ASE ierosmes sliekšņa vērtību (*skatīt 5.14. attēlu un 5.5. tabulu*). DWK-8 un DWK-6 ASE ierosmes sliekšņa vērtības ir līdz pat divas reizes zemākas par DWK-2. DWK-5 gadījumā dimetilamino aizvietotājgrupas pievienošana molekulas elektronu donorās daļas stiril fragmentam sekmēja ne tikai spēcīgu molekulu savstarpējās mijiedarbības pieaugumu cietā kārtiņā, bet arī izraisīja divu blakus esošo molekulu agregāciju, apliecinot, ka savienojumu ASE īpašības ir atkarīgas ne tikai no pievienoto telpisko grupu izmēra, bet arī pievienoto R^2 aizvietotājgrupu īpašību ietekmē radīto mijiedarbību ar to saturošās molekulas daļām un blakus esošām molekulām [88].

5.5. tabula. Neatšķaidītu bis-stiril-DWK-tipa atvasinājumu absorbcija, fotoluminiscence, fotoluminiscences kvantu iznākums (PLQY) un pastiprinātās spontānās emisijas īpašības plānās kārtiņās [88]

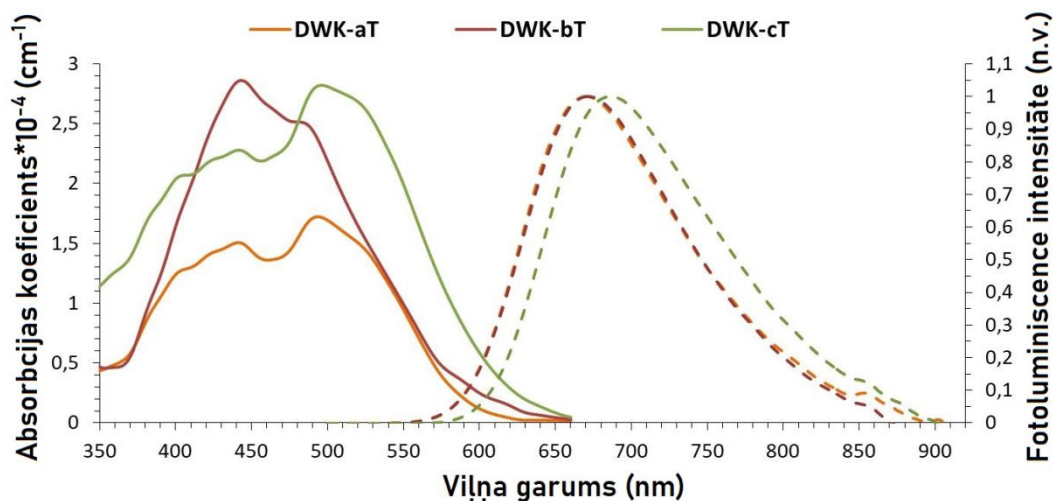
Savienojums	DWK-3	DWK-4	DWK-5	DWK-6	DWK-7	DWK-8
λ_{abs} , (nm)	508±2	502±2	492±2	505±2	535±2	530±2
λ_{PL} , (nm)	667±2	659±2	682±2	680±2	700±2	689±2
PLQY, (%)	3,1±1	3,1±1	3,0±1	4,2±1	2,0±1	2,3±1
λ_{ASE} , (nm)	699±2	684±2	713±2	703±2	–	743±2
FWHM, (nm)	14±2	17±2	18±2	17±2	–	18±2
E_{th} , ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	318±16	623±31	1589±79	199±10	–	170±8

λ_{abs} – absorbcijas maksimuma viļņa garums; λ_{PL} – fotoluminiscences maksimuma viļņa garums; PLQY – foto luminescences kvantu iznākums (angļu val. PLQY – Photoluminescence Quantum Yield); λ_{ASE} – pastiprinātās spontānās emisijas pīķa maksimuma viļņa garums; FWHM – pastiprinātās spontānās emisijas pīķa pusplatums pie maksimālās emisijas intensitātes; E_{th} – ierosmes enerģijas vērtība, pie kuras parādās pastiprinātā spontānā emisija (angļu val. ASE – Amplified Spontaneous Emission; FWHM – Full Width of Half Maximum) ASE ierosme veikta ar ns lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtošanās frekvence 10 Hz).

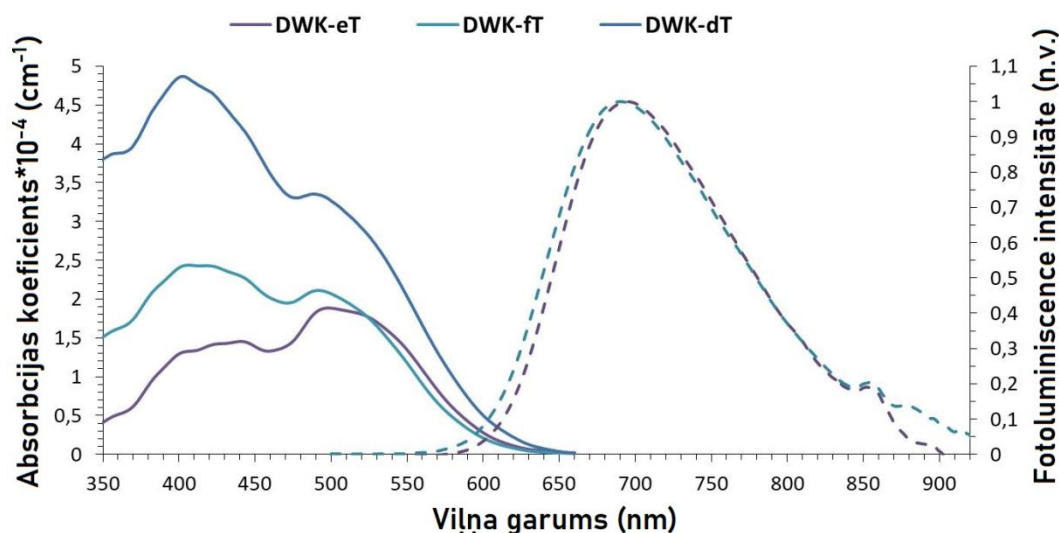
Cerībā uzlabot savienojumu emisijas īpašības DWK tipa savienojumu elektronu donorā daļa tika modificēta, veicot stiril fragmentam pievienoto telpisko bis-tritiloksietilamino grupu aizvietošanu ar 5,5,5-trifenilpentilpiperazīn-1-il grupu. Rezultātā tika sintezēti seši DWK-T-tipa atvasinājumi.

5.4.1.2. Bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumi

DWK-T-tipa atvasinājumu optiskās un ASE īpašības galvenokārt nosaka elektronu pārneses procesi starp molekulas elektronu donorās daļas ((5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril grupu un elektronu akceptoru – malonitril fragmentu. To ietekmē salīdzinājumā ar DWK analogiem DWK-T absorbcijas maksimumi ir par 16–35 nm (attiecīgi DWK-bT ~ DWK-4 un DWK-eT ~ DWK-8) zili nobīdīti un atrodas 486–495 nm spektrālā diapazonā. Savukārt otram stiril fragmentam pievienotās R² aizvietotāj grupas atkarībā no tām piemītošām īpašībām divējādi ietekmē šos molekulā notiekošos pārneses procesus: vai nu darbojas kā elektronu donori, notiekot molekulas ierosmei, vai nu kā elektronu akceptoru – piesaistot elektronus, brīdī, kad notiek relaksācijas process. Līdzīgi DWK savienojumiem, arī DWK-T absorbcijas spektros ir vērojami divi maksimumi, kur pirmā intensitāte un atrašanās vieta lielā mērā ir atkarīga no pievienotās R² aizvietotāj grupas un tās īpašību duālās dabas izpausmei uz pārneses procesiem. Zilās nobīdes samazinājums starp maksimumiem ir saistīts ar 5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril grupas mazākiem telpiskiem izmēriem, kas sekmē molekulu telpisko izmēru samazināšanos un starpmolekulāro mijiedarbību pieaugumu. Pie kam 5,5,5-trifenilpentil)piperazīn-1-il)stiril grupa nav pilnībā pasīva un ietekmē molekulā notiekošos elektronu pārneses procesus, mijiedarbojoties gan ar to saturošās molekulas daļām, gan ar blakus esošām molekulām (skatīt 5.15. un 5.16. attēlu).



5.15. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo pētāmo bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri

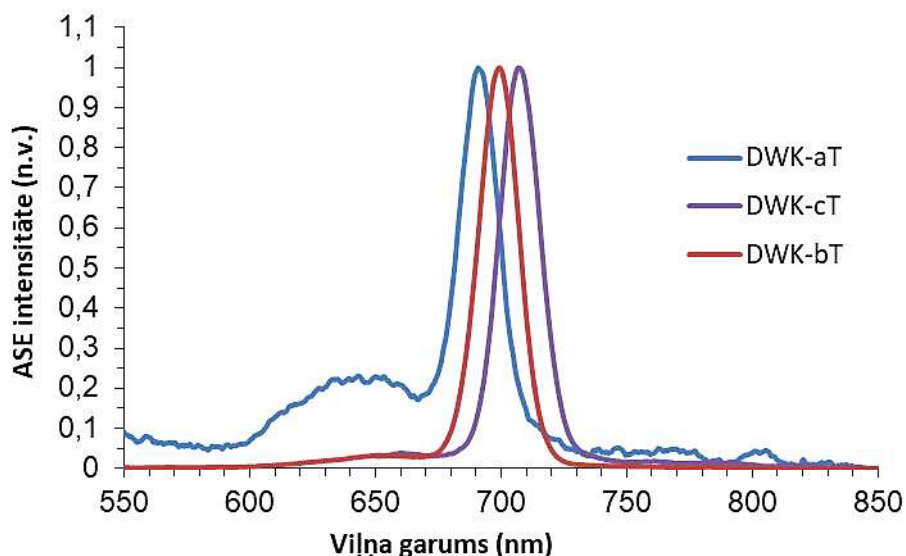


5.16. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo pētāmo bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri

Šī iemesla dēļ DWK-T molekulās salīdzinājumā ar DWK pievienoto R^2 , $-OCH_3$ un $-Cl$ duālās dabas izpausme atšķiras. DWK-T fotoluminiscences maksimumi atrodas 672–695 nm spektrālā diapazonā, kas salīdzinājumā ar DWK analogiem ir par 9–13 nm (attiecīgi DWK-cT ~ DWK-6 un DWK-bT ~ DWK-4) sarkani nobīdīti. Izņemot izopropiloksikarbonil grupu saturošo DWK-eT, kas ir par 5 nm zili nobīdīts no tā analogā DWK-8. Līdzīgi DWK savienojumiem, telpiski lielu un spēcīgi elektronu piesaistošu aizvietotāju $-CN$ (DWK-dT), $-COO-CH_2CH(CH_3)_2$ (DWK-eT) un $-COO-(CH_2)_4CPh_3$ (DWK-ft) klātbūtne molekulas donorā, izraisa absorbcijas un fotoluminiscences spektru sarkano nobīdi, te, no DWK-aT, attiecīgi ≤ 9 nm un ≤ 23 nm. Savukārt DWK-dT gadījumā, $-CN$ grupas elektronu akceptoru īpašību pieaugums sekmē starpmolekulārās mijiedarbības pieaugumu, izraisot pilnīgu fotoluminiscences dzēšanos. Pretēji DWK analogiem $-OCH_3$ un $-Cl$ saturošo DWK-bT un DWK-cT ASE ierosmes sliekšņa vērtības ir trīskārt zemākas par DWK-aT, attiecīgi 327 un 462 $\mu J/cm^2$ pret 1091 $\mu J/cm^2$.

Kā rezultātā $-OCH_3$ un $-Cl$ duālās dabas izpausme var tikt izskaidrota ar: (1) savienojuma ierosmes procesā notiekošo $-Cl$ un $-OCH_3$ aizvietotājgrupu nesa-pāroto elektronu nobīdi (disociācijā) attiecībā pret pārējo molekulas daļu; un/vai (2) hlora un skābekļa lielās elektronegativitātes ietekmi: tie it kā “izvelk”, nobīda elektronus no molekulas. Kas savukārt rada papildu mijiedarbības starp blakus esošām molekulām. DWK-aT 6-stiril-fragments arī piedalās šajos lādiņnesēju pārnese procesos, taču daudz mazākā mērā. DWK-dT, DWK-eT un DWK-ft gadījumā atšķirībā no DWK-aT, DWK-bT un DWK-cT to donorās daļas stiril fragmentam pievienotam aizvietotājam R^2 piemīt tikai elektronu “atvilkšanas” īpašības, kā rezultātā ar tiem saistītais 6-stiril fragments pārtop par vēl vienu molekulas elektronu akceptoru daļu. Sekmējot papildu mijiedarbību rašanos starp blakus esošām molekulām, kas gala rezultātā kļūst par iemeslu, kāpēc šiem savienojumiem

pat pie ekstrēmi lielām ($\geq 2 \text{ mJ/cm}^2$) ierosmes enerģijām neizdodas ierosināta ASE [87] (skatīt 5.17. attēlu un 5.6. tabulu).



5.17. attēls. Pirānilidēn fragmentu saturošo neatšķaidītu bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri ("n. v. – normētas vienības")

5.6. tabula. Neatšķaidītu bis-stiril-DWK-T-tipa atvasinājumu absorbcija, fotoluminiscence, PLQY un ASE īpašības amorfās kārtiņās [87]

Savienojums	DWK-aT	DWK-bT	DWK-cT	DWK-dT	DWK-eT	DWK-ft
λ_{abs} , (nm)	486±2	486±2	492±2	487±2	495±2	495±2
λ_{PL} , (nm)	672±2	672±2	689±2	–	695±2	691±2
PLQY, (%)	1,8±1	2,9±1	0,6±0,5	–	0,59±0,5	2 ±1
λ_{ASE} , (nm)	691±2	698±2	704±2	–	–	–
FWHM, (nm)	14±2	15±2	15±2	–	–	–
E_{th} , ($\mu\text{J/cm}^2$)	1091±50	327±30	462±30	–	–	–

ASE ierosme veikta ar ns lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtotānās frekvence 10 Hz).

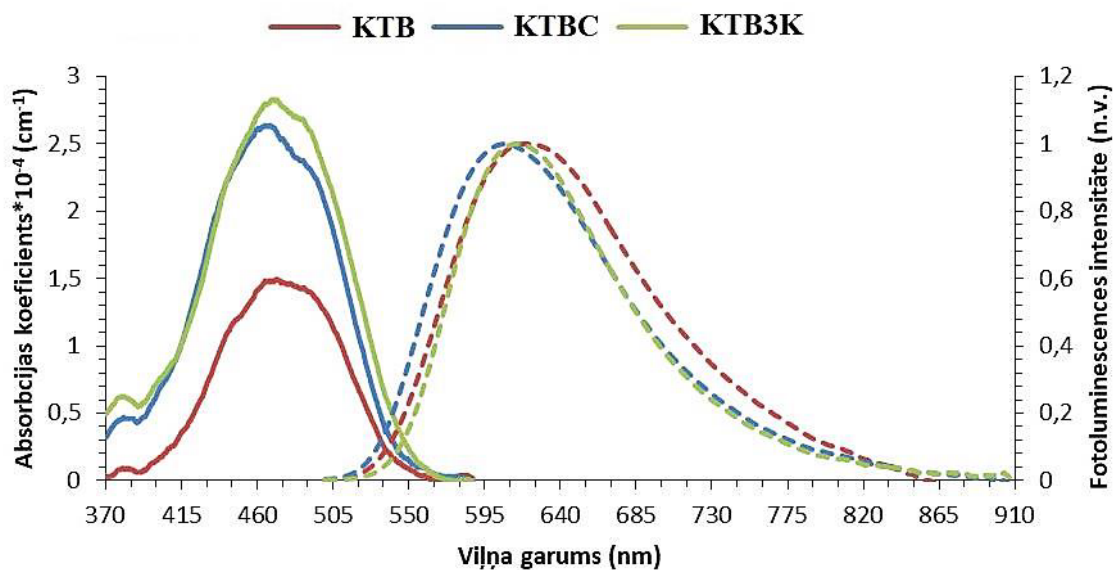
Pretēji sagaidāmajiem emisijas īpašību uzlabojumiem bis-tritiloksietil grupas aizvietošana ar trifenilpiperazin grupu DWK-T savienojumiem izraisīja 0,07-6,5 kārtīgu PLQY samazināšanos (attiecīgi, DWK-4 ~ DWK-bT un DWK-6 ~ DWK-cT) un 263–773 $\mu\text{J/cm}^2$ ASE ierosmes enerģijas pieaugumu, attiecīgi DWK-cT ~ DWK-6 un DWK-aT ~ DWK-3. Turpretim DWK-dT, DWK-eT un DWK-ft gadījumā grupu mijiedarbība un daudz spēcīgāka R² aizvietotāju: -CN (DWK-dT), -COO-CH₂CH(CH₃)₂ (DWK-eT) un -COO-(CH₂)₄CPh₃ (DWK-ft); elektronus piesaistošo īpašību izpaušme kļuva par iemeslu ASE ierosmes neiespējamībai pat pie $\geq 2 \text{ mJ/cm}^2$ lielām enerģijām. Izņēmums, DWK-bT ~ DWK-4, kur telpiskās grupu nomaīņa un tās mijiedarbība ar metoksi aizvietotājgrupu sekmēja ~ divkārtšu ASE ierosmes enerģijas samazināšanos. Salīdzinot R² ietekmi uz DWK un DWK-T savienojumu optiskām un ASE īpašībām, tika secināts, ka tā ir saistīta un lielā mērā atkarīga no otram donorās daļas stiril

fragmentam pievienotās telpiskās grupas skaita, izmēra un līdzdalības elektronu pārnesei procesos, kā arī mijiedarbības ar to saturošās molekulas daļām un blakus esošām molekulām. Piemēram, pretēji DWK-8, DWK-eT gadījumā $-\text{COOCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ aizvietotājgrupu ietekmē PLQY 3,5 kārši samazinās, bet ASE ierosme kļūst neiespējama. Viens no iemesliem – telpiski mazāki 5,5,5-trifenilpentilpiperazīn-1-il grupas izmēri, kā rezultātā samazinās arī molekulu telpiskais izmērs un līdz ar to pieaug starpmolekulārā mijiedarbība.

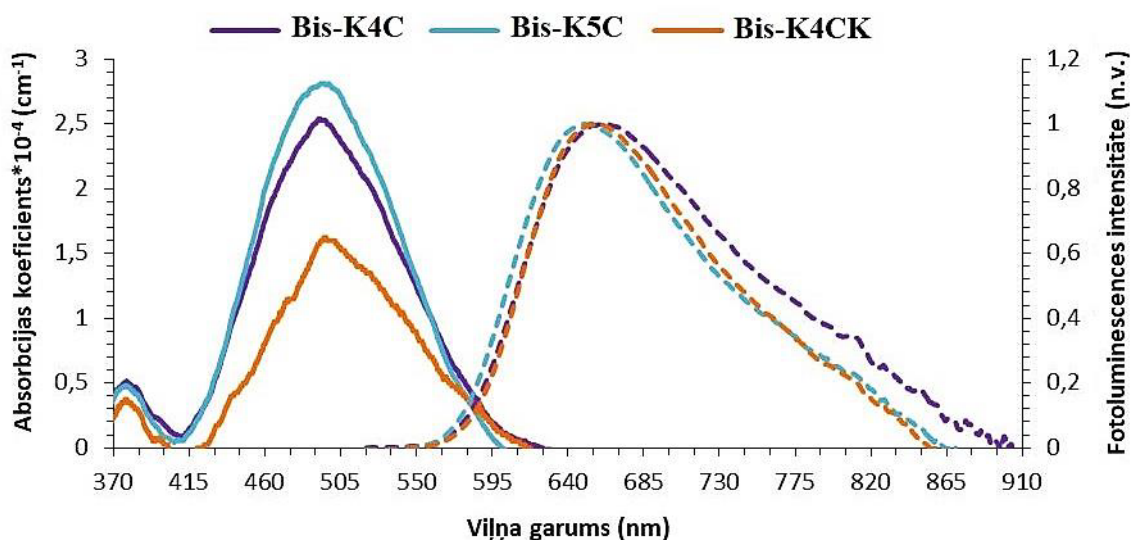
5.4.1.3. Mono-stiril un bis-stiril KTB-tipa jeb 2-ciānoacetāta atvasinājumi

2-ciānoacetāta atvasinājumi ir unikāli, jo līdz šim nav tikuši sintezēti izpētei, bet gan tika izmantoti par izejvielu dažādu DCM-tipa krāsvielu molekulu elektronu akceptorās daļas sintēzes procesā. Pētāmie 2-ciānoacetāta atvasinājumi ir iedalāmi: nesimetriskajos *mono*-stiril KTB-tipa atvasinājumos (KTB, KTBC un KTB3K) un simetriskajos *bis*-stiril KTB-tipa atvasinājumos (*Bis*-K4C, *Bis*-K5C un *Bis*-K4CK). To optiskās īpašības pamatā nosaka elektronu pārejas procesi starp 4-(N,N-dialkilamino)-stiril elektronu donoro/-ām grupu/-ām un elektronu akceptoru – 2-ciānoacetāta fragmentu. Savukārt atkarībā no elektronu akceptora fragmentam pievienotās R^1 aizvietotāj grupas elektronu akceptoro vai donoro īpašību stipruma, attiecīgo savienojumu absorbcijas un emisijas spektrā vērojamas nelielas zilas vai sarkanas nobīdes attiecībā pret aizvietotājgrupu nesaturošā KTB (vai *Bis*-K4C) spektriem.

Balstoties uz DWK un DWK-T tipa savienojumu izpētē noteikto 5,5,5-trifenilpentil grupu ietekmi uz elektronu pārnesei procesiem un molekulu savstarpējo mijiedarbību, KTB-tipa atvasinājumu gadījumā tā tika pievienota molekulas 2-ciānoacetāta elektronu akceptora fragmentam (KTBC un *Bis*-K5C). Pretstatā sagaidāmajiem uzlabojumiem (PLQY un ASE) veiktā modifikācija sekmēja elektronu akceptora īpašību pavājināšanos, izraisot absorbcijas spektra zilo nobīdi un Stoksa nobīdes samazināšanos (salīdzinājumā ar KTB un *Bis*-K4C) (*skatīt 5.7. tabulu*). Simetrisko, divas vienādas elektronu donorās grupas saturošo savienojumu (*Bis*-K4C, *Bis*-K5C un *Bis*-K4CK) gadījumā, 5,5,5-trifenilpentilamino grupu skaita un telpiskuma dēļ pieauga molekulu konjugācijas garums, izraisot absorbcijas un fotoluminiscences maksimumu sarkano nobīdi no to pašu akceptoru saturošo nesimetrisko savienojumu spektriem, attiecīgi par 21–29 nm un par 43–40 nm (*skatīt 5.18. un 5.19. attēlu*). Stoksa nobīdes pieaugums ir saistīts ar simetrisko savienojumu konjugācijas garuma pieaugumu, par ko liecina fotoluminiscences spektra pārbīdes uz tālāku IS diapazonu. Savukārt, 2,5–4,5 kārš PLQY samazinājums un 5–9 kārš ASE ierosmes enerģijas pieaugums saistīts ar cietā kārtiņā notiekošo telpiski lielu molekulu “sapakošanās/saspiešanās”, sekmējot savstarpējo mijiedarbību pieaugumu.



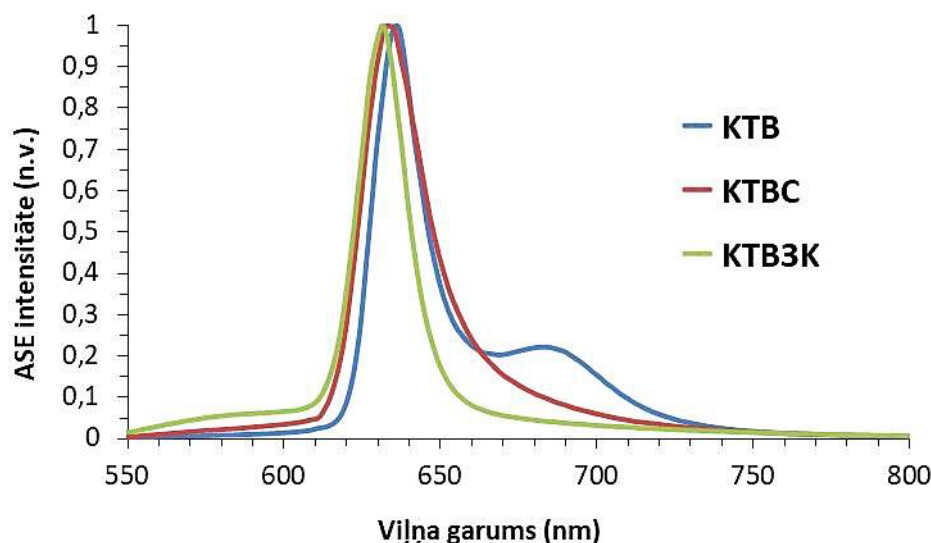
5.18. attēls. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu nesimetrisko KTB-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminescences (raustīta līnija) spektri



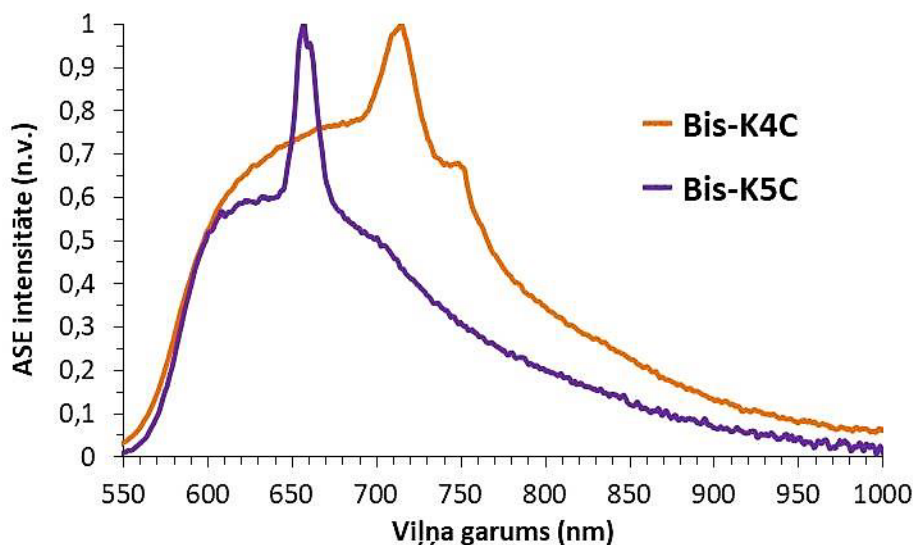
5.19. attēls. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu simetrisko KTB-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminescences (raustīta līnija) spektri

Neraugoties uz faktu, ka molekulas hromoforā daļa nav konjugēta ar telpisko 9H-karbazola fragmentu, tā klātbūtne elektronu akceptorā (*Bis-K4CK*) un elektronu donorā (*KTB3K*) sekmē 3–5 nm absorbcijas spektra sarkano nobīdi no citām trifenil (*KTB*, *KTBC*) un etil (*Bis-K4C*, *Bis-K5C*) grupas saturošām KTB-tipa molekulām. Liecinot par pastāvošu 9H-karbazola fragmenta ietekmi uz elektronu optiskajām pārejām molekulā, kas pieaug līdz ar pievienoto fragmentu skaitu, neskatoties uz konjugācijas neesamību. Līdz šim viszemākās ASE ierosmes enerģijas vērtības piemīt nesimetriskiem, *mono*-stiril *KTB*, *KTBC* un *KTB3K* savienojumiem, attiecīgi, 24, 25 un 52 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Padarot tos augsti perspektīvus izmantošanai dažādos gaismu pastiprināšanas pielietojumos un, it īpaši, organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides

izveidei. *Bis*-stiril KTB savienojumu gadījumā, ASE bija ierosināma tikai *Bis*-K4C un *Bis*-K5C paraugos, pie kam tās ierosmes sliekšņa vērtības bija par kārtu augstākas, attiecīgi: $165 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ un $223 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.



5.20. attēls. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu neatšķaidītu nesimetrisko KTB-tipa atvasinājumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri (“n.v. – normētas vienības”)



5.21. attēls. 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu neatšķaidītu simetrisko KTB-tipa atvasinājumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri (“n.v. – normētas vienības”)

Krietni augstākas simetrisko savienojumu ASE ierosmes enerģijas ir saistāmas ar lielu absorbcijas un fotoluminiscences spektrālo apgabalu pārklāšanās laukumu, kā rezultātā pieaug absorbcijas koeficienta ietekme jeb emitētās gaismas reabsorbciņa vielas kārtiņā. Eksperimentāli tas tika novērots, kā *Bis*-K4C un *Bis*-K5C spēcīga gaismjūtība, kas izpaudās < 1 min ilgstošā lāzera stara apgaismotā apgabala izbalēšanā. Savukārt pat pie $\geq 2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ neierosināmu ASE *Bis*-K4CK savienoja kārtiņā, saistāma ar 9*H*-karbazola grupu ietekmi uz elektronu pārejām un izraisīto

molekulas telpisko izmēru krasu pieaugumu, sekmējot molekulu dažādu konformāciju veidošanos, formējot cietu kārtiņu un kaimiņu molekulu mijiedarbības pieaugumu. Vēl viens izskaidrojums simetrisko savienojumu augstākām ASE ierosmes enerģijām ir saistīts ar žurnālā “Dyes and Pigments” [48] pierādīto faktu par salīdzinājumā ar nesimetriskiem savienojumiem lēnākiem izstarojošu ierosināto stāvokļu relaksācijas ātrumiem.

5.7. tabula. Neatšķaidītu 2-ciānoetiķskābes atvasinājumu absorbcija, fotoluminiscence, PLQY un ASE īpašības amorfās kārtiņā [48]

Savienojums	KTB	KTBC	KTB3K	Bis-K4C	Bis-K5C	Bis-K4CK
λ_{abs}, (nm)	471±2	465±2	470±2	492±2	494±2	495±2
λ_{PL}, (nm)	618±2	608±2	614±2	661±2	649±2	654±2
PLQY, (%)	23±1	16±1	16±1	5±1	7±1	7±1
λ_{ASE}, (nm)	633±2	629±2	626±2	714±2	659±2	–
FWHM, (nm)	15±2	15±2	19±2	20±2	12±2	–
E_{th}, ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	24±2	25±2	52±5	165±11	223±15	–

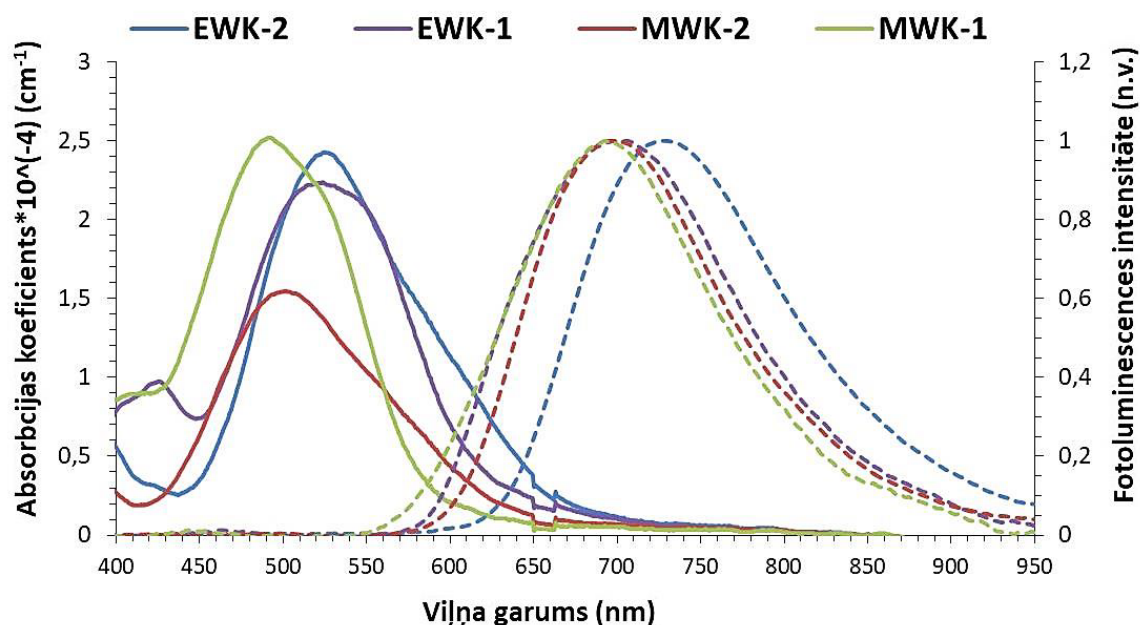
ASE ierosme veikta ar ns lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtošanās frekvence 10 Hz).

Tiek secināts, ka trifenil un karbazola grupu pievienošana 2-ciānoacetāta elektronu akceptora fragmentam pavājina elektronu akceptorās īpašības, par to liecina nesimetriskiem savienojumiem novērotā absorbcijas (līdz 6 nm) un fotoluminiscences (4–10 nm) maksimumu zilā nobīdē. Un visiem savienojumiem novērotā grupu pievienošanas ietekmē notiekošā Stoksa nobīdes samazināšanās, absorbcijas un fotoluminiscences spektrālo apgabalu pārklāšanās laukuma pieaugums un ASE ierosmes enerģijas pieaugums. Salīdzinājumā ar iepriekš pētītiem nesimetriskiem *mono-stiril-4H-pirān-4-ilidēn* fragmentu saturošiem savienojumiem, kam pievienotas trifenil grupas (DWK-1TB) [49], KTB 24 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ASE ierosmes vērtība ir 8 reizes zemāka.

Gūstot ievērojamu PLQY palielināšanos un ASE ierosmes enerģiju pazemināšanos, elektronu akceptora nomaiņas rezultātā tika nolemts atgriezties pie nesimetrisko DWK-1 un simetrisko DWK-2 savienojumu struktūras, veicot malonitril akceptora fragmenta aizvietošanu ar WK-1TB tipa savienojumu gadījumā pievienotiem akceptor fragmentiem.

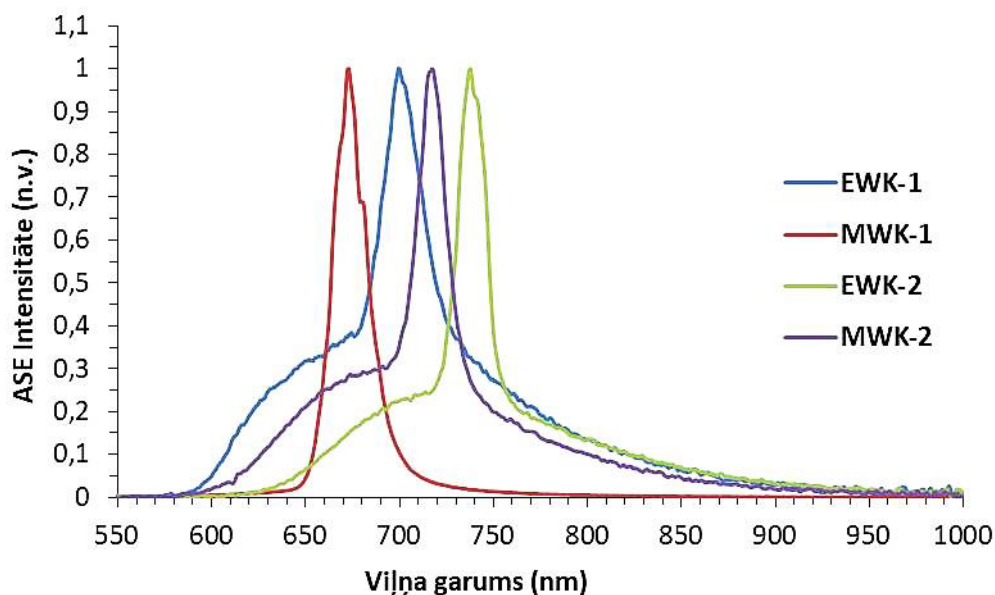
5.4.1.4. Mono-stiril WK-1 un bis-stiril WK-2 tipa savienojumi jeb 4H-pirāna atvasinājumi

Līdzīgi WK-1-tipa un WK-2-tipa savienojumu pirmstečiem [49, 86], MWK-1, EWK-1, MWK-2 un EWK-2 termiskās, optiskās un fizikālās īpašības pamatā nosaka spēcīgs elektronu akceptora fragments (*skatīt 5.22. attēlu un 5.8. tabulu*).



5.22. attēls. 4H-pirāna atvasinājumu: nesimetrisko WK-1-tipa un simetrisko WK-2-tipa atvasinājumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminescences (raustīta līnija) spektri

MWK-1 un MWK-2 absorbcijas maksimumu (491 nm un 501 nm) zilā nobīde no EWK-1 un EWK-2 (523 nm un 525 nm) (*skatīt 5.22. attēlu*), liecina par 1,3-dimetil pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona daudz vājākam elektronu akceptorām īpašībām nekā 1,3-dietil-2 trioksīdhidropirimidīn-4,6(1H,5H)-diona. Minimāla 2–10 nm, simetrisko savienojumu absorbcijas maksimuma sarkanā nobīde no ne-simetrisko savienojumu spektriem liecina par minimālu telpisko bis-tritiloksietil grupu ietekmi uz absorbcijas īpašībām. Visiem WK-1-tipa un WK-2-tipa atvasinājumiem piemīt no simetrijas neatkarīgs 200–250 nm plats emisijas spektrs sarkanajā spektra daļā ar maksimumu pie 702, 701, 694 un 733 nm (attiecīgi: MWK-1, EWK-1, MWK-2 un EWK-2). WK-2 Stoksa nobīdes samazinājums un emisijas maksimuma zilā nobīde no WK-1 (*skatīt 5.8. tabulu*), liecina par līdz ar donoro daļu un apjomīgo tritiloksietil amino grupu skaita dubultošanās pieaugošu starpmolekulāro mijiedarbību starp molekulām cietā kārtiņā. Par ko liecina WK-2 3-5 kārtīgs PLQY vērtību samazinājums: MWK-1: 11,6 % un MWK-2: 2,2 %; EWK-1: 9,6 % un EWK-2: 3,2 %. Simetrija un donoro daļu skaita dubultošanās negatīvi ietekmē arī savienojumu ASE ierosmi. Salīdzinājumā ar MWK-1 un EWK-1 (attiecīgi 65 un 156 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$), MWK-2 un EWK-2 ASE ierosmes sliekšņa vērtības 2,5–3,5 reizes pieaug (attiecīgi, 201 un 347 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) (*skatīt 5.23. attēlu un 5.8. tabulu*).



5.23. attēls. 4H-pirāna atvasinājumu: neatšķaidītu nesimetrisko WK-1 un simetrisko WK-2 savienojumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri (“n.v. – normētas vienības”)

5.8. tabula. Neatšķaidītu 4H-pirāna atvasinājumu absorbcija, fotoluminiscence, PLQY un ASE īpašības amorfās kārtiņās [89]

Savienojums	MWK-1	MWK-2	EWK-1	EWK-2
λ_{abs} , (nm)	491±2	501±2	523±2	525±2
λ_{PL} , (nm)	702±2	694±2	701±2	733±2
PLQY, (%)	11,6±1	2,2±1	9,6±2	3,2±1
λ_{ASE} , (nm)	674±2	714±2	701±2	743±2
FWHM, (nm)	20±2	16±2	21±2	16±2
E_{th} , ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	65±6	200±20	156±15	347±35

ASE ierosme veikta ar ns lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtotās frekvence 10 Hz).

Salīdzinājumā ar MWK-1TB un EWK-1TB [86], MWK-1 un EWK-1 pirānilidēn fragmenta metil grupa nav tikusi aizvietota ar tertbutil grupu, kā rezultātā sekmēja WK-1 īpašību uzlabošanās: 5–8 nm absorbcijas un 65–39 nm fotoluminiscences maksimuma sarkano nobīdi, Stoksa nobīdes palielināšanos un līdz ar to absorbcijas un emisijas pārklāšanās laukumu samazināšanos. Par WK-1-tipa atvasinājumu starpmolekulāro mijiedarbību samazināšanos liecina 3,7–6 reizes lielāks PLQY, 2,5–3 reizes zemākas ASE ierosmes enerģijas un 18 nm liela maksimuma sarkanā nobīde. Krass WK-1 īpašību uzlabojums var tikt izskaidrots ar WK-1TB tertbutil grupai piemītošo no sintēzes procesa parametriem atkarīgu pirānilidēn fragmentam pievienošanās pozīciju konformāciju dažādību un par spīti konjugācijas neesamībai izteiktai elektronu akceptoru īpašību izpaušmei. Atšķirībā no tertbutil grupas metil grupai ir tikai viena konformācija un nepiemīt stēriskās mijiedarbības raksturs, līdz ar to tās iesaistīšanās elektronu pārnesei ir niecīga. Apkopojot rezultātus un

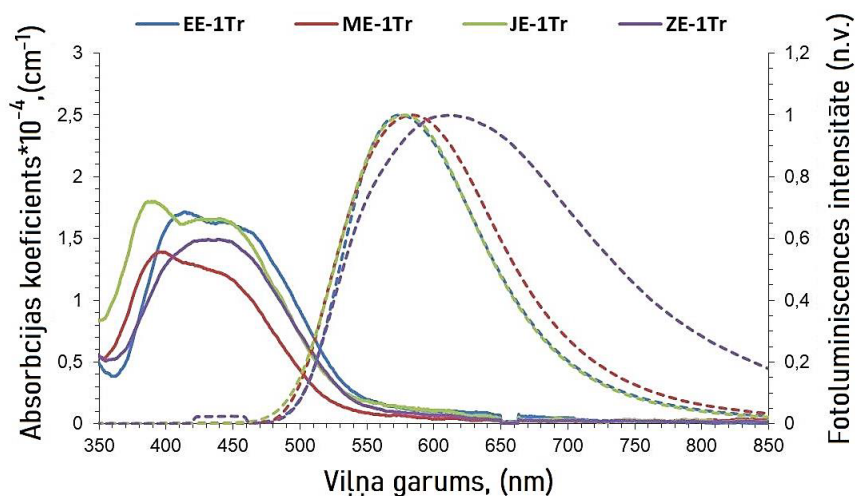
eksperimentālos novērojumus, tiek secināts, ka, neraugoties uz sagaidāmajiem uzlabojumiem, pateicoties starpmolekulārā attāluma palielināšanos cietā kārtiņā, samazinot fotoluminiscences dzēšanos, kas bija jāsekmē simetriskiem WK-2-tipa atvasinājumiem pievienoto apjomīgo tritil grupu skaita divkārtīgam pārkūmam par nesimetriskiem, tiem piemīt mazāki PLQY un augstākas ASE ierosmes enerģijas, piemēram, DWK-2 salīdzinājumā DWK-5. Tā iemesls galvenokārt ir saistīts ar nesimetrisko savienojumu molekulu iespējamās agregācijas izraisīto emisijas pastiprināšanos cietā kārtiņā, ko sekmēja tuvāki starpmolekulārie attālumi. Par ko liecina fotoluminiscences spektra sarkanā nobīde no *mono*-stiril fotoluminiscences spektra un ātra bez izstarojuma relaksācija [49, 99]. Šādas specifiskas starpmolekulārās mijiedarbības rašanos cietā kārtiņā, izraisa to, ka kļūst atļauta vēl viena iepriekš aizliegta papildu izstarojuma pāreja. Tāpēc pat neliels savienojumu molekulu iespējamās agregācijas izraisītās emisijas pastiprināšanās īpatsvars uz cietas kārtiņas laukuma vienību var ievērojami ietekmēt savienojuma fotoluminiscences spektru un PLQY [49]. Savukārt vairāku atļauto pāreju pastāvēšana sekmē ierosmes enerģijas pārdalīšanos starp diviem iespējamajiem emisijas (izstarojuma) stāvokļiem kļūst par iemeslu simetrisko *bis*-stiril savienojumu krietni augstākām (līdz neierosināmām) ASE ierosmes enerģijām par nesimetrisko, *mono*-stiril, savienojumu vērtībām.

5.4.1.5. HAPPY dyes jeb nesimetriskie mono-stiril-1H-piridīna atvasinājumi

1H-piridīna atvasinājumi ir nesimetriskās lāzera krāsvielu molekulas, kas iegūtas sintēzes procesā notiekot WK-1-tipa atvasinājumu sastāvā esošā 4H-pirāna gredzena konversijā par 1H-piridīna fragmentu reaģējot ar benzil-amīnu. No iepriekš minētiem pirānilidēna atvasinājumiem *HAPPY dyes* atšķir ar benzil grupu modificēta molekulas hromoforā daļa, kas parādīta atsaucēs [89] un [98] aprakstītajā reakcijā, skābekļa vietā iebūvējoties slāpeklim, kam pievienojusies benzilgrupa. Atbilstoši sagaidāmajiem optisko un ASE īpašību uzlabojumiem veiktā apjomīgo *bis*-tritiloksi-etiamino telpisko grupu pievienošana molekulu donorās daļas stiril fragmentam sekmēja starpmolekulārā attāluma pieaugumu, sekmējot emisijas īpašības neprognozējami ietekmējošo, agregāciju izraisošo molekulu mijiedarbību un *s-trans* konformāciju īpatsvara samazināšanos. Vienīgā *HAPPY dyes* savstarpējā atšķirība, kas arī pamatā nosaka to optiskās un fizikālās īpašības – dažādi elektronu akceptori. Salīdzinājumā ar tos pašus akceptor fragmentus saturošiem 4H-pirāna atvasinājumiem (WK-1) [49, 89] 1H-piridīna fragmenta ietekme sekmēja *HAPPY dyes* absorbcijas spektra sašaurināšanos par 100 nm un 54–130 nm zilo nobīdi uz UV diapazona beigu daļu. Līdzīgi WK-1 un WK-1TB [86], arī 1H-piridīna atvasinājumiem akceptor fragmenta elektronu akceptoru īpašību pieaugums sekmē, absorbcijas maksimuma sarkano nobīdi no vājākā uz stiprāko, attiecīgi:

- ❖ Pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions: JE-1Tr (386 nm);
- ❖ 1,3-Dimetil-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions: ME-1Tr (395 nm);
- ❖ 1,3-Dietil-2-tioksīdihidropirimidīn-4,6(1H,5H)-dions: EE-1Tr (413 nm);
- ❖ 1H-Indēn-1,3(2H)-dions: ZE-1Tr (431 nm).

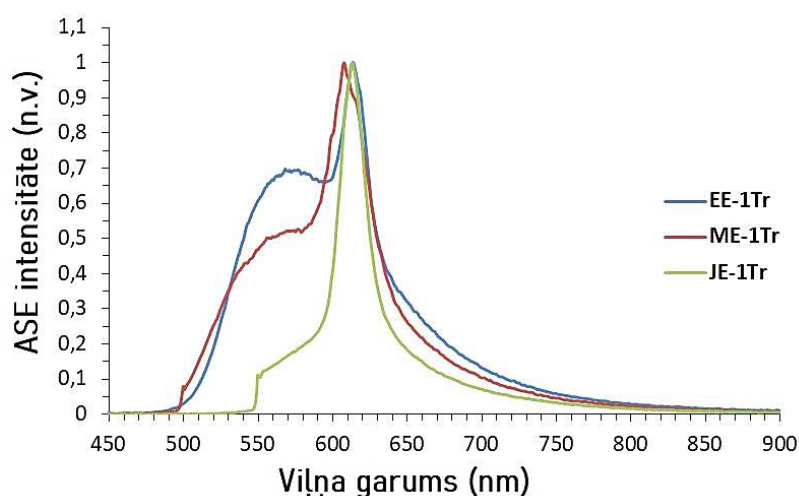
Molekulas hromoforas modifikāciju ietekmē 1*H*-piridīna atvasinājumu fotoluminiscences spektrs zili nobīdās salīdzinot ar atbilstošo WK-tipa atvasinājumu spektriem.



5.24. attēls. 1*H*-piridīna atvasinājumu jeb nesimetrisko *HAPPY dyes* savienojumu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri

Būtiski atzīmēt, ka, neraugoties uz salīdzinājumā ar WK-1-tipa atvasinājumiem [89] Stoksa nobīdes pieaugumu un mazākiem absorbcijas un fotoluminiscences pārklāšanās laukumiem, kam, saskaņā ar teoriju, būtu jāsekmē mazāka emitētās gaismas reabsorbija un jāpalielina fotoluminiscences kvantu iznākums, pretēji sagaidāmajam, JE-1Tr un ZE-1Tr PLQY 2–4,5 kārs samazinās, attiecīgi 5,9 % un 2,8 %. Turpretim ME-1Tr, kam salīdzinājumā ar MWK-1 Stoksa nobīde par 22 nm samazinās un absorbcijas un fotoluminiscences pārklāšanās laukums pieaug, PLQY $\sim 1/3$ palielinās (15,1 %). Tikai EE-1Tr PLQY samazinājums līdz 2,8 % nav pretrunā ar teoriju par Stoksa nobīdes samazinājuma un pārklāšanās laukumu pieauguma radīto ietekmi (*skatīt 5.9. tabulu*).

ASE bija ierosināma tikai 3 no 4 *HAPPY dyes* (*skatīt 5.25. attēlu*).



5.25. attēls. 1*H*-piridīna atvasinājumu jeb neatšķaidītu nesimetrisko *HAPPY dyes* savienojumu pastiprinātās spontānās emisijas spektri (“n.v. – normētas vienības”)

Salīdzinājumā ar WK-1-tipa atvasinājumiem *HAPPY dyes* ASE maksimumi ir zili nobīdīti uz sarkanā spektra vidus daļu: 615 nm (ME-1Tr), 614 nm (EE-1Tr) un 603 nm (JE-1Tr). Taču pretstatā WK-1 sarkani nobīdīti no fotoluminiscences maksimumiem: par 90 nm (ME-1Tr), 43 nm (EE-1Tr) un 27 nm (JE-1Tr). WK-1 4*H*-pirāna konversija par 1*H*-piridīnu sekmēja līdz pat trīskārtīgu ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtībās samazināšanos: EE-1Tr = 46 μJ/cm², ME-1Tr = 65 μJ/cm² un JE-1Tr=76,5 μJ/cm² (skatīt 5.9. tabulu).

5.9. tabula. 1*H*-piridīna atvasinājumu jeb neatšķaidītu nesimetrisko *HAPPY dyes* savienojumu absorbcija, fotoluminiscence, PLQY un ASE īpašības amorfās kārtiņās [89]

<i>Savienojums</i>	<i>ZE-1Tr</i>	<i>JE-1Tr</i>	<i>ME-1Tr</i>	<i>EE-1Tr</i>
λ_{abs} , (nm)	431±2	386±2	395±2	413±2
λ_{PL} , (nm)	612±2	576±2	584±2	571±2
PLQY, (%)	2,8±1	5,9±1	15,1±1	5,1±1
λ_{ASE} , (nm)	603±2	603±2	615±2	614±2
FWHM, (nm)	–	19±2	23±2	12±2
E_{th} , (μJ/cm ²)	–	77±7	65±6	46±4

ASE ierosme veikta ar ns lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtotāns frekvence 10 Hz).

ASE ierosmes neiespējamība ZE-1Tr savienojuma kārtiņā pat pie ≥ 2 mJ/cm² ierosmes enerģijām var būt saistīta ar tā sintēzes starpproduktam ZE-1 uzņemtajā kodolmagnētiskās rezonanses spektrā noteikto molekulu savstarpējo agregāciju izraisošās s-trans konformācijas pastāvēšanas iespējamību [89] un īpatsvara pārsvaru par s-cis.

Balstoties uz izpētes rezultātiem un novērojumiem, tiek secināts ka: 1,3-dimetilpirimidīn-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-triona un 1,3-dietil-2-tioksīdihidropirimidīn-4,6(1*H*,5*H*)-diona akceptoru saturošie ME-1Tr un EE-1Tr ir perspektīvi turpmākiem pielietojumiem organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides izveidē. Tiek secināts, ka pretstatā teorētiskiem apgalvojumiem par absorbcijas un fotoluminiscences pārklāšanās laukumu samazinājuma ietekmē mazāku emitētās gaismas reabsorbciju vielas tilpumā un sagaidāmo PLQY pieaugumu un ASE ierosmes enerģijas samazinājumu, *HAPPY dyes* īpašību pasliktināšanās galvenokārt saistāma ar pilnībā nenovērsto molekulu agregāciju izraisošās s-trans konformācijas liela īpatsvara pastāvēšanu vielas iznākumā. Pretstatā 4*H*-pirāna atvasinājumiem, kur apjomīgo *bis*-tritoloksietiamino telpisko grupu pievienošanas ietekmē tika minimizēta vai pilnībā novērsta agregāciju izraisīto s-trans konformāciju predominēšanu, 1*H*-piridīna atvasinājumiem tā nesejmēja pilnīgu problēmas novēršanu.

5.4.1.6. Secinājumi

- Aizvietotājgrupas/-u pievienošana elektronu akceptora fragmentam salīdzinājumā ar tā/-s pievienošanu elektronu donora daļai rada daudz lielāku ietekmi uz savienojuma absorbcijas un emisijas joslu platumu, nobīdi un intensitāti.
- Spēcīgu elektronu akceptoru pievienošana hromoforai sekmē savienojuma absorbcijas un emisijas spektru (joslu) sarkano nobīdi.

- Divu absorbcijas maksimumu parādīšanās *bis*-stiril savienojumiem ir saistīta ar savienojumos notiekošiem diviem dažādiem elektronu pārnese procesiem starp molekulas akceptoru un diviem donorās daļas stiril fragmentiem.
- Stipras elektronus atvelkošās īpašības uzrādošas aizvietotājgrupas pievienošana 6-stiril fragmentam pārvērš to par vēl vienu molekulas elektronu akceptoru daļu, radot papildu mijiedarbību starp cietā kārtiņā blakus esošām krāsvielu molekulām, sekmējot savienojuma PLQY samazināšanos un ASE ierosmes enerģijas ekstrēmu pieaugumu ($> 2 \text{ mJ/cm}^2$).
- Stirila fragmentam pievienotā/-s aizvietotāj grupas/-u elektronu atvelkošo īpašību pieauguma ietekmē pieaug: (1) tam atbilstošā absorbcijas maksimuma intensitāte; (2) *bis*-stiril savienojumu gadījumā pirmā absorbcijas maksimuma zilā nobīde no otrā absorbcijas maksimuma un (3) savienojuma fotoluminiscences spektra sarkanā nobīde uz tālāku sarkano/IS viļņu diapazonu (piemēram, ciāno- (DWK-7) vai izobutiloksikarbonil- (DWK-8)).
- 5,5,5-trifenilpentilpiperazīn-1-il telpiskās grupas pievienošana elektronu donorā daļas stiril fragmentam izraisa Stoksa nobīdes palielināšanos, sekmējot savienojuma absorbcijas joslu zilo nobīdi un luminiscences joslu sarkano nobīdi.
- 2-ciānoacetāta fragmenta pievienošana *mono*-stiril pirānilidēn fragmentu saturošā savienojuma elektronu akceptorā būtiski uzlabo no šķīduma pagatavoto kārtiņu amorfumu un optisko kvalitāti, samazina starpmolekulāro mijiedarbību, sekmē PLQY pieaugumu un būtisku ASE ierosmes enerģiju samazināšanos.
- Telpisko 9*H*-karbazola fragmentu klātbūtne elektronu akceptorā (piemēram, *Bis*-K4CK) un elektronu donorā daļā (KTB3K), neraugoties uz konjugācijas neesamību, ietekmē molekulā notiekošās elektronu optiskās pārejas. Radītā ietekme pieaug līdz ar pievienoto 9*H*-karbazola fragmentu skaitu.
- Nesimetriskiem, vienu elektronu donoro grupu saturošiem savienojumiem piemīt līdz pat piecas reizes lielāki fotoluminiscences kvantu iznākumi un daudz zemākas ASE ierosmes enerģijas nekā divas elektronu donorās grupas saturošiem savienojumiem, kas saistāms ar simetrisko molekulu konformāciju pieaugumu cietā kārtiņā, saspiestā rezultātā notiekošās molekulas akceptoru un donoru grupas savienojošo ķēžu sagriešanās dēļ.
- 2-cianoacetāta fragmenta klātbūtne piranilifēn fragmenta hromoforu saturošās *mono*-stiril molekulas akceptorā sekmē visaugstāko fotoluminiscences kvantu iznākumu un viszemāko pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas sliekšņa vērtību iegūšanu. No visām pētītām vielām 2-cianoacetāta atvasinājumam KTB piemīt visaugstākā PLQY un viszemākā ASE E_{th} , attiecīgi 23 % un $24 \mu\text{J/cm}^2$.
- Molekulas *s-trans* konformācijas pastāvēšana līdzās *s-cis* sekmē molekulu agregāciju un palielina savienojuma ASE ierosmes enerģiju cietā kārtiņā.
- *Bis*-stiril savienojumu zemāki PLQY un augstākas ASE ierosmes enerģijas ir saistītas ar to molekulu stipru mijiedarbību cietā kārtiņā un tās ietekmē notikušo molekulu iespējamās agregācijas izraisīto emisijas vājināšanos.

- Molekulu specifiskā tuvā mijiedarbība sekmē vēl vienas iepriekš aizliegtās papildu izstarojuma pārejas “atvēršanos”, kas izpaužas ar vēl viena emisijas maksimuma un/vai ASE pīķa parādīšanos tālajā IS spektra apgabalā.
- Vairāku atļauto pāreju pastāvēšana izraisa ierosmes enerģijas pārdalīšanos starp diviem iespējamiem emisijas (izstarojuma) stāvokļiem, sekmējot ASE ierosmes enerģijas pieaugumu (līdz pat $\gg 2 \text{ mJ/cm}^2$).
- Molekulai ar divām donorām grupām pastāv divas iespējamās gaismu izstarojošas elektronu pārejas, no kurām mazāk iespējamās elektronu pārejas varbūtība ir atkarīga no donora daļai pievienoto telpisko grupu vai fragmentu īpašībām.

5.4.2. Pētāmo vielu un polimēru viesas-saimnieka sistēmu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija un optiskās īpašības

Pie lielām krāsvielu molekulu koncentrācijām cietā kārtiņā to mazās distances dēļ pastāvošas spēcīgas mijiedarbības var sekmēt vielas agregāciju, kristāliņu vai neizšķīdušās vielas “saliņu” veidošanos, kas, notiekot ierosmei, var darboties kā izkliedes centri, izraisīt papildu luminiscences joslu rašanos un gala rezultātā samazināt PLQY un palielināt ASE ierosmes enerģiju.

Ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības samazināšanai lāzera aktīvās molekulas pie dažādām koncentrācijām (attiecīgi, 1, 5, 10, 20, 30, 50 un 70 sv%) var tikt iejauktas planāra viļņvada prasībām atbilstošo polimēru matricās, veidojot viesas-saimnieka sistēmas. Šo gaismu pastiprinošo lāzera aktīvās vides radīšanā notiek atbilstoši literatūrā minētām metodēm [2, 15, 100, 101]. Tādējādi pastiprinātās spontānās emisijas īpašību uzlabošanās tiek panāktas, samazinot mijiedarbību starp lāzera aktīvām molekulām, pateicoties to attālināšanai, esot iejauktām pasīva polimēra matricā.

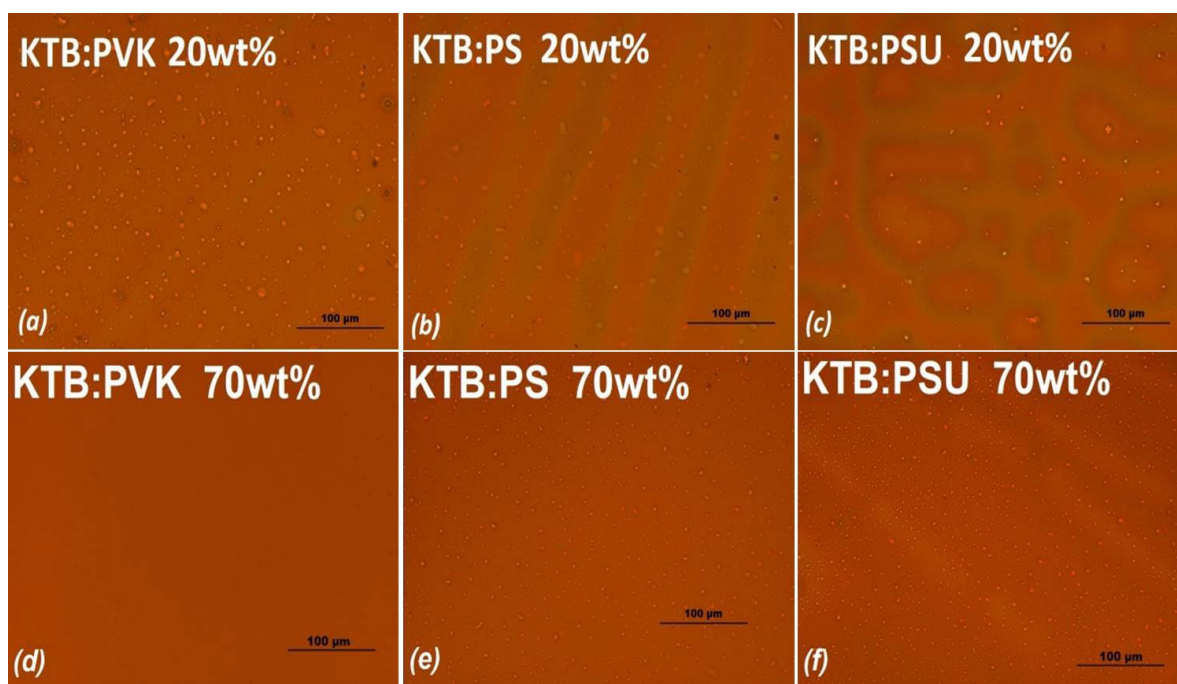
No šķīduma uznesamo kārtiņu optiskās kvalitātes un iepriekš minēto īpašību uzlabošanai krāsvielu molekulu saturošās ietekmē pastāvošo spēcīgu mijiedarbību samazināšanai organisko cietvielu lāzera gaismu pastiprinošās aktīvās vides radīšanai visas perspektīvākās lāzerkrāsvielas (KTB; ME-1Tr un EE-1Tr) tika iejauktas polimēra polivinilkarbazola (PVK) matricā, veidojot 1, 5, 10, 20, 30, 50 un 70 sv% krāsvielas koncentrācijām atbilstošās viesas-saimnieka sistēmas. KTB gadījumā krāsviela tika iejaukta arī polisulfonā (PSU) un polistirolā (PS).

5.4.2.1. Matricas polimēra un lāzerkrāsvielas koncentrācijas ietekme uz amorfo plāno kārtiņu morfoloģiju

Kā zināms, lai nodrošinātu labu optiskā viļņvada kvalitāti un efektīvu gaismas vadīšanu tajā, viļņvada aktīvās vides (serdes) gaismas laušanas koeficientam (ievadītās gaismas viļņa garumam) ir jābūt lielākam par apkārtējās vides (apvalka) laušanas koeficientu. Respektīvi, jo lielākas kļūst to atšķirības, jo lielāki kļūst gaismas laušanas leņķi uz to robežvirsmas un jo mazāki zudumi rodas gaismas iziešanas caur robežvirsmu dēļ. Taču ne mazāk būtiski ir arī, lai viļņvada aktīvā vide ir amorfa un

tajā nav tādi izkliedes centri kā neizšķīdušās vielas ieslēgumi un kristāliņi. No iepriekš minētajām prasībām izrietēja polimēru izvēle. Neraugoties uz labu optisko kvalitāti nodrošinošo polimetilmetakrelātu (PMMA, $n = 1,49$), tas izrādījās nederīgs, saistībā ar par pamatni izmantotā BK7 stikla ($n = 1,52$) lielāku laušanas koeficientu, kā arī PMMA izmantošanu saistītu sistēmu ne novitāti tas netika izmantots.

Organisko cietvielu lāzeru pielietojumiem perspektīvas KTB lāzerkrāsvielas emisijas īpašību uzlabošanai tā 1, 5, 10, 20, 30, 50 un 70sv % koncentrācijās tika iekļauta PVK, PSU un PS polimēru matricās, iegūstot 3×7 viesu-saimnieka sistēmas. Matricas polimēru izvēle tika veikta, balstoties uz to atbilstību efektīvai gaismas vadīšanai planārā viļņvada struktūrā (augsti $n_{PVK} = 1,69$, $n_{PSU} = 1,63$ un $n_{PS} = 1,59$), labu sajaušanos ar organiskām molekulām un šķīdību to šķīdinošos nepolāros šķīdinātājos. Par pamatni tika izmantots BK7 stikls ($n = 1,52$). Pagatavoto viesu-saimnieka sistēmu kārtiņu optiskās kvalitātes (virsmas morfoloģijas) atkarības noteikšanai no: (1) polimēra un (2) krāsvielas koncentrācijas polimēra matricā paraugiem tika uzņemti virsmas optiskie attēli (*skatīt 5.26. attēlu*).



5.26. attēls. No šķīduma uznesto KTB:polimērs viesu-saimnieka sistēmu kārtiņu virsmas optiskie attēli pie 20sv% un 70sv% KTB koncentrācijas PVK, PSU un PS matricā. Optiskie attēli tika iegūti ar tuvinājumu $\times 200$

No uzņemtajiem optiskiem attēliem un ar profilometru izmērītā kārtiņu biezuma un virsmas nelīdzenuma tika noteikts:

- Virsmas raupjums un struktūras defekti samazinās līdz ar KTB koncentrācijas pieaugumu. Visizteiktāk struktūras defekti tika novēroti paraugos ar zemu 1–20 sv% lāzerkrāsvielas koncentrāciju (*sk. 5.26. attēla a–c gadījumu*), pie lielākām (> 20 sv%) koncentrācijām strukturālie defekti un atšķirības starp PVK, PSU un PS sistēmām praktiski izzūd (*sk. 5.26. attēla d–f gadījumu*).

- Liels struktūras defektu īpatsvars pie mazām lāzerkrāsvielas koncentrācijām un periodiski atkārtoto virsmas reljefs ar stipru biežuma starpība pa to ir saistīta ar lielu polimēra īpatsvaru sistēmā. Rezultātā veidojoties kārtiņai, tās morfoloģiju galvenokārt nosaka polimēra struktūra, veidoto ķēžu telpiskā orientēšanās un “sajaukšanās” ar lāzerkrāsvielu. Apgalvojuma apstiprināšanai šādu sistēmu virsmas reljefa periodiskums un biežuma svārstība pa to tika salīdzināti ar tikai polimēru saturošu kārtiņu atbilstošajiem parametriem.

Mazu lāzerkrāsvielu koncentrāciju paraugu virsmas optiskos attēlos (*sk. 5.26. attēla a–c gadījumu*) novērojamās “struktūras” ir gaismas interference, kas rodas dažāda optiskā garuma paraugā dēļ, ko izraisa nevienmērīgs kārtiņas biežums, kas veidojas polimēra molekulāro ķēžu iespējamo dažādo orientāciju sarežģītā rakstura rezultātā cietvielu veidošanās procesā. Visizteiktāk tas izpaužas KTB:PSU un KTB:PS sistēmās, kur ar profilometru noteiktais virsmas raupjums samazinās līdz ar krāsvielu koncentrācijas palielināšanos sistēmā – no aptuveni 40 nm (1 sv%) līdz 6 nm (70 sv%). Salīdzinājumam 100 sv% neatšķaidītu KTB kārtiņu virsmas raupjums ir 3 nm. Tādējādi pierādot, ka šādas struktūras (“salas” un svītras) ir garu polimēru molekulu ķēžu sarežģītā rakstura veidošanās rezultāts, ko izraisa augstas polimēra koncentrācijas viesasaimnieka sistēmās.

Visos optiskajos attēlos tika novēroti iesaldētiem burbuļiem līdzīgi mazi caurspīdīgi punktiņi ar līdzīgu koncentrāciju uz μm^2 , kuru skaits un izvietojums uz parauga virsmas samazinās līdz ar KTB koncentrācijas pieaugumu sistēmā. Rūpīgi izpētot izmantoto polimēru struktūru un īpašības (polaritātes, dielektriskās konstantes, laušanas koeficienta un stiklošanās temperatūras), tika pieņemts, ka pie mazām KTB koncentrācijām paraugu virsmas optiskos attēlos redzami iesaldētiem burbuļiem līdzīgi mazi caurspīdīgi punktiņi ir KTB molekulu aglomerāti, kuru skaits un izvietojums (aglomerāti/ mm^2) ir saistīts ar polimēra struktūru. No otras puses, to veidošanās iemesls var būt saistīts ar stipri atšķirīgām stiklošanās temperatūrām, t. i., daudz augstākām polimēru (PVK un PSU) stiklošanās temperatūrām nekā KTB ($T_g = 94\text{ }^\circ\text{C}$). Kā rezultātā pie temperatūras, kas tika izmantota žāvēšanai, veidojās neeutektiska sistēma, kuri izžūstot kārtiņā veidotajās “iesalušo” stiklveida laukumu ieslēgumu.

Savukārt punktu īpatsvara samazināšanās augstāku koncentrāciju paraugos var tikt izskaidrots ar līdz ar krāsvielas koncentrācijas pieaugumu, sistēmas stiklošanās temperatūras izlīdzināšanos, pietuvojoties KTB stiklošanās temperatūrai. Kā rezultātā samazinās atšķirīgās materiālu termoizturības ietekmē sistēmā radītā temperatūras spriegumu atšķirība, un šķīdinātāja iztvaicēšanai kārtiņai pievadītais siltums tiek vienmērīgāk pārdalīts un novadīts pa parauga tilpumu, veidojot daudz mazāku sistēmas neeutektiskumu jeb iesalušās stiklveida fāzes īpatsvaru. Respektīvi, šķīdinātāja iztvaicēšanai no kārtiņas pievadītais siltums pie mazām KTB koncentrācijām tika novadīts uz to, bet pie lielām KTB koncentrācijām tas tika vienmērīgi

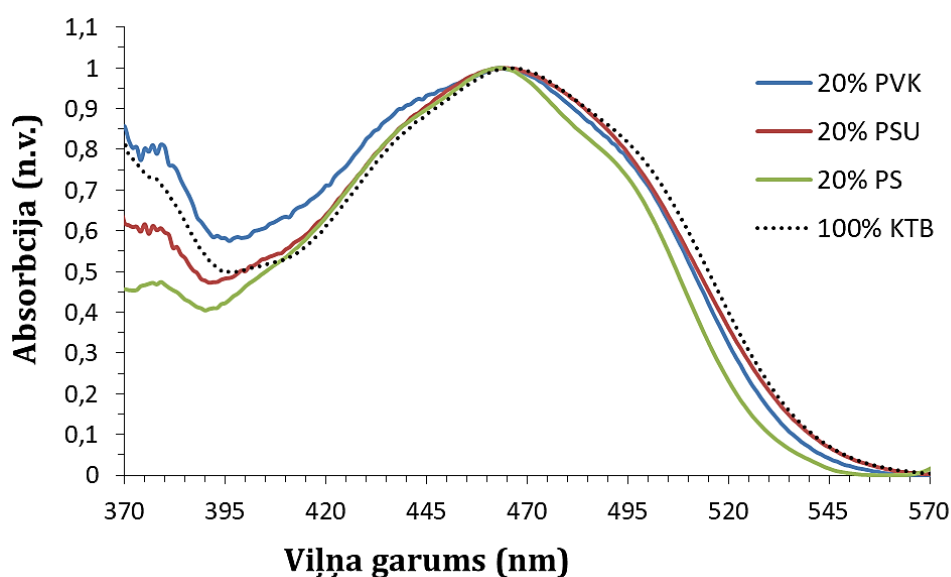
pārdalīts un novadīts pa KTB:polimērs sistēmu, veidojot daudz mazāku sistēmas neeutektiskumu jeb iesalušās stiklveida fāzes īpatsvaru.

Pie lielām krāsvielu koncentrācijām pilnīgi visās polimēru matricu sistēmu paraugu kārtiņās (sk. 5.26. attēla d-f gadījumu) spīdīgi punkti uz optiskiem attēliem praktiski nav redzami.

Vislabākā KTB:PVK paraugu virsmas kvalitāte var tikt izskaidrota ar polivinilkarbazola augstu polaritāti un blīvumu, no kurām pirmā veicina labu KTB šķīdināšanu, bet otrā – vienlīdz gludas cietas kārtiņas virsmas veidošanos. Savukārt KTB:PS kārtiņu virsmas raupjums un sliktāka optiskā kvalitāte – ar mazāku polistirola polaritāti un blīvumu, kā rezultātā KTB “izšķīst” daudz sliktāk.

5.4.2.2. KTB:polimērs viesasaimnieka sistēmu amorfo plāno kārtiņu absorbcijas emisijas īpašības

Visām viesasaimnieka sistēmām piemīt vienlīdz, aptuveni 170 nm, plats, neatšķaidītam KTB paraugam raksturīgas formas un absorbcijas joslu intensitātes spektrs 370–540 nm diapazonā. Skaidri izteikta telpiskām tritiloksietil grupām atbilstoša 20 nm plata absorbcijas josla un tai sekojoša mazāk intensīva –CN grupai raksturīga, ~15 nm plata absorbcijas josla [48, 102]. 100 sv% KTB, attiecīgi, 471 nm, 460–480 nm un 480–495 nm (skatīt 5.27. attēlu).



5.27. attēls. KTB 20 sv% dažādās polimēru matricās absorbcijas spektri. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā. Punktēta līnija – polimērā neiejauktā KTB absorbcija

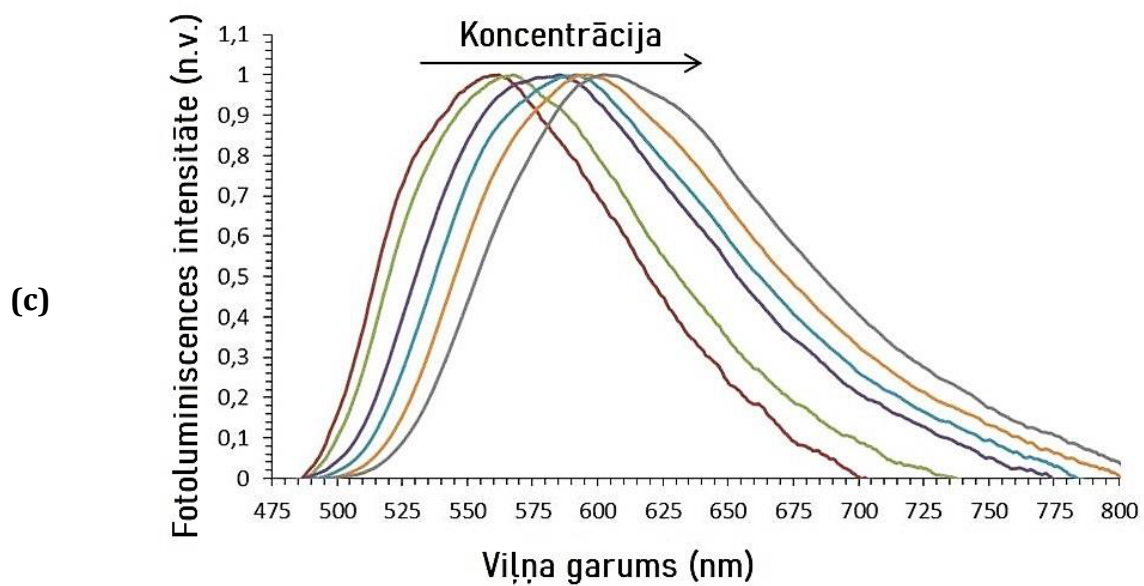
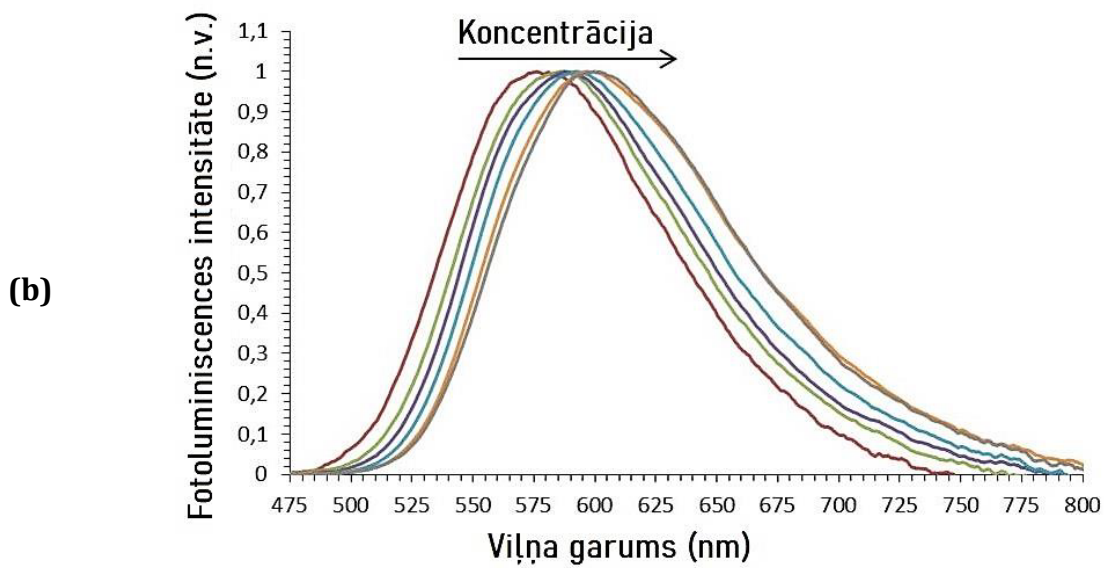
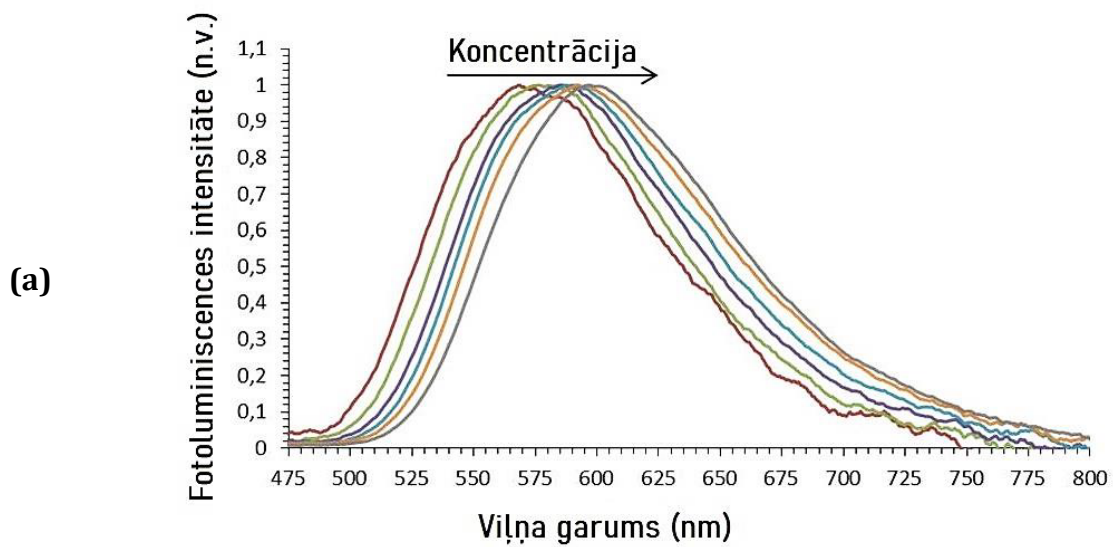
Absorbcijas spektrālais diapazons un maksimuma pozīcija praktiski nav atkarīgi no krāsvielas koncentrācijas izmaiņām sistēmā. Savukārt absorbcijas joslu intensitāte ir tieši proporcionāla KTB koncentrācijas pieaugumam sistēmā. Lāzerkrāsvielas KTB iejaukšana PVK, PSU vai PS matricā izraisa dažādu “cieta šķīduma”, viesasaimnieka sistēmu, dielektriskās konstantes un laušanas koeficienta izmaiņu, sekmējot atšķirīgu

absorbcijas maksimuma 8–11 nm zilo nobīdi no neatšķaidītā KTB maksimuma (*skatīt 5.27. attēlu*). Dažāda rakstura nobīde ir saistāma ar:

(1) Atšķirīgu KTB solvāciju polimēros. Respektīvi, polimēra (“cieta šķīdinātāja”) ietekmē mainās viesā-saimnieka sistēmas (“cietā šķīduma”) dielektriskā konstante, sekmējot “šķīdinātāja” (saimnieka) un “izšķīdušo” molekulu (viesu) pārkārtošanos (reorganizāciju) cietajos solvātu kompleksos. Kuras ietekmē mainās krāsvielu molekulu pamata stāvokļa un pirmā ierosinātā stāvokļa stabilizācija, sekmējot: (a) absorbcijas spektra nobīdi, te, pozitīvu solvatohromiju ($\epsilon \uparrow$; polaritāte \uparrow ; sarkanā nobīde) un (b) pārejām atbilstošo joslu intensitātes izmaiņas [103].

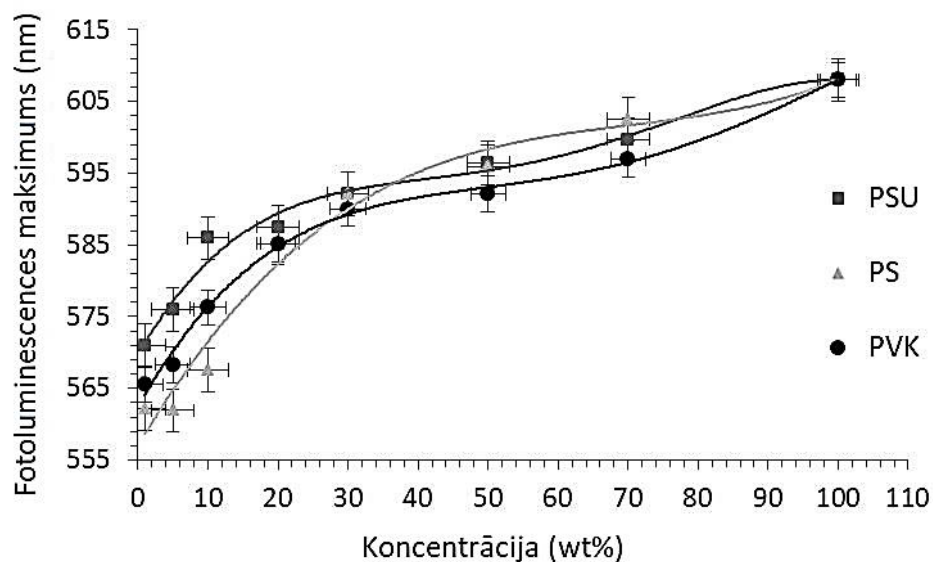
(2) Izplatītākie iemesli atšķirīgai sistēmu absorbcijas joslu intensitātei (izteiktāk KTB:PS sistēmām) ir: dažāda polimēru molmasa, kuras ietekmē atšķiras polimēru blīvums (īpatsvars) uz kārtiņas laukuma vienību viesā-saimnieka sistēmās ar vienādu KTB molekulu masas daļu (koncentrāciju); polimēra sastāvs; telpiskais sadalījums un polaritāte, kas ietekmē KTB molekulu solvatēšanu sistēmā un garo polimēru ķēžu apvienošanās (veidošanās) procesu [104]. KTB:PVK un KTB:PSU sistēmu absorbcijas spektrs ir salīdzināms ar 100 sv% KTB, turpretim KTB:PS gadījumā, 420–450 nm absorbcijas joslā vērojams neliels intensitātes pieaugums. Atšķirībā no PS, PVK un PSU ir stipri polāri, tā ietekmē KTB:PS cietā solvāta sistēmā, veidojoties cietai kārtiņai, notiek KTB molekulas pamatstāvokļa un pirmā ierosinātā stāvokļa restabilizācija jeb pārorientācija – pavēršot pret polimēriem elektronu donoro daļu, izraisot labāku krāsvielu molekulu pamatstāvokļa stabilizāciju. Tādējādi sekmējot KTB elektronu donorās daļas lielāku iesaistīšanos molekulā notiekošajos elektronu pārneses procesos, kam absorbcijas spektrā atbilst intensitātes pieaugums 420–450 nm joslā. Apgalvojuma apstiprināšanai tika veikti kvantu ķīmiskie aprēķini, no kuriem izriet, ka absorbcijas intensitātes palielināšanos 420–450 nm var izskaidrot ar $\pi \rightarrow \pi^* / n \rightarrow \pi^*$ enerģijas pāreju (maksimāli aptuveni pie 448 nm), kas gandrīz pilnībā ir ierobežota vinilanilīna fragmentā. Pārejai ir izteikts kvinoīdiem līdzīgs raksturs, kur elektronu donors ir N atoms un (formālā) vinilgrupa, bet akceptors – divas galvenajam konjugācijas virzienam paralēlas gredzena centrālās saites.

Tika noteikts, ka KTB:polimērs sistēmu fotoluminiscences spektra forma nav atkarīga no polimēra izvēles (PVK, PSU un PS) un krāsvielas koncentrācijas sistēmā (*skatīt 5.27. attēlu*).



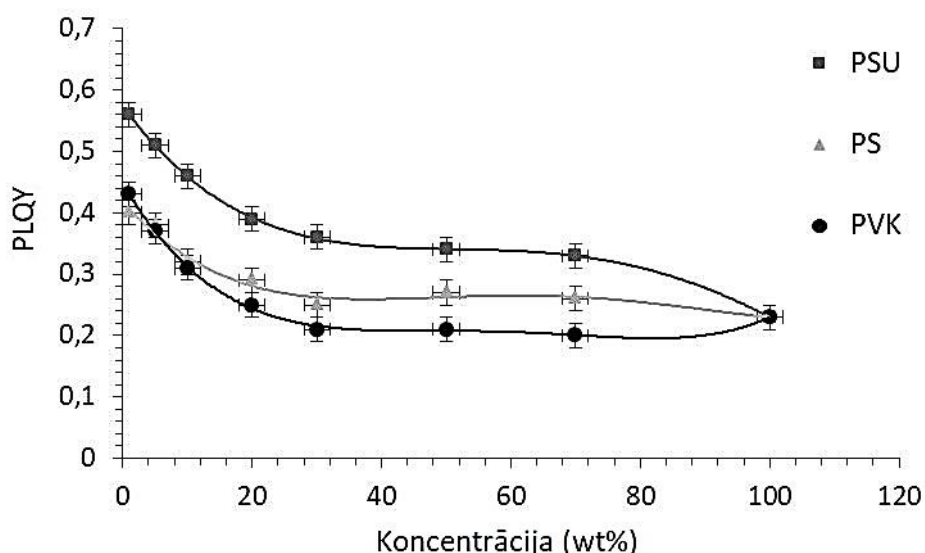
5.28. attēls. KTB:polimēra amorfo plāno kārtiņu fotoluminiscences spektri pie dažādām KTB koncentrācijām (no 5 sv% līdz 70 sv%) a) PVK matricā; b) PSU matricā; c) PS matricā

Savukārt fotoluminiscences maksimums sarkani nobīdās līdz ar lāzerkrāsvielas koncentrācijas pieaugumu sistēmā. Visu sistēmu fotoluminiscences spektri ir 95–140 nm (1–70 sv% KTB) Stoksa nobīdīti. Fotoluminiscences spektram piemīt cietvielām neraksturīga šķīdumu sistēmās tipiska nobīde jeb solvatohromijas efekts: šķīdumā iekļautā emitera fotoluminiscences spektra pārbīde šķīdinātāja polaritātes (dielektriskās caurlaidības) izmaiņu ietekmē. Cietvielu gadījumā viesā-saimnieka sistēmu tuvināti var uzskatīt par “cietu šķīdumu”, kur KTB ir “izšķīdināts” polimēra matricā. Kurā, mainoties kādai komponentei, mainās sistēmas dielektriskā caurlaidība, sekmējot spektra nobīdi. Cietvielu sistēmu gadījumā tas dažreiz tiek pieminēts literatūrā [103], kur to sauc par cietvielu solvatācijas efektu. Visās KTB:polimērs sistēmās KTB koncentrācijas pieaugumam atbilst pozitīvās solvatohromijas raksturs: fotoluminiscences spektra maksimuma sarkanā nobīde, pieaugot sistēmas vides dielektriskai caurlaidībai (*skatīt 5.29. attēlu*).



5.29. attēls. KTB:polimēra amorfo plāno kārtiņu fotoluminiscences maksimuma viļņa garums pie dažādām KTB koncentrācijām

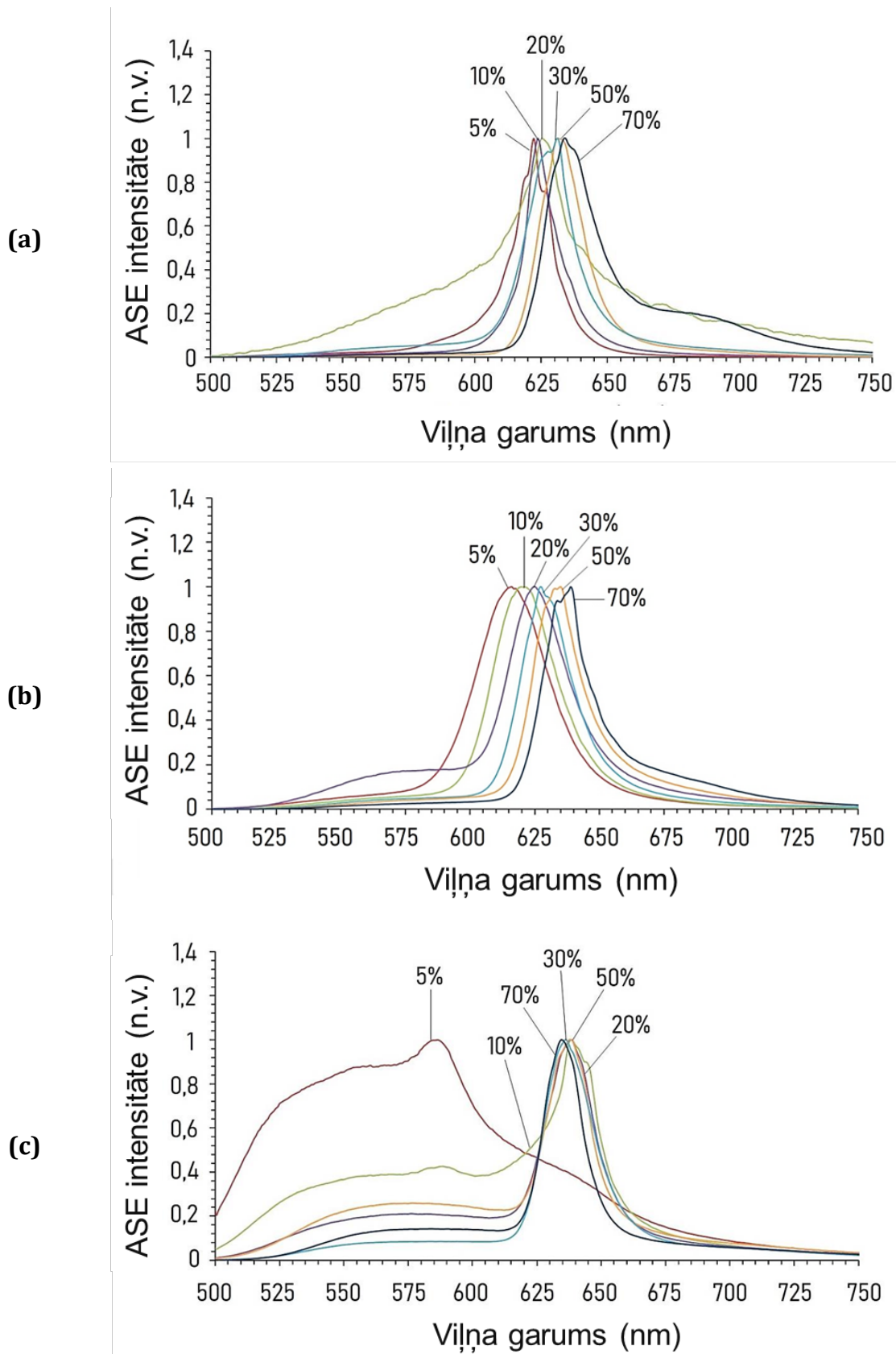
Savukārt fotoluminiscences kvantu iznākums samazinās līdz ar lāzerkrāsvielas koncentrācijas pieaugumu sistēmā (*skatīt 5.30. attēlu*). Ko sekmē KTB molekulu koncentrācijas pieaugumam sistēmā sekojoša starpmolekulārā attāluma samazināšanos un mijiedarbību pieaugums.



5.30. attēls. Fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) atkarība no lāzerkrāsvielas koncentrācijas PVK, PS un PSU matricā

Visaugstākās PLQY vērtības tika sasniegtas KTB:PSU sistēmā, ar maksimumu 56 % pie 1 sv% KTB. KTB:PS un KTB:PVK sistēmās 1 sv% KTB koncentrācijai atbilst krietni zemākas vērtības, attiecīgi 40 % un 43 %. Krasi atšķirīgu PLQY vērtību iemesli: (1) Atšķirīgs PSU, PVK un PS polimēru ķēžu garums un struktūra (telpiskā orientācija). Tad augstas PLQY vērtības KTB:PSU sistēmā var izskaidrot ar PSU molekulāro ķēžu veidošanās īpatnībām, kas nodrošina pietiekami labu KTB molekulu atdalīšanu, vājinot fotoluminiscences dzēšanu izraisošās starpmolekulārās mijiedarbības. Kā rezultātā pat pie 70 sv% KTB koncentrācijas sistēmā iegūst 33 % PLQY, kas 1/3 reizes pārsniedz tīrā KTB 23 % PLQY vērtību. (2) Atšķirīga (cieto solvātu) sistēmu dielektriskā caurlaidība un tās sekmētā dažāda KTB molekulu pārorientācija izraisa izmaiņas elektronu donorās un akceptorās daļas iesaistīšanos enerģijas pārnesei procesos. Tad augstu PLQY vērtību iemesls skaidrojams ar lielāku KTB:PSU sistēmas polaritāti (dielektrisko caurlaidību), kuras ietekmē PSU molekulu ķēžu apvienošanās un garums ir daudz lielāks nekā citās sistēmās. (3) PSU pasivitāti – tā dalība lādiņnesēju pārnesei procesos ir tik niecīga, ka zināmā mērā tajā iekļautās KTB molekulas var uzskatīt par izolētām, pieņemot, ka lielāko daļu to bezizstarojuma pārejas izraisošo starpmolekulāro mijiedarbību nepieļauj un “apslāpē” PSU matricas īpašības.

Pastiprinātās spontānās emisijas (ASE) ierosināšanai izveidoto viesu-saimnieka sistēmu kārtiņās tika izmantots pārskaņojamais Nd:YAG nanosekunžu 10 Hz lāzers, apgaismojot uz paraugu virsmas $3 \times 0,4$ m platu līnijveida laukumu pie 471 nm viļņa garuma, kas atbilst tīrā KTB absorbcijas maksimumam. Pastiprinātā spontānā emisija bija ierosināma visās viesu-saimnieka sistēmu paraugu kārtiņās ar 5–70 sv% KTB koncentrāciju (skatīt 5.31. attēla a–c daļu).



5.31. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas spektrs pie dažādas KTB koncentrācijas (a) PVK matricā; (b) PSU matricā; (c) PS matricā

Tāpat kā neatšķaidītu lāzerkrāsvielu veidoto kārtiņu paraugos, ASE tika ierosināta pakāpeniski, ar 4.2.7. sadaļā aprakstītās optiskās shēmas palīdzību, palielinot ierosmes lāzera gaismas intensitāti, kā rezultātā vispirms tika ierosināta un novērota tikai fotoluminiscence, tad līdz ar ierosmes intensitātes palielināšanos, pie kādas noteiktas enerģijas, uz luminiscences joslas parādījās, šaurs, ass pīķis, kura intensitāte krasi pieauga līdz ar ierosmes enerģijas pieaugumu (*skatīt 5.33. attēla labajā augšējā stūrī esošo iestarpinājumu*), līdz sasniedza piesātinājumu un vairs nemainījās no ierosmes enerģijas izmaiņām vai arī izzuda – notiekot uz parauga virsmas ierosināmā laukumā esošā gaismjūtīgā slāņa degradācijai augstas ierosmes enerģijas ietekmē. Būtiski atzīmēt, ka, piemēram, 5.31. attēla c gadījumā redzamos augstāku (20–70 %) koncentrāciju paraugu ASE signāla intensitāte kļūst tik intensīva, ka n-kārtīgi pārsniedz luminiscences intensitāti. Tā rezultātā uzņemtajā spektrā tā kļūst praktiski neizšķirama un sāk līdzināties fona vai nenonemta trokšņa signālam. Turpretim 5.31. attēla c gadījuma 5 % koncentrācijas paraugiem ASE pastiprinājuma signāls ir vājš un tā intensitāte maz pārsniedz luminiscenci, kā rezultātā spektrā redzama luminiscence ar ragam līdzīgu ASE pīķi, ar maksimumu pie 586 nm.

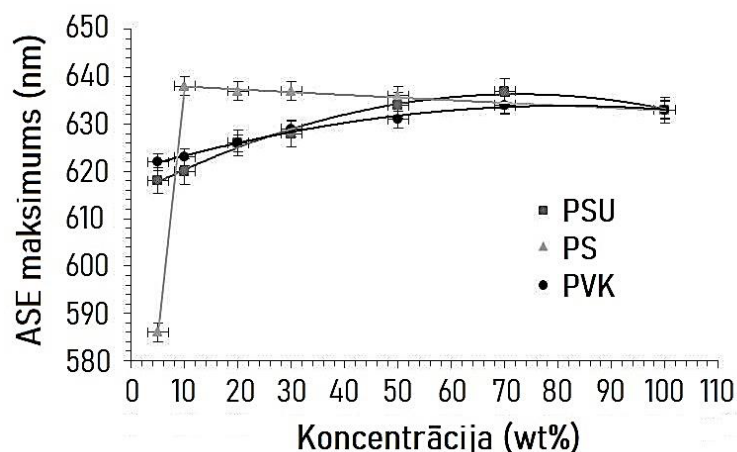
Savukārt ASE pīķa pusplatums (FWHM) sašaurinās līdz ar ierosmes enerģijas pieaugumu, kļūstot vismaz par kārtu mazāks, sasniedzot piesātinājumu salīdzinājumā ar parādīšanās brīdi. Visu sistēmu ASE maksimums ir sarkani nobīdīts no KTB koncentrācijai atbilstošā fotoluminiscences maksimuma (*skatīt 5.10.–5.12. tabulu*).

ASE sarkanā nobīde no fotoluminiscences maksimuma atbilst teorētiskam apgalvojumam, saskaņā ar kuru ir izskaidrojama ar faktu, ka stimulētās emisijas šķērsriezuma laukumam ir jābūt lielākam pa labi no fotoluminiscences maksimuma [91]. Atkarībā no KTB koncentrācijas polimēra matricā nobīde nestrukturēti svārstās: KTB:PVK sistēmā no 54–37 nm (5–70 sv%); KTB:PSU sistēmā no 42–34 nm (5–10 sv%); KTB:PS sistēmā no 24–70 nm (5–10 sv%) vai 70–31 nm (10–70 sv%). Precīza pastiprinātas spontānas emisijas pīķa parādīšanās vieta var tikt noteikta ar tālāk dotā 5.1. vienādojuma palīdzību [91]:

$$\sigma_{em}(\lambda) \propto F(\lambda) \cdot \lambda^4 \quad (5.1.)$$

kur $\sigma_{em}(\lambda)$ ir stimulētās emisijas šķērsriezums, $F(\lambda)$ ir fluorescences kvantu sadalījuma funkcija, λ ir gaismas viļņa garums.

KTB:PVK un KTB:PSU sistēmās KTB koncentrācijas pieaugumam no 5–70 sv% atbilst ASE maksimuma sarkanā nobīde un, attiecīgi 12 nm un 19 nm, platā spektrālajā diapazonā pārskatājams ASE maksimums (*skatīt 5.32. attēlu*).



5.32. attēls. ASE maksimālā viļņa garuma atkarība no lāzerkrāsvielas koncentrācijas

ASE nobīde ir saistīta ar absorbcijas un fotoluminiscences spektrālo joslu pārklāšanās laukumu, ko nosaka optiskā pastiprinājuma un optisko zudumu koeficienta savstarpējā attiecība. Saskaņā ar kuru pastiprinātā spontānā emisija var veidoties tikai tajā fotoluminiscences spektrālā apgabalā, kur optiskais pastiprinājums būs lielāks par optisko zudumu koeficientu [90] – tur, kur stimulētās emisijas un absorbcijas pārklāšanās laukuma starpība būs lielāka par nulli, jo tur arī pastiprinājuma koeficients būs lielāks par nulli. Atbilstošās vides pastiprinājuma koeficients var tikt noteikts ar 5.2. vienādojumu:

$$P(\lambda) = \left((\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_i(\lambda))N_i - \sigma(\lambda) \cdot (N - N_i) \right) \quad (5.2.)$$

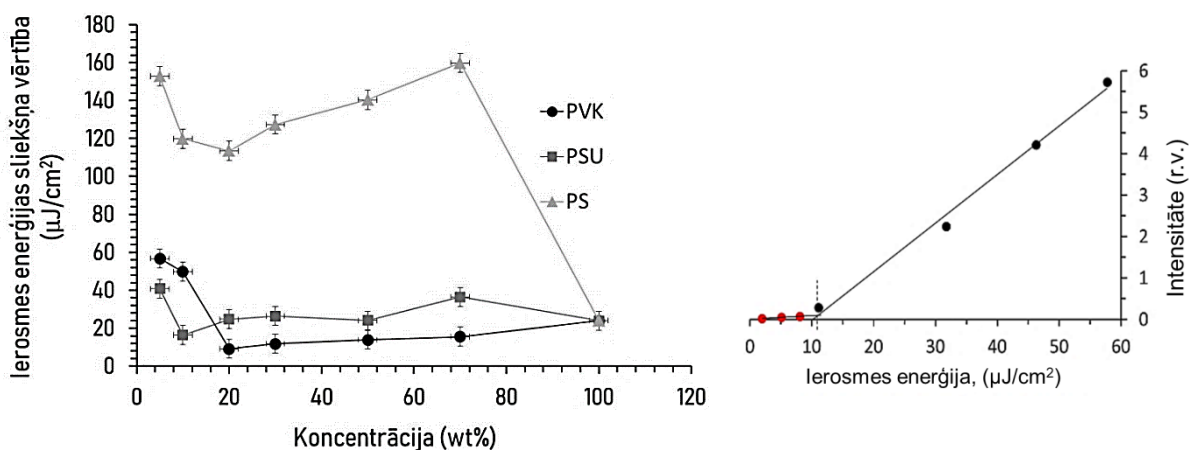
kur N_i ir ierosinātu molekulu skaits, N – kopējais molekulu skaits, $\sigma(\lambda)$, $\sigma_{em}(\lambda)$ un $\sigma_i(\lambda)$ ir attiecīgi, pamatstāvokļa absorbcijas, stimulētās emisijas un ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsgriezumi.

Visu viesā-saimnieka sistēmu absorbcijas un fotoluminiscences spektri pārklājas fotoluminiscences joslas kreisajā pusē. No kā izriet, ka stimulētās emisijas un absorbcijas pārklāšanās laukuma starpība būs lielāka par nulli fotoluminiscences joslas labajā pusē. Taču jāņem vērā arī līdz ar lāzerkrāsvielas koncentrācijas pieaugumu pieaugošā absorbcijas ietekme jeb emitētās gaismas reabsorbija vielas tilpumā un viesā-saimnieka sistēmas dielektriskās caurlaidības tuvošanos tīra KTB dielektriskās caurlaidības vērtībai. No kā izriet, ka ASE sarkano nobīdi izraisa ne tikai absorbcijas ietekme, bet arī cietvielu solvatācijas efekts, kas kļūst dominējošs pie augstām krāsvielas koncentrācijām. Rezultātā KTB koncentrācijas izmaiņām no 5–100 sv% KTB:PSU un KTB:PS viesā-saimnieka sistēmās atbilst 11 nm, 15 nm un par 52 nm diapazonā pārskaņojams ASE spektrs (skatīt 5.10.–5.12. tabulu).

KTB:PVK un KTB:PSU sistēmās KTB koncentrācijas pieaugumam atbilstošai ASE maksimumu sarkanai nobīdei ir pozitīvās solvatochromijas raksturs (sk. 5.31. attēla a un b gadījumu). Turpretim KTB:PS sistēmā nobīdei ir divu veidu raksturs. 5–10 sv% KTB koncentrācijas izmaiņu rezultātā sistēmā realizējas pārslēgšanās starp diviem

ASE maksimumiem (*sk. 5.31. attēla c gadījumu un 5.32. attēlu*), no 586 nm (pie 5 sv% KTB) uz 638 nm (pie ≥ 10 sv% KTB). Pārslēgšanās iemesls ir saistīts ar lielākas krāsvielu koncentrācijas ietekmē enerģētiski vairāk izdevīgās papildu pārejas atvēršanos, kā rezultātā 5 sv% un ≥ 10 sv% gadījumam elektronu pārejas notiek no dažādiem ierosinātiem izstarojuma stāvokļiem. Savukārt 5–10 sv% diapazonā ir atļautas abas pārejas, kā rezultātā vienlaikus parādās divi ASE maksimumi, no kuriem pie 5 sv% KTB dominē tuvāko viļņu diapazonā esošais 586 nm maksimums, bet 10 sv% gadījumā – tālāk sarkano viļņu diapazonā esošais 638 nm maksimums, kura intensitāte vismaz 2,5 reizes pārsniedz pirmā maksimuma intensitāti. Pie augstākām (> 10 sv%) KTB koncentrācijām ir novērojams tikai tālākais ASE maksimums. PS matricā KTB koncentrācijas pieaugumam no 10–100 sv% atbilstošai ASE maksimuma zilai nobīdei ir negatīvās solvatohromijas raksturs (*skatīt 5.31. attēla c gadījumu, 5.32. attēlu un 5.12. tabulu*). Tikai PS matricā notiekošā pārslēgšanās var tikt izskaidrota ar polimēra īpašību ietekmē izraisītām specifiskām savstarpējām mijiedarbībām starp KTB molekulām, kuru iespaidā pie ≥ 10 sv% koncentrācijām kļūst atļauta un enerģētiski izdevīgāka cita pāreja. Tomēr tas nav pierādīts. Savukārt viens no eksperimentāli pierādītiem izskaidrojumiem ir saistāms ar faktu, ka izmantotā lāzerkrāsviela (KTB) tika iegūta kā diastereoizomēru maisījums [48], kura veidošanās attiecība ir 1 : 1. Apgalvojumu apstiprina savienojumam veiktā KMR analīze, tās rezultāti publicēti žurnālā “Dyes and Pigments” [48].

Visu pētīto viesā-saimnieka sistēmu pastiprinātas spontānas emisijas ierosmes sliekšņa vērtība tika noteiktas no gaismas emisijas intensitātes atkarības no ierosmes enerģijas. No kuras ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtība tika noteikta ar lineāru funkciju (taisni), aproksimēto fotoluminiscences un ASE eksperimentālo datu lineāro funkciju taisņu krustpunktā (*skatīt 5.33. attēla iestarpinājumu*).



5.33. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa enerģija pie dažādām KTB lāzerkrāsvielas koncentrācijām. Ievietots: ASE sliekšņa enerģijas noteikšana paraugam: 20 sv% KTB PVK matricā

Visās sistēmās ASE ierosmes enerģija samazinās līdz ar KTB koncentrācijas pieaugumu. PVK un PS matricā KTB koncentrācijas izmaiņām no 5→20 sv%, ar minimumu pie 20 sv%, atbilst enerģijas samazinājums no 57 līdz 9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ un no 153 līdz 114 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (*skatīt 5.33. attēlu un 5.10. un 5.12. tabulu*), un koncentrācijas

pieaugumam sekojoša palielināšanās, attiecīgi: līdz 16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ un līdz 160 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. KTB:PSU sistēmā ASE ierosmes enerģija samazinās no 41 līdz 16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (no 5→10 sv%), ar minimumu pie 10 sv%, pēc kā palielinās līdz 37 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, pieaugot KTB koncentrācijai (*skatīt 5.33. attēlu un 5.11. tabulu*). KTB:PVK un KTB:PSU sistēmās 5–70 sv% KTB paraugos sasniegtās ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības ir zemākas par 60 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Savukārt KTB:PS sistēmās tās ievērojami pārsniedza 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, kam par iemeslu var būt: (1) ierosmes enerģijas pārdalīšanos starp vairāku atļauto līdzpastāvošo pāreju enerģijas līmeņiem, no kuriem enerģētiski mazāk izdevīgais vēlāk iztukšojas bezizstarojuma pāreju ceļā; vai (2) PS īpašību ietekmē notiekoša KTB molekulu reorientācija un ar to saistīto specifisku starpmolekulāro mijiedarbību.

Noteikts, ka visās KTB:polimērs viesas-saimnieka sistēmās, KTB koncentrācijas izmaiņām no 5–70 sv% atbilst 11 nm (KTB:PVK), 15 nm (KTB:PSU) un 52 nm (KTB:PS) spektrālā diapazonā pārskatājamu ASE emisijas spektru. Noskaidrots, ka viss zemākās KTB ASE ierosmes enerģijas vērtības tiek sasniegtas PVK matricā, 20–70 sv% KTB koncentrāciju diapazonā, ar minimumu 9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ pie 20 sv% KTB. Kā rezultātā KTB:PVK viesas-saimnieka sistēmas ir augsti perspektīvas izmantošanai organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanai. Salīdzinājumā ar iepriekš pētītām pirānilidēna atvasinājumiem saturošām viesas-saimnieka sistēmām, kur zemākā ASE ierosmes enerģijas vērtība 21 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ tika sasniegta DWK-1TB:PVK sistēmā [22], KTB:PVK sistēmā 20 sv% KTB paraugam atbilstošā 9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ vērtība ir divas reizes zemāka.

5.10. tabula. *KTB:PVK viesas-saimnieka sistēmas no šķīduma veidoto plāno kārtiņu optiskās īpašības pie dažādām KTB koncentrācijām PVK matricā*

Koncentrācija sv%	λ_{ABS} , nm	λ_{PL} , nm	FWHM_{PL} , nm	PQLY, %	λ_{ASE} , nm	FWHM_{ASE} , nm	E_{th} , $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
1	461 ± 2	566 ± 2	108 ± 1	43 ± 2	–	–	–
5	461 ± 2	568 ± 2	112 ± 2	37 ± 2	622 ± 2	17 ± 2	57 ± 6
10	461 ± 2	576 ± 2	112 ± 2	32 ± 2	623 ± 2	14 ± 2	50 ± 5
20	461 ± 2	585 ± 2	101 ± 2	25 ± 2	626 ± 2	22 ± 2	9 ± 1
30	461 ± 2	590 ± 2	116 ± 2	21 ± 2	629 ± 2	21 ± 2	12 ± 1
50	461 ± 2	592 ± 2	119 ± 2	21 ± 2	631 ± 2	22 ± 2	14 ± 1
70	461 ± 2	597 ± 2	114 ± 2	20 ± 2	634 ± 2	21 ± 2	16 ± 2

5.11. tabula. *KTB:PSU viesas-saimnieka sistēmas no šķīduma veidoto plāno kārtiņu optiskās īpašības pie dažādām KTB koncentrācijām PSU matricā*

Koncentrācija, sv%	λ_{ABS} , nm	λ_{PL} , nm	FWHM_{PL} , nm	PQLY, %	λ_{ASE} , nm	FWHM_{ASE} , nm	E_{th} , $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
1	463 ± 2	571 ± 2	100 ± 1	56 ± 2	–	–	–
5	463 ± 2	576 ± 2	102 ± 2	51 ± 2	618 ± 2	33 ± 2	41 ± 4
10	463 ± 2	586 ± 2	107 ± 2	46 ± 2	620 ± 2	29 ± 2	16 ± 2
20	463 ± 2	588 ± 2	108 ± 2	39 ± 2	626 ± 2	24 ± 2	25 ± 2
30	463 ± 2	592 ± 2	105 ± 2	36 ± 2	628 ± 2	23 ± 2	26 ± 3
50	463 ± 2	596 ± 2	114 ± 2	34 ± 2	634 ± 2	19 ± 2	24 ± 2
70	463 ± 2	600 ± 2	115 ± 2	33 ± 2	637 ± 2	19 ± 2	37 ± 4

5.12. tabula. KTB:PS viesā-saimnieka sistēmas no šķīduma veidoto plāno kārtiņu optiskās īpašības pie dažādām KTB koncentrācijām PS matricā

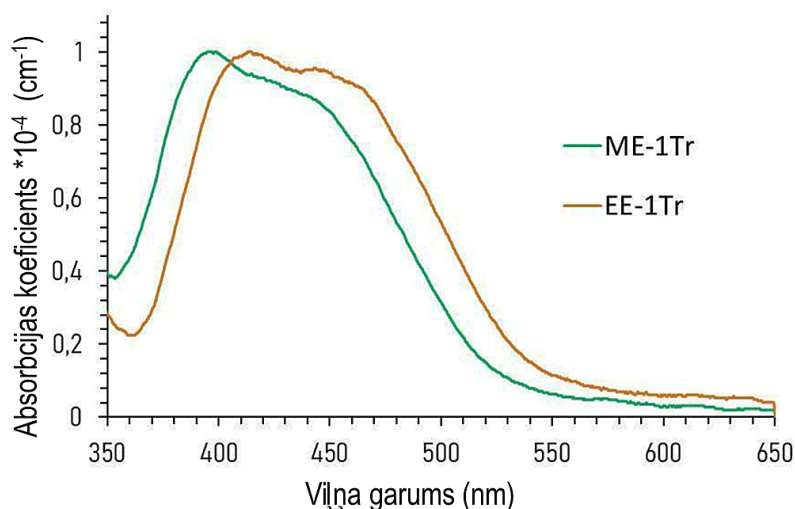
Koncentrācija, sv%	λ_{ABS} , nm	λ_{PL} , nm	$FWHM_{PL}$, nm	PQLY, %	λ_{ASE} , nm	$FWHM_{ASE}$, nm	E_{th} , $\mu J/cm^2$
1	460 ± 2	562 ± 2	101 ± 1	40 ± 2	–	–	–
5	460 ± 2	562 ± 2	105 ± 2	38 ± 2	586 ± 2	14 ± 2	153 ± 15
10	460 ± 2	568 ± 2	111 ± 2	32 ± 2	638 ± 2	17 ± 2	120 ± 12
20	460 ± 2	585 ± 2	129 ± 2	29 ± 2	637 ± 2	19 ± 2	114 ± 11
30	460 ± 2	592 ± 2	122 ± 2	25 ± 2	637 ± 2	21 ± 2	127 ± 13
50	460 ± 2	596 ± 2	128 ± 2	27 ± 2	636 ± 2	19 ± 2	140 ± 14
70	460 ± 2	603 ± 2	133 ± 2	26 ± 2	634 ± 2	17 ± 2	160 ± 16

λ_{abs} – absorbcijas maksimums, λ_{PL} – fotoluminiscences maksimums, PQLY – fotoluminiscences kvantu iznākums, λ_{ASE} – pastiprinātās spontānās emisijas maksimums, FWHM – ASE vai PL pilna maksimuma joslas pusplatums, E_{th} – pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa enerģijas blīvums, pie kura parādās pastiprināta spontāna emisija, veicot ierosmi ar nanosekunžu lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtotāns frekvence 10 Hz). (KTB: λ_{abs} – 471 nm, λ_{PL} – 608 nm PQLY – 23 %, λ_{ASE} – 633 nm, $FWHM_{PL}$ – 170 nm, $FWHM_{ASE}$ – 15 nm, E_{th} – 24 $\mu J/cm^2$ [48])

Izpētes rezultātā tiek secināts, ka zemu ASE ierosmes enerģijas vērtību sasniegšanai matricas polimēram jāpiemīt: augstai dielektriskai caurlaidībai, lielumam laušanas koeficientam, jābūt pasīviem un “nejūtīgiem” pret lāzerkrāsvielas ierosmi izmantoto avota augsto intensitāti un viļņa garumu.

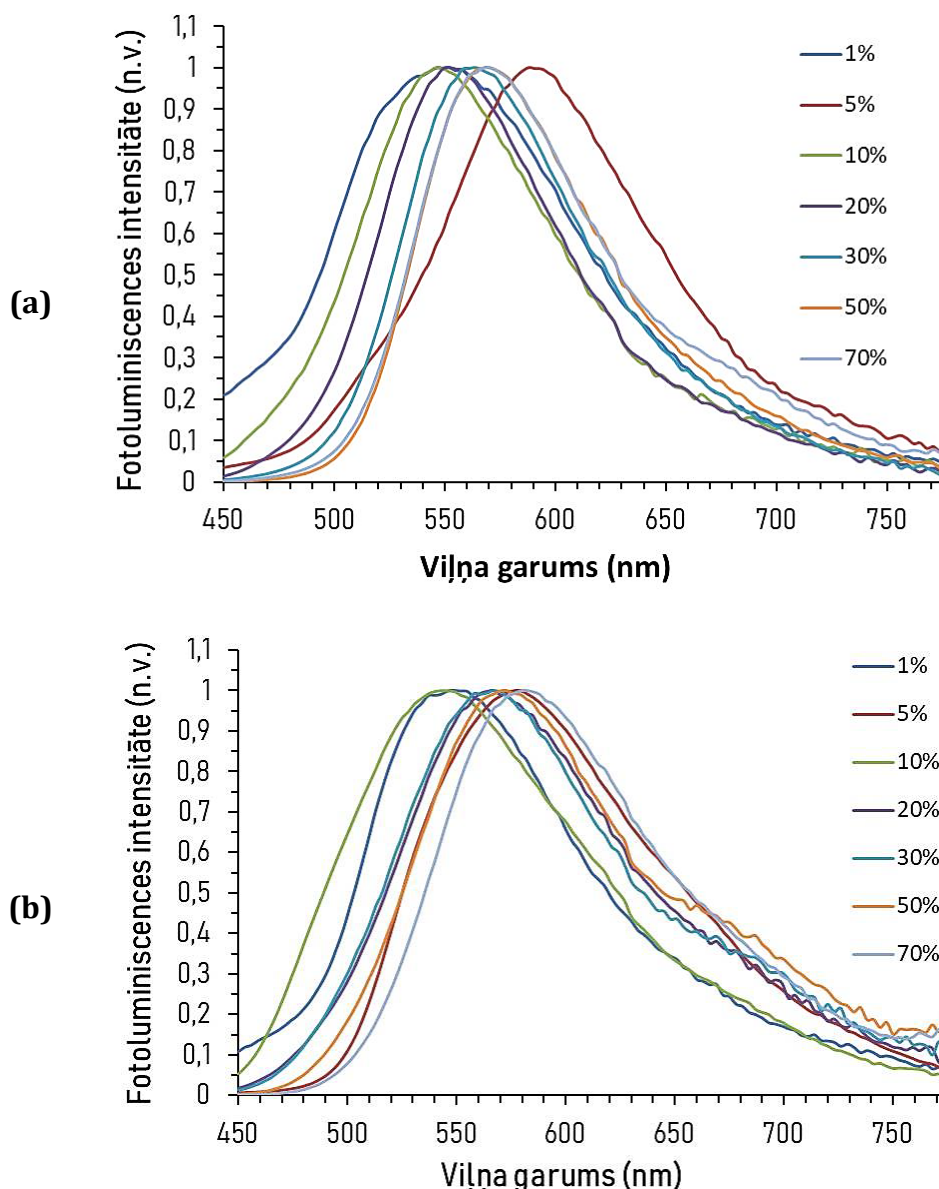
5.4.2.3. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK amorfo plāno kārtiņu emisijas īpašības

Balstoties uz KTB:polimērs sistēmu izpētes rezultātiem, arī perspektīvākie HAPPY dyes emiteri, EE-1Tr un ME-1Tr, optisko un ASE īpašību uzlabošanas nolūkos tika iekļautas polivinilkarbazola matricā. Tika noteikts, ka EE-1Tr un ME-1Tr iekļaušana polimērā nerada izmaiņas to absorbcijas spektrā, spektrometra kļūdu robežās tas atbilst neatšķaidītu savienojumu absorbcijas spektram. 5.34. attēlā ir parādīti, 20 sv% krāsvielu koncentrācijai polivinilkarbazola matricā, atbilstošo ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK viesā-saimnieka sistēmu paraugu kārtiņām uzņemtie, absorbcijas spektri.



5.34. attēls. 20 sv% ME-1Tr:PVK un 20 sv% EE-1Tr:PVK absorbcijas spektri. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā

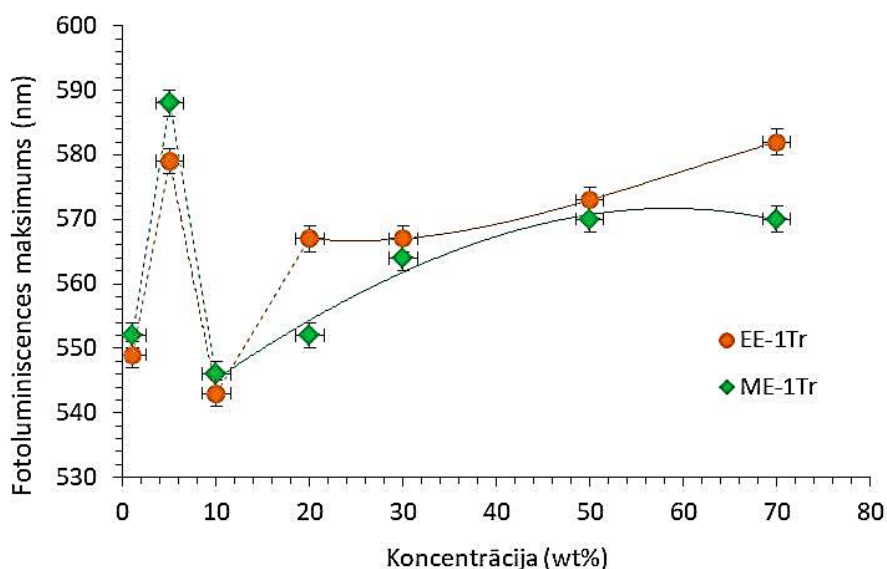
Viesa-saimnieka sistēmā koncentrācijas diapazonā no 1–70 sv% ir iegūstams: (1) 42 nm platā spektrālā diapazonā pārskaņojams ME-1Tr fotoluminiscences spektrs un (2) 39 nm spektrālā diapazonā pārskaņojams EE-1Tr fotoluminiscences spektrs (skatīt 5.35.–5.36. attēlu). Abu savienojumu gadījumā koncentrāciju diapazonā starp 5–10 sv% notiek fotoluminiscences spektra emisijas maksimumu pārslēgšanās – no tālākā uz tuvāko (skatīt 5.35. attēlu). Iedalot PVK iekļauto krāsvielu fotoluminiscences spektra atkarību no koncentrācijas divos, pozitīvas solvatohromijas rakstura, apgabalos: no 1–5 sv% un no 10–70 sv%.



5.35. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu fotoluminiscences spektri kārtiņā: (a) 1–70 sv% ME-1Tr koncentrācijām PVK matricā un (b) 1–70 sv% EE-1Tr koncentrācijām PVK matricā

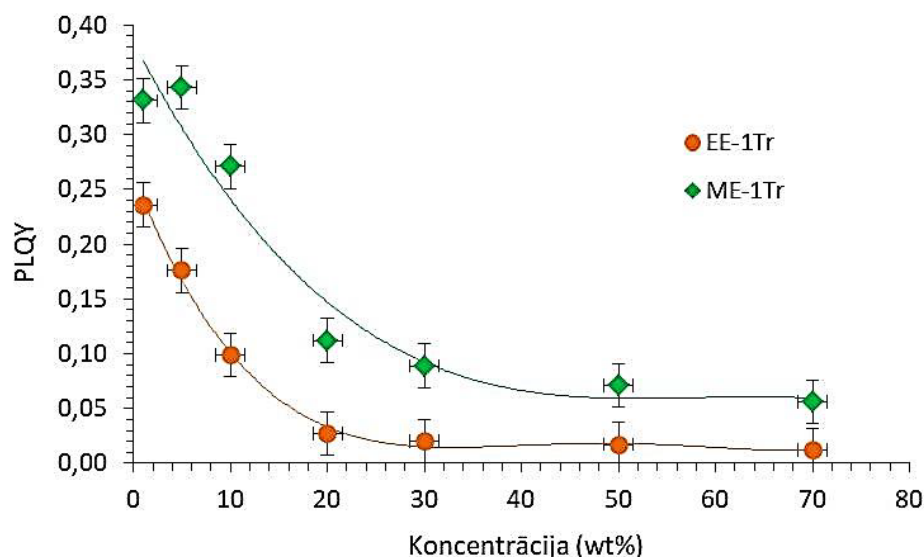
Fotoluminiscences spektra pārslēgšanās var tikt saistīta ar *HAPPY dyes* piemītošo, s-trans un s-cis konformāciju vienlīdz iespējamo pastāvēšanu – parauga, cietā kārtiņā predominējošā s-trans konformācijā esošo molekulu augstu varbūtību izraisīt blakus

molekulu agregāciju [89] un tās radīto ietekmi uz savienojuma emisijas īpašībām (*skatīt 5.1.4. sadaļu*). Ņemot vērā s-trans un s-cis struktūru, šajā konformācijā esošo molekulu orientācija polivinilkarbazola cieta solvāta šķīdumā būs dažāda – atšķirsies šo pamatstāvoklī un ierosinātā stāvoklī esošo molekulu stabilizācija vai arī būs atkarīga no koncentrācijas un mainīsies. Balstoties uz faktu, par molekulu agregācijas gadījumam atbilstošo emisijas joslu parādīšanos sarkanā spektra diapazonā, dažos gadījumos visa emisijas spektra sarkano nobīdi, tiek pieņemts, ka te s-trans konformācijā esošo molekulu agregācija ir saistīta ar no koncentrācijas atkarīgu, atšķirīgu solvāciju (reorientāciju) PVK matricā. Rezultātā PVK iejaukto krāsvielu Stoksa nobīdes lielums mainās atkarībā no koncentrācijas: ME-1Tr no 151–193 nm (10–5 sv%), bet EE-1Tr no 130–169 nm (10-70 sv%), kas tikai 5 sv% ME-1Tr un > 30 sv% EE-Tr koncentrācijas gadījumā pārsniedz 100sv% ME-1Tr (189 nm) un EE-1Tr (158 nm) Stoksa nobīdes lielumu (*skatīt 5.13.–5.14. tabulu*).



5.36. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu amorfo plāno kārtiņu fotoluminiscences maksimuma viļņa garums pie 1 sv% līdz 70 sv% lāzerkrāsvielas koncentrācijām. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā

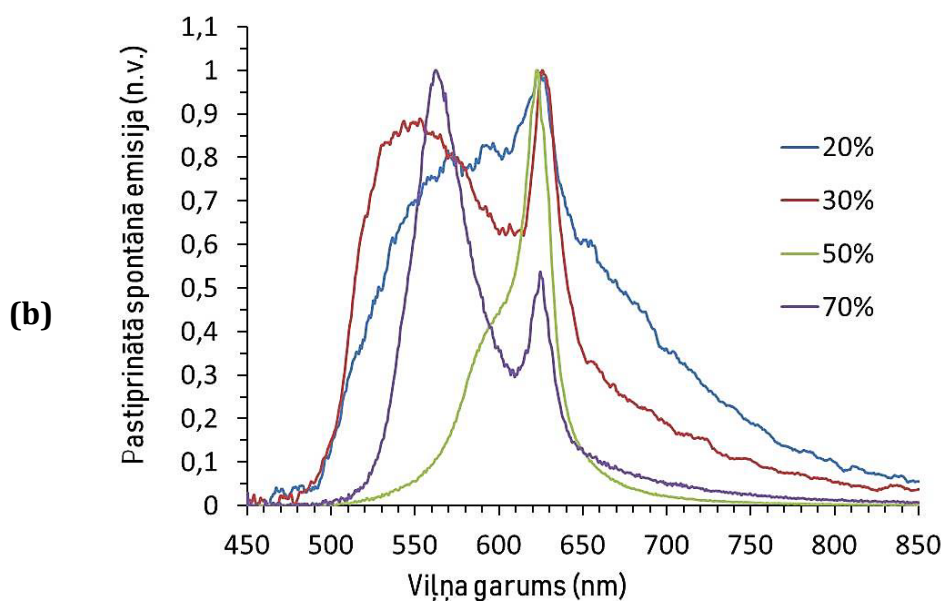
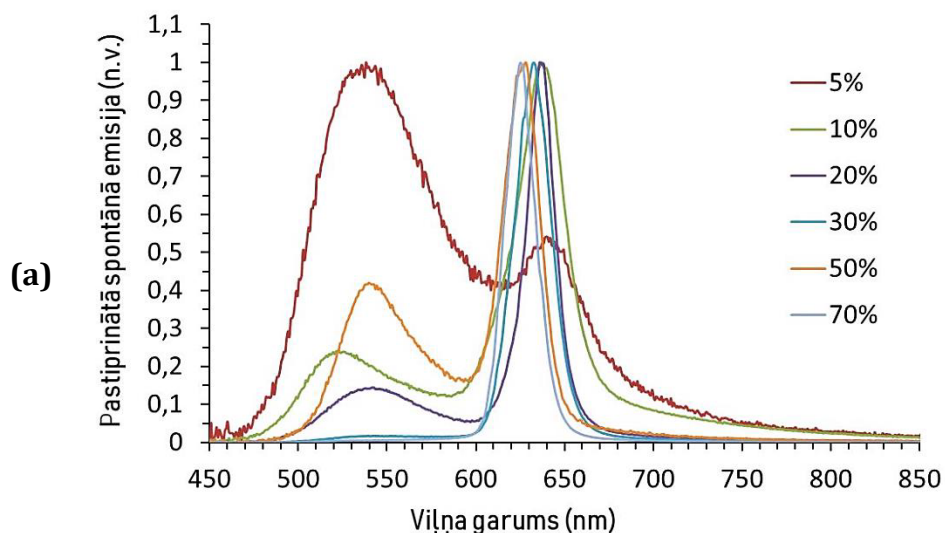
Līdzīgi iepriekš pētītām viesu-saimnieka sistēmām ar PVK matricu, arī ME-1Tr un EE-1Tr kārtiņu PLQY ir apgriezti proporcionāls to koncentrācijas pieaugumam polimērā (*skatīt 5.37. attēlu un 5.13.–5.14. tabulu*).



5.37. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) atkarība no lāzerkrāsvielas koncentrācijas PVK matricā. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā

Atšķirībā no KTB:polimērs sistēmām ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu PLQY tikai pie ≤ 10 sv% krāsvielu koncentrācijām pārsniedza 100 sv% savienojumu PLQY, kas ir pretēji teorētiskiem pieņēmumiem. Viens no iespējamiem iemesliem ME-Tr un EE-1Tr PLQY samazinājumam viesā-saimnieka sistēmā (≥ 10 sv% paraugiem) var tikt saistīts ar iepriekš minēto s-trans konformācijas molekulu iespējamo no koncentrācijas atkarīgo agregāciju. Tādējādi, tiek secināts, ka viesā-saimnieka sistēmā PLQY samazinājumu izraisa s-cis un s-trans konformācijā esošo molekulu līdzpastāvēšana un to koncentrācijas atkarīga mijiedarbība. Taču tas nav pierādīts.

ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu paraugu kārtiņās ierosinātās pastiprinātās spontānās emisijas spektrs atkarībā no krāsvielu koncentrācijas polimēra matricā ir aplūkojams 5.38. attēlā.



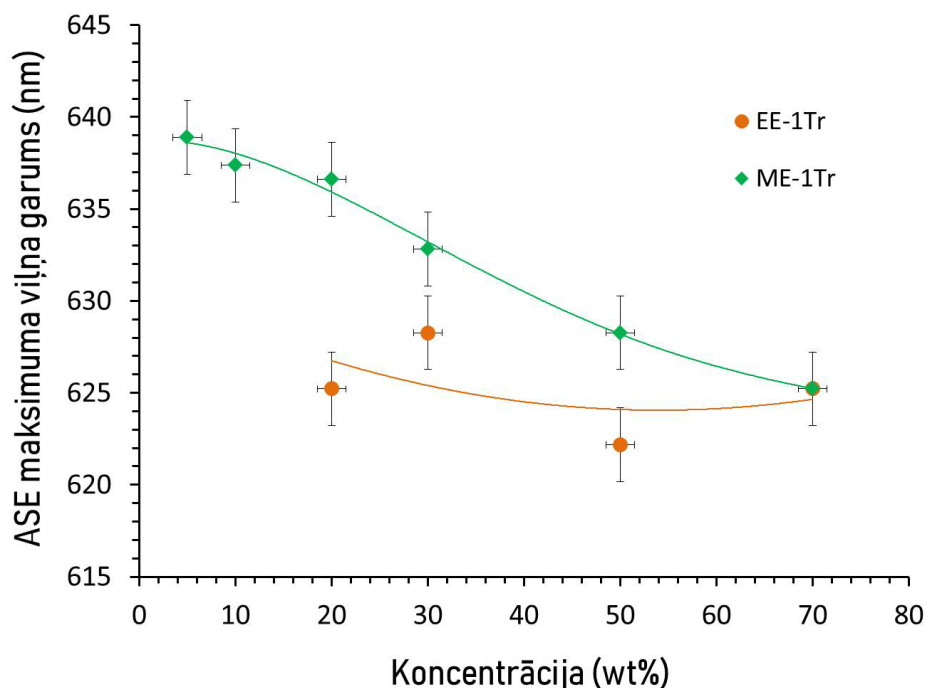
5.38. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu pastiprinātās spontānās emisijas spektri pie: (a) 5sv% līdz 70sv% ME-1Tr koncentrācijas PVK matricā un (b) 20sv% līdz 70sv% EE-1Tr koncentrācijas PVK matricā

Piezīme: Lielākajai daļai ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK koncentrāciju paraugu kārtiņās ierosinātās pastiprinātās spontānās emisijas pīķa intensitāte bija tik maza, ka uzņemtajos grafikos praktiski neizceļas uz to fotoluminiscences spektra fona. Kā rezultātā 5.38. attēla a un b gadījumā 450–600 nm spektrālā diapazonā novērojama emisijas apgabals ar izteiktu maksimumu atbilst eksperimentālo datu normēšanas rezultātā izkropļotam par savienojumu ASE intensīvākam fotoluminiscences maksimumam. (1 sv% ME-1Tr koncentrācijai PVK matricā atbilstošā parauga kārtiņā ierosinātā ASE pīķa intensitāte un pieaugumam atbilstošo eksperimentālo punktu skaits bija tik mazs, ka ME-1Tr:PVK ASE grafika pārskatāmības labad tas netiek atlikts)

ME-1Tr:PVK sistēmā ASE varēja tikt ierosināta 5–70 sv% koncentrāciju paraugu kārtiņās. Ierosinātie ASE maksimumi ir 51–55 nm sarkani nobīdīti no atbilstošiem fotoluminiscences maksimumiem. ME-Tr 5–70 sv% koncentrāciju diapazonā notiekošai ASE emisijas maksimumu zilai nobīdei, no 639 nm (5 sv%) uz 625 nm (70 sv%), ir negatīvas solvatohromijas raksturs (skatīt 5.38. attēla a gadījumu un

5.39. attēlu). Rezultātā 5–70 sv% ME-1Tr koncentrācijas izmaiņām sistēmā atbilst 14 nm diapazonā pārskatājams ASE emisijas spektrs (skatīt 5.39. attēlu un 5.13. tabulu).

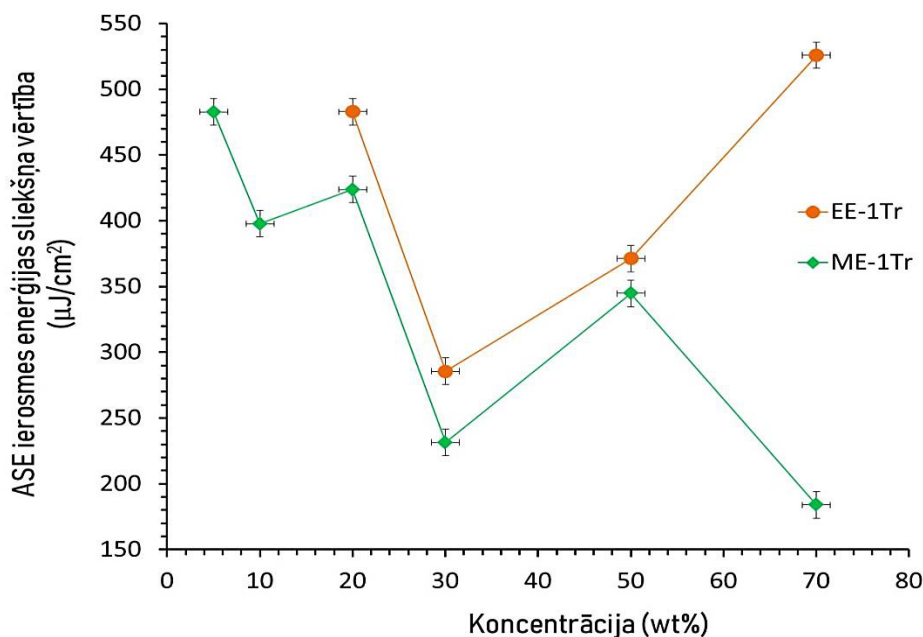
EE-1Tr:PVK sistēmā ASE bija ierosināma tikai ≥ 20 sv% koncentrāciju paraugos. Visas koncentrācijas diapazonā ASE maksimumi ir 61–43 nm (30–70 sv%) sarkani nobīdīti no atbilstošiem fotoluminiscences maksimumiem. ASE spektra atkarība no EE-1Tr koncentrācijas ir nestrukturēta. Tuvināti 20–70 sv% EE-1Tr koncentrācijas izmaiņām sistēmā atbilst 6 nm spektrālā diapazonā, no 622–628 nm, pārskatājams ASE emisijas spektrs (skatīt 5.39. attēlu un 5.14. tabulu).



5.39. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu ASE maksimālā viļņa garuma atkarība no lāzerkrāsvielas koncentrācijas PVK matricā. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā

Abu sistēmu visi ASE maksimumi ir sarkani nobīdīti no tīru savienojumu ASE maksimumiem, bet ASE sliekšņa vērtības atkarībai no koncentrācijas nav skaidri definējama rakstura (skatīt 5.40. attēlu).

Savukārt viesu-saimnieka sistēmās sasniegtās 483–184 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ME-1Tr un 526–286 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ EE-1Tr ASE ierosmes enerģijas sliekšņa vērtības 7,43–2,83 un 11,5–6,2 reizes pārsniedza 100 sv% savienojumu kārtiņās sasniegtās vērtības, attiecīgi 65 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ un 45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (skatīt 5.40. attēlu un 5.13.–5.14. tabulu).



5.40. attēls. ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK sistēmu pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa enerģija pie dažādām lāzerkrāsvielas koncentrācijām PVK matricā. Sistēmu apzīmējumi ir doti diagrammā

PVK matricā iejaukto ME-1Tr un EE-1Tr ASE īpašību atkarība no koncentrācijas stipri atšķiras no citu pirānilidēn fragmentu saturošo lāzerkrāsvielu ASE īpašību izmaiņām PVK [22] un citu polimēru matricās [21]. Krasa emisijas īpašību atšķirība var tikt izskaidrota gan ar savienojumiem piemītošo dažādo konformācijas ietekmi, gan ar neatšķaidītiem *HAPPY dyes* savienojumiem noteikto efektu: iespējamās agregācijas ietekmē izraisīto emisijas pastiprināšanos (*angļu val. aggregation-induced emission enhancement (AIEE)*) [89].

5.13. tabula. ME-1Tr:PVK viesā-saimnieka sistēmu amorfo kārtiņu optiskās īpašības pie dažādām ME-1Tr koncentrācijām PVK matricā. ME-1Tr: λ_{abs} – 395 nm, λ_{PL} – 584 nm PLQY – 15,1 %, λ_{ASE} – 615 nm, E_{th} – 65 μJ/cm² [89]

Koncentrācija, sv%	λ_{ABS} , nm	λ_{PL} , nm	PQLY, %	λ_{ASE} , nm	E_{th} , μJ/cm ²
1	395 ± 2	552 ± 2	33,1 ± 2	–	–
5	395 ± 2	588 ± 2	34,3 ± 2	639 ± 2	483 ± 48
10	395 ± 2	546 ± 2	27,1 ± 2	637 ± 2	398 ± 40
20	395 ± 2	552 ± 2	11,2 ± 2	637 ± 2	424 ± 42
30	395 ± 2	564 ± 2	8,9 ± 2	633 ± 2	232 ± 23
50	395 ± 2	570 ± 2	7,1 ± 2	628 ± 2	345 ± 34
70	395 ± 2	570 ± 2	5,6 ± 2	625 ± 2	184 ± 18

5.14. tabula. *EE-1Tr:PVK viesā-saimnieka sistēmu amorfo kārtiņu optiskās īpašības pie dažādām EE-1Tr koncentrācijām PVK matricā. (EE-1Tr: λ_{abs} – 413 nm, λ_{PL} – 571 nm PLQY – 5,1 %, λ_{ASE} – 614 nm, E_{th} – 46 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ [89])*

Koncentrācija, sv%	λ_{ABS} , nm	λ_{PL} , nm	PQLY, %	λ_{ASE} , nm	E_{th} , $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
1	413 ± 2	549 ± 2	23,6 ± 2	–	–
5	413 ± 2	579 ± 2	17,6 ± 2	–	–
10	413 ± 2	543 ± 2	9,9 ± 2	–	–
20	413 ± 2	567 ± 2	2,7 ± 2	625 ± 2	483 ± 48
30	413 ± 2	567 ± 2	2,0 ± 2	628 ± 2	286 ± 28
50	413 ± 2	573 ± 2	1,7 ± 2	622 ± 2	371 ± 37
70	413 ± 2	582 ± 2	1,2 ± 2	625 ± 2	526 ± 52

λ_{abs} – absorbcijas maksimums, λ_{PL} – fotoluminiscences maksimums, PLQY – fotoluminiscences kvantu iznākums, λ_{ASE} – pastiprinātās spontānās emisijas maksimums, E_{th} – pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa enerģijas blīvums, pie kura parādās pastiprināta spontāna emisija, veicot ierosmi ar nanosekunžu lāzeru (impulsa garums 5 ns, atkārtotāns frekvence 10 Hz).

5.4.2.4. Secinājumi

- Pie zemām krāsvielu koncentrācijām viesā-saimnieka sistēmā iespējams panākt būtisku starpmolekulārās mijiedarbības samazinājumu, samazinot fotoluminiscences dzēšanās efektu, kā rezultātā iegūstot augstas fotoluminiscences kvantu iznākuma vērtības, kas vairākkārt pārsniedz neatšķaidītu savienojumu gadījumā iegūtos PLQY.
- Mainot lāzerkrāsvielas koncentrāciju viesā-saimnieka sistēmā no 1–100 sv% iegūst vairāku nanometru diapazonā pārskaņojamu (pārbīdāmu) fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas (maksimumu) spektru. KTB:PVK, KTB:PSU, KTB:PS, ME-1Tr:PVK un EE-1Tr:PVK krāsvielu koncentrācijas izmaiņām (no 1–100 sv%) atbilst attiecīgi: 11 nm, 15 nm, 52 nm, 14 nm un 6 nm diapazonā pārskaņojams ASE maksimuma emisijas spektrs.
- Fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas (maksimumu) spektra nobīdei atkarībā no lāzerkrāsvielas koncentrācijas pieauguma viesā-saimnieka sistēmā (dielektriskās caurlaidības pieauguma) var būt gan pozitīvas (sarkanās), gan negatīvas (zilās) solvatohromijas nobīdes raksturs.
- Nobīdes raksturs ir atkarīgs ne tikai no “cieta šķīduma” dielektriskās konstantes un laušanas koeficienta, bet arī no izmantotās polimēra matricas ietekmē izraisītās molekulu savstarpējās mijiedarbības, reorientācijas, ierosinātā un pamatstāvokļa stabilizācijas u. c. To ietekmē var kļūt atļauta iepriekš aizliegtā pāreja starp diviem dažādiem izstarojuma līmeņiem un notikt pārslēgšanās starp diviem ASE emisijas maksimumiem.
- KTB:PVK un KTB:PSU viesā-saimnieka sistēmās ir iespējams panākt neatšķaidīta KTB pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas samazināšanos.

- Vislielākais neatšķaidītam KTB atbilstošās pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas samazinājums līdz $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ tika sasniegts KTB:PVK viesasaimnieka sistēmā pie 20 sv% KTB koncentrācijas. Tas nozīmē, ka KTB:PVK viesasaimnieka sistēmas ir visperspektīvākās organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanas pielietojumiem.
- *HAPPY dyes* savienojumiem iespējamo s-cis un s-trans konformāciju vienlīdz liels īpatsvars, kā arī s-trans konformāciju ietekmē notiekošās agregācijas iespaidā izraisītā emisijas pastiprināšanās (*angļu val. aggregation-induced emission enhancement (AIEE)*) padara neiespējamu šo savienojumu pastiprinātās spontānās emisijas īpašību uzlabošanu viesasaimnieka sistēmās.
- KTB molekulas atšķirīgā solvācija dažādos polimēros (PS, PSU, PVK) sekmē dažādu KTB molekulas daļu/grupu būtiski atšķirīgu iesaistišanās ietekmes raksturu molekulā notiekošajos enerģijas pārneses procesos.
- KTB: PS viesu-saimnieku sistēmā pie 10 sv% koncentrācijas notiekošā pārslēgšanās starp diviem pastiprinātās spontānas emisijas maksimumiem var tikt izskaidrota ar specifisku starpmolekulāru mijiedarbību starp PS un KTB krāsvielu molekulām, kas parādās pie augstākām krāsvielu koncentrācijām vai ar KTB piemītošo diastereoizomērizāciju.

6. DARBA SECINĀJUMI UN AIZSTĀVAMĀS TĒZES

6.1. Secinājumi

- Spēcīgu elektronu akceptoru pievienošana hromoforai sekmē savienojuma absorbcijas un emisijas spektru (vai noteiktu joslu) sarkano nobīdi.
- Intensīva absorbcijas maksimumu aptveroša plato vai divu nošķirtu dažādi intensīvu maksimumu veidošanās *bis*-stiril savienojumu spektros ir saistīta ar diviem dažādiem elektronu pārnese procesiem. Plato gadījumā pārejas notiek starp tuviem līmeņiem, kā rezultātā notiek vairāku absorbcijas maksimumu saplūšana platā joslā ar lēzeni mainīgu intensitāti. Savukārt divi atdalīti maksimumi atbilst pārejām starp molekulas akceptoru un diviem donorās daļas stiril fragmentiem. Molekulai ar divām donorām grupām pastāv divas iespējamās gaismu izstarojošas elektronu pārejas, kuru varbūtība ir atkarīga no pievienoto telpisko grupu vai fragmentu īpašībām.
- Stipras elektronu akceptorās īpašības uzrādošo aizvietotājgrupu pievienošana 6-stiril fragmentam pārvērš to par vēl vienu molekulas elektronu akceptoru daļu. Tas rada papildu mijiedarbību starp kaimiņu molekulām, sekmējot PLQY samazināšanos un ASE ierosmes enerģijas pieaugumu ($> 2 \text{ mJ/cm}^2$). Pievienoto grupu akceptoru īpašību pieauguma ietekmē pieaug: (1) atbilstošā absorbcijas maksimuma intensitāte; (2) *bis*-stiril atvasinājumu gadījumā, pirmā absorbcijas maksimuma zilā nobīde no otrā maksimuma; (3) fotoluminiscences spektra sarkanā nobīde uz tālāku sarkano/IS viļņu diapazonu, piemēram, ciāno- (DWK-7) un izobutiloksikarbonil- (DWK-8).
- DWK un DWK-T tipa atvasinājumi. Noteikts, ka: stiril-fragmentam pievienoto *bis*-tritoloksietil telpisko grupu aizvietošana ar 5,5,5-trifenilpentilpiperazīn-1-il grupu izraisa absorbcijas joslu zilo nobīdi, luminiscences joslu sarkano nobīdi, samazina PLQY un ekstrēmi palielina ASE ierosmes enerģiju. Tas liecina par 5,5,5-trifenilpentilpiperazīn-1-il grupu skaita un telpisko izmēru samazināšanās rezultātā izraisīto starpmolekulārā attāluma samazināšanos, sekmējot krasi pieaugošu starpmolekulāro mijiedarbību.
- 2-ciānoacetāta fragmenta pievienošana *mono*-stiril pirānilidēn fragmentu saturošā savienojuma elektronu akceptorā stipri samazina starpmolekulāro mijiedarbību, uzlabojot no šķīduma uznesamo kārtiņu amorfumu un optisko kvalitāti, sekmē PLQY pieaugumu un būtisku ASE ierosmes enerģiju samazināšanos. Tā rezultātā 2-ciānoacetāt atvasinājumiem KTB un KTBC ir visaugstākās 23 % un 16 % PLQY un viszemākās $24 \mu\text{J/cm}^2$ un $25 \mu\text{J/cm}^2$ ASE ierosmes enerģijas vērtības.
- Telpisko 9*H*-karbazola fragmentu klātbūtne elektronu akceptorā (*Bis*-K4CK) un elektronu donorā (KTB3K) stipri ietekmē molekulā notiekošās elektronu pārejas par spīti konjugācijas neesamībai. Grupu skaita pieaugums sekmē termiskās stabilitātes un stiklošanās temperatūru pieaugumu.

- Savienojuma molekulu s-trans konformācijas pastāvēšana līdzās s-cis, cietā kārtiņā, sekmē molekulu agregāciju un ASE ierosmes enerģijas pieaugumu. Konformāciju savstarpējās attiecības neprognozējamība un s-trans predominēšanas ietekmē molekulu agregācijas izraisītā emisijas pastiprināšanās (*angļu val. aggregation-induced emission enhancement (AIEE)*) padara neiespējamu ME-1Tr un EE-1Tr ASE īpašību uzlabošanu viesā-saimnieka sistēmā ar pasīvu polimēra matricu. Tas samazina šādu sistēmu izmantošanas perspektīvas organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides pielietojumiem.
- Nesimetriskie, *mono*-stiril 4*H*-pirān-4-ilidēnfragmentu saturošie savienojumi ar vienu elektronu donoro grupu salīdzinājumā ar simetriskiem *bis*-stiril 4*H*-pirān-4-ilidēnfragmentu saturošiem savienojumiem ar divām donorām grupām uzrāda līdz pat 5 reizes lielākus PLQY un par kārtu zemākas ASE ierosmes enerģijas. Tā iespējamais iemesls ir agregācijas izraisītā emisijas pastiprināšanās cietā kārtiņā, ko izraisa starpmolekulārā attāluma samazināšanās starp nesimetrisko savienojumu molekulām. Šīs specifiskās mijiedarbības rašanās starp molekulām var sekmēt vēl vienas, iepriekš aizliegtas pārejas “atvēršanos”, par ko emisijas spektrā liecina vēl viena emisijas maksimuma (ASE pīķa) parādīšanās tālajā IS spektra apgabalā.
- Vairāku atļauto pāreju līdzāspastāvēšana sekmē ierosmes enerģijas pārdalīšanos starp diviem iespējamiem emisijas (izstarojuma) stāvokļiem, izraisot ASE ierosmes enerģijas pieaugumu (līdz pat $\gg 2$ mJ/cm²).
- Neatšķaidītu savienojumu kārtiņā iegūtās PLQY un ASE ierosmes enerģijas vērtības var tikt vairākkārtīgi uzlabotas viesā-saimnieka sistēmā. Krāsvielu molekulu iejaukšana pasīva polimēra matricā sekmē to attālināšanu, samazinot starpmolekulāro mijiedarbību, kā rezultātā sistēmās ar mazām molekulu koncentrācijām panāk fotoluminiscences dzēšanās samazināšanu, iegūstot augstas PLQY un zemas ASE ierosmes enerģijas vērtības.
- Lāzerkrāsvielas koncentrācijas izmaiņas viesā-saimnieka sistēmā sekmē vides dielektriskās caurlaidības izmaiņu, izraisot cietvielas solvatācijas efektu (*angļu val. Solid State Solvation Effects (SSSE)*). Tas padara iespējamu lāzerkrāsvielas fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas spektra pārbīdi vairāku nanometru diapazonā atkarībā no tās koncentrācijas izmaiņām polimēra matricā. Koncentrācijas pieauguma ietekmē pieaugoša sistēmas vides dielektriskā caurlaidība izraisa divu veidu emisijas spektra nobīdi: pozitīvo jeb sarkano (KTB:PVK un KTB:PSU) un negatīvo jeb zilo (KTB:PS un ME-1Tr:PVK). Nobīdes raksturs ir atkarīgs no “cieta šķīduma” dielektriskās caurlaidības, laušanas koeficienta un polimēra matricas īpašībām, kas nosaka molekulu savstarpējās mijiedarbības raksturu, orientāciju pret polimēru un citām krāsvielu molekulām – ierosinātā un pamatstāvokļa stabilizāciju un līdz ar to notiekošās elektronu pārejas. To ietekmē var kļūt atļauta iepriekš aizliegtā pāreja starp diviem dažādiem enerģijas līmeņiem un notikt pārslēgšanās starp diviem ASE emisijas maksimumiem. KTB koncentrācijas izmaiņām no 1–100 sv% PVK, PSU un PS matricā atbilst 11, 15 un 52 nm diapazonā pārskaņojams ASE spektrs, bet ME-1Tr

un EE-1Tr koncentrācijas izmaiņām PVK: 14 un 6 nm diapazonā pārskatājams spektrs.

- Pie 10 sv% KTB PS matricā notiekošā pārslēgšanās starp diviem ASE maksimumiem – no tuvākā (586 nm) uz tālāko (638 nm) – var būt saistīta ar: (1) PS ietekmē izraisīto specifisko starpmolekulāro mijiedarbību starp KTB molekulām un/vai (2) KTB piemītošo diastereoizomerizāciju.
- Neatšķaidīta KTB ASE ierosmes enerģijas vislielāko samazinājumu iespējams sasniegt KTB:PVK viesas-saimnieka sistēmās, sasniedzot 9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ minimumu, pie 20 sv% KTB PVK matricā. Kā rezultātā KTB:PVK sistēmām ir augstas perspektīvas organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanā.
- Veiktie kvantu ķīmiskie aprēķini un uzņemtie absorbcijas spektri apliecina, ka atšķirības KTB absorbcijas un emisijas īpašībās, solvatochromijas nobīdes raksturā un ASE īpatnībās PS, PSU un PVK matricās ir saistītas ar būtiski atšķirīgu KTB molekulas daļu/grupu iesaistīšanās un ietekmes rakstura molekulā notiekošajos enerģijas pārnese procesos dažādu polimēru sistēmās.

6.2. Aizstāvamās tēzes

- Salīdzinot visu pētīto pirānilidēn fragmentu saturošo savienojumu izmērītos fizikālos raksturlielumus, tika konstatēts, ka fotoluminiscences kvantu iznākuma (PLQY) un pastiprinātās spontānās emisijas (ASE) ierosmes enerģijas sliekšņa (E_{th}) vērtības ir visvairāk atkarīgas no savienojumu simetrijas. Visaugstākā PLQY un viszemākās ASE E_{th} vērtības piemīt visnesimetriskākajiem savienojumiem, t. i.: mono-stiril atvasinājumiem (piemēram, 2-ciānoetiķskābes atvasinājumi: KTB un KTBC). Savukārt tieši nesimetrisko bis-stiril-4H-pirān-4-ilidēnsavienojumu augstāki PLQY salīdzinājumā ar simetrisko bis-stiril-4H-pirān-4-ilidēnsavienojumu PLQY liecina par iespējamo agregācijas inducētās emisijas pastiprinājuma fizikālā efekta esamību nesimetrisko bis-stiril-4H-pirān-4-ilidēnsavienojumu cietās kārtiņās.
- 2-ciānoacetāta fragmenta pievienošana pirānilidēn fragmentu saturoša *mono*-stiril savienojuma elektronu akceptorā būtiski samazina starpmolekulāro mijiedarbību, sekmējot visaugstāko fotoluminiscences kvantu iznākumu un viszemāko pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas vērtību iegūšanu etil 2-(2-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(*terc*-butil)-4H-pirān-4-ilidēn-2-ciānoacetāts (KTB) un 5,5,5-trifenilpentil-2-(2-(4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(*terc*-butil)-4H-pirān-4-ilidēn)-2-ciānoacetāts (KTBC) savienojumu kārtiņās, attiecīgi 23 %, 16 % un 24 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 25 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.
- Pateicoties krāsvielu molekulu attālināšanai, iejaucot pasīva polimēra matricā, samazinās to starpmolekulārā mijiedarbība, kā rezultātā šādi pagatavotā viesas-saimnieka sistēmā pie zemām krāsvielu koncentrācijām var tikt vairākkārtīgi uzlabotas neatšķaidītu savienojumu kārtiņā iegūtās fotoluminiscences kvantu iznākuma un pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas vērtības.

Viszemākās $9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes enerģijas vērtības iegūtas etil 2-(2-(4-(*bis*(2-(tritoloksi)etil)amino)stiril)-6-(*terc*-butil)-4*H*-pirān-4-ilidēn-2-ciānoacetāts:polivinilkarbazols (KTB:PVK) viesā-saimnieka sistēmā pie 20 sv% KTB koncentrācijas polivinilkarbazola matricā. Tā rezultātā KTB:PVK viesā-saimnieka sistēmas tiek izvirzītas kā pašas perspektīvākās izmantošanai organisko cietvielu lāzeru aktīvās vides radīšanai, jo līdz šim literatūrā sastopamās sarkanās gaismas ASE ierosmes enerģijas ir daži (> 10) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

7. IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull (2007). Organic semiconductor lasers. *Chem. Rev.* 107(4), 1272–1295.
- [2] N. Tessler (1999). Lasers based on semiconducting organic materials. *Adv. Mater.* 11, 363–370.
- [3] V. G. Kozlov, S. R. Forrest (1999). Lasing action in organic semiconductor thin films. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4, 203–208.
- [4] T. Woggon, S. Klinkhammer, U. Lemmer (2010). Compact spectroscopy system based on tunable organic semiconductor lasers. *Appl. Phys. B* 99, 47–51.
- [5] J. Clark, G. Lanzani (2010). Organic photonics for communications, *Nat. Photon.* 4, 438–446.
- [6] A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovic' (2005). Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 434, 876–879.
- [7] M. Lu, S. S. Choi, U. Irfan, B. T. Cunningham (2008). Plastic distributed feedback laser biosensor. *Appl. Phys. Lett.* 93, 111113.
- [8] Y. Wang, P. O. Morawska, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel (2013). LED pumped polymer laser sensor for explosives. *Laser Photon. Rev.* 7, L71–L76.
- [9] C. Vannahme, S. Klinkhammer, M. B. Christiansen, A. Kolew, A. Kristensen, U. Lemmer, T. Mappes (2010). All-polymer organic semiconductor laser chips: parallel fabrication and encapsulation. *Opt. Exp.* 18, 24881–24887.
- [10] C. Vannahme, S. Klinkhammer, A. Kolew, P. J. Jakobs, M. Guttman, S. Dehm, U. Lemmer, T. Mappes, Integration of organic semiconductor lasers and single-mode passive waveguides into a PMMA substrate (2010). *Microelectron. Eng.* 87, 693–695.
- [11] S. Forget, S. Chenais (2013). *Organic Solid-State Lasers*. Heidelberg & New York: Springer, 175, 1–179.
- [12] J. Y. Li, F. Laquai, G. Wegner (2009). Amplified spontaneous emission in optically pumped neat films of a polyfluorene derivative. *Chem. Phys. Lett.* 478, 37–41.
- [13] Y. Kawamura, H. Yamamoto, K. Goushi, H. Sasabe, C. Adachi, H. Yoshizaki (2004). Ultraviolet amplified spontaneous emission from thin films of 4,48-bis(9-carbazolylEllipsis)-2,20-biphenyl and the derivatives, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2724–2726.
- [14] E. M. Calzado, P. G. Boj, M. A. Díaz-García (2010). Amplified spontaneous emission properties of semiconducting organic materials. *Int. J. Mol. Sci.* 11, 2546–2565.
- [15] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, R. Gómez, J. L. Segura, M. A. Díaz García (2007). Amplified spontaneous emission in polymer films doped with a perylenediimide derivative. *Appl. Opt.* 46, 3836–3842.

- [16] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You, M. E. Thompson (1998). Study of lasing action based on Forster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films. *J. Appl. Phys.* 84, 4096–4108.
- [17] H. Kim, N. Schulte, G. Zhou, K. Müllen, F. Laquai (2011). A high gain and high charge carrier mobility indenofluorene-phenanthrene copolymer for light amplification and organic lasing. *Adv. Mater.* 23, 894–897.
- [18] M. D. McGehee, A. J. Heeger (2000). Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Adv. Mater.* 12, 1655–1668.
- [19] Z. E. Lampert, J. M. Papanikolas, C. L. Reynolds Jr. (2013). Enhancement of optical gain and amplified spontaneous emission due to waveguide geometry in the conjugated polymer poly[2-methoxy-5-(20 ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]. *Appl. Phys. Lett.* 102, 073303.
- [20] C. Karnutsch (2007). *Low Threshold Organic Thin Film Laser Devices*. Cuvillier Verlag. ISBN 978-3-86-727306-0
- [21] A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars (2015). Solid state solvation effect and reduced amplified spontaneous emission threshold value of glassforming DCM derivative in PMMA films. *Journal of Luminescence*. 158, 441–446.
- [22] A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars (2017). Stimulated emission and optical properties of pyraniliden fragment containing compounds in PVK matrix. *Optics and Laser Technology*. 95, 74–80.
- [23] A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. V. Grazulevicius, S. Jursenas (2012). Concentration effects on emission of baysubstituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix. *Dyes and Pigm.* 92, 1285–1291.
- [24] http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/340/348272/wade_ch02.html
- [25] O. Neilands (1977). *Organiskā ķīmija*. Zvaigzne, 798.
- [26] https://en.wikipedia.org/wiki/Orbital_hybridisation
- [27] https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_107B%3A_Physical_Chemistry_for_Life_Scientists/Chapters/5%3A_The_Chemical_Bond/5.3%3A_Hybridization_of_Atomic_Orbitals
- [28] <https://tigerweb.towson.edu/ladon/carbon.html>
- [29] <https://sites.google.com/site/ed350201003/Task>
- [30] <http://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb07.html>
- [31] W. Brütting (2005). *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-Vch, 536.
- [32] https://en.wikipedia.org/wiki/Sigma_bond
- [33] https://en.wikipedia.org/wiki/Antibonding_molecular_orbital
- [34] https://en.wikipedia.org/wiki/Pi_bond
- [35] H. Akamatu, H. Inokuchi (1952). Photoconductivity of Violanthrone. *The Journal of Chemical Physics*. 20, 1481–1483.
- [36] <https://sites.google.com/site/mechanismmordor/first-year-mechanisms/addition-to-alkenes>

- [37] C. Yeh (1994). *Applied Photonics*. Academic Press, 337. ISBN:0127704582, 9780127704586. Pieejams: https://books.google.lv/books?id=1kTInFpx8m8C&pg=PA1&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [38] F. J. Duarte (2018). *Organic Lasers and Organic Photonics*. IOP PUBL Limited, 300. ISBN:0750315709, 9780750315708
- [39] https://www.rp-photonics.com/electro_optic_modulators.html
- [40] https://en.wikipedia.org/wiki/Electro-optic_modulator
- [41] <https://studfiles.net/preview/913197/page:4/>
- [42] F. A. L'Esperance (1985). Clinical Applications of the Organic Dye Laser. *Ophthalmology*. 92(11), 1592–1600. doi:10.1016/s0161-6420(85)33819-8
- [43] C. Vannahme, S. Klinkhammer, U. Lemmer, T. Mappes (2011). Plastic lab-on-a-chip for fluorescence excitation with integrated organic semiconductor lasers. *Optics Express*, 19(9), 8179. doi:10.1364/oe.19.008179
- [44] T. Woggon (2011). *Organic Solid State Lasers for Sensing Applications*. Dissertation. Berlin: [Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie genehmigte], 161.
- [45] W. Demtröder (2003). *Laser Spectroscopy*. 3rd ed. Springer.
- [46] <http://spacegid.com/zhidkie-kristallyi.html>
- [47] Y. Karzazi (2014). Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (1) 1–12. ISSN : 2028-2508, CODEN: JMESCN
- [48] E. Zarins, K. Siltane, J. Pervenecka, A. Vembris, V. Kokars. Glass-forming derivatives of 2-cyano-2-(4H-pyran-4-ylidene) acetate for light-amplification systems. *Dyes and Pigments*. 163, (2019), 62–70. doi:10.1016/j.dyepig.2018.11.041
- [49] A. Vembris, I. Muzikante, R. Karpicz, G. Sliauzys, A. Miasojedovas, S. Jursenas, V. Gulbinas (2012). Fluorescence and amplified spontaneous emission of glass forming compounds containing styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment. *Journal of Luminescence*. 132, 2421–2426. doi:10.1016/j.jlumin.2012.03.063
- [50] A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichkazbc, P. J. Skabaraa (2010). Star-shaped p-conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics. *Chemical Society Reviews*. 39, 2695–2728. doi: 10.1039/b918154g
- [51] H. Ma, S. Liu, J. Luo, S. Suresh, L. Liu, S. H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen (2002). Highly Efficient and Thermally Stable Electro-Optical Dendrimers for Photonics. *Advanced Functional Materials*. 12(9), 565–574.
- [52] S. Chenais, S. Forget (2012). Recent Advances in Solid-State Organic Lasers. *Polym Int*. 61, 390–406. DOI 10.1002/pi.3173
- [53] P. L. Burn, S.-C. Lo, I. D. W. Samuel (2007). The Development of Light-Emitting Dendrimers for Displays. *Advanced Materials*. 19 (13), 1675–1688.
- [54] B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*, 8. Wiley-Vch, 2001, 402.
- [55] H. van Mullekom (2001). Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 32 (1), Feb 2001, 1–40.

- [56] C. A. Coulson (1948). Excited Electronic Levels in Conjugated Molecules: I. Long Wavelength Ultra-Violet Absorption of Naphthalene, Anthracene and Homologs. *Proc. Phys. Soc.* 60 (3), Mar 1948, 257–269.
- [57] P. A. Losio (2007). *Charge transport and mirrorless lasing in organic semiconductors*. Dr. of Sci, no. 17492, p. IV, 109 S.: Ill.
- [58] Y. Wang (2014). *Low Threshold Organic Semiconductor Lasers*. 9–32.
- [59] M. Kasha (1947). Phosphorescence and the role of the triplet state in the electronic excitation of complex molecules. *Chem. Rev.* 41 (2), Oct. 1947, 401–19.
- [60] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. Cremona, W. G. Quirino, C. Legnani, M. C. F. C. Felinto (2009). Novel electroluminescent devices containing Eu³⁺-(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPPO ligand. *Optical Materials*. 32 (2), 345–349.
- [61] G.-J. Zhou, X.-Z. Wang, W.-Y. Wong, X.-M. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin (2007). New platinum(II) complexes as triplet emitters for high-efficiency monochromatic pure orange electroluminescent devices. *Journal of Organometallic Chemistry*. 692 (16), 3461–3473.
- [62] W.-Y. Wong (2009). Challenges in organometallic research – Great opportunity for solar cells and OLEDs. *Journal of Organometallic Chemistry*. 694 (17), 2644–2647.
- [63] M. Cocchi, J. Kalinowski, L. Murphy, J.G. Williams, V. Fattori (2010). Mixing of molecular exciton and excimer phosphorescence to tune color and efficiency of organic LEDs. *Organic Electronics*. 11(3), 388–396.
- [64] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi (2005). 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.* 86 (7), Feb. 2005, 071104.
- [65] E. Zariņš, A. Vembris, V. Kokars, I. Muzikante (2012). Synthesis and Physical Properties of Red Luminescent Glass Forming Pyranilidene and Isophorene Fragment Containing Derivatives. *Organic Light Emitting Devices*. J. Singh (ed.). Rijeka: INTECH, 197–232. ISBN 978-953-51-0850-4. doi:10.5772/53462
- [66] J. Pervenecka, A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars (2018). Investigation of photoluminescence and amplified spontaneous emission properties of cyanoacetic acid derivative (KTB) in PVK amorphous thin films. *Proc. SPIE 10687, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices*. 1068717 (21 May 2018). doi: 10.1117/12.2306835
- [67] P. V. Hutten, V. Krasnikov, H. Brouwer, G. Hadziioannou (1999). Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylenevinylene model compound. *Chemical physics*. 241, 139–154.
- [68] K. Puech, H. Fröob, M. Hoffman, K. Leo (1996). Luminescence of ultrathin organic films: transition from monomer to excimer emission. *Optics letters*. 21 (19), 1606–1608.
- [69] J. Kalinowski (2009). Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science-Poland*. 27 (3), 735–756.
- [70] C. Madigan, V. Bulović (2003). Solid State Solvation in Amorphous Organic Thin Films. *Physical Review Letters*. 91 (24), 1–4.

- [71] V. Bulović, S. Coe, J. Ho, S. Kim, E. Lisuwandi. *Organic Materials in Optoelectronic Applications: Physical Processes and Active Devices*. Report.
- [72] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest (1997). Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices. 389 (6649), Sep. 1997, 362–364.
- [73] N. Karl (1972). Laser emission from an organic molecular crystal. *Phys. Status Solidi*. 13, 651–655.
- [74] R. E. Hermes, T. H. Allik, S. Chandra, J. A. Hutchinson (1993). High efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers. *Appl. Phys. Lett.* 63, 877–879
- [75] H. Lin, F. Bai (2013). Electronic processes in organic solids. *Org. Optoelectron.* 1–42.
- [76] O. V Mikhnenko (2012). *Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors*.
- [77] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. W. Slusher (1997). *Appl Phys Lett.* 71 (2230).
- [78] S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, V. I. Stepuro, A. P. Stupak, A. A. Turban (2004). Fluorescence and Electronic Structure of the Laser Dye DCM in Solutions and in Polymethylmethacrylate. *J. Appl. Spectrosc.* 71, 194–201.
- [79] M. Koschorreck, R. Gehlhaar, V. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, K. Leo (2005). Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser. *Applied Physics Letters*, 87, 181108.
- [80] H. Zhang, a. M. Jonkman, P. van der Meulen, M. Glasbeek, “Femtosecond studies of charge separation in phot-excited DCM in liquid solution (1994). *Chemical Physics Letters*. 224 (5–6), 551–556.
- [81] A. Kumar, R. Srivastava, S. S. Bawa, D. Singh, K. Singh, G. Chauhan, I. Singh, M. N. Kamalasanan (2010). White organic light emitting diodes based on DCM dye sandwiched in 2-methyl-8-hydroxyquinolinolatolithium. *Journal of Luminescence*. 130 (8), 1516–1520.
- [82] C. Tang, S. VanSlyke (1989). Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 65(9), 3610–3616.
- [83] S. Pommeret, T. Gustavsson, R. Naskrecki, G. Baldacchino, J.-C. Mialocq (1995). Femtosecond absorption and emission spectroscopy of the DCM laser dye. *Journal of Molecular Liquids*. 64 (1–2), 101–112. doi:10.1016/0167-7322(95)92824-u
- [84] G. Y. Zhong, J. He, S. T. Zhang, Z. Xu, Z. H. Xiong, H. Z. Shi, X. M. Ding, W. Huang, X. Y. Hou (2002). In situ photoluminescence investigation of doped Alq. *Applied Physics Letters*. 80 (25), 4846.
- [85] M. Punke, S. Mozer, M. Stroisch, M. P. Heinrich, U. Lemmer, P. Henzi, D. G. Rabus (2007). Coupling of Organic Semiconductor Amplified Spontaneous Emission Into Polymeric Single-Mode Waveguides Patterned by Deep-UV Irradiation. *IEEE Photonics Technology Letters*. 19 (1), 61–63.
- [86] E. Zarins, A. Vembris, E. Misina, M. Narels, R. Grzibovskis, V. Kokars (2015). Solution processable 2-(trityloxy)ethyl and tert-butyl group containing amorphous molecular glasses of pyranilidene derivatives with lightemitting and amplified spontaneous emission properties. *Optical Materials*. 49, 129–137.

- [87] E. Zarins, T. Puciriuss, J. Pervenecka, A. Vembris, V. Kokars (2018). Glass-forming nonsymmetric DWK-dyes with 5,5,5-triphenylpentyl and piparazine moieties for light amplification studies. *J. Photon. Energy*. 8 (4), 046001. doi: 10.1117/1.JPE.8.046001
- [88] E. Zarins, J. Pervenecka, A. Vembris, V. Kokars (2019). Glass-forming non-symmetric bis-styryl-DWK-type dyes for infra-red radiation amplification systems. *Optical Materials*. 93, 85–92. doi:10.1016/j.optmat.2019.05.002
- [89] E. Zarins, J. Pervenecka, E. Misina, K. Lazdovica, K. Balodis, A. Vembris, V. Kokars (2020). Glassy 2-(1-benzyl-2-styryl-6-methylpyridin-4(1H)-ylidene) fragment containing 1H-indene-1,3(2H)-dione and pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione derivatives with light-emitting and amplified spontaneous emission properties. *Proc. SPIE 11357, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II*, 113571K, 1 April 2020. <https://doi.org/10.1117/12.2553687>
- [90] S. Popova, K. Pudzs, J. Latvels, A. Vembris (2013). Light emitting and electrical properties of pure amorphous thin films of organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene. *Opt Mater*. 36 (2), 529–534.
- [91] A. V. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer, G. Wagenblast (1990). Absorption and emission spectroscopic investigation of cyanovinyl-diethylaniline dye vapors. *Chem. Phys*. 142, 123–131.
- [92] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, O. Nalamasu (1998). Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates. *Appl. Phys. Lett.* 72, 410–411.
- [93] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson (1998). Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science*. 38 (12), 2039–2045. doi:10.1002/pen.10373
- [94] A. Vembris (2012). *Pirānilidēn fragmentu saturošu krāsvielu optiskās un optoelektriskās īpašības*. Promocijas darbs. Rīga: [LU], 122.
- [95] K. Pudžs (2013). Lādiņnesēju kustīguma noteikšana indandiona grupu saturošu azo savienojumu plānās kārtiņās. 64.
- [96] Attēls adaptēts no: <http://lims.cf.lu.lv/WebForms/Equipment/EquipmentView.aspx?toolId=22>
- [97] https://en.wikipedia.org/wiki/Steric_effects
- [98] A. Vembris, E. Zarins, J. Jubels, V. Kokars, I. Muzikante, A. Miasojedovas, S. Jursenas (2012). Thermal and optical properties of red luminescent glass forming symmetric and non symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives. *Opt. Mater*. 34, 1501–1506.
- [99] R. Karpicz, V. Getautis, K. Kazlauskas, S. Jursenas, V. Gulbinas (2008). *Chem. Phys*. 351 147.
- [100] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. a. Quintana, M. a. Díaz-García (2005). Tuneability of amplified spontaneous emission through control of the thickness in organic-based waveguides. *Journal of Applied Physics*. 97 (9), 093103.

- [101] R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. Mcgehee, J. Y. Park, V. Srdanov, H. Wang (1998). Low-threshold amplified spontaneous emission in blends of conjugated polymers. *Applied Physics Letters*. 73 (24), 3492–3494.
- [102] E. Zarins, T. Puciriuss, J. Pervenecka, A. Vembris, V. Kokars (2018). Solution processable piperazine and triphenyl moiety containing nonsymmetric bis-styryl-DWK type molecular glasses with light-emitting and amplified spontaneous emission properties. *Proc. SPIE 10736, Organic Light Emitting Materials and Devices XXII*, 1073620 (14 September 2018). doi: 10.1117/12.2319850
- [103] C. Reichardt. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators (1994). *Chem. Rev.* 94 (8), 2319–2358. doi:10.1021/cr00032a005
- [104] P. P. Sengupta, P. Kar, B. Adhikari (2011). Influence of dielectric constant of polymerization medium on processability and ammonia gas sensing properties of polyaniline. Indian Academy of Sciences. *Bull. Mater. Sci.* 34 (2). April 2011, 261–270.

8. AUTORA PUBLIKĀCIJAS

8.1. Ar darba tēzēm saistītās publikācijas

- Elmars Zarins, **Julija Pervenecka**, Elina Misina, Oleksandr Bezikonnyi, Aivars Vembris, Karlis Balodis, Dmytro Volyniuk, Juozas V. Grazulevicius, Valdis Kokars (2021). HAPPY Dyes as Light Amplification Media in Thin Films. *J. Org. Chem.* 86(4), 3213–3222, DOI:10.1021/acs.joc.0c02574
- Elmars Zarins, **Julija Pervenecka**, Elina Misina, Kristine Lazdovica, Karlis Balodis, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2020). Glassy 2-(1-benzyl-2-styryl-6-methylpyridin-4(1H)-ylidene) fragment containing 1H-indene-1,3(2H)-dione and pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione derivatives with light-emitting and amplified spontaneous emission properties. *Proc. SPIE 11357, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II*, 113571K (1 April 2020).
- Elmars Zarins, **Julija Pervenecka**, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2019). Glass-forming non-symmetric bis-styryl-DWK-type dyes for infra-red radiation amplification systems. *Optical Materials.* 93, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.002>
- Elmars Zarins, Deins Alksnis, **Julija Pervenecka**, Patricija Paulsone, Kristine Lazdovica, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2019). Several Derivatives of 6-(Tert-Butyl)-4H-Pyran-4-Ylidene Malononitrile with Different Amorphous Phase Promoting Substituents for Light-Amplification Systems. *Key Engineering Materials.* 800, 275–279. doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.800.275
- Elmars Zarins, Karina Siltane, **Julija Pervenecka**, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2019). Glass-forming derivatives of 2-cyano-2-(4H-pyran-4-ylidene) acetate for light-amplification systems. *Dyes and Pigments.* 163, 62–70. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.11.041
- Elmars Zarins, Toms Puciriuss, **Julija Pervenecka**, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2018). Glass-forming nonsymmetric DWK-dyes with 5,5,5-triphenylpentyl and piperazine moieties for light-amplification studies. *Journal of Photonics for Energy*, 046001; DOI: 10.1117/1.JPE.8.046001
- Elmars Zarins, Toms Puciriuss, **Julija Pervenecka**, Aivars Vembris, Valdis Kokars (2018). Solution processable piperazine and triphenyl moiety containing non-symmetric bis-styryl-DWK type molecular glasses with light-emitting and amplified spontaneous emission properties. *SPIE Conference: Organic Light Emitting Materials and Devices XXII; 1073620, Proceedings.* 10736. DOI: 10.1117/12.2319850
- **Julija Pervenecka**, Aivars Vembris, Elmars Zarins, Valdis Kokars (2018). Investigation of photoluminescence and amplified spontaneous emission properties of cyanoacetic acid derivative (KTB) in PVK amorphous thin films. *SPIE Conference: Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices.* 1068717, *Proceedings.* 10687. DOI: 10.1117/12.2306835

- Aivars Vembris, **Julija Pervenecka**, Elmars Zarins, Valdis Kokars (2018). Optical and amplified spontaneous emission of neat films containing 2-cyanoacetic derivatives. *SPIE Conference: Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices*; 1068714, *Proceedings*. 10687; DOI: 10.1117/12.2306738

8.2. Lekciju materiāli, kas saistīti ar darba tēzēm

1. Applications of organic materials in electronics
2. Application of organic materials in photonics

8.3. Citas publikācijas

- P. Kulis, J. Butikova, B. Polyakov, G. Marcins, **J. Pervenecka**, K. Pudzs, I. Tale (2012). Work function of colloidal semiconducting nanocrystals measured by Kelvin probe. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 38, 012048. doi:10.1088/1757-899X/38/1/012048

9. KONFERENČU TĒZES

1. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Edgars Nitišs, Elza Liniņa. Mikrostruktūras veidošana piramidēna atvasinājumu saturošās SU-8 kārtiņās. *LU CFI 32. zinātniskā konference, Rīga, 2016. gada 17.–19. februāris. Tēzes*, 26.
2. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Edgars Nitišs, Elza Liniņa. Preparation of microstructure and amplified spontaneous emission in piramidēn derivative containing SU-8 films. *12th International young scientist conference "Developments in Optics and Communications", Riga, Latvia, March 21–23, 2016, Book of Abstracts*, 7.
3. J. Pervenecka, A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars, Investigation of photoluminescence and amplified spontaneous emission in bis-DCM derivatives containing pure thin films. *16th Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, September 21–24, Book of Abstracts*. 115.
4. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Neatšķaidītu bis-DCM atvasinājumu plāno kārtiņu gaismas emisijas īpašības. *LU CFI 33. zinātniskā konference, Rīga, 2017. gada 22.–24. februāris, Tēzes*, 92.
5. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars, Photoluminescence and amplified spontaneous emission of neat bis-DCM derivative containing thin films. *13th International young scientist conference "Developments in Optics and Communications", Riga, 2017, April 6–7, Conference program*, 1.
6. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Light-emitting properties of cyanoacetic acid derivatives containing neat thin films. *Functional materials and Nanotechnologies, (FM&NT-2017), Estonia, Tartu, April 24–27, Conference program*, 173.
7. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas pētījumi 4H-pirānas atvasinājumu (MWK-1) amorfajās plānajās kārtiņās. *LU CFI 34. zinātniskā konference, Rīga, 2018. gada 20.-22. februāris, Tēžu grāmata*, 21.
8. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Photoluminescence and amplified spontaneous emission of neat 4H-piran derivatives containing thin films. *14th International Young Scientist conference "Developments in Optics and Communications 2018" Riga, Latvia, April 12–13, 2018, Book of Abstract*, 24.
9. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Investigation of photoluminescence and amplified spontaneous emission properties of cyanoacetic acid derivative (KTB) in PVK amorphous thin films. *SPIE Photonics Europe 2018, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices, Strasbourg, France, April 22–26, 2018*, 10687-41.
10. Jūlija Perveņecka, Aivars Vembris, Elmārs Zariņš, Valdis Kokars. Investigation of Photoluminescence and Reduction of Amplified Spontaneous Emission Threshold Value of Cyanoacetic Acid Derivative in PVK Matrix. *"Developments in Optics and Communications 2019" Riga, Latvia, April 11–12, 2019, Book of Abstract*, 18.

11. J. Pervenecka, A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars. Investigation of Photoluminescence and Amplified Spontaneous Emission Properties of Cyanoacetic Acid Derivative (KTB) in Polysulfone (PSU) Amorphous Thin Films. *2nd International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL' 2019), Amsterdam, The Netherlands, 24–26 April 2019 Conference Proceeding*, 62–63.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību manam darba vadītājam *Dr. phys.* Aivaram Vembrim par pacietību darba tapšanā un vadīšanā, vērtīgiem padomiem un nestandarta idejām, it īpaši brīžos, kad viss jau šķita dziļi auzās.

Paldies *Dr. chem.* Elmāram Zariņam par neskaitāmu skaitu oriģinālu pirānilidēn fragmentu saturošām molekulām, pirāna atvasinājumiem, ciānoetiķskābes atvasinājumiem un *HAPPY dyes*³⁾, kuru veidoto plāno kārtiņu kāsu daudzveidība un košums jau pats par sevi motivēja tās pētīt un nepadoties grūtajos brīžos. Un milzīga pateicība par pacietību, palīdzību ar ķīmiju saistīto lietu izprašanā un neskaitāmiem vērtīgiem ieteikumiem un padomiem.

Paldies *Dr. phys.* Mārtiņam Rutkim, kurš, neļaujot atslābt, ik pa laikam apjautājās: “Nu kad tad būs?!” mudinot ātrāk pabeigt, lai beidzot atbildētu: “Jau GATAVS!”.

Pateicība *Dr. phys.* Aivaram Vembrim par fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumu veikšanu ar RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē esošo integrālo sfēru.

Pateicība Jānim Busenbergam par palīdzību ar “spītīgo” pastiprinātās spontānās emisijas iekārtu “atdzīvināšanu” un garšīgo medu. Pateicība Andrejam Tokmakovam par palīdzību ar ķīmiju saistītos jautājumos un vienkārši par uzmundrinājumu brīžos, kad nekas nesanāca. Pateicība Igoram Mihailovam par kvantu ķīmiskiem aprēķiniem, vērtīgiem padomiem un komentāriem un uzmundrinājumu. Pateicība Natālijai Tetervenokai par diskusijām un brīvo brīžu sarunām.

Pateicība *Dr. phys.* Jurgim Grūbem par vērtīgiem padomiem, ieteikumiem un palīdzību darbā ar lāzeru un spektrometru.

Paldies LU CFI Spektroskopijas laboratorijai par iespēju izmantot Nd:YAG impulsu lāzeru un Virsmas fizikas laboratorijai par iespēju izmantot optisko mikroskopu.

Un, protams, pateicība visiem LU CFI Organisko materiālu laboratorijas kolēģiem par vērtīgām un noderīgām diskusijām, padomiem, neformālām sarunām un jaukiem laboratorijas pasākumiem, kā arī – vienmēr draudzīgo atmosfēru, kurā katru dienu nākt uz LU CFI bija un ir prieks. Paldies!

Paldies ģimenei un draugiem par atbalstu un uzmundrinājumu.

Un paldies viesiem tiem, kam šeit vēl jābūt, bet par kuru ierakstīšanu es atcerējos pēc darba iesiešanas!

PATEICĪBAS PAR FINANSIĀLO ATBALSTU

- Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtam



LATVIJAS UNIVERSITĀTES
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS

INSTITUTE OF SOLID STATE PHYSICS
UNIVERSITY OF LATVIA

- Eiropas Reģionālās attīstības fondam, projekta Nr. 1.1.1.1.1/16/A/046

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Reģionālās
attīstības fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

- Excellence Centre of Advanced Material Research and Technology Transfer
CAMART²



CAMART²

- SIA "Mikrotīkls" Arņa Riekstiņa ziedojumam un Latvijas Universitātes Fondam par tā administrēšanu



*Mikro***Tīk**