

VILNIAUS UNIVERSITETAS

ARŪNAS MIASOJEDOVAS

ORGANINĖS OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGŲ
FLUORESCENCIJOS SAVYBIŲ VALDYMAS FORMUOJANT
MOLEKULINIUS AGREGATUS

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Vilniaus universitete, Taikomųjų mokslų institute.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Padėka

Norėčiau ypatingai padėkoti darbo vadovui prof. Sauliui Juršėnui už pasitikėjimą, suteiktą galimybę dirbti įdomų mokslinį darbą ir galimybes tobulėti.

Labai dėkingas esu dr. Karoliui Kazlauskui už vertingas diskusijas bei konsultacijas sprendžiant mokslines problemas. Taip pat dėkoju laboratorijos bei instituto kolegoms už bendradarbiavimą, pagalbą ir jaukios darbo atmosferos sukūrimą.

Dėkoju savo broliui ir mamai, bei ypatingai draugei Ingai už palaikymą siekiant užsibrėžtų tikslų, supratingumą ir kantrybę.

Šį darbą iš dalies finansavo Valstybinis studijų fondas ir Lietuvos mokslo taryba.

Tekste naudojamų sutrumpinimų sąrašas:

AIE – agregacijos indukuota emisija (*angl. aggregation-induced emission*);
ASG – agregacijos sukeltu gesinimu (*angl. aggregation-caused quenching*);
CCl₄ – anglies tetrachloridas;
DCM – 4 - (dicianometileno)-2-metil-6-[p-(dimetilamino) stiril]-4H-piranas;
DMF – dimetilformamidas;
FE-SEM – lauko emisijos skenuojantis elektroninis mikroskopas (*angl. field-emission scanning electron microscope*);
FL – fluorescencija;
FON – fluorescuojantys organiniai nanoagregatai;
KI – kvantinė išėiga;
IRF – prietaiso atsako funkciją (*angl. instrument response function*);
m.d. – masės dalis;
OLED – organiniai šviesą emituojantys diodai;
OPL – organiniai puslaidininkiniai lazeriai;
PDI – perileno diimidai;
PMMA – polimetilmetakrilatas;
PS – polistirenas;
SAXS – mažo kampo rentgeno spindulių sklaida (*angl. small angle X-ray scattering*);
SSS – sustiprinta savaiminė spinduliuotė;
TCSPC – laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas (*angl. time-correlated single-photon counting*);
THF – tetrahidrofuranas.

Turinys

1. Įvadas.....	6
2. Tyrimų metodai ir bandinių paruošimo technologijos	16
2.1. Bandinių paruošimo būdai	16
2.2. Nanoagregatų formavimas	18
2.3. Sugerties ir fluorescencijos spektriniai tyrimai	18
2.4. Kvantinės išeigos nustatymas	19
2.5. Fluorescencijos kinetikų tyrimai.....	20
2.6. Sustiprintos savaiminės spinduliuotės tyrimo metodika	21
2.7. Mikroskopija.....	22
3. Fluorescencijos savybių valdymas formuojant agregatus.....	23
3.1. Agregacijos sukeltas gesinimas ir indukuota emisija	23
3.1.1. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų formavimas ir jų panaudojimas optoelektronikoje.....	25
3.1.1.1 Pirazolo ir nitrilo grupėmis pakeistų dietenų optinės savybės.....	29
3.1.1.2. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų optinės savybės.....	37
3.1.2. Agregacijos nulemti spektriniai pokyčiai naftalenimido dariniuose	52
3.1.2.1 Naftalenimidų su funkcinėmis grupėmis optinės savybės ir agregacija	53
3.2. Fluorescencijos koncentracinio gesinimo valdymas	66
3.2.1. Organiniai lazeriai	66
3.2.2. Įlankos vietoje pakeisti perileno diimido dariniai lazeriniams taikymams	68
3.2.3. DCM tipo dažalai lazeriniams taikymams	82
3.2.4. Fluoreno, karbazolo ir pireno dariniai lazeriniams taikymams ..	89
Literatūros sąrašas	110

1. Įvadas

Organinė elektronika pastaruoju metu yra viena sparčiausiai besiplėtojančių puslaidininkių prietaisų krypčių. Ši kryptis labai sparčiai vystoma dėl nuolat kuriamų naujų organinių junginių ir tobulėjančių inžinerijos galimybių. Šiuo metu organinės medžiagos naudojamos organiniuose šviestukuose (OLED), organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose, saulės celėse, jutikliuose ir kt. Organinės medžiagos įgalina gaminti didelio ploto bei lanksčius elektronikos prietaisus, gamybai pasitelkiant pigias gaminimo technologijas tokias kaip nusodinimas iš tirpalo fazės ar spausdinimas rašalinio spausdintuvo principu.

Iki šiol organinių optoelektronikos prietaisų technologijos rėmėsi daugiasluoksniais dariniais ir gana paprastomis monochromoforinėmis medžiagomis, kur kiekviena medžiaga prietaiso tam tikrame sluoksnyje atlikdavo jai skirtą funkciją – tokią kaip krūvininkų injekciją, pernašą, spinduliavimą ir kt. Viso prietaiso optimizavimas vykdavo optimizuojant daugiasluoksnio darinio struktūrą. Modernios organinės elektronikos medžiagos yra daugiafunkcinės – tai leidžia ne tik pagerinti medžiagos savybes, bet ir supaprastinti technologiją, kur viename sluoksnyje daugiafunkcinė molekulė atlieka keletą funkcijų. Tačiau molekulinės struktūros sudėtingėjimas iškelia naujas problemas susijusias su naujais sudėtingais reiškiniiais daugiafunkciniame molekuliniam darinyje, tokiais kaip agregatų formavimas, vidujemolekulinė krūvio pernaša, vidujemolekulinė sąsūka ir kitos. Todėl naujų daugiafunkcinių molekulių darinių savybių optimizacija yra aktuali nūdienos organinės elektronikos problema.

Šiame darbe didžiausias dėmesys skiriamas daugiafunkcinių organinių spinduolių fotofizikinių savybių valdymui. Kadangi organinės elektronikos prietaisuose medžiagos naudojamos kietame būvyje, viena iš didžiausių problemų su kuria susiduriama, yra menkas kietos būsenos fotoluminescencijos našumas, kuris yra mažesnis nei atitinkamo tirpalo. Luminescencijos našumo sumažėjimas yra susijęs su molekulių agregacija ir

su tuo susijusia sužadavimo migracija. Todėl koncentracinio gesinimo uždaviniai yra vieni svarbiausių kuriant našius organinius spinduolius. Neseniai atrastas priešingas reiškinys, kuomet tirpalo liuminescencija yra menka, o agreguotoje būsenoje emisijos našumas stipriai išauga. Šis agregacijos indukuotos emisijos (AIE) efektas įgalino panaudoti šias medžiagas organinių liuminoforų technologijose ir kurti fluorescencinius „ON-OFF“ jutiklius. Šiame darbe nagrinėjami naujų daugiafunkcinių spinduolių agregacijos nulemti fluorescencijos ypatumai bei spinduolių funkcinių grupių įtaka sluoksnio fluorescencijos savybių optimizavimui.

Darbo tikslai ir uždaviniai. Sudėtingų molekulinė sistemų panaudojimas kelia naujus uždavinius tiek cheminės sintezės technologijoms, tiek ir fizikinių savybių supratimo bei prietaisų technologijų kryptyse. Išaugęs molekulės laisvės laipsnių skaičius, polinių, sterinių funkcinių grupių atsiradimas, daro sistemos savybių valdymą žymiai sudėtingesnį. Pakavimosi įvairovė ir struktūrinė netvarka, polinių grupių sąveikos, skirtinga elektroninių ir virpesinių sistemų sąveika molekulės fragmentuose, ir sistemos kompleksiskumas visumoje, daro tokių darinių valdymą sunkiai prognozuojamu. Atsižvelgiant į begalinę organinių sistemų įvairovę, kol kas nėra suformuluota bendrų kriterijų molekulinė sistemų pasirinkimui. Praktikoje vyraujantys konkrečių molekulinė sistemų tyrimai atskleidžia tam tikrų molekulinė klasių savybių valdymo tendencijas. Sužadavimo dinamikos supratimas sudėtingose molekulinėse sistemose ir tokių sistemų savybių valdymo galimybių tyrimai yra viena aktualiausių nūdienos organinės elektronikos ir apskritai nanomokslo problemų.

Šiame darbe mes nagrinėjame daugiafunkcinių molekulinė spinduolių agregacijos nulemtus reiškinius ir jų valdymo galimybes optimizuojant sluoksnio funkcines savybes tokias kaip plėvėdaros savybės, krūvio pernaša, emisijos našumas, spalvinės savybės, sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstis ir kt.

Visos šiame darbe tiriamos molekulinės sistemos yra naujos. Jų struktūra yra pasiūlyta tiek chemikų, tiek ir mūsų grupės. Molekulių struktūra-funkcija

savybių supratimas ir spindulių tolesnio optimizavimo rekomendacijų formulavimas yra vienas svarbiausių šio darbo tikslų.

Tyrimo uždaviniai yra dvejopi – vieną vertus mes tirsime įvairių chemikų grupių susintetintų daugiafunkcinių molekulių optines savybes, ypatingą dėmesį sutelkdami į agregacijos nulemtus fluorescencijos pokyčius, kuriuos taikysime jutiklių sistemų formavimui, kitą vertus optimizuodami daugiafunkcinius lazerinius spindulius mes stengsimės išvengti neigiamos agregacijos įtakos formuojant kiek galima efektyvesnę spinduliuojantį sluoksnį.

Darbo uždaviniai:

- Ištirti naujų daugiafragmenčių fenilendiacetonitrilo junginių optines savybes ir fluorescencijos išaugimą jiems sudarant molekulinis agregatus vandeniniame tirpale bei suformuoti fluorescencinius „ON-OFF“ jutiklius; ir ištirti polinių naftalenimido darinių optines charakteristikas įvairiose terpėse bei molekulėms sudarant agregatus ir panaudoti šiuos junginius fluorescencinių temperatūros-laiko jutiklių formavimui.
- Ištirti agregacijos ypatumus bei fluorescencijos koncentracinio gesinimo įtaką įvairiuose daugiafunkciniuose lazerines savybes demonstruojančiuose perileno diimidų, pireno junginių ir DCM dažalų išvestiniuose dariniuose, optimizuojant sustiprintos savaiminės spinduliuotės savybes.

Darbo naujumas. Šiame darbe tiriami nauji daugiafragmenčiai daugiafunkciniai spinduliai ir pirmą kartą aprašomos jų fotofizikinės savybės. Pagrindiniai nauji rezultatai yra šie:

- Dėl nitrilo grupių sterinio ribojimo fenilendiacetonitrilo dariniai rodo AIE efektą, kuris valdomas skirtingo dydžio ir poliškumo galiniais pakaitais. Precipitacijos būdu suformuoti valdomo dydžio ir morfologijos fluorescuojantys nanoagregatai demonstravo 38 kartų fluorescencijos išaugimą keičiant tirpiklio ir vandens santykį. Pademonstruotas fenilendiacetonitrilo darinių taikymas organinių tirpiklių garų jutimui.

- Daugiafunkciniai trifenilamino ir naftalenimido dariniai išsiskyrė unikaliomis judrio ir fluorescencijos savybėmis. Pademonstruotas milžiniškas solvatochrominis fluorescencijos kitimas (iki 205 nm) leido naujus polinius naftalenimido junginius pritaikyti fluorescenciniuose temperatūros-laiko jutikliuose.
- Parodyta, kad nauji perileno diimido junginiai priklausomai nuo skirtingų pakaitų įlankos vietoje gali keisti spinduliuotės spalvą (nuo 550 iki 660 nm), leidžia padidinti molekulių koncentraciją polimero matricoje taip sumažindami fluorescencijos koncentracinį gesinimą ir išlaikydami žemas sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstines vertes. Surastos optimalios koncentracijos lazerinių sluoksnių formavimui (0,25-0,5%) ir išanalizuota pakaitų įtaka tarpmolekulinės sąveikos pobūdžiui.
- Pirmą kartą ištirta vidujemolekulinės sąsūkos reakcijos įtaka išvestinių pireno-karbazolo/fluoreno darinių fluorescencijos savybėms. Surastos optimalios koncentracijos lazerinių sluoksnių formavimui (3-5%) ir išanalizuota pakaitų įtaka tarpmolekulinės sąveikos pobūdžiui.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Precipitacijos būdu iš fenilendiacetonitrilo junginių su skirtingais erdviniais skyrikliais suformuoti fluorescuojantys organiniai nanoagregatai yra tinkami naudoti fluorescenciniuose organinių garų jutikliuose su fluorescencijos įsijungimo („ON-OFF“) santykiu 38. Keičiant vandens koncentraciją tirpale nuo 60 iki 90%, valdomas formuojamų nanoagregatų dydis nuo 55 iki 360 nm.
2. Dėl dipolinio pobūdžio trifenilamino ir naftalenimido molekulės rodo solvatochrominius pokyčius tirpaluose nuo 548 nm nepoliniame tirpiklyje iki 754 nm poliniame, bei kietoje fazėje keičiant molekulių koncentraciją nepolinėje terpėje (polistirene) nuo 0,06% m.d. – 542 nm iki 10% m.d. – 633 nm, išlaikant aukštą fluorescencijos

kvantinį našumą iki 70% tirpale ir iki 60% polistireno matricoje. Jų pagrindu pademonstruotas temperatūros-laiko fluorescencinis jutiklis, paremtas atvirkštiniu temperatūriniu spalvos pokyčiu, iš agregatams būdingos 610 nm spinduliuotės į monomerams būdingos 570 nm spinduliuotę, veikiant 24h 200°C.

3. Perileno diimido junginiuose stambūs pakaitai įlankos vietoje leidžia keisti spalvą (nuo 550 iki 660 nm) ir ženkliai mažina eksitoninės sąveikos stiprį bei koncentracinį fluorescencijos gesinimą. Perileno diimido junginiai su bromo ir 2,4-di(trifluorometil)fenilo pakaitais įlankos vietoje formuoja amorfinės būsenas, kas leidžia pasiekti 70 – 200 kW/cm² savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenkstines vertes ties 0,25-2% medžiagos koncentracijos polistireno matricoje su aukštu fotostabilumu geresniu nei panašiose sistemose (su įlankos vietoje prijungtomis fenoksi grupėmis).
4. Vidujemolekulinė sąsūka įgalina padidinti vienguba jungtimi sujungtų pireno ir fluoreno/karbazolo trinarių darinių fluorescencijos išeią iki $\eta = 0,82$ bei sumažinti gyvavimo trukmę iki 1 ns, lyginant su dvinariais ir panašiais pireno junginiais. Tai leidžia pasiekti žemą (iki 20 kW/cm²) sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstį, esant aukštai medžiagos koncentracijai (iki 5% m.d.). Fluorescencijos koncentracinį gesinimą ženkliai sumažina diheksil grupės įvestos fluoreno fragmento centrinėje dalyje, kas užtikrina iki $\eta = 0,63$ gryno sluoksnio fluorescencijos kvantinį našumą.

Autoriaus indėlis

Disertacijos autorius atliko visus medžiagų optinio charakterizavimo tyrimus, optimizavo sluoksnių bei jutiklių formavimo technologinius procesus, atliko duomenų analizę bei apibendrinimus. Autorius paruošė daugumos straipsnių rankraščius, taip pat dalyvavo rengiant pranešimus konferencijoms, daugelį jų pristatė pats. Dalis rezultatų gauti bendradarbiaujant su kitomis

laboratorijomis: medžiagas sintetino – naftalenimidų ir pirenų darinius KTU Organinės technologijos katedroje (grupės vadovas prof. J.V. Gražulevičius), perileno darinius Nacionaliniame Singapūro universitete (grupės vadovas prof. S. Valiyaveetil), fenilendiacetonitrilo junginius KTU Organinės chemijos katedroje (grupės vadovas prof. V. Getautis), DCM išvestinius darinius Rygos techniniame universitete (grupės vadovas prof. V. Kokars); DCM išvestinių darinių sustiprintos savaiminės spinduliuotės matavimai buvo atlikti prof. V. Gulbino laboratorijoje; fluorescuojančių organinių nanoagregatų skenuojančio elektroninio mikroskopo matavimus atliko dr. A. Kadys, konfokalinio mikroskopo matavimus atliko dokt. D. Dobrovolskas; kvantcheminius skaičiavimus atliko – pireno junginių doc. A. Gruodis ir naftalenimidų darinių dr. G. Sini iš Cergy-Pontoise universiteto.

Publikacijų sąrašas

Straipsniai disertacijos tema:

- S1. E. Arbaciauskiene, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, V. Jankauskas, W. Holzer, V. Getautis, A. Sackus, Pyrazolyl-substituted polyconjugated molecules for optoelectronic applications, *Dyes Pigments*, **85**, 79-85 (2010).
- S2. E. Arbaciauskiene, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, V. Jankauskas, W. Holzer, V. Getautis, A. Sackus, Multifunctional polyconjugated molecules with carbazolyl and pyrazolyl moieties for optoelectronic applications, *Synth. Met.*, **160**, 490–498 (2010).
- S3. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. Gražulevičius, S. Jursenas, Concentration effects on emission of bay-substituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix, *Dyes Pigments*, **92**, 1285-1291 (2012).
- S4. S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J.V. Gražulevičius, S. Jursenas, Pyrene-functionalized fluorene and carbazole derivatives for blue light emitters, *J. Phys. Chem. C* **116** (13), 7561–7572 (2012).
- S5. A. Vembris, I. Muzikante, V. Gulbinas, R. Karpicz, A. Miasojedovas, S. Jursenas, Fluorescence and amplified spontaneous emission properties of glass forming styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives, *J. Lumin*, **132**, 2421-2426 (2012).
- S6. A. Vembris, E. Zarins, J. Jubels, V. Kokars, I. Muzikante, A. Miasojedovas, S. Jursenas, Synthesis and optical properties of red

- luminescent symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives, *Opt. Mater.*, **34**, 1501–1506 (2012).
- S7. K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbaciauskiene, V. Getautis, A. Sackus, and S. Jursenas, Self-assembled nanoparticles of *p*-phenylenediacetonitrile derivatives with fluorescence turn-on, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 877:1–13 (2012).
- S8. D. Gudeika, A. Michaleviciute, J.V. Grazulevicius, R. Lygaitis, S. Grigalevicius, V. Jankauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, G. Sini, Structure Properties Relationship of Donor–Acceptor Derivatives of Triphenylamine and 1,8-Naphthalimide, *J. Phys. Chem. C*, **116** (28) 14811–14819 (2012).
- S9. R.R. Reghu J.V. Grazulevicius, J. Simokaitiene, A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, P. Data, K. Karon, M. Lapkowski, V. Gaidelis, V. Jankauskas, Glass-Forming Carbazolyl and Phenothiazinyl Tetra Substituted Pyrene Derivatives: Photophysical, Electrochemical, and Photoelectrical Properties, *J. Phys. Chem. C*, **116** (30) 15878–15887 (2012).
- S10. D. Gudeika, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, G. Sini, New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors. Experimental and theoretical approach, (pateiktas spaudai į *J. Phys. Chem. C* žurnalą).
- S11. D. Gudeika, R.R. Reghu, J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius, A. Miasojedovas, S. Jursenas, V. Jankauskas, Electron-transporting fluorenyl substituted naphthalimides: thermal, photophysical and electrochemical properties, (priimtas spaudai į *Dyes Pigments* žurnalą).

Straipsniai ne disertacijos tema:

- S12. Z. Vaitonis, A. Miasojedovas, A. Novickovas, S. Sakalauskas, A. Zukauskas, Effect of long-term aging on series resistance and junction conductivity of high-power InGaN light-emitting diodes, *Lith. J. Phys.*, **49**, 69-74 (2009).
- S13. R.R. Reghu J.V. Grazulevicius, J. Simokaitiene, A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, P. Data, M. Lapkowski, Glass forming donors-substituted star-shaped s-triazines: photophysical and electrochemical properties, *Dyes Pigments*, **97** (3) 412–422 (2013).

Konferencijų pranešimai disertacijos tema (pabraukta A.M. – konferencijų pranešimai pristatyti asmeniškai) :

- K1. A. Miasojedovas, R. Sičiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, V. Getautis, „Fluorescent nanoparticles formation from phenylenediacetonitrile compounds“, 10-th International Conference-School, “Advanced materials and technologies“ (August 27-31, 2008, Palanga).

- K2. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, W. Holzer, A. Šačkus, „Fluorescuojančių nanodalelių iš pirazolo ir nitrilo grupėmis pakeistų dietenų formavimasis“, 38-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija (June 8-10, 2009, Vilnius).
- K3. K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Juršėnas, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, W. Holzer, A. Šačkus, „Fluorescent organic nanoparticles based on pyrazole- and cyano-substituted diethenes“, V International Krutyn Summer School, „Organic Electronics: from Lab to Home“ (June 2-8, 2009, Krutyn, Masurian Lake District, Poland).
- K4. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, „Formation of fluorescent nanoaggregates based on cyano-substituted diethenes“, 11-th International Conference-School, “Advanced materials and technologies” (August 27-31, 2009, Palanga).
- K5. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, S. Juršėnas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, „Organinių nanodalelių formavimas, fluorescencija ir mikroskopija“ Pirmoji jaunųjų mokslininkų konferencija, Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai (February 8, 2011, Vilnius). (žodinis)
- K6. L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, S. Juršėnas, “Aggregation-Induced Emission in p-Phenylenediacetonitrile Nanoparticles”, 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics ISFOE-11 (July 10-13, 2011, Thessaloniki, Greece).
- K7. A. Vembris, I. Muzikante, R. Karpicz, V. Gulbinas, S. Juršėnas, A. Miasojedovas, „Luminescence properties of styryl-4h-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives”, 12th International Conference Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12 (July 11-13, 2011, Vilnius).
- K8. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, D. Dobrovolskas, G. Tamulaitis, S. Juršėnas, “p-phenylenediacetonitrile nanoparticles with fluorescence turn-on”, 12th International Conference Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12 (July 11-13, 2011, Vilnius).
- K9. S. Juršėnas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, G. Armonaitė, A. Gruodis, J. V. Gražulevičius, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, “Concentration Quenching of Amplified Spontaneous Emission in Bay-substituted Perylenediimides”, 12th International Conference Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12 (July 11-13, 2011, Vilnius).
- K10. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaitė, R. Karpicz, V. Gulbinas, J.V. Gražulevičius, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, S. Jursenas, “Amplified spontaneous emission in bay-substituted perylenediimides”, 13-th International Conference-School, “Advanced materials and technologies” (August 27-31, 2011, Palanga).

- K11. S. Krotkus, A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius, S. Juršėnas, “Novel blue-emitting pyrene-substituted fluorene and carbazole derivatives for lasing application”, 13-th International Conference-School, “Advanced materials and technologies” (August 27-31, 2011, Palanga).
- K12. K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbaciauskiene, V. Getautis, A. Sackus, S. Jursenas, “Aggregation-induced fluorescence turn-on in self-assembled 1,4-divinylbenzene nanoparticles”, 13-th International Conference-School, “Advanced materials and technologies” (August 27-31, 2011, Palanga).
- K13. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, D. Dobrovolskas, E. Arbaciauskiene, V. Getautis, A. Sackus, S. Jursenas, “Nanoparticles of cyano moieties containing 1,4-divinylbenzene derivatives with fluorescence turn-on”, Baltic polymer symposium BPS 2011 (September 21-24, 2011, Parnu, Estonia).
- K14. D. Gudeika, J.V. Gražulevičius, R. Lygaitis, A. Miasojedovas, S. Juršėnas, “Synthesis and properties of glass-forming 1,8-naphthalimide derivatives”, Baltic polymer symposium BPS 2011 (September 21-24, 2011, Parnu, Estonia).
- K15. S. Krotkus, A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius, S. Juršėnas, “Blue-emitting pyrene-substituted fluorene and carbazole derivatives for lasing application”, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija (October 6-8, 2011, Vilnius).
- K16. A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaitė, R. Karpic, V. Gulbinas, J.V. Gražulevičius, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, S. Jursenas, “Amplified spontaneous emission in perylenediimides substituted at bay positions”, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija (October 6-8, 2011, Vilnius).
- K17. K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, S. Juršėnas, “Aggregation-induced fluorescence in *p*-phenylenediacetonitrile nanoparticles”, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija (October 6-8, 2011, Vilnius).
- K18. K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, S. Juršėnas, “Self-assembled fluorescent nanoparticles based on *p*-phenylenediacetonitrile compounds”, International Symposium on Functional π -Electron Systems F π 10 (October 13-17, 2011, Beijing, China).
- K19. S. Jursenas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, G. Armonaitė, R. Karpic, V. Gulbinas, J.V. Gražulevičius, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, “Amplified spontaneous emission in bay-substituted perylenediimides”, International Symposium on Functional π -Electron Systems F π 10 (October 13-17, 2011, Beijing, China).
- K20. G. Armonaitė, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Valiyaveetil, J.V. Gražulevičius, S. Juršėnas, „Stimulated emission and concentration quenching of perylene diimide derivatives“, Open Readings 2012 (Kovo 28-31, 2012, Vilnius).

- K21. S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, S. Juršėnas, „Pyrenyl-functionalized fluorene and carbazole derivatives as blue light emitters“, Open Readings 2012 (March 28-31, 2012, Vilnius).
- K22. G. Kreiza, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, S. Juršėnas, „Formation of fluorescent organic nanoparticles based on 1,4-divinylbenzene derivatives“, Open Readings 2012 (March 28-31, 2012, Vilnius).
- K23. S. Jursenas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, „In search for efficient blue-light emitters“, Int. Conf. Functional Materials & Nanotechnologies (April 17-20, 2012 Riga, Latvia).
- K24. S. Jursenas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, „Pyrenyl-functionalized fluorene and carbazole derivatives as blue light emitters“, IX International Krutyn Summer School, (June 12-18, 2012, Krutyn, Masurian Lake District, Poland).
- K25. S. Jursenas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, „Pyrenyl-functionalized fluorene and carbazole derivatives as blue light emitters“, V International conference on molecular materials MOLMAT 2012 (July 3-6, 2012, Barcelona, Spain).
- K26. D. Gudeika, J.V. Gražulevičius, A. Miasojedovas, S. Jursenas, V. Jankauskas, „Donor-acceptor derivatives with triphenylamino core and 1,8-naphthalimide arms“, XXI International Materials Research Congress 2012, (August 12-17, 2012, Cancun, Mexico).
- K27. A. Miasojedovas, D. Gudeika, A. Micheleviciute, R. Lygaitis, S. Grigalevicius, J.V. Gražulevičius, S. Juršėnas, “Fluorescence properties and sensing ability of naphthalimide derivatives”, 6th International Meeting on Molecular Electronics ElecMol’12 (December 3-7, 2012, Grenoble, France).
- K28. K. Kazlauskas, G. Kreiza, A. Miasojedovas, E. Arbačiauskienė, A. Šačkus, S. Juršėnas, „Tuning of the optical and morphological properties of p-divinylbenzene-based fluorescent nanoparticles“, The 10th International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures (July 14-19, 2013, Durham, United Kingdom).
- K29. A. Miasojedovas, V. Jankauskas, G. Sini, D. Gudeika, A. Michaleviciute, R. Lygaitis, S. Grigalevicius, J.V. Grazulevicius, S. Jursenas, „Triphenylamine and naphthalimide derivatives as multicolor emitters“, The 10th International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures (July 14-19, 2013, Durham, United Kingdom).
- K30. A. Miasojedovas, V. Jankauskas, G. Sini, D. Gudeika, A. Michaleviciute, R. Lygaitis, S. Grigalevicius, J.V. Grazulevicius, S. Jursenas, “Triphenylamine and naphthalimide derivatives for optoelectronic applications”, SPIE Optics + Photonics (August 25-29, 2013, San Diego, United States).

2. Tyrimų metodai ir bandinių paruošimo technologijos

Tiriamos sistemos yra molekuliniai spinduoliai, todėl jiems buvo pritaikyti fluorescencinės spektroskopijos metodai – nuostoviosios spektroskopijos, išskleistos laike bei fluorescencinės mikroskopijos. Visoms sistemoms buvo taikomi panašūs metodai fluorescencijos tyrimai skystoje terpėje, kietame būvyje – molekulės įterpus į polistireno matricą ir grynuose sluoksniuose. Taip pat buvo atlikti išsamūs fluorescencijos kitimo tyrimai, duodantys informacijos apie sužadintų būsenų dinamiką. Nanoagregatų tyrimams buvo pritaikytos optinės spektroskopijos, SEM ir dinaminės sklaidos metodai. O savaiminės sustiprintos spinduliuotės tyrimams buvo pritaikyta plonos juostelės metodika.

2.1. Bandinių paruošimo būdai

Šiame darbe buvo tiriamos molekulinės sistemos skirtingose terpėse: spektroskopinio grynumo tirpikliuose (*Sigma-Aldrich*, 1 lentelė), pavienės molekulės įterpiant jas į polimero matricą ir plėvelėse taip pat precipitacijos būdu buvo formuojami molekuliniai nanoagregatai. Pradžioje buvo sveriamos medžiagos ir gaminami koncentruoti tirpalai (10^{-3} M). Vėliau UV skaidriose kvarcinėse kiuvetėse buvo maišomi praskiestieji tirpalai (10^{-6} – 10^{-5} M). Praskiestieji tirpalai buvo naudojami atliekant sugerties ir fluorescencijos (FL) spektrų matavimuose, FL gesimo kinetikos, FL kvantinės išeigos (KI) matavimuose. Tyrimai nuo poliškumo buvo atliekami matuojant spektroskopines medžiagų savybes skirtingo poliškumo tirpikliuose. Tam buvo pasirenkami keli tirpikliai su skirtingais dipoliniais momentais: nuo nepolinio (0D) iki labai polinio (~4D). Molekulių koncentracijos poveikis optinėms savybėms buvo tiriamas, pagaminus keletą praskiestųjų tirpalų su skirtingomis medžiagos koncentracijomis.

1 lentelė. Organinių tirpiklių fizikinės savybės.

Organinis tirpiklis	Dipolinis momentas (D)	Dielektrinė konstanta (ϵ)	Klampa (μ)
Cikloheksanas	0	2,02	0,98
Anglies tetrachloridas (CCl ₄)	0	2,24	0,97
Toluenas	0,36	2,4	0,59
Chloroformas	1,04	4,81	0,58
Chlorobenzenas	1,54	2,71	0,80
Dichlorometanas	1,6	9,08	0,45
Tetrahidrofuranas (THF)	1,75	7,6	0,55
Acetonas	2,88	20,7	0,32
Dimetilformamidas (DMF)	3,82	36,7	0,92
Acetonitrilas	3,92	37,5	0,37
Dimetilosulfoksidas	3,96	46,7	1,996

Koncentraciniai efektai taip pat buvo tiriami ir kietame būvyje. Molekulės skirtingomis koncentracijomis buvo įterpamos į polimerų matricas polistireno (PS) arba polimetilmetakrilato (PMMA). Tiriamų molekulių koncentratas toluene buvo sumaišomas tam tikru santykiu su toluene ištirpintu polistirenu. Gautas tirpalas buvo liejamas lašinimo ant stiklinio arba kvarcinio padėklo būdu ir paliekama tirpikliui nugaruoti. Plėvelės PMMA matricoje buvo liejamos besisukančio stalelio metodu iš koncentruoto chlorobenzono tirpalo ant kvarcinių padėklų. Grynos plėvelės tyrimams buvo liejamos ant besisukančio stalelio (*Laurell WS-650*) arba lašinamos iš koncentruoto THF tirpalo ant kvarcinio arba stiklinio padėklo. Tirpikliui išgaravus, ant stiklinio padėklo susiformuodavo plonas medžiagos sluoksnis. Ploni polimere disperguotos medžiagos ir grynos medžiagos sluoksniai buvo ruošiami įprastoje aplinkoje (ore).

Panašiu principu buvo pagaminti ir sluoksniai su fluorescuojančiais organiniais nanoagregatais matavimams su konfokaliniu mikroskopu bei jutiklio pademonstravimui. Kad būtų pasiekta didesnė nanoagregatų koncentracija tirpale pradžioje buvo nugarinamas THF ir dalis vandens. Ant stiklinio padėkliuko buvo užlašinama pagaminto tirpalo su fluorescuojančiais nanoagregatais ir paliekama ~70°C krosnelėje tirpikliui ir vandeniui išgaruoti.

Tikrinant medžiagų kaip temperatūros jutiklių savybes, molekulės buvo disperguotos PS matricoje ir tirpalai palieti ant padėklų besisukančio stalelio

metodu. Gautos plėvelės vėliau buvo atkaitintos krosnelėje (*MMM Ecocell 55*) 100, 150 ir 200°C 24 valandas.

2.2. Nanoagregatų formavimas

Fluorescuojantys organiniai nanoagregatai (FON) buvo formuojami reprecipitacijos metodu tirpaluose su skirtingu vandens ir THF tūrio santykiu. Pradžioje padaromas žinomos koncentracijos ($\approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ M) tiriamo junginio koncentruotas tirpalas. Kiekviena kiuvetė pripildoma atitinkamu THF kiekiu. Į kiuvetes įpilama tiek koncentrato, kad gautųsi $\approx 10^{-5}$ M koncentracija, ir gerai išmaišoma. Vėliau pripilama distiliuoto vandens (I-os švarumo klasės) ir vėl gerai išmaišoma. Šiuose tyrimuose buvo naudotos 0%, 20%, 40%, 50%, 60%, 70%, 75%, 80%, 85% ir 90% H₂O tūrio dalys THF/H₂O mišinyje.

2.3. Sugerties ir fluorescencijos spektriniai tyrimai

Tiriamų tirpalų ir plėvelių sugertis buvo matuojama *Perkin Elmer Lambda 950* spektrofotometru. Tiriamų medžiagų nuostoviajai fluorescencijai žadinti buvo naudojamas 365 nm bangos ilgio ultravioletinis-mėlynas šviestukas. Šviestuko optinė galia $\sim 1,5$ mW, spektrinės juostos plotis – 20 nm. 365 nm bangos ilgio šviestuko ilgabangiam šlaitui nupjauti, kad neįtakotų fluorescencijos signalo, buvo panaudotas UFS-2 filtras. Bandinių fluorescencija buvo surenkama per kvarcinį šviesolaidį ir užregistruojama CCD spektrometru (Hamamatsu PMA-11) su programiškai įskaičiuota spektrinio jautrio korekcijos kreive. Matuojant FL spektrus, šviesolaidis buvo statomas statmenai šviesos sklidimo kryptims.

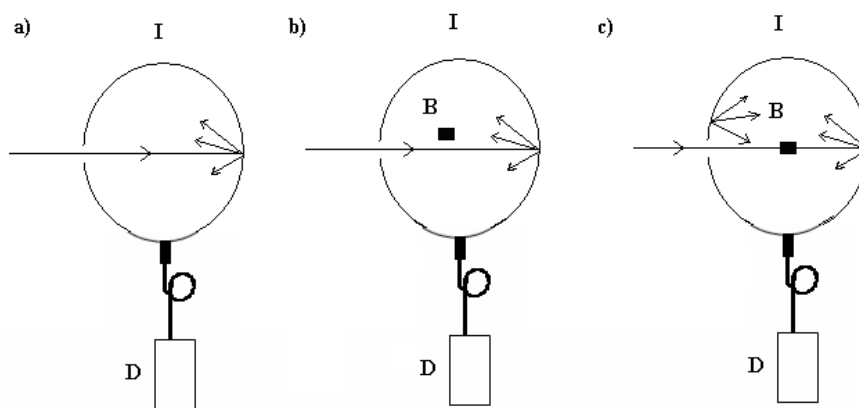
Fluorescencijos žadinimui taip pat buvo naudojama 150 W ksenono lempa su prie jos prijungtu monochromatoriumi, reikiamo bangos ilgio žadinimo parinkimui.

2.4. Kvantinės išeigos nustatymas

Medžiagų FL kvantinei išeigai įvertinti buvo naudojamas integruojančios sferos metodas [2]. Integruojančiosios sferos metodas remiasi žadinančios spinduliuotės ir tiriamojo objekto FL spektrų matavimu trijose (A, B ir C) konfigūracijose (1 pav.). Pirmoje A konfigūracijoje (1a pav.) yra matuojamas žadinančios spinduliuotės (mūsų atveju šviestuko) spektras, kai sferoje nėra bandinio. B konfigūracijoje (1b pav.) spektras pamatuojamas esant bandiniui sferos viduje, o šviestuko spinduliuotei esant nukreiptai į sferos sienelę. Trečioje konfigūracijoje, šviestukas nukreipiamas tiesiai į bandinį. Bandinys pastatomas taip, kad nuo jo atsispindėjusi šviesa pataikytų į sferos vidinę sienelę ir neišeitų pro skylutę iš sferos. Iš gautų spektrų, kvantinė išeiga buvo paskaičiuojama naudojantis šia formule:

$$\gamma = \frac{P_C + \frac{L_C}{L_B} P_B}{L_A \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right)}, \quad (1)$$

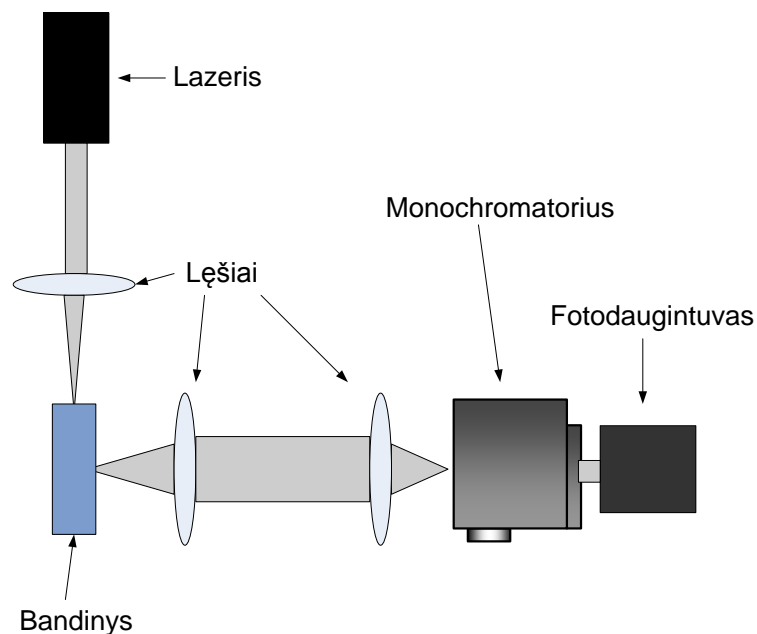
čia L (atitinkamai A, B ir C konfigūracijose) po šviestuko spektru esantis suintegruotas plotas, P – plotas, esantis po bandinio FL spektru.



1 pav. Bandinio padėtis integruojančioje sferoje A (a) B (b) ir C (c) konfigūracijose: I – integruojančioji sfera, B – bandinys, D – šviesolaidis sujungtas su spektrometru.

2.5. Fluorescencijos kinetikų tyrimai

Tirpalų ir plonų sluoksnių fluorescencijos gesimo trukmės buvo pamatuotos naudojantis laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodu (*angl.*: time-correlated single-photon counting, TCSPC). Tyrimams buvo naudojama *PicoQuant PicoHarp 300* sistema. Fluorescencijos kinetikos matavimas prasideda trumpu puslaidininkinio lazerio impulsu (375 nm) arba puslaidininkiniu šviestuku (330 ir 450 nm), kuris sužadina bandinį ir įjungia matavimo laikmatį. Lęšis šviesos srautą fokusuoja į bandinį. Iš bandinio išspinduliuoti fotonai surenkami ir vėl suformuojamas lygiagretus jų pluoštas. Šis pluoštas sufokusuojamas į monochromatorių. Tokiu būdu į monochromatorių atėjęs signalas yra tik fluorescencijos fotonai. Monochromatoriumi išskiriame tiriamąjį bangos ilgį, iš jo signalas patenka į detektorius.



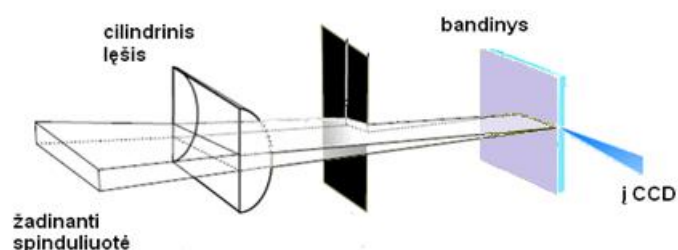
2 pav. Fluorescencijos gesimo trukmės matavimo laike koreliuoto fotonų skaičiavimo metodu optikos schema.

TCSPC yra matavimo technologija kuri skaičiuoja fotonus koreliuotus pagal laiką praėjusį nuo sužadavimo momento. Metodas remiasi keitikliu keičiančiu laiką į įtampos amplitudę, kuris gali būti suvokiamas kaip labai

spartus chronometras. Kai chronometras paleidžiamas žadinančios šviesos impulso keitiklyje įsijungia įtampos „rampa“. Įtampa auga tiesiškai, kol pagaunamas pirmasis fluorescencijos fotonas, kuris sustabdo šį augimą. Įtampos vertė perduodama daugiakanaliui analizatoriui, kuris skirsto gautus duomenis į kanalus, sumuoja rezultatus kiekviename iš kanalų ir gautus duomenis pateikia kaip fotonų skaičiaus nuo laiko priklausomybę. Eksperimentas tęsiamas kol gaunama apie 10000 fotonų histogramos „piko“ kanale. Taigi ši histograma parodo bandinio fluorescencijos intensyvumo evoliuciją laike.

2.6. Sustiprintos savaiminės spinduliuotės tyrimo metodika

Įterptų į PS sluoksnį darinių bei kietų sluoksnių sustiprinta savaiminė spinduliuotė (SSS) matuota fokusuojant žadinantį lazerio spindulį į siaurą juostelę [3] bei registruojant sluoksnio fluorescenciją iš krašto, kaip parodyta 3 pav. Bandiniai buvo žadinami antra ir trečia Nd³⁺:YAG lazerio harmonikomis (atitinkamai 532 ir 355 nm), lazerio pasikartojimo dažnis 10 Hz, impulso trukmė 4 ns. Norint įvertinti slenkstinę sustiprintos savaiminės spinduliuotės vertę, žadinančio signalo galios tankis keistas nuo 1 iki 2000 kW/cm².



3 pav. Principinė sustiprintos savaiminės spinduliuotės eksperimento matavimo schema [3].

2.7. Mikroskopija

Norint nustatyti fluorescuojančių organinių nanoagregatų ar kitų agregatų susidarymą ir jų dydžius, buvo naudojami keli mikroskopijos metodai. Kristaliukų susidarymas atkaitintose PS plėvelėse buvo stebimi optiniu – fluorescenciniu mikroskopu (*Olympus BX51*). Konfokalinio mikroskopo (*Witec alpha 300S*) pagalba buvo atliekama nusodintų ant padėklo fluorescuojančių nanoagregatų nuotrauka bei pamatuoti atskirų nanoagregatų spektrai. Tikslus nanoagregatų dydis ir forma buvo nustatomi lauko emisijos skanuojančio elektroninio mikroskopo (FE-SEM) pagalba (*CamScan 300*). Bandiniai FE-SEM matavimams buvo paruošti ant aliuminio folijos paliejus tirpalą su FON ir palaukus kol išgaruos vanduo. Norint padidinti FE-SEM nuotraukų kontrastą, ant nanoagregatų buvo nusodintas chromas dulkinimo būdu. Hidrodinaminis FON skersmuo ir jų pasiskirstymas vandeniniame tirpale buvo nustatytas *in situ* dinaminės šviesos sklaidos metodu (*Malvern Zetasizer Nano S*). FON plėvelių mažo kampo rentgeno spindulių sklaidos (SAXS) matavimai buvo atlikti didelės skiriamos gebos rentgeno spindulių difraktometru (*Rigaku SmartLab*) chemijos institute.

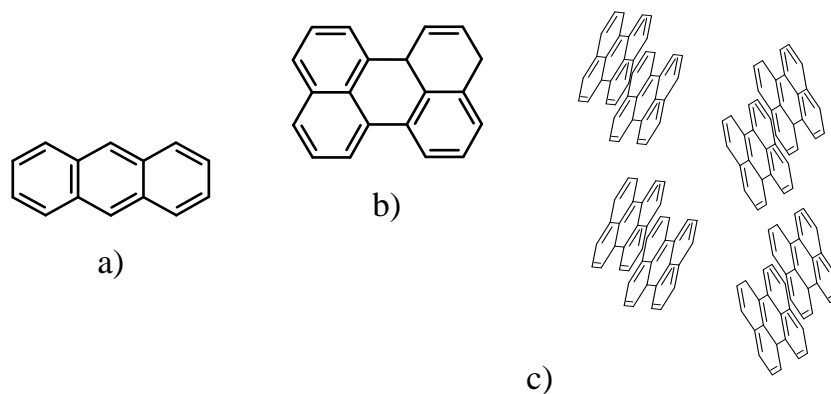
3. Fluorescencijos savybių valdymas formuojant agregatus

3.1. Agregacijos sukeltas gesinimas ir indukuota emisija

Klasikiniai organinių medžiagų liuminescencijos tyrimai yra atliekami skystoje terpėje [4]. Fotofizikiniai parametrai, tokie kaip sužadinimo gyvavimo trukmė, gesimo sparta ar liuminescencijos efektyvumas, dažniausiai yra matuojami stipriai praskiestuose tirpaluose, kur galima teigti, kad molekulės yra pavienės ir nesąveikauja tarpusavyje.

Tirpalų tyrimai suteikia daug informacijos apie pagrindinius liuminescencijos procesus molekulinio lygmeniu. Deja, išvados gautos ištyrus praskiestus tirpalus negali būti panaudojamos koncentruotiems tirpalams. Daugelis organinių liuminoforų demonstruoja visiškai skirtingas šviesos emisijos savybes praskiestame ir koncentruotame tirpale. Prie didelių medžiagos koncentracijų liuminescencija dažniausiai yra susilpninama arba visai užgesinama, toks reiškinys vadinamas koncentraciniu gesinimu [5]. Liuminescencijos gesinimo proceso pasireiškimas siejamas su agregatų formavimusi [5], dėl ko dažnai šis reiškinys dar yra vadinamas agregacijos sukeltu gesinimu (*ASG, angl. aggregation-caused quenching*).

Agregacijos sukulto gesinimo reiškinio priežastis yra ta, kad įprasti liuminoforai dažniausiai yra sudaryti iš plokščių aromatinių žiedų (pvz.: antracenas, perilenas 4 pav.) ir susidarant molekulių agregatams atsiranda naujos eksitoninės būsenos bei sužadinimo migracija. Kadangi organinių medžiagų liuminescenciją lemia elektronų konjugacija, tai populiaria organinių molekulių struktūros dizaino kryptimi tapo π -konjugacijos didinimas sujungiant vis daugiau aromatinių žiedų kartu. Plokščios molekulės padidinimas iš tikrųjų pagerina liuminescencijos savybes tirpale, tačiau ASG efektas taip pat sustiprėja, nes išauga galimybės dideliems liuminoforams sudaryti eksimerus ar eksipleksus.



4 pav. Aromatiniai junginiai: a) antracenas, b) perilenas, c) perileno molekulių pakavimasis sudarant agregatus, kristalus, dimerus.

Efektyvių organinių šviestukų (OLED) gamybai taip pat didelė kliūtis yra ASG efektas, kadangi šviestukuose liuminescencinės medžiagos naudojamos kaip ploni sluoksniai. Kietoje būsenoje liuminoforų koncentracija pasiekia maksimumą ir ASG efektas tampa esminiu, lemiančiu žemą optoelektronikos prietaiso efektyvumą.

Kadangi ASG reiškinys praktiniuose pritaikymuose yra žalingas, daugelis tyrimo grupių deda milžiniškas pastangas įveikti šią problemą. Viena iš pagrindinių tyrimų kryptių yra cheminėmis reakcijomis, fizikiniais metodais ar inžinieriniais procesais neleisti liuminoforams suformuoti agregatų [6,7]. Pavyzdžiui prie stambių plokščių molekulių yra jungiami erdviniai skyrikliai [8], lanksčios alifatinės grandinės [9] ar aromatinės grupės. Taip pat didžiuliai chromoforai yra įterpiami į skaidrių polimerų matricas taip atskiriant liuminoforus vienus nuo kitų. Naudojant nekonjuguotas sistemas, prieinama prie to, kad sutrumpėja konjugacijos ilgis, atsiranda sąsūkos liuminoforo konformacijoje [9] dėl ko krenta organinių šviestukų efektyvumas. Visos šios idėjos susiduria su nesmagia tiesa: sena bėda dalinai išspręsta, bet sukuriama daug naujų.

Apie 2000-uosius metus kelios mokslininkų grupės atrado naujas netipiškas molekulių sistemas, kuriose agregacija veikė konstruktyviai, o ne destruktvyviai kaip įprastose molekulių sistemose [10–12]. Šios molekulės praskiestuose tirpaluose silpnai arba visai nešviečia, pagaminus agregatus koncentruotuose tirpaluose ar palietose grynose plėvelėse jos pradeda ryškiai

šviesti. Kadangi šviesos emisija buvo sukelta agregatų formavimosi, šis procesas buvo pavadintas – agregacijos indukuota emisija (AIE, *angl.* aggregation-induced emission) [10]. Tačiau šis terminas nėra visiškai tikslus pagal fizikinę prasmę. Šis reiškinys paremtas bloga molekulių liuminescencija tirpaluose dėl molekulės sąsūkų, labilių, besisukančių pakaitų. Agreguojantis tokioms molekulėms, sudėtinga jų forma neleidžia glaustai pakuotis, sustabdo pakaitų sukimąsi, kas nulemia išaugusią liuminescenciją [11,13,14].

Agregacijos indukuotos emisijos efektas yra priešingas ASG efektui ir leidžia technologams aktyviai panaudoti agregacijos procesus nei pasyviai su jais kovoti. Kaip jau minėta aukščiau fotofizikinės tirpalų savybės tiriamos gana intensyviai, o apie agregatų liuminescenciją yra žinoma nepakankamai. Kadangi AIE efektas susijęs su šviesos emisija iš praktiškai naudingos kietos būsenos, tai tyrimai šia kryptimi gali atverti naujas technologines galimybes [S7].

Šiame skyriuje bus aptartos pirazolo ir nitrilo grupėmis pakeistų dietenų molekulių optinės savybės tirpaluose ir plėvelėse bei jų galimybės sudaryti fluorescuojančius agregatus, bei pademonstruotas organinių tirpiklių garų fluorescencinis jutiklis. Taip pat bus aptartos naftalenimidų optinės savybės ir agregacijos sukelti liuminescencijos pokyčiai bei pademonstruotas temperatūros-laiko jutiklis.

3.1.1. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų formavimas ir jų panaudojimas optoelektronikoje

Padidėjęs susidomėjimas nanodalelėmis, kurių dydis svyruoja nuo 10 nm iki kelių šimtų nanometrų, yra neatsitiktinis. Šios dalelės lemia mūsų gyvenimą, nes sutinkamos įvairiais pavidalais (2 lentelė): sudarydamos baltymų kompleksus ar kitas ląstelės sudedamąsias dalis, virusus, koloidines daleles geriamajame, paviršiaus ar jūros vandenyje ir aerozoliuose. Nanodalelės taip pat plačiai naudojamos dispersiniuose dažuose, klijuose, pramonėje jos

vaidina svarbų vaidmenį formuojant pigmentus, gaminant katalizatorius. Daug mokslininkų grupių stengiasi įvesti tiksliai į norimą pažeisto organo vietą nano dydžio farmaciškai aktyvių medžiagų [15]. Galiausiai nanodalelės randa pritaikymą kaip kvantiniai taškai su savo specifinėmis savybėmis elektronikos sudedamosiose dalyse. Be šių praktinių pritaikymų yra ir mokslinis susidomėjimas šiomis nanodalelėmis dėl jų specifinių savybių, kurios yra skirtingos nei paskirų molekulių ar didelį kiekį sudarančių molekulių.

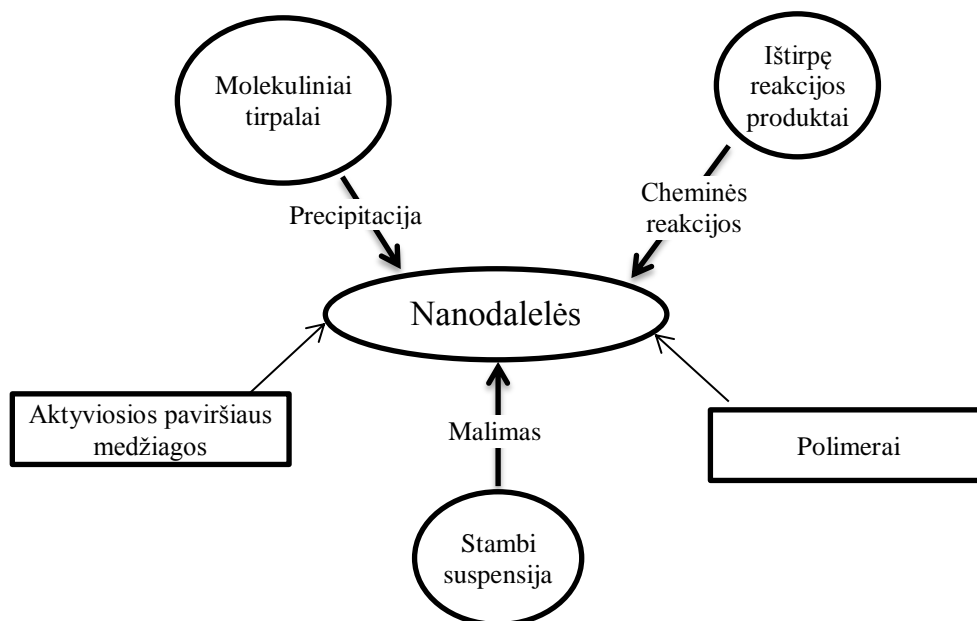
2 lentelė. Organinių nanodalelių klasifikavimas (adaptuota pagal [1]).

Žmogaus sukurtos nanodalelės	Aktyvios medžiagos (vaistai)	Pigmentai	Polimerų dispersijos	Micelinės sistemos	Didelės molekulės ir dendrimerai	Baltymų agregatai
Natūralios nanodalelės	Ląstelės sudedamosios dalys	Virusai	Aplinkos koloidai (ant paviršiaus, vandenyje, ore)			

Maži matmenys kartu su patraukliomis optinėmis, elektroninėmis, cheminėmis ir mechaninėmis savybėmis skirtingai nuo paskirų molekulių ar didelio kiekio medžiagos, leidžia šias nanodaleles pritaikyti saulės elementuose [16], šviesą emituojančiuose prietaisuose [17,18], lauko tranzistoriuose [19], biologiniuose ir fluorescenciniuose žymekliuose [20], fotokatalizei [21], bio ir chemijos jutikliams [22–26]. Kadangi tokiais nanodalelėmis susidomėta gana neseniai [10] daugelis organinių nanodalelių tyrimų pagrinde susiję su agregatų struktūros-savybės sąryšiu ir molekulės sudedamosiomis dalimis, norint sukurti didelio našumo nano dydžio struktūras optoelektronikos prietaisuose [27].

Tarp daugybės nanodalelių gamavimo būdų (5 pav.) tokių kaip mechaninis malimas [28] ar lazerinė abliacija [29,30], savitvarkiai molekulių sluoksniai susidarę polimero matricoje išgaravus tirpikliui [31] ir kiti, metodai paremti vandeninių tirpalų pagrindu tokie kaip emulsijos [1,16] ir precipitacijos [11,15] yra populiariausi ir dažniausiai naudojami. Precipitacijos metodo privalumai yra nanodalelių paruošimo paprastumas, gamyba naudojant vandenį, sąlyginai lengvas nanodalelių dydžio keitimas, derinant tirpalo koncentraciją, tirpinančio ir netirpinančio skysčio santykį, temperatūrą, bei

nanodalelių grynumas, kadangi dalelių gamybos metu nenaudojami jokie priedai ar aktyviosios paviršiaus medžiagos (kurios yra nuolatos naudojamos miniemulsijos proceso metu).

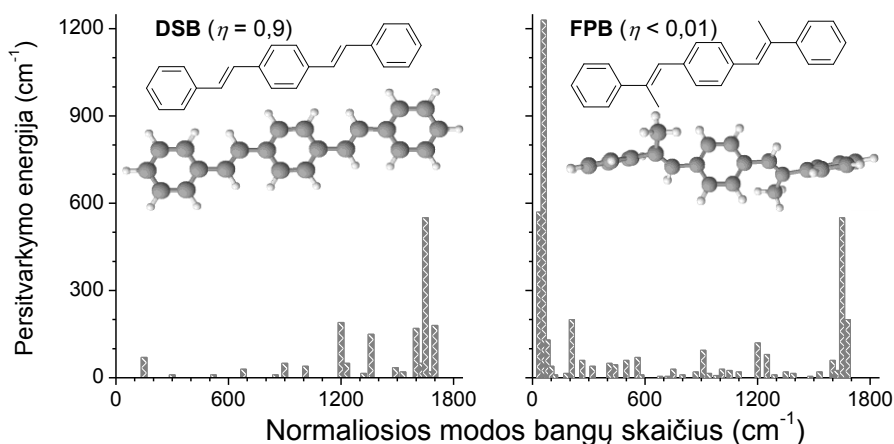


5 pav. Nanodalelių paruošimo metodai (adaptuota pagal [1]).

Dėl savo aukšto fluorescencijos efektyvumo ir stabilumo [11,32], fluorescuojančios organinės nanodalelės (FON) yra labai patrauklios organinių šviestukų (OLED), žymeklių ir jutiklių pritaikymuose. Precipitacijos metodu galima pagaminti nanoagregatus praktiškai iš visų molekulių, tačiau FON formavimui reikalingos tam tikros molekulės, kuriose fluorescencija įjungama agreguotoje būsenoje. Kaip aukščiau jau minėta, šiose molekulėse turi pasireikšti AIE efektas be to jų struktūra turi būti specifinė. Susidarant šių molekulių agregatams, dėl sudėtingos molekulių struktūros jos negali glaustai pakuotis, sustoja pakaitų sukimasis arba vibracijos, tai lemia išaugusią luminescenciją [11,13,14]. Tokiose molekulių sistemose fluorescencijos išaugimas galimas net iki kelių šimtų kartų [11]. Pirmą kartą AIE efektas buvo pastebėtas siloluose [10], turinčiuose besisukančius aromatinius žiedus, vėliau šis efektas buvo pastebėtas ir 1-ciano-trans-1,2-bis(4-metilbifenil)etilene [11], difenildistirilbenzene [33], fumaronitriluose [34], triariletenuose [35], azobenzenuose [36], difenildibenzofulvenuose [13] ir keletyje kitų junginių.

Visi šie junginiai pasižymi silpna fluorescencija arba visiškai nešviečia tirpaluose dėl vidumolekulinių sąsūkų ar vibracinių judesių, atsiveriančių nespindulinės relaksacijos kelių. Agregacija blokuoja tokių molekulių izomerizaciją dėl ko uždaromi nespinduliniai kanalai ir smarkiai išauga agregatų spinduliavimas [33]. Tiriant ar modeliuojant agregatus su AIE efektu, didelis dėmesys turėtų būti skirtas molekulių struktūrai, kadangi besisukantys pakaitai turi įtakos molekulių išsidėstymui agregate ir tai gali nulemti tarpmolekulines sąveikas stiprumą ir pobūdį. Planarizuotos ir kietos molekulės yra linkusios formuoti tankiai supakuotus agregatus (paviršius ant paviršiaus), kuriuose padidėja eksimerų susiformavimo ir eksitonų delokalizacijos tikimybės, dėl ko yra gesinama liuminescencija. Kita vertus, molekulės, turinčios neplanarizuotą struktūrą ar besisukančius pakaitus, gali efektyviai sumažinti tarpmolekulines sąveikas sudarydamos kraštas ant paviršius struktūras [11,33] ar amorfinius agregatus [37,38], kurie gali iššaukti emisijos išaugimą.

Nors ir žinoma, kad agregacija blokuoja nespindulinius kanalus bei atveria spindulinius, bet išlieka atviras klausimas: kodėl kai kurios molekulės šviečia tirpale labai efektyviai, nors ir turi aromatinius žiedus, kurie turėtų sukintis ir išsklaidyti sužadavimo energiją nespinduliniu būdu? Darbe [33] buvo susintetintos labai panašios struktūros dvi molekulės (6 pav.): 1,4-di[(E)-2-fenil-1-propenil]benzenas (FPB) ir 1,4-distirilbenzenas (DSB). Nors šios molekulės atrodo ir turi vienodus benzeno žiedus, kurie gali sukintis tirpale, bet jos pademonstravo visiškai priešingas liuminescencijos savybes [33,39]. FPB molekulės fluorescencijos kvantinė išeiga tirpale buvo vos 1%, o DSB – net 90%. B. Z. Tang ir jo grupė atliko šių molekulių kompiuterinį modeliavimą, norėdami išsiaiškinti kas lemia šiuos skirtumus [14]. Kompiuterinis molekulių optimizavimas parodė, kad DSB molekulė yra plokščia, o FPB susisukusi. Taip



6 pav. Panašios struktūros molekulių (1,4-di[(E)-2-fenil-1-propenil]benzenas (FPB) ir 1,4-distirilbenzenas (DSB)) konformacijos įtaka molekuliniais virpesiams (adaptuota pagal [33]).

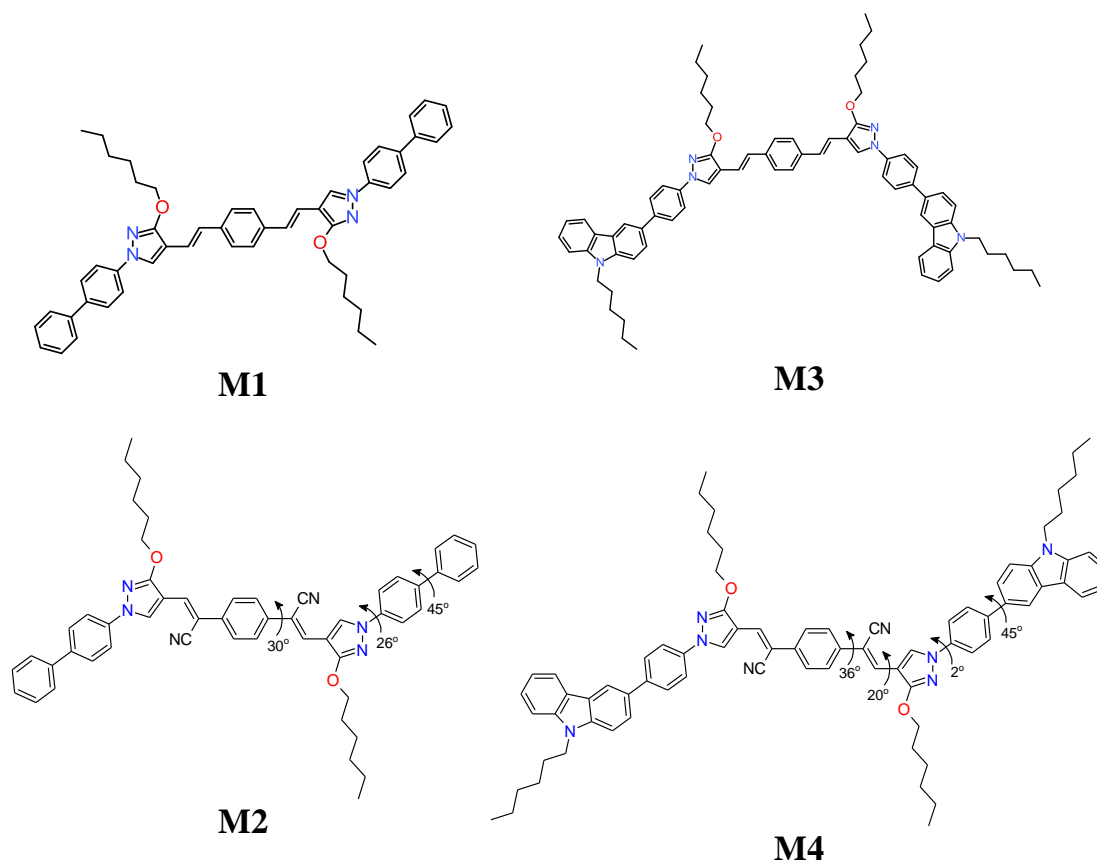
pat buvo įvertinta konformacijos įtaka molekuliniais virpesiams, o reorganizacijos energija yra energija, kuri reikalinga molekulės struktūros pasikeitimui [40]. Aukšto dažnio modos yra siejamos su C–C ir C=C ryšių tempimo virpesiais, o žemo dažnio modos yra priskiriamos aromatinių žiedų sąsūkos ar pasukimo judesiams [40,41]. Energijos skaičiavimai parodė, kad FPB molekulės žemo dažnio modos sudaro didelę dalį (~47%) visos reorganizacijos energijos, kai DSB atveju, žemo dažnio modų energija yra nereikšmingai maža. Spėjama, kad žemo dažnio virpesiai yra susiję su nespinduliniu sužadavimo energijos relaksavimu tirpale, o šie virpesiai yra nuslopunami molekules laikant žemoje temperatūroje, įvedus jas į polimero matricą arba joms agreguojantis, kas lemia padidėjusią spindulinių šuolių tikimybę [42].

3.1.1.1 Pirazolo ir nitrilo grupėmis pakeistų dietenų optinės savybės

Šiame skyriuje bus tiriamos panašios molekulės be erdvinių skyriklių ir su, kurių kamieną sudaro benzeno žiedas su prie jo prijungtais per venileno jungtį pirazolo pakaitais (7 pav.). Mus domina šių sudėtingų daugiafunkcinių molekulinė sistemų optinės savybės. Kaip šios savybės kinta įvedant didesnius fragmentus, pavyzdžiui karbazolus, kurie pagerina krūvio pernašą. Taip pat bus

nuodugniai aptarta nitrilo grupių įtaka optinėms savybėms bei skirtingų dydžių ir poliškumų pakaitų įtaka molekulių pakavimuisi.

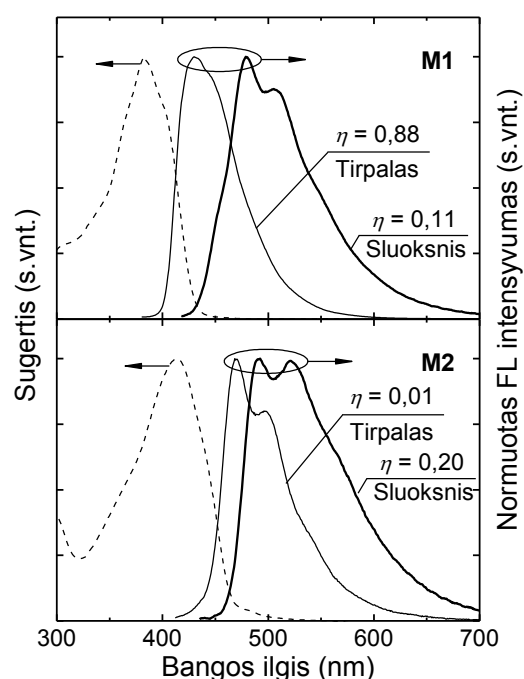
Tyrimė naudotų molekulių: 1,4-bis{(E)-2-[(1-bifenilil-3-heksiloksi)pirazol-4-il] etenil}benzenas (**M1**), 1,4-bis{(E)-1-ciano-2-[(1-bifenilil-3-heksiloksi)pirazol-4-il] etenil}benzenas (**M2**), 1,4-bis{(E)-2-[1-[4-(9-heksil-9H-karbazol-3-il)fenil]-3-(heksiloksi)1H-pirazol-4-il]etenil}benzenas (**M3**), 1,4-bis{(E)-1-ciano-2-[1-[4-(9-heksil-9H-karbazol-3-il)fenil]-3-(heksiloksi)1H-pirazol-4-il] etenil}benzenas (**M4**) sintezė detalai aprašyta [S1] ir [S2] darbuose. Šių molekulių pagrindą sudaro benzeno žiedas su prie jo prijungtais pirazolo, benzeno arba karbazolo bei nitrilo pakaitais. Šie junginiai buvo susintetinti KTU Organinės chemijos katedros grupėje, vadovaujamoje prof. V. Getaučio.



7 pav. Tiriamų **M1-M4** molekulių struktūrinės formulės.

M1 ir **M2** molekulių sugerties ir praskiestuose tirpaluose bei plonų sluoksnių FL spektrai pateikti 8 pav. **M1** ir **M2** medžiagų ištirpintų THF tirpiklyje žemiausios energijos sugerties juostos smailės yra atitinkamai ties

383 nm ir 413 nm. Šią sugerties juostą galima priskirti benzeno, pirazolo ir vinileno jungties π -konjuguotam karnienui, nes panašiuose dariniuose be nitrilo grupės buvo stebėta sugerties smailė ties 360 nm [43,44], o atskirų benzeno ir pirazolo darinių sugertis yra giliai UV srityje apie 200-260 nm [45]. CN grupė molekulėje **M2**, lyginant su molekule be CN grupės **M1**, batochromiškai paslenka sugerties juostą per 30 nm. Panašus poslinkis apie 20-30 nm buvo pastebėtas ir CN-PPV oligomeruose, kur toks poslinkis buvo aiškinamas nitrilo grupės jungimo pozicija ir šios grupės sugebėjimu atitraukti elektroną [46]. **M1** tirpalo FL spektro smailės Stokso poslinkis yra 47 nm, FL kvantinė išeiga siekia net 88%, kai tuo tarpu medžiagos **M2** su nitrilo grupėmis Stokso poslinkis šiek tiek didesnis (57 nm), o KI drastiškai nukrito ($\eta = 0,01$). Plonoje plėvelėje **M1**, lyginant su tirpalu, FL KI sumažėjo net 8 kartus ($\eta = 0,11$). Priešingai elgiasi **M2** molekulė, kuri tirpale praktiškai nešvietė, bet ploname sluoksnyje KI išaugo net 20 kartų ($\eta = 0,20$).



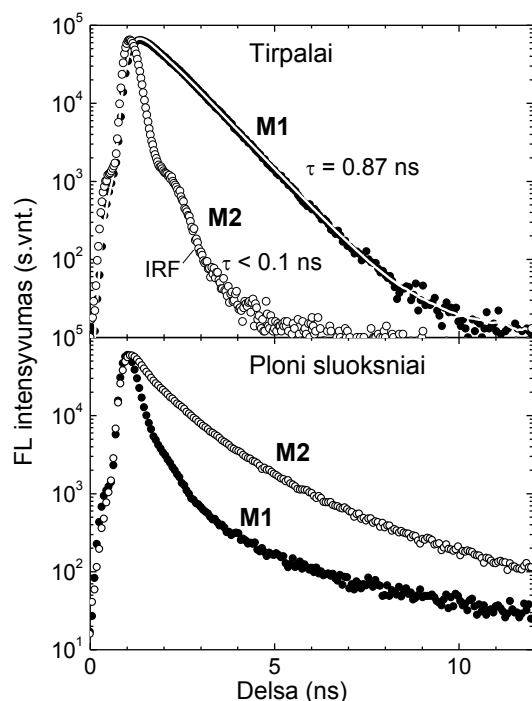
8 pav. **M1** ir **M2** molekulių sugerties (plona brūkšninė linija) ir fluorescencijos spektrai THF tirpiklyje (plona ištisinė linija) ir gryname sluoksnyje (stora ištisinė linija). FL kvantinės išeigos vertės pateiktos prie spektrų.

Yra žinoma, kad nitrilo grupės prijungimas prie vinileno jungties su benzeno žiedu sukelia vidumolekulinę vinileno dvigubo ryšio sąsūką ir dėl sterinės sąveikos pavienėse molekulėse yra gesinama fluorescencija [47]. Tai

atitinka stebėtą žemą **M2** KI praskiestame tirpale. Priešingai, CN grupės neturinčioje **M1** molekulėje, struktūra yra plokščia, dėl ko stebima ryški spinduliuotė tirpale.

Fluorescencijos efektyvumo sumažėjimas kietame būvyje yra įprastas reiškinys daugeliui liuminoforų dėl sužadavimo migracijos sukulto luminescencijos gesinimo. **M1** molekulės plokštumas ploname sluoksnyje padidina tarpmolekulinę sąveiką, dėl ko padidėja nespindulinio gesinimo tikimybė sužadanimui migruoti iki defektų ar gesinimo centrų susijusių su priemaišomis [47]. Kadangi sluoksniai buvo ruošti ore, tikėtina, kad deguonis yra pagrindinis spinduliuotės gesiklis. Spinduliuotės padidėjimas pereinant iš tirpalo į kietą būvį (**M2** atveju) nėra tipiškas. Kietame būvyje dėl standžios aplinkos **M2** molekulės sąsūkos ir sąsūkų sukelti nespinduliniai procesai yra prislopinami [47,48]. Be to, didelių ir polinių pakaitų įvedimas, tokių kaip nitrilo grupės, sukelia ne tik erdvinius ir elektrostatinius efektus, bet ir neleidžia molekulėms tankiai pakuotis kietame būvyje, dėl ko ženkliai sumažėja eksitonų migracija ir eksitonų migracijos sukeltas spinduliuotės gesinimas. Tai paaiškina 20 kartų didesnę **M2** molekulės fluorescencijos efektyvumą ploname sluoksnyje lyginant su tirpalu ir beveik 2 kartus didesnę nei plokščios **M1** ploname sluoksnyje.

M1 ir **M2** molekulių FL gesimo kinetikos tirpaluose ir plonuose sluoksniuose yra atvaizduotos 9 paveiksle. **M1** tirpale aprodė vieneksponentinį fotoluminescencijos gesimą su $\tau = 0,9$ ns laiko konstanta. Eksponentinis gesimas kartu su artima vienetui KI plokščioje **M1** molekulėje, rodo dominuojančią spindulinę relaksaciją. **M2** tirpalo FL gesimo kinetika buvo pastebimai greitesnė ($\tau < 0,1$ ns) lyginant su **M1**. FL gesimo kinetika yra spartesnė už prietaiso atsako funkciją, dėl to norint įvertinti tikslią gesimo konstantos vertę, reikėtų atlikti detalesnį matavimą su trumpesnio impulso šaltiniu. Trumpa **M2** gesimo kinetika tirpale dera su maža kvantine išeiga ir rodo nespindulinės relaksacijos dominavimą.

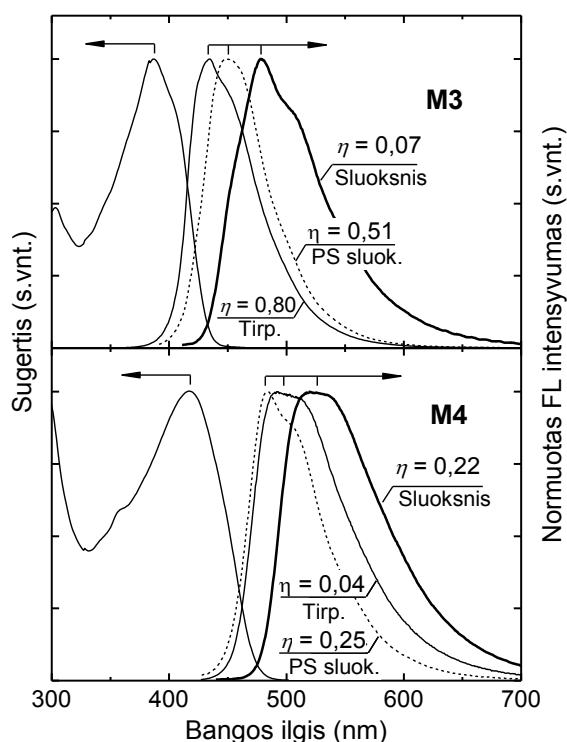


9 pav. M1 ir M2 FL gesimo kinetikos THF tirpiklyje ir plonuose sluoksniuose. Kreivė rodo sumodeliuotą vienos eksponentės gesimą. IRF – prietaiso atsako funkcija (*angl. instrument response function*).

M1 FL gesimo kinetika ploname sluoksnyje yra neekspontinė, tai rodo migracijos sukeltą eksitonų gesimą. Priešingai nei tirpale, gesimo kinetika M2 ploname sluoksnyje yra lėtesnė nei M1 sluoksnio ir žymiai lėtesnei nei M2 tirpale, kas rodo nuslopintą eksitonų migraciją ir nespindulinių kanalų uždarymą dėl mažiau glaudaus pakavimosi.

M3 ir M4 molekulės turi dar didesnius erdvinius fragmentus, funkcinės karbazolo grupės. Bus žiūrima kaip šių grupių įvedimas paveikia fluorescencijos išaugimo efektą ir kokia bus nitrilo grupių įtaka šiuo atveju.

M3 ir M4 molekulių sugerties ir FL spektrai praskiestuose tirpaluose bei plonuose sluoksniuose yra pateikti 10 pav. M3 ir M4 medžiagų ištirpintų THF tirpiklyje žemiausios energijos sugerties juostos smailės yra atitinkamai ties 387 nm ir 417 nm. Benzono žiedų pakeitimas karbazolais molekulių galuose sugerties spektrų smailės paslinko 4 nm į ilgabangį kraštą, o spektrų forma liko nepakitusi. Tai rodo, kad šiose molekulėse sugeria tas pats pagrindinis kamienas, sudarytas iš pirazolo, benzono žiedo ir vinileno jungties, kaip ir M1 bei M2 atveju, o karbazolai tik pailgino konjugacijos ilgį. Karbazolo molekulės sugeria ties 335 nm [49].



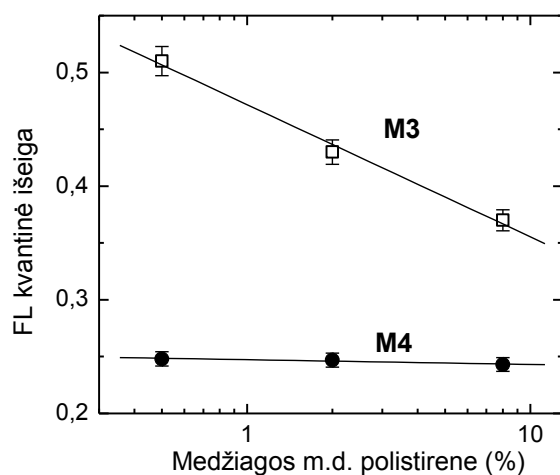
10 pav. **M3** ir **M4** molekulių sugerties (plona linija) ir fluorescencijos spektrai THF tirpiklyje (plona ištisinė linija), gryname sluoksnyje (stora ištisinė linija) ir polistireno matricoje (plona brūkšninė linija). FL kvantinės išieigos vertės pateiktos prie spektrų.

Benzeno žiedų pakeitimas karbazolais molekulės galuose šiek tiek pakeitė FL spektrų formą. **M3** tirpalo FL spektro smailės Stokso poslinkis yra 47 nm, toks pat kaip ir **M1** molekulės, o fluorescencijos kvantinė išieiga kiek mažesnė ir siekia $\eta = 0,80$. Kai tuo tarpu medžiagos **M4** su nitrilo grupėmis Stokso poslinkis net gi didesnis už **M2** ir yra 73 nm, o FL KI net keturis kartus didesnė ir siekia $\eta = 0,04$. Lyginant medžiagas tarpusavyje be CN grupės ir su, fluorescencijos KI sumažėjo net 20 kartų tirpale. Grynuose sluoksniuose stebima panaši tendencija, kaip ir molekulėse **M1** ir **M2**. Be nitrilo grupės **M3** gryno sluoksniu FL KI lyginant su tirpalo sumažėjo daugiau nei 10 kartų ir yra $\eta = 0,07$, o su CN grupe padidėjo daugiau nei 5 kartais ir yra $\eta = 0,22$.

Norint įsitikinti, ar sąsūkos apie dvigubą vinileno ryšį yra atsakingos už nespindulinių kanalų atvėrimą nitrilo grupės turinčių dietenų dariniuose praskiestuose tirpaluose, **M3** ir **M4** molekulės buvo įterptos į kieto polimero (polistireno) matricą. Mažos koncentracijos (0,5 % m.d.) PS sluoksniu beveik atitinka tirpalo savybes, kai molekulės yra paskiros, bet tuo pačiu yra visiškai nuslopunami įvairių sąsūkų judesiai. 10 paveiksle brūkšninė linija atvaizduoja mažos koncentracijos (0,5 % m.d.) įterptų į PS matricą **M3** ir **M4** medžiagų

spektrus. Molekulių judesių sustabdymas leido padidinti **M4** medžiagos FL kvantinę išeigą net 6 kartus ($\eta = 0,25$). Ši vertė yra labai artima gryno sluoksnio KI. **M3** junginio atveju, kuris turi plokščią struktūrą ir tirpale demonstruoja aukštą KI, polimero matricoje turėtų parodyti panašų rezultatą. Deja, buvo stebimas 1,5 karto FL kvantinės išeigos sumažėjimas PS sluoksnyje lyginant su tirpalu. Tai galima būtų paaiškinti skirtinga molekulės supančia aplinka (THF ir PS). Taip pat įdomus faktas, kad PS sluoksnių spektrai yra skirtingai išsidėstę lyginant su tirpalų spektrais. **M3** spektras pasislinkęs į ilgabangį kraštą, o **M4** į trumpabangį lyginant su tirpalu. Tai gali įvykti, dėl skirtingo molekulių ir aplinkos poliškumo.

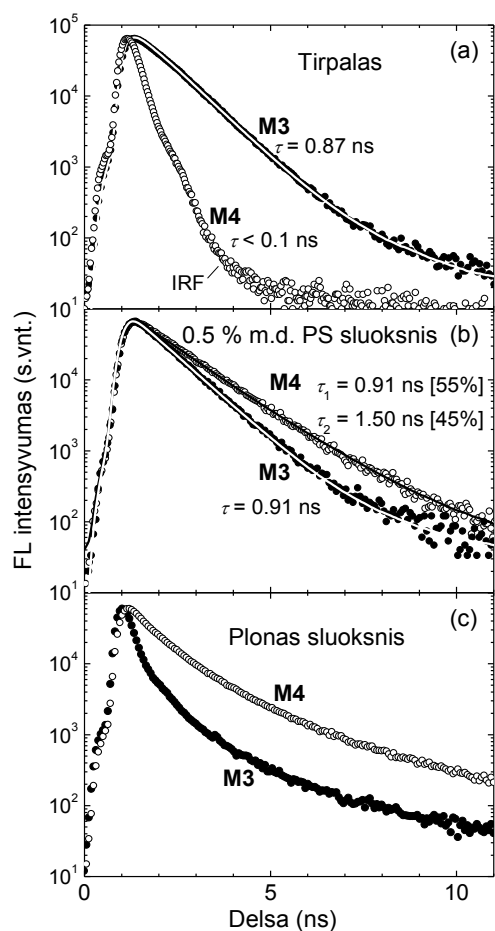
Nitrilo grupių įtaka fluorescencijos koncentraciniam gesinimui yra pavaizduota 11 paveiksle. Buvo stebimas **M3** junginio tolydus kvantinės išeigos mažėjimas (nuo 51% iki 37%), didinant medžiagos koncentraciją PS sluoksnyje nuo 0,5% iki 8% masės dalių. Ši tendencija parodo, kad didinant medžiagos koncentraciją, didėja nespindulinių šuolių tikimybė dėl išaugusios tarpmolekulinės sąveikos. Visiškai kita situacija stebima su **M4** junginių, kuris nerodo FL koncentracinio gesinimo. Kvantinės išeigos vertė ($\eta = 0,25$), artima gryno sluoksnio KI, išlieka pastovi nepriklausomai nuo medžiagos koncentracijos polimere. Tai dar kartą patvirtina, kad CN grupės, įvestos į molekulę, neleidžia joms tankiai pakuotis. Dėl ko sumažėja eksitonų migracija ir su ja susijęs FL gesinimas. FL koncentracinio gesinimo nebuvimas junginiuose su didelėmis arba polinėmis grupėmis, tokiomis kaip nitrilo grupė, yra naudingas optoelektronikos prietaisuose (OLED, organiniuose lazeriuose, jutikliuose ar kituose).



11 pav. M3 ir M4 FL kvantinės išeigos priklausomybė nuo įterptos medžiagos kiekio polistireno matricioje.

M3 ir M4 molekulių FL gesimo kinetikos tirpaluose, grynuose ir mažos koncentracijos PS plonuose sluoksniuose yra atvaizduotos 12 paveiksle. Molekulių M3 ir M4 fluorescencijos gesimo kinetikos tirpale identišškai atkartoja M1 ir M2 molekulių FL gesimus. Junginyje su nitrilo grupe FL gesimo konstanta yra $\tau = 0,9$ ns, o junginyje be CN grupės, fluorescencija gesta greičiau nei per 0,1 ns. Molekulės galuose benzeno žiedų pakeitimas karbazolais, taip pat nepadarė pastebimos įtakos FL gesimo kinetikoms grynuose sluoksniuose. Gesimo kinetikos yra neeksponentinės, o gesimo kinetika M4 ploname sluoksnyje yra lėtesnė nei M3 sluoksniu ir žymiai lėtesnei nei M4 tirpale, kas rodo, kaip ir M1 - M2 atveju, nuslopintą eksitonų migraciją dėl mažiau glaudaus pakavimosi.

M3 FL gesimo kinetika mažos koncentracijos PS sluoksnyje yra vienekspontinė, o gesimo konstanta praktiškai atitinka tirpalo gesimo konstantą (0,9 ns). Toks panašumas tirpalo ir PS sluoksniu gesimo kinetikos ir gesimo konstantos rodo, kad molekulės be nitrilo grupės plokštumas išlieka jai relaksavus iš sužadavimo būsenos. M4 molekulė įterpta į kietą polimero matricą pademonstravo kiek sudėtingesnę dviejų eksponenčių FL gesimo kinetiką su gesimo konstantomis $\tau_1 = 0,91$ ns (55%) ir $\tau_2 = 1,50$ ns (45%). Gesimo konstanta τ_1 yra tokia pati kaip ir M3 medžiagos įterptos į PS, tai rodo, kad sužadavimo relaksacija vyksta iš tos pačios molekulės dalies, o lėtesnioji



12 pav. M3 ir M4 FL gesimo kinetikos THF tirpiklyje, polistireno matricoje ir plonuose sluoksniuose. Linija rodo vienos eksponentės gesimo priderinimą prie eksperimentinių duomenų.

gesimo konstanta turėtų būti susijusi su CN grupėmis. Daugiau nei viena eilė lėtesnė FL gesimo kinetika M4 medžiagos įterptos į polimerą, lyginant su tirpalu, tai dar kartą parodo, molekulės atskirų fragmentų sukimosi nuslopinimą polimero aplinkoje ir dėl pačių molekulių sąsūkų, nespindulinės relaksacijos kanalų mažėjimą.

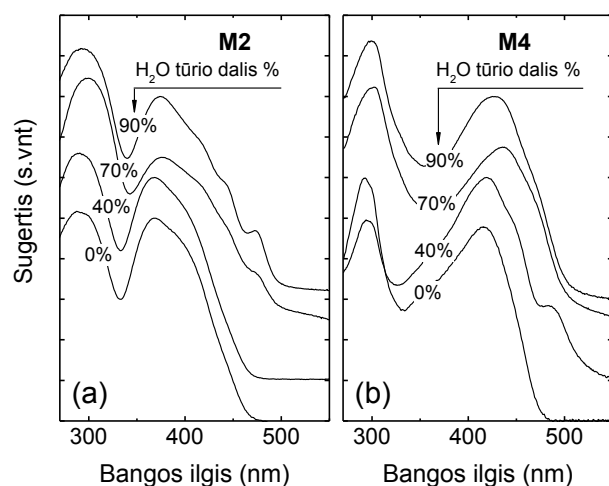
3.1.1.2. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų optinės savybės

Fenilendiacetonitrilo medžiagų M2 ir M4 pademonstruotas fluorescencijos išaugimas kietoje būsenoje, paskatino pasidomėti šių medžiagų savybėmis organiniuose nanoagregatuose. Fluorescuojantys organiniai nanoagregatai formuojami paprastu precipitacijos metodu, kai geras medžiagos

tirpiklis pakeičiamas tirpikliu, kuriame medžiaga netirpsta, ir kai, maišant du tirpiklius atsiskiria fazės, yra sukuriama sferiniai agregatai [10,11,1].

Izoliuotų molekulių **M2** ir **M4** pagrindinės būsenos geometrijos optimizavimas kvantcheminiais metodais parodė, kad šios struktūros nėra visiškai plokščios, o sąsūkų kampai tarp skirtingų šalia esančių grupių yra nuo 0° iki 45° (7 pav.). Benzeno žiedas, esantis molekulių kamiene, ir molekulės galuose esantys benzeno žiedai (**M2**) arba heksil karbazolai (**M4**) abiejose medžiagose yra pasisukę panašiais kampais, atitinkamai 30°-36° ir 45°. Pagrindinis pastebėtas skirtumas, kad skiriasi sąsūka apie pirazolo pakaitą jungiančias viengubas jungtis. Dėl sterinių sąveikų fenilendiacetonitrilo junginiuose yra stipriai deformuota plokštuma, tai nulemia šių molekulių ir iš jų suformuotų nanodalelių optines ir morfologines savybes.

Nanodalelės iš **M2** ir **M4** junginių buvo formuojamos precipitacijos būdu didinant molekulių netirpinančio vandens tūrio dalį THF ir vandens mišinyje. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų formavimasis buvo stebimas įvairiomis optinėmis metodikomis ir įvertintos charakteringos FON savybės.

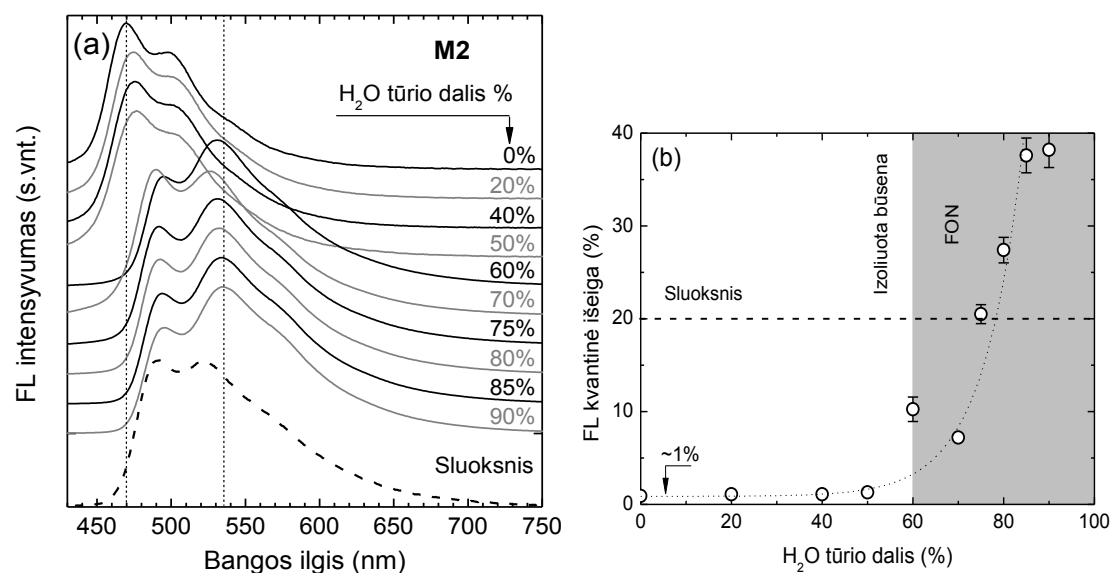


13 pav. **M2** ir **M4** junginių sugerties spektrai THF/H₂O mišiniuose su skirtinga vandens tūrio dalimi.

M2 ir **M4** junginių sugerties spektrai tirpaluose su skirtinga vandens tūrio dalimi yra pavaizduoti 13 paveiksle. Abiejų medžiagų tirpalai turi dvi dominuojančias sugerties juostas ties 300 nm ir 370-430 nm. Didėjant vandens kiekiui mišinyje atsiranda nauja juosta ant žemiausios energijos sugerties

juostos ilgabangio šlaito. Naujos juostos padėtis ties 480 nm yra panaši abiem junginiams, o dėl **M2** mažesnio juostų persiklojimo galima aiškiau ją išskirti. Ši juosta atsiranda vandens koncentracijai mišinyje viršijus 40%, tai parodo, kad pradeda formotis agregatai. Taip pat didėjant vandens tūrio daliai THF/H₂O mišinyje, buvo pastebėta, kad žemiausios energijos kartu su nauja atsiradusia juosta ilgabangis šlaitas keičiasi, šį pokytį galima priskirti Mi sklaidai nuo susiformavusių agregatų [11,37].

Toliau bus tirama kaip kinta FL spektrai, FL KI ir FL kinetikos fenilendiacetonitrilo pagrindu suformuotų nanodalelių tirpaluose, didinant vandens kiekį **M2** ir **M4** mišiniuose. 14a paveiksle pavaizduota **M2** FL spektro priklausomybė nuo vandens kiekio tirpale. Esant 0% vandens, spektras demonstruoja aiškią vibroninę struktūrą su nuliniu vibronu ties 470 nm, tai būdinga izoliuotai molekulei. Didinant vandens kiekį mišinyje iki 50%, spektro forma išlieka nepakitusi, kas rodo, kad fluorescencija tebėra iš pavienių molekulių. Staigus spektro formos pasikeitimas, esant daugiau nei 50%



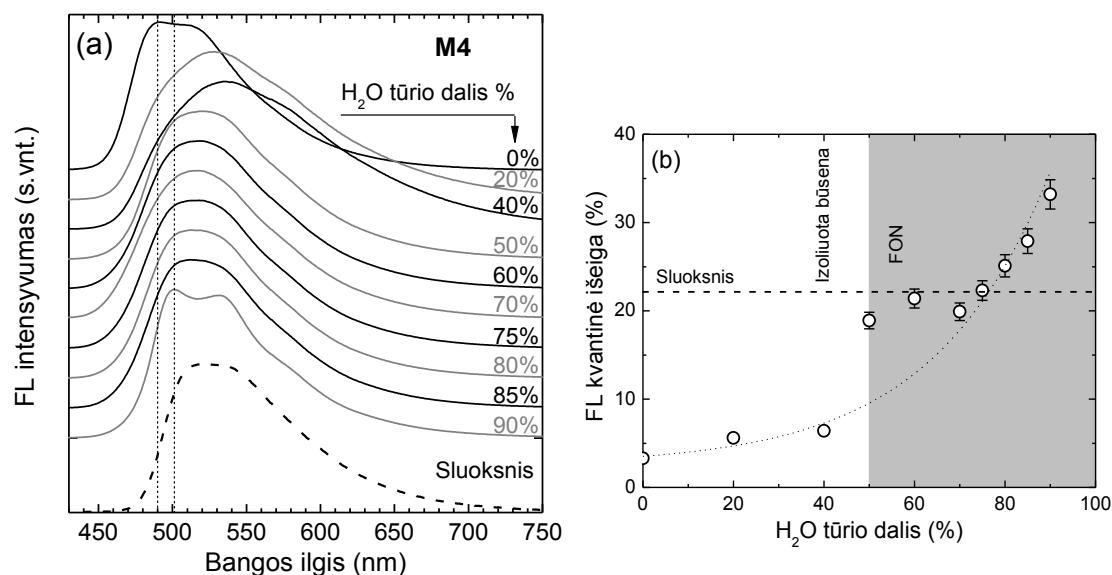
14 pav. **M2** (a) fluorescencijos spektrai ir (b) FL kvantinės išeigos THF/vandens mišiniuose su skirtinga vandens tūrio dalimi mišinyje. **M2** koncentracija THF/H₂O mišiniuose buvo vienoda (10⁻⁵ M). Kad geriau atsiskirtų vienas nuo kito, spektrai buvo paslinkti vertikaliai. Brūkšninė linija žymi amorfinio sluoksnio FL spektrą.

vandens, aiškiai parodo naujos būsenos atsiradimą su smailės padėtimi ties 535 nm. Sprendžiant iš spektro formos, ši būsenas išlieka net ir esant 90% vandens tūrio dalies mišinyje. Skirtumas matomas tarp šios būsenos ir amorfinio gryno sluoksnio FL spektrų, parodo, kad suformuoti agregatai pakuojasi kitaip nei amorfiniame sluoksnyje.

M2 FL KI pokytis, didėjant vandens kiekiui, aiškiai parodo fluorescencijos įjungimo (išaugimą) savybę, esant 60% ir daugiau vandens koncentracijai mišinyje (14b pav.). Ties ta pačia vandens koncentracija pasikeičia ir FL spektro forma dėl susidariusių agregatų. Šis fluorescencijos išaugimas, didėjant prasto tirpiklio kiekiui mišinyje, taip pat buvo stebimas ir kitose molekulėse [10,11,13,50], kur šita savybė buvo priskirta AIE. Vandens kiekio didinimas iki 50% **M2** FL KI praktiškai nepakeičia. Praskiestame tirpale FL KI yra labai maža (~1%) bei nulemta nesąveikaujančių tarpusavyje molekulių. Molekulių su nitrilo grupėmis praskiestų tirpalų žema KI yra dėl besisukančių grupių sukeltos sužadintų būsenų deaktivacijos [47,51]. FL KI didėjimas, nuosekliai didinant vandens kiekį virš 50%, yra susijęs su tam tikra **M2** molekulių agregacija THF lašeliuose. Kadangi vanduo visiškai maišosi su THF, vandens kiekio didinimas neišvengiamai mažina THF lašelių dydį, dėl ko ištirpusios **M2** molekulės verčiamos tame THF lašelyje sudaryti agregatus. Taip pat fluorescencijos kvantinė išeiga auga ir dėl to, kad mažėja pavienių molekulių ir auga agregatų skaičius arba tūris. Nors ir pavienės molekulės, ir agregatai sugeria žadinimo energiją, tačiau tik agregatai efektyviai spinduliuoja, dėl to pastarųjų didėjimas yra atsakingas už išaugusią FL KI. 38% buvo didžiausia gauta FL KI vertė **M2** agregatuose, kas parodo fluorescencijos išaugimą net 38 kartus. Palyginimui amorfiniame sluoksnyje FL KI yra net du kartus mažesnė.

Panašiai FL spektrai ir FL kvantinės išeigos elgiasi ir fenilendiacetonitrilo junginio su didesniais ir poliškesniais heksil-karbazolo pakaitais (**M4**) didinant vandens kiekį THF/H₂O mišinyje (15 pav.). Tačiau keletas pagrindinių skirtumų lyginant su **M2** turėtų būti pažymėti. Pirmiausia, tai spektro pasikeitimas iš pavienių molekulių į agregatų yra ne toks akivaizdus. Dviejų

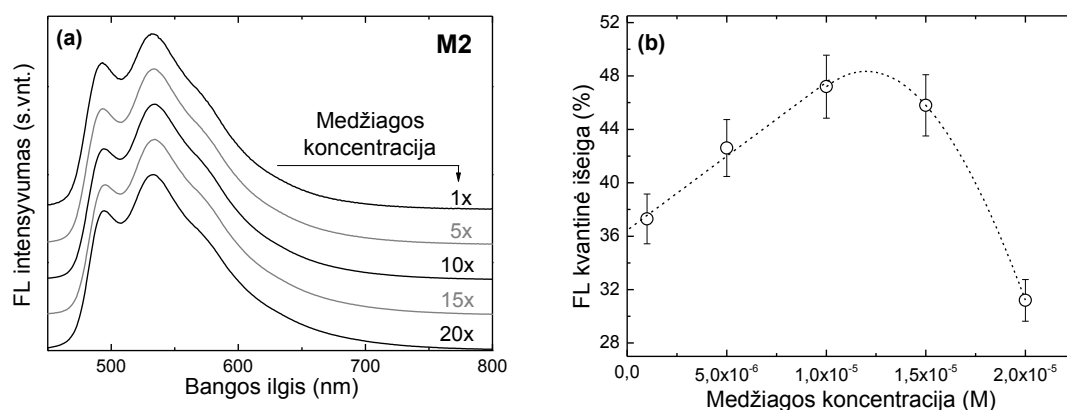
fazių spektrų skirtumas **M4** atveju yra mažesnis (tik 10 nm) lyginant su **M2** (70 nm). Vandens kiekiui esant tarp 0% ir 40% yra stebimas FL spektro raudonasis poslinkis ir išplatėjimas, sukeltas padidėjusio aplinkos poliškumo. Dėl nepolinės benzeno žiedų prigimties, šis raudonasis poslinkis nebuvo stebimas **M2** molekulinuose tirpaluose. Poliškumo sukelti spektriniai pokyčiai **M2** ir **M4** molekulėse bus aptarti vėliau (18 pav.). Esant daugiau nei 50% vandens kiekio tirpale, FL spektrai siejami su **M4** agregatų būsenomis yra labai panašūs į gryno **M4** amorfinio sluoksnio spektrą (15a pav.). **M2** atveju spektrų forma ir padėtis yra skirtinga. Keičiant vandens kiekį mišinyje nuo 0% iki 90%, **M4** FL kvantinė išeiga pasikeitė nuo 3 iki 33%. Fluorescencijos įsijungimo santykis tėra 11, o **M2** molekulėje tas santykis yra net 38. Abiejų junginių maksimali FL kvantinė išeiga yra labai panaši, bet pavienių molekulių FL KI skiriasi net 3 kartus. Šis skirtumas yra susijęs su skirtingais molekulės galuose esančių benzeno žiedų ir heksil-karbazolo grupių sąsūkų energijų barjeriais [52]. Norint pasukti didesnės heksil-karbazolo grupės **M4** molekulėje,



15 pav. M4 (a) fluorescencijos spektrai ir (b) FL kvantinės išeigos THF/vandens mišiniuose su skirtinga vandens tūrio dalimi mišinyje. **M4** koncentracija THF/H₂O mišiniuose buvo vienoda (10⁻⁵ M). Spektrai buvo paslinkti vertikaliai, kad geriau atsiskirtų vienas nuo kito. Brūkšninė linija žymi amorfinio sluoksnio FL spektrą.

reikia daugiau energijos negu **M2** molekulės galuose esančius labai mažus benzeno žiedus, todėl pakaito pasukimas yra trukdomas ir taip prislopinama nespindulinė relaksacija. Dar viena **M4** savybė yra ta, kad fluorescencijos įsijungimas didėjant vandens kiekiui yra lėtesnis (15b pav.) negu junginyje **M2** (14b pav.). Didžiausia pasiekta FL KI vertė yra tik šiek tiek didesnė už gryno sluoksnio.

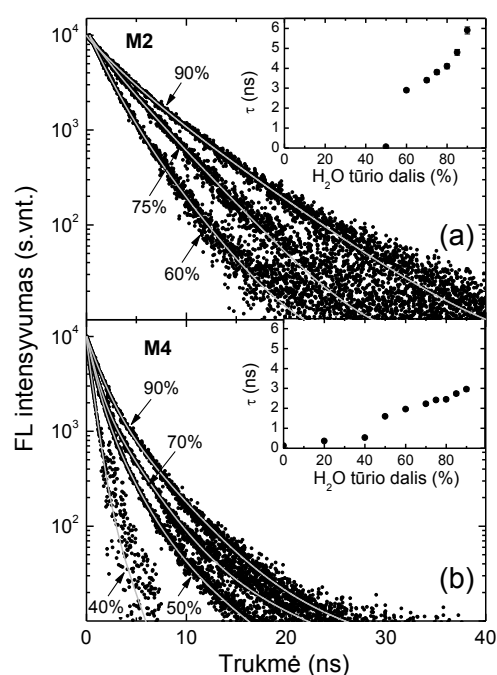
Siekiant sužinoti, kaip kinta FL kvantinė išeiga, esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms tirpale. Buvo pasirinktas intensyviausiai fluorescuojantis **M2** junginys ištirpintas THF/H₂O mišinyje, esant 85% vandens. Spektro forma (16a pav.), medžiagos koncentraciją padidinus net 20 kartų, beveik nepakito, tik skyrėsi fluorescencijos intensyvumas. Integruojančiosios sferos metodu gautos tirpalų FL kvantinės išeigos pavaizduotos 16b paveiksle. Iš grafiko matyti labai įdomus faktas, kad didinant medžiagos koncentraciją, kvantinė išeiga didėja tiesiškai, o didžiausia KI pasiekama, esant medžiagos koncentracijai apie 10^{-5} M. Po to kvantinė išeiga pradeda mažėti. Augimas didinant koncentraciją gali būti susietas su glaudesniu molekulių pakavimusi agregate ir dėl geresnio sukimosi laisvės laipsnių apribojimo, o KI kritimas susijęs su koncentraciniu gesinimu labai glaudžiai nanoagregatuose supakuotose molekulėse.



16 pav. a) **M2** FL spektrų ir b) FL KI priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos mišinyje, esant 85% vandens kiekiui.

Fluorescencijos gesimo kinetikos **M2** ir **M4** junginių THF/H₂O mišiniuose su skirtingu vandens kiekiu yra pavaizduota 17 paveiksle. Vandens

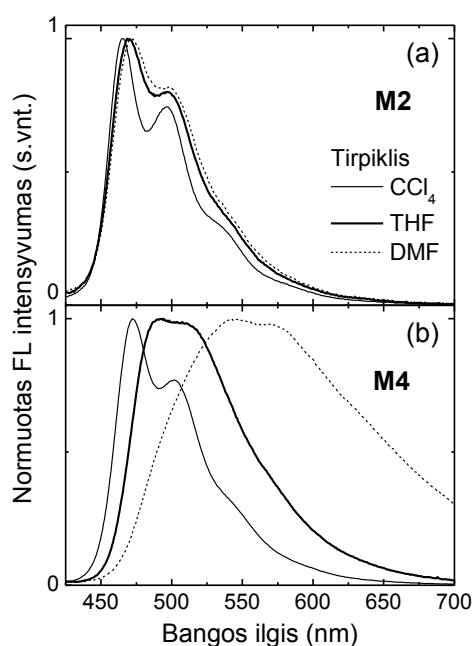
kiekiui mišinyje esant nedaugiau 50%, FL gesimo kinetikos abiejuose junginiuose yra labai sparčios (pikosekundžių eilės). Padidinus vandens kiekį, stebimas FL gesimo trukmių išaugimas (nanosekundžių eilės). Panašiai kaip ir FL KI atveju, taip ir FL gesimo trukmė (τ) pademonstravo įsijungimo savybę esant 50-60% vandens (17 pav. intarpai). Pikosekundinė gesimo trukmė pavienėse molekulėse izoliuotoje būsenoje, vandens kiekiui neviršijant 50%, yra susijusi su sužadavimo gesinimu dėl vidumolekulinės sąsūkos [S1,S2]. Fluorescencijos gesimo trukmių ilgėjimas, padidinus vandens kiekį virš 50%, yra susijęs su molekulių pakaitų sukimosi slopinimu formuojantis agregatams. Kadangi **M2** FL gesimo kinetikos buvo spartesnės už naudojamo prietaiso atsako funkciją (~ 70 ps), τ įvertinimas tapo neįmanomas tirpaluose su mažesne nei 50% vandens koncentracija. **M2** ir **M4** agregatų FL gesimo kinetikos yra daugiaekspontinės. Įskaičius silpną tarpmolekulinę sąveiką ir nuslopintą sužadavimo migraciją **M2** ir **M4** grynuose sluoksniuose, FL gesimas su skirtingomis τ tikėtina yra dėl įvairių molekulinė konformacijų amorfiniuose agregatuose. Augančią vidutinę τ , didinant vandens kiekį, galima paaiškinti mažėjančiu tarpmolekuliniu atstumu mažėjančiuose THF lašeliuose, kas



17 pav. Fluorescencijos kinetikos a) **M2** ir b) **M4** THF/vandens mišiniuose su skirtinga vandens koncentracija. Kreivės nurodo matematinio daugiaekspontinio gesimo modeliavimo rezultata. Intarpuose parodytos vidutinės FL gesimo trukmės.

sukelia augančią tarpmolekulinę sąveiką bei stiprėjantį vidumolekulinės sąsūkos slopinimą.

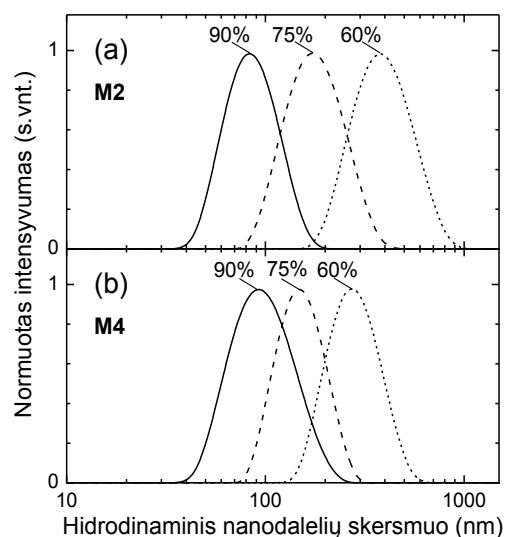
Dėl molekulės kaimynystėje esančių tirpiklio molekulių pakeitimo tomis pačiomis molekulėmis formuojant agregatus, sukeliama apie tuos agregatus poliškumo pokyčiai. Yra žinoma, kad poliškumo pokyčiai sukelia solvatochrominius spektrų poslinkius bei gali paveikti FL kvantinę išėigą [34]. Norint išsiaiškinti poliškumo įtaką AIE savybėms **M2** ir **M4** junginiuose, buvo išmatuoti FL spektrai ir FL KI skirtingo poliškumo tirpikliuose (18 pav.). Palyginimui yra pateikti **M2** ir **M4** junginių FL spektrai išmatuoti nepoliniame tirpiklyje CCl_4 ($\mu = 0$ D), THF ($\mu = 1,75$ D) bei poliniame tirpiklyje DMF ($\mu = 3,86$ D). **M2**, turinčio benzeno žiedus molekulės galuose, FL spektrai, didinant tirpiklio poliškumą, pasislinko į raudonąją pusę vos 7 nm, kai tuo tarpu, **M4** junginio, turinčio heksil karbazolus molekulės galuose, spektro smailė pasislinko net 70 nm ir pastebimai išplito. Šis stiprus raudonasis poslinkis ir išplatėjimas paaiškina jau matytą (žiūrėti 15a pav.) izoliuotos **M4** molekulės spektro poslinkį ir išplatėjimą THF/ H_2O mišinyje, esant vandens



18 pav. **M2** ir **M4** FL spektrai sluoksnyje ir skirtingo poliškumo tirpikliuose (FL kvantinė išėiga nurodyta).

kiekiui tarp 0% ir 40%. Poliškumo sukelti spektro pokyčiai **M4** junginyje yra susiję su didesniu karbazolo grupių poliškumu lyginant su benzeno žiedu. **M2** FL spektro nejautrumas aplinkos poliškumo pokyčiams yra priešingas spektriniams pokyčiams agreguojantis molekulėms (14a pav.). Taip pat matavimai atskleidė, kad tirpiklio poliškumas visiškai neturi įtakos **M2** ir **M4** junginių FL kvantinei išeigai, kas vėl gi yra priešinga AIE savybei (14b ir 15b pav.). Šie prieštaravimai parodo, kad AIE reiškinyje yra susijęs su apribota vidumolekuline sąsūka bei tam tikru molekulių išsidėstymu aggregate, o ne su aplinkos poliškumo pokyčiais.

Nano- dydžio agregatų, susiformavimas buvo patvirtintas dinaminės šviesos sklaidos metodu *in situ* THF/H₂O mišiniuose, esant didesniai nei 50% vandens kiekiui. **M2** ir **M4** suformuotų nanodalelių THF/H₂O mišiniuose su vandens kiekiu 60, 75 ir 90% dydžių pasiskirstymai yra pavaizduoti 19 paveiksle. Nanodalelių hidrodinaminis skersmuo yra didesnis už realių dalelių dydį. Buvo stebima abiemis junginiams būdinga tendencija, rodanti, kad didinant vandens kiekį THF/H₂O mišinyje, dalelių dydis mažėja. **M2** atveju vidutinis dalelių skersmuo sumažėjo nuo 400 nm iki 80 nm, padidėjus vandens kiekiui nuo 60 iki 90%, kai tuo tarpu **M4** dalelių skersmuo sumažėjo nuo 280 iki 90 nm. Šiek tiek mažesnis dalelių dydžio pokytis **M4** junginyje yra siejamas su kiek tankesniu molekulių, turinčių karbazolų grupes galuose,



19 pav. Dinaminiu šviesos sklaidos metodu pamatuoti a) **M2** ir b) **M4** nanodalelių dydžių pasiskirstymai THF/H₂O mišiniuose su skirtingu vandens kiekiu (nurodytas).

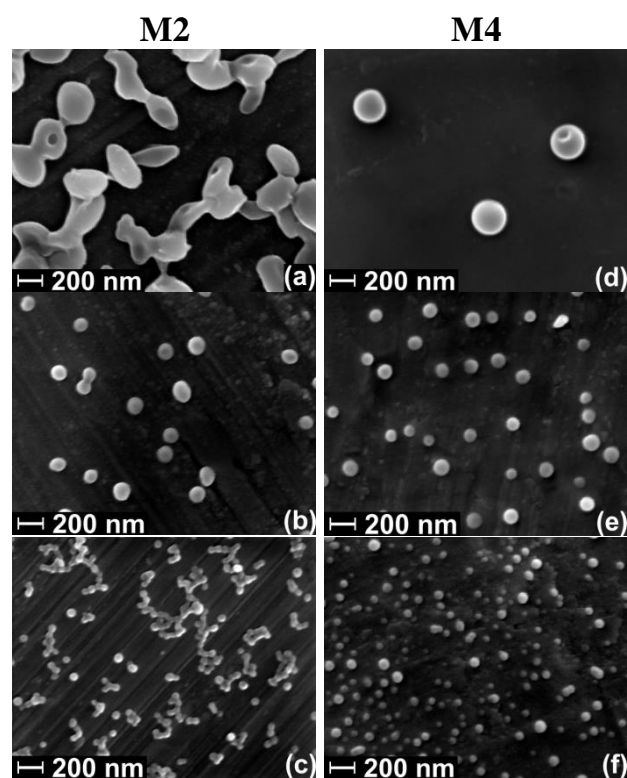
pakavimusi agregatuose esant mažesniau vandens kiekiui mišinyje, lyginant su molekulių, turinčių tik benzeno žiedus galuose.

Kadangi formuojant nanodaleles precipitacijos metodu nėra naudojamos jokios aktyvios paviršiaus medžiagos (surfaktantai), tai laikui bėgant tokios dalelės gali susijungti ir sudaryti aglomeratus ir taip pakenkti jų praktiniam pritaikymui. Ilgalaikis **M2** ir **M4** nanodalelių stabilumas buvo įvertintas atlikus pakartotinius dinaminės šviesos sklaidos ir FL KI matavimus su bandiniais laikytais du mėnesius laboratorijos sąlygomis. Po dviejų mėnesių atlikti matavimai parodė, kad rezultatai, nuo ką tik suformuotų nanodalelių, skiriasi ne daugiau nei 10%. Tai patvirtina, kad fenilendiacetonitrilo pagrindu suformuotos nanodaleles yra stabilios laikui bėgant.

Skenuojančio elektronų mikroskopo pagalba buvo stebimos suformuotos fenilendiacetonitrilo nanodalelės palietos ant aliuminio folijos iš skirtingo THF/vandens santykio mišinių (20 pav.). FE-SEM nuotraukos pademonstravo, kad **M2** ir **M4** nanodalelės pagrinde yra sferinės, tik **M2** atveju, esant 60% vandens mišinyje, dalelių forma yra kiek ištempta (20a pav.). Elektroninės mikroskopijos nuotraukos taip pat parodė, kad didėjant vandens kiekiui THF/H₂O mišinyje, dalelių dydis mažėja. Vidutinis **M2** dalelių dydis atitinkamai esant 90% ir 60% vandens kiekiui THF/H₂O mišinyje yra 50 ir 360 nm. **M4** dalelių dydis ties tomis pačiomis vandens koncentracijomis yra 60 ir 280 nm. FE-SEM gauti nanodalelių dydžiai gerai dera su dinaminės šviesos sklaidos metodo matavimais. Dėl to, kad **M2** ir **M4** molekulių koncentracija išlieka pastovi THF/H₂O mišiniuose, nepriklausomai koks vandens kiekis yra mišinyje, mažėjantis dalelių dydis, didinant vandens kiekį, rodo, kad molekulių koncentracija didėja THF lašeliuose taipogi ir nanodalelėse. Tankesnis molekulių pakavimasis nanodalelėse ir mažėjantis laisvų molekulių skaičius didinant vandens kiekį yra susijęs su FL KI ir FL gesimo trukmių išaugimu.

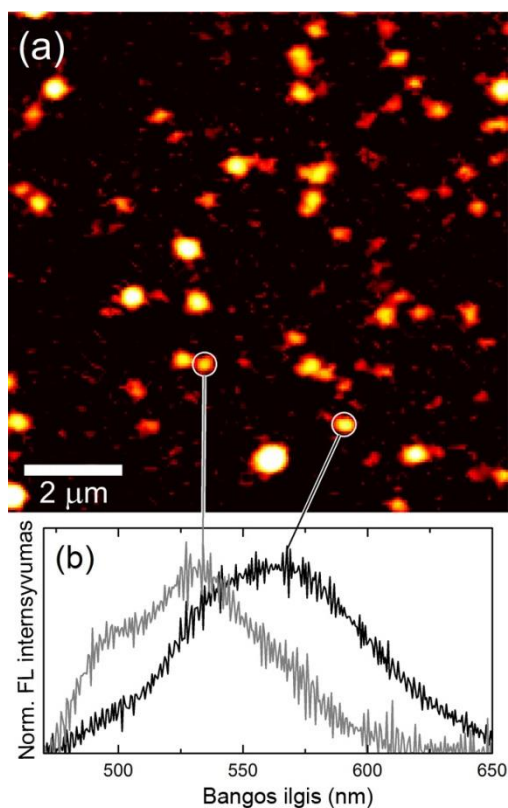
Kadangi molekulės yra gana sudėtingos formos ir formuoja netvarkią stikliškąją būseną, joms reikia mažiau energijos sudaryti sferas, tuo tarpu kai formuojasi kristaliukai, dalelės gali įgauti ir kitokias formas [33,48,53,54].

Norint detaliau išsiaiškinti fenilendiacetono molekulių pakavimosi morfologiją buvo atlikti tyrimai fluorescenciniu konfokalinio mikroskopu



20 pav. M2 (a, b, c) ir M4 (d, e, f) suformuotų nanodalelių THF/H₂O mišiniuose su skirtinga vandens koncentracija (60% (a, d), 75% (b, e), 90% (c, f)) nuotraukos padarytos FE-SEM.

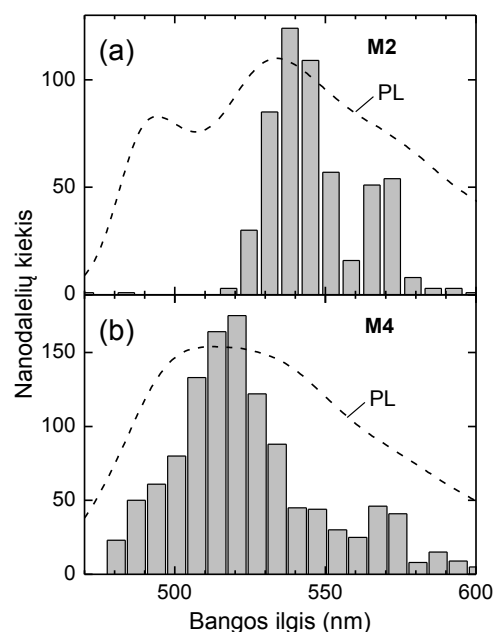
(21 pav.). 21a paveiksle pateikta ant stiklo padėklo palietų **M2** suformuotų nanodalelių iš THF/H₂O mišinio su 90% vandens kiekiu konfokalinio fluorescencinio mikroskopo nuotrauka. Dviejų viena nuo kitos nutolusių nanodalelių spektrai pateikti 21b paveiksle. Panašus rezultatas buvo gautas ir **M4** junginiui. Aukšta nanodalelių FL kvantinė išeiga leido jas lengvai išskirti iš tamsaus fono. Dėl prastesnės (~300 nm) nei FE-SEM skyros, nanodalelės buvo užfiksuotos didesnės. Kartu gauti erdviniai ir spektriniai duomenys aiškiai parodo skirtingus nanodalelių spektrus.



21 pav. a) **M2** suformuotų nanodalelių ir palietų ant padėklo iš THF/H₂O mišinio su 90% vandens kiekiu konfokalinio fluorescencinio mikroskopo nuotrauka; b) dviejų skirtingų nanodalelių spektrai.

Detalesnė spektrinė fluorescentinės mikroskopijos duomenų, surinktų iš didelio kiekio **M2** ir **M4** nanodalelių, analizė atskleidė labai platų (~100 nm) spektrų smailių pasiskirstymą (22 pav.). Agregatų kiekis ir jų FL smailių padėtys gana neblogai atkartoja 90% vandens kiekio turinčio THF/H₂O mišinio fluorescencijos spektrą. Spektrų smailių platus pasiskirstymas rodo dalelių nevienodumą joms pakuojantis t.y. molekulės skirtinguose agregatuose pakuojasi skirtingai, kas yra būdinga amorfinei būsenai. Tai taip pat patvirtina ir pavienės nanodalelės bestruktūrė, vibroninių pakartojimų neturinti FL spektro forma pavaizduota 22b paveiksle. **M2** nanodalelių ir gryno sluoksnio FL spektruose stebimą juostą ties 490 nm galima priskirti paskirom nesusiagregavusiom molekulėm, kurios yra silpnai surištos su nanodalelėmis. Šios juostos spektrinė padėtis yra artima izoliuotoms molekulėms THF tirpiklyje (470 nm, 14a pav.). Laisvos nesusiagregavusios molekulės gali sudaryti išorinį nanodalelių sluoksnį. Kadangi konfokalinio fluorescencinio mikroskopo skyra nėra pakankamai aukšta, yra neįmanoma spektriškai atskirti pavienės molekules nuo jų nanodalelių. Dėl silpnos pavienių molekulių

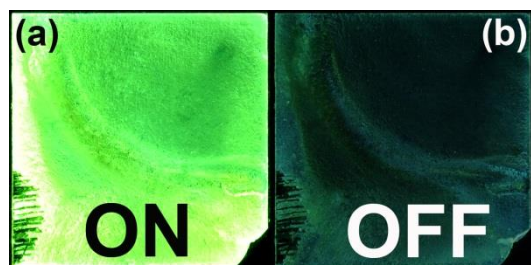
sąveikos su nanodalelėmis ir mažesnės FL kvantinės išėigos, ši juosta atsiranda kaip petys ant spektro trumpabangio krašto. Tai taip pat paaiškina, kodėl histogramoje (22a pav.) ties 490 nm neužfiksuota jokių smailių. Norint išsiaiškinti molekulių pakavimąsi nanoagregatuose, buvo atlikti mažo kampo rentgeno spindulių sklaidos (SAXS) matavimai. SAXS spektrai neparodė jokių ryškių smailių, taip dar kartą įrodant, kad nanodalelės yra amorfinės.



22 pav. Konfokalinio fluorescencinio mikroskopo pagalba gautų a) **M2** ir b) **M4** nanodalelių FL spektrų smailių histograma. Brūkšninė linija rodo nanodalelių spektrą THF/H₂O mišinyje, esant 90% vandens kiekiui.

Dėl didelio nanodalelių paviršiaus ploto ir dėl to padidėjusiu jautrumu įvairioms medžiagoms, fluorescuojančių organinių nanodalelių sluoksniai tinkami naudoti tirpiklių garų jutimui. Aukšta nanodalelių FL kvantinė išėiga leidžia jas panaudoti kaip fluorescencijos išjungimo-įjungimo („ON-OFF“) jutiklius. Dėl net tris kartus didesnio nanodalelių FL įsijungimo santykio nei **M4** junginyje, **M2** junginys buvo pasirinktas fluorescencinio organinių tirpiklių garų jutimo demonstracijai. Jutimui pademonstruoti **M2** nanodalelių sluoksniai buvo veikiami įvairiais organinių tirpiklių garais ir stebimas jų fluorescencijos atsakas. **M2** nanodalelių sluoksnis paveiktas 3 minutes THF garais ir žadinamas UV šviesa yra pavaizduotas 23 paveiksle. Tik paruošta plėvelė, žadinama UV, demonstruoja ryškią žalią liuminescenciją – įjungta būseną („ON“), paveikus tą patį sluoksnį kelias minutes THF garais, stebima

išjungta būseną („OFF“). Fluorescencijos gesinimas susijęs su daliniu nanodalelių ištirpimu veikiant garams. Kadangi nanodalelės sudaro nešviečiančios molekules, kuriose skystame būvyje susilpnėja vidumolekulinių sąsūkų draudimas, paveiktas garais toks FON sluoksnis tarsi pasikeičia į užgesintą.



23 pav. M2 palietų nanodalelių ant stiklo padėklo FL spektrai, a) prieš ir b) po THF garų poveikio.

Veikimas skirtingais organinių tirpiklių garais, tokiais kaip THF, dichlorometanas ar metanolis, parodė panašius fluorescencijos gesinimo rezultatus. Tai parodo, kad fenilendiacetonitrilo nanodalelių sluoksniai gali būti panaudoti kaip įvairių organinių tirpiklių garų jutikliai.

Skyriaus pagrindiniai rezultatai ir išvados

Precipitacijos metodu iš fenilendiacetonitrilo junginių su erdviniais skyrikliais buvo suformuoti fluorescuojančios organinės nanodalelės. Nustatyta, kad nanodalelės vandeniniame tirpale išlieka stabilios mažiausiai du mėnesius. Palyginta kokią įtaką nanodalelių formavimui, pakavimosi morfologijai, dydžių keitimui, fluorescencijos įsijungimo santykiui daro skirtingo dydžio ir poliškumo benzeno ir heksil karbazolo pakaitai, esantys molekulių galuose. Nanodalelių dydį pavyko valdyti (nuo 55 iki 360 nm), keičiant vandens kiekį tetrahidrofurano/vandens mišinyje. Nustatyta, kad mažesni ir mažiau poliniai benzeno pakaitai molekulių galuose, leidžia gauti fluorescencijos įsijungimą su didesniu santykiu (38 kartai) bei platesniu nanodalelių dydžio intervalo valdymu (55-360 nm). Sužadintos būsenos dinamikos ir fluorescencijos spektroskopijos duomenys atskleidė, kad

fenilendiacetonitrilo nanodalelėse fluorescencijos efektyvumo išaugimas yra susijęs su vidumolekulinės sąsūkos draudimo, o ne dėl poliškumo sukeltų pokyčių agreguotoje būsenoje. Pavienių nanodalelių spektrai, atlikti konfokalinio fluorescencinio mikroskopo pagalba, parodė, kad šiuose agregatuose molekulės pakuojasi skirtingai sudarydamos amorfinės būsenas. Taip pat amorfinės fenilendiacetonitrilo nanodalelių būsenas patvirtino ir mažo kampo rentgeno spindulių difrakcija. Pademonstruotas organinių tirpiklių garų fluorescencinis jutiklis fenilendiacetonitrilo nanodalelių pagrindu.

I-as ginamasis teiginys:

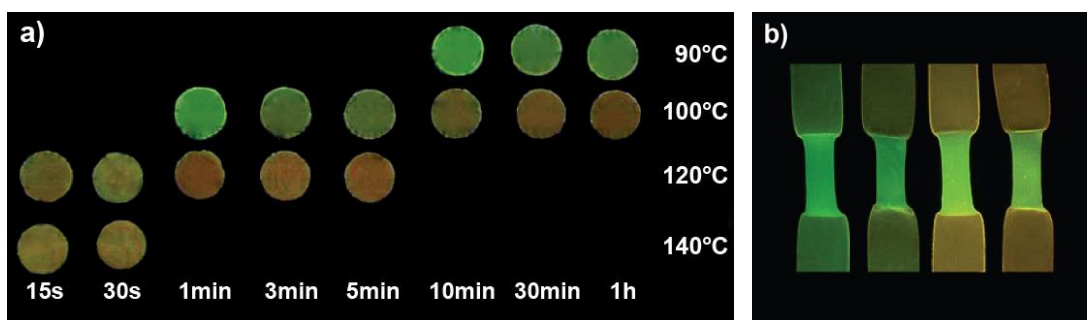
Precipitacijos būdu iš fenilendiacetonitrilo junginių su skirtingais erdviniais skyrikliais suformuoti fluorescuojantys organiniai nanoagregatai yra tinkami naudoti fluorescenciniuose organinių garų jutikliuose su fluorescencijos įsijungimo („ON-OFF“) santykiu 38. Keičiant vandens koncentraciją tirpale nuo 60 iki 90%, valdomas formuojamų nanoagregatų dydis nuo 55 iki 360 nm.

Rekomendacijos tolimesniam medžiagų tobulinimui:

- Torsinius virpesius demonstruojančių mažų grupių (pvz. fenilo) prijungimas prie pirazolų fragmentų sumažintu OFF būsenos fluorescencijos našumą;
- Ilgų alifatinių grandinėlių prijungimas įgalina valdyti molekulių pakavimąsi agreguotoje būsenoje ir padidinti ON būsenos fluorescencijos našumą.

3.1.2. Agregacijos nulemti spektriniai pokyčiai naftalenimido dariniuose

Be AIE reiškinio fluorescenciniam jutimui dar naudojami ir ženklūs spektriniai pokyčiai, kurie atsiranda susidarius agregatams arba kai susidaro autolokaluoti eksitonai, kuomet eksitoninis spektras ženkliai skiriasi nuo molekulinio. Polimerai su įterptais chromoforais veikiami temperatūros [55,56], mechaniškai [57], chemiškai [58], optiškai [59] ar kitaip [60] demonstruoja sugerties ir/arba fluorescencijos charakteristikų pokyčius, kurie gali būti pritaikyti įvairiose technologijose. Daug pastangų yra skiriama cheminiam jutimui, tuo tarpu nedaug dėmesio yra skiriama termochrominėms ir ypač mechanochrominėms molekulėms. Weder *et al.* kaip tik pademonstravo naujos klasės chromogeninius polimerus su įterptais deformacijos jutikliais [61–63]. Šios medžiagos buvo pagamintos įterpiant nedidelį kiekį eksimerus formuojančių fotoluminescencinių chromoforų į elastingo polimero matricą. Pagrindinė idėja yra, kad sukuriama nanometrinių dydžio agregatai iš jutiklio molekulių polimero matricoje ir tada vykstant deformacijai nanometrinių dydžių atskirtų fazių sistema transformuojama į molekulinį mišinį, kartu stebimas emisijos spektro pokytis nuo eksimero iki pavienių molekulių. Priešingas mechanizmas t.y. negrįžtamas fazių atskyrimas pradinio molekulinio mišinio sudaryto iš eksimerus formuojančio dažalo ir stikliškos ar pusiau kristalinės polimero matricos, kurios stiklėjimo temperatūra yra dominančioje jutimo srityje. Toks universalus jutimo mechanizmas yra naudingas gaminant temperatūros slenksčio jutiklius arba laikas-temperatūra indikatorius [63,64]. Šiuo atveju, termodinamiškai nestabilūs molekuliniai mišiniai sudaryti iš jutiklio dažalo ir polimero yra kinetiškai pagaunami kietoje skaidrioje polimero matricoje žemiau stiklėjimo temperatūros (T_{st}). Vėliau šiuos polimerus paveikus temperatūra virš T_{st} , dėl fazių atskyrimo ir eksimerų formavimosi yra stebimi liuminescencijos pokyčiai. Tuo pagrindu buvo pasiūlyti sukurti polimeriniai temperatūros-laiko, slėgio jutikliai (24 pav.).



24 pav. a) laikas-temperatūra jutiklis, augant laikui arba didėjant temperatūrai, dėl difuzijos nulemtos agregacijos, fluorescencijos spalva keičiasi iš žalios (molekulinės) į raudoną (eksimerinės būsenos) ir b) slėgio-tempimo jutikliai, kai ištempus ir atskyrus agreguotas polimere molekules, jutiklio fluorescencija pakinta iš raudonos (eksimerinės) į žalią (molekulinę) žadinant UV šviesa (adaptuota pagal [63,65]).

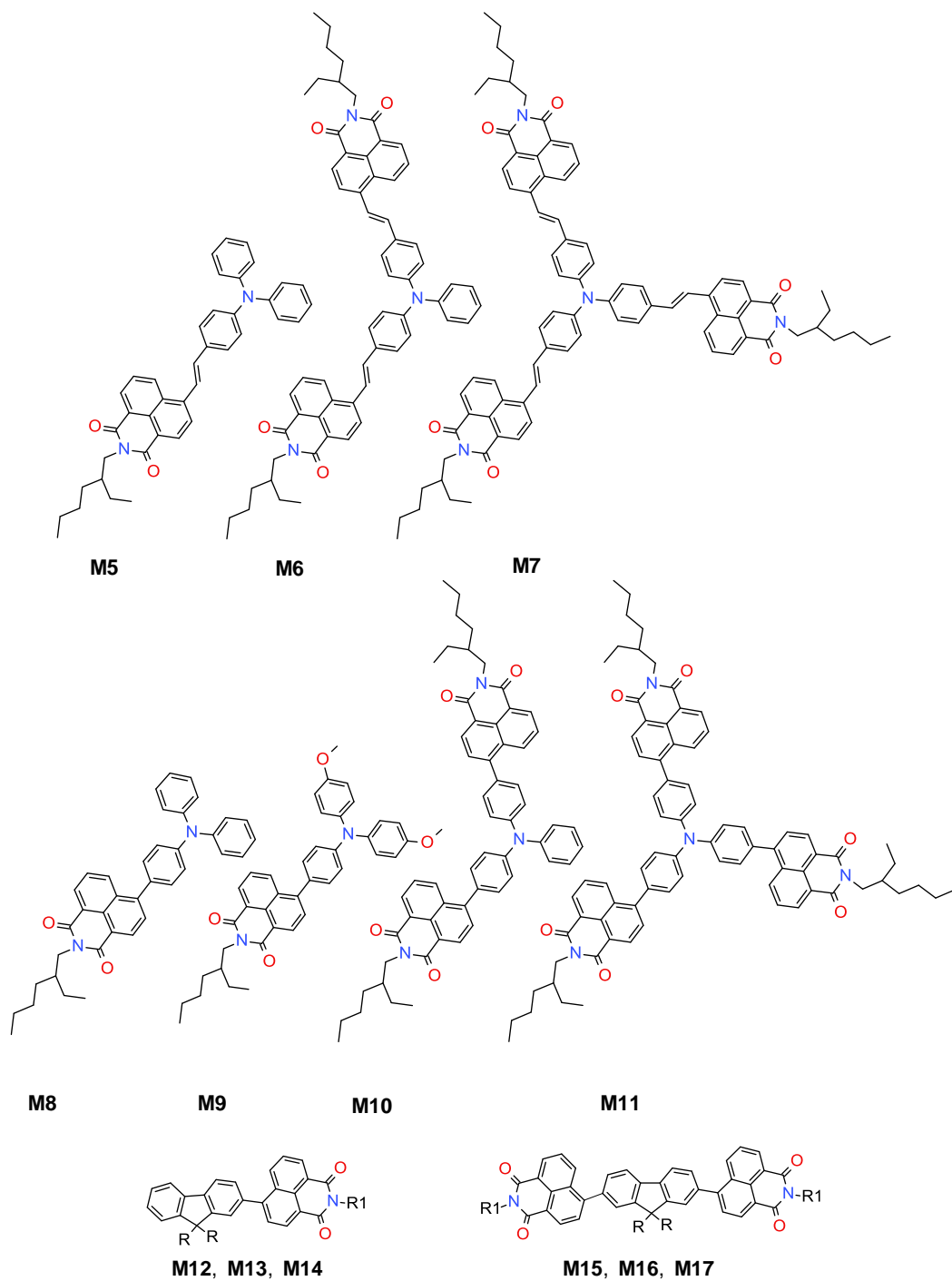
Šiame darbe bus tiriamas temperatūros poveikis naftalenimido dariniuose. Naftalenimidai fragmentai ypatingai išsiskiria akceptorinėmis savybėmis, o trifenilamino arba fluoreno donarinėmis. Tokie donor-akceptoriniai junginiai turi milžiniškus spektrinius pokyčius molekulėms agreguojantis, nes susidaro taip vadinamos CT būsenos (krūvio pernašos būsenos (*angl. charge transfer* – CT)). Tokios sistemos linkusios sudaryti eksimerus, eksipleksus ir ypač jos jautrios aplinkos poliškumui, dėl to yra stebimi ryškūs fluorescencijos pokyčiai, kurie gali būti taikomi fluorescencinių jutiklių kūrimui.

3.1.2.1 Naftalenimidų su funkcinėmis grupėmis optinės savybės ir agregacija

Naftalenimido dariniai yra taikomi organinės optoelektronikos prietaisų gamybai. Jie pasižymi aukštomis judrio vertėmis ($10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [S8], o kai kurie dariniai pasižymi net ir bipoliniu judriu [S10], taip pat aukštu fluorescencijos našumu. Tai yra labai svarbu OLED technologijoms ir kitų prietaisų kūrimui. Kartu su trifenilamino pakaitu, kuris yra propelerio formos,

molekulės formuoja amorfines struktūras, kas leidžia jas pritaikyti sluoksnių gamybai iš tirpalų. Tai taip pat mažina prietaisų gamybos kaštus.

Šiame darbe mus labiau domina spektriniai pokyčiai agreguojantis tokiom bipolinėm molekulėm. Buvo ištirta serija naujų donoras-akceptorius molekulių, kurių viena iš sudedamųjų dalių yra naftalenimidai (25 pav.). Molekulių 4-((E)-2-(N-(2- etilheksil)-1,8-naftalimid-4-il)vinil)fenil)benzenaminas (**M5**), 4-((E)-2-(N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimid-4-il)vinil)-N-(4-((E)-2-(N-(2- etilheksil)-1,8- naftalimid-4-il)vinil)fenil)benzenaminas (**M6**) ir 4-((E)-2-(N-(2- etilheksil)-1,8- naftalimid-4-il)vinil)-N-(4-((E)-2-(N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimid-4-il)vinil)-N-(4-((E)-2-(N-(2-etilheksil)-1,8- naftalimid-4-il)vinil)fenil)benzenaminas (**M7**) detali sintezė yra aprašyta [S8] darbe. Molekulių 4-(4'-difenilaminofenil)-N-etilheksil-1,8-naftalimidaias (**M8**), 4-(4'-(di-(4''-metoksifenil)amino)fenil)-N-(2-etilheksil)-1,8- naftalimidaias (**M9**), 4,4'-(di(N-(2-etilheksil)-1,8- naftalimid-4-il)fenil)benzenaminas (**M10**), 4,4',4'''-(tri(N-(2- etilheksil)-1,8- naftalimid-4-il)fenil)benzenaminas (**M11**) charakteristikos ir sintezė detaliam aprašyta [S10] darbe. [S11] darbe plačiau aptariamos 4-(9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)N-2- etilheksil naftalimidaias (**M12**), 4-(9,9-di-2- etilheksil)-9H-fluoren-2-il)N-2- etilheksil naftalimidaias (**M13**), 4-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2-il)N-oktil naftalimidaias (**M14**), 4,4'-9,9-dietil-9H-fluoren-2,7-il-bis(N-2- etilheksil naftalimidaias) (**M15**), 4,4'-9,9-di-2- etilheksil-9H-fluoren-2,7-il-bis(N-2- etilheksil naftalimidaias) (**M16**), 4,4'-9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-il-bis(N-oktil naftalimidaias) (**M17**) molekulių charakteristikos ir sintezė. Visos šios molekulės buvo susintetintos KTU Organinės technologijos katedros grupėje vadovaujamoje prof. J. V. Gražulevičiaus.



$R = C_2H_5$; $R_1 = C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2$ **M12 M15**

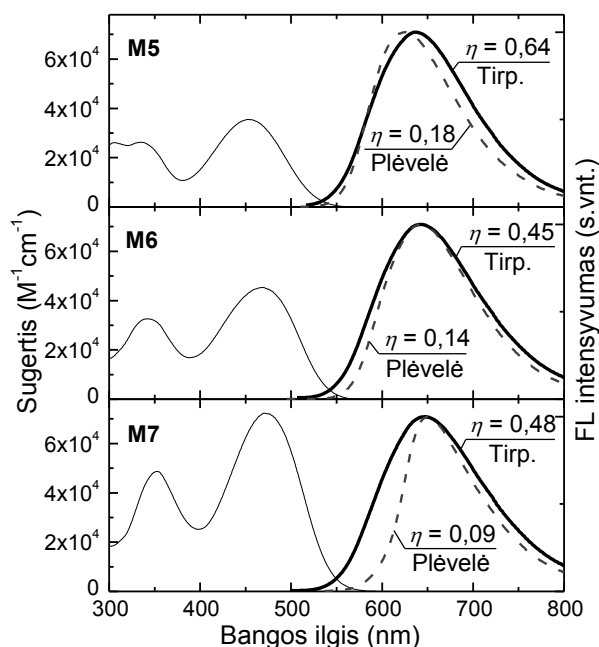
R ; $R = C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2$ **M13 M16**

R ; $R_1 = C_8H_{17}$ **M14 M17**

25 pav. Tirtų **M5-M17** molekulių struktūrinės formulės.

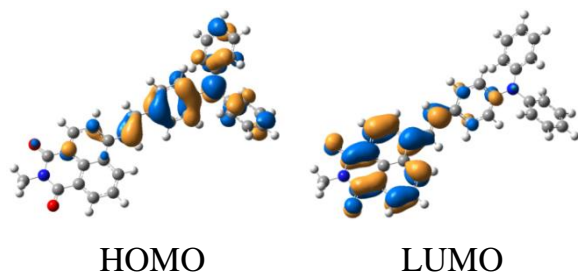
Visos molekulės rodė ženklūs spektrinius pokyčius, keičiant aplinkos poliškumą. Šiame darbe plačiau bus aprašytos tik **M5-M7** molekulės, kurios pademonstravo pačius didžiausius spektrinius pokyčius.

M5-M7 molekulių sugerties ir praskiestuose THF tirpaluose bei plonų sluoksnių FL spektrai pateikti 26 paveiksle. **M5-M7** medžiagų ištirpintų THF tirpiklyje sugerties spektrai turi aiškias dvi juostas ties 334-352 nm ir 455-474 nm. Juosta ties 350 nm galima priskirti $\pi-\pi^*$ šuoliui naftalenimiduose [66]. Žemiausios energijos sugerties juostos smailė yra pasislinkusi į raudonąją pusę lyginant su panašių trifenilamino ir per imidą sujungtų naftalenimido junginių sugerties juosta [67]. Kadangi ši juosta neturi aiškios struktūros, yra labai nutolusi į ilgąsias bangas, o stebimų fluorescencijos spektrų Stokso poslinkis yra didelis, šią juostą galima priskirti krūvio pernašos būsenai. Didinant naftalenimidų pakaitų skaičių stebimas nuoseklus ekstinkcijos koeficiento didėjimas.



26 pav. **M5-M7** molekulių sugerties (plona ištisinė linija) ir fluorescencijos spektrai THF tirpiklyje (stora ištisinė linija) ir gryname sluoksnyje (stora brūkšninė linija). FL kvantinės išeigos vertės pateiktos prie spektrų.

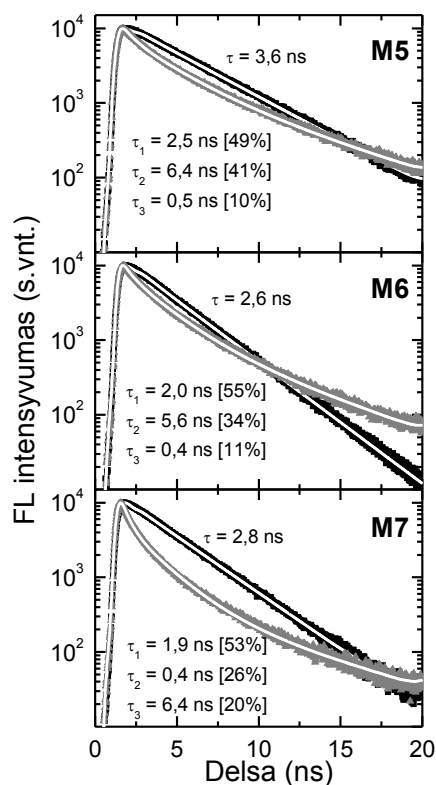
Krūvio pernašos būseną taip pat patvirtina ir atlikti kvantcheminiai skaičiavimai, kuriuos atliko dr. G. Sini [S8]. Įvertintos **M5** molekulės aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės (HOMO) ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) būsenos yra pavaizduotos 27 paveiksle. Iš paveikslo matyti, kad krūvis pereina iš trifenilamino fragmento į naftalenimido fragmentą.



27 pav. **M5** molekulos HOMO ir LUMO orbitalės.

M5-M7 molekulių, ištirpintų THF tirpiklyje, fluorescencijos spektrai yra oranžinėje-raudonoje spektro dalyje. Didinant naftalenimidų pakaitų skaičių molekulėje spektrų forma ir smailės praktiškai nekinta. Stebimas tik FL kvantinės išeigos mažėjimas, nuo 0,64, esant vienam naftalenimido pakaitui molekulėje, iki atitinkamai 0,45 ir 0,48, esant dviems ir trims pakaitams. Tuo tarpu grynų plėvelių FL spektrai rodo visai kitokią tendenciją. Visų pirma spektrai yra siauresni nei tirpalų, o antra, didinant pakaitų skaičių, spektro smailė slenka į raudonąją pusę nuo 624 nm iki 652 nm. Taip pat tolygiai mažėja FL KI nuo 0,18 iki 0,09.

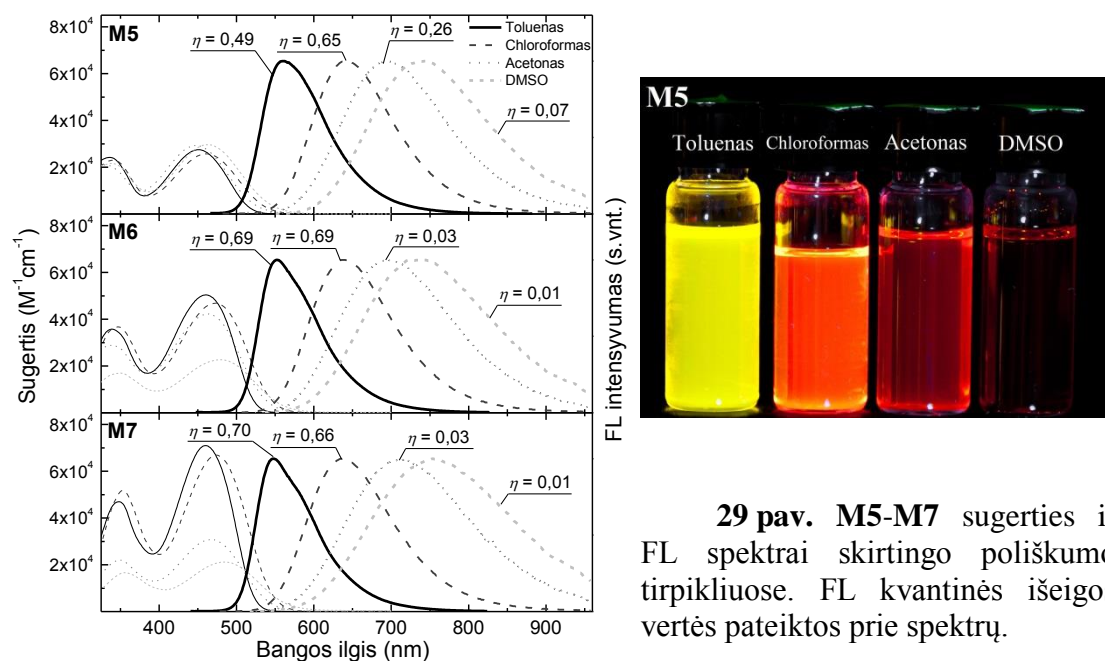
M5-M7 FL gesimo kinetikos tirpaluose ir plonuose sluoksniuose yra pavaizduota 28 paveiksle. Tirpalų fluorescencijos gesimo kinetikos yra vienkisponentinės, o FL gesimo trukmės atitinka FL kvantinės išeigos kitimą, kintant pakaitų skaičiui. Esant vienam naftalenimido pakaitui, FL gesimo trukmė yra 3,6 ns, padidinus pakaitų skaičių iki dviejų ir trijų trukmės sumažėja atitinkamai iki 2,6 ir 2,8 ns. Įvertintos spindulinės ir nespindulinės gesimo trukmės atskleidė faktą, kad didinant naftalenimido pakaitų skaičių spindulinės gesimo trukmės išlieka panašios vertės (5,6-5,8 ns), o nespinduliniai procesai ženkliai paspartėja **M6** ir **M7** (atitinkamai 4,7 ir 5,4 ns) junginiuose lyginant su **M5** junginiu (10 ns). Grynų sluoksnių FL gesimo kinetikos daugiaeksponentinės. Grynų sluoksnių vidutinė FL gesimo trukmė taip pat tolygiai mažėja kaip ir kvantinė išeiga.



28 pav. M5-M7 FL gesimo kinetikos THF tirpiklyje ir plonuose sluoksniuose. Kreivė rodo vienos arba trijų eksponenčių gesimo priderinimą prie eksperimentinių duomenų.

Donorą ir akceptorių turinčių medžiagų didelis Stokso poslinkis THF tirpiklyje ir gryno sluoksnio spektro smailės padėtis labai panašioje kaip ir tirpalo paskatino pasidomėti **M5-M7** molekulių charakteristikomis kituose tirpikliuose. Buvo pasirinkti keturi skirtingo poliškumo tirpikliai: nepolinis toluenas (dipolinis momentas – 0,36 D), chloroformas (1,04 D), acetonas (2,88 D) ir polinis DMSO (3,96 D). Šiuose tirpikliuose ištirpintų **M5-M7** molekulių sugerties ir fluorescencijos spektrai pavaizduoti 29 paveiksle. Keičiantis tirpiklio poliškumui medžiagų sugerties spektrų forma nesikeičia, tik didėjant poliškumui žemiausios energijos juostos smailės padėtis pasislenka per 15-24 nm į raudonąją pusę. Taip pat stebimas ekstinkcijos koeficiento didėjimas didinant naftalenimido pakaitų skaičių. Visiškai priešinga situacija stebima fluorescencijos spektruose. FL spektrai, didėjant tirpiklio poliškumui, išplito ir pasislenko į ilgųjų bangų pusę nuo 184 nm **M5** junginyje iki 206 nm **M7** junginyje. Tokie ryškūs spektriniai pokyčiai tik patvirtina CT būsenos dominavimą. Taip pat buvo stebimas ir FL kvantinės išeigos mažėjimas didėjant tirpiklio poliškumui. Didžiausią FL KI vertę pademonstravo **M7**

junginys ištirpintas nepoliniame toluene ($\eta = 0,70$). Slenkantis sužadintos būsenos energijai dėl poliškumo, konfigūracinėje diagramoje galima sužadintos ir pagrindinės būsenų potencinės energijos sankirta dėl ko išauga nespindulinės rekombinacijos sparta.



29 pav. M5-M7 sugerties ir FL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose. FL kvantinės išeigos vertės pateiktos prie spektrų.

Trifenilamino su naftalenimido pakaitais junginiai buvo įterpti skirtingomis koncentracijomis į polimero (polistireno) matricą ir palieti ploni sluoksniai. UV šviestuku (365 nm) apšviestų sluoksnių fluorescencijos nuotraukos pateiktos 3 lentelėje. Iš nuotraukų matyti, kad fluorescencijos spektrai tolygiai pasikeitė nuo žalios spalvos, esant mažiausiai junginio koncentracijai polimere, iki oranžinės, esant junginio 10% m.d. polimere. Grynos plėvelės spektras dar pasislinkęs į ilgųjų bangų pusę.

3 lentelė. M5-M7 junginių įterptų į polimero matricą skirtingomis koncentracijomis plonų sluoksnių ir gryną plėvelių fluorescencijos nuotraukos žadinant 365 nm šviestuku.

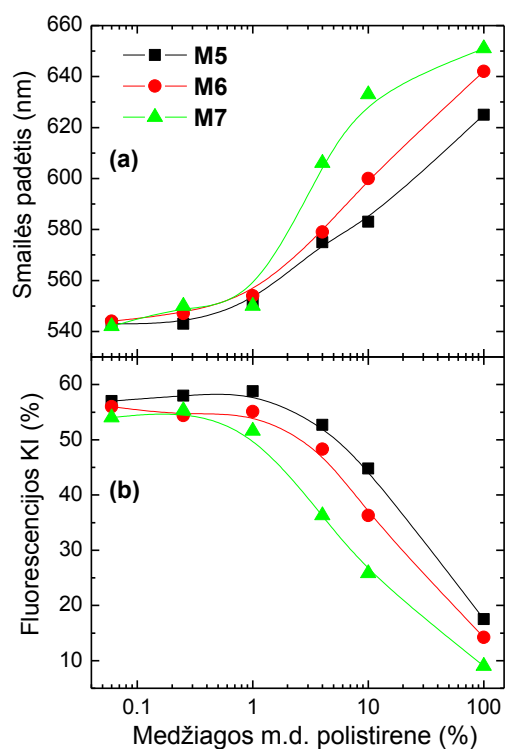
	0,06% m.d.	0,25% m.d.	1% m.d.	4% m.d.	10% m.d.	Gryna plėvelė
M5						
M6						
M7						

Norint ištirti molekulių agregacijos ypatumus, esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms polistireno matricoje, buvo pažvelgta į plėveles su fluorescenciniu mikroskopu. M5-M7 junginių mažos ir didelės koncentracijos

4 lentelė. M5-M7 junginių įterptų mažos ir didelės koncentracijos į polistireno matricą fluorescencinio mikroskopo nuotraukos.

	0,25% m.d.	10% m.d.
M5		
M6		
M7		

sluoksnių fluorescencinės nuotraukos pateiktos 4 lentelėje. Iš jų matyti, kad esant mažoms koncentracijoms sluoksniai yra amorfiniai ir nesimato jokių agregatų (nuotraukose matomos ryškesnės juostos yra sluoksnio defektai, kurie buvo neturi įtakos nagrinėjamų sluoksnių optinėms savybėms). **M5** ir **M6** didelės koncentracijos PS sluoksniuose susidariusių agregatų taip pat nesimato. Tai galėjo nulemti keli veiksniai: pirma, tai susiformavę agregatai gali būti labai maži ir dėl prastesnės optinio fluorescencinio mikroskopo skiriamosios gebos (~400 nm) jų paprasčiausiai nepavyksta išskirti, antra – dėl laisvų besisukančių fenilo žiedų trifenilamino grupėje, molekulės negali tankiai pakuotis ir susidaro dalinai amorfinis sluoksnis. **M7** atveju, prie trifenilamino fragmento visų fenilo žiedų yra prijungti sunkūs naftalenimido pakaitai, kurie neleidžia fenilo žiedams sukis. Dėl to molekulė pasidaro standesnė ir gali lengviau agreguotis viena ant kitos. Tai patvirtina ir **M7** 10% m.d. PS sluoksnio nuotrauka, kurioje matomi agregatai.

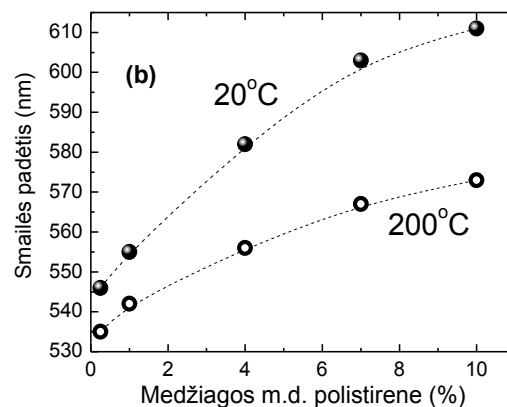
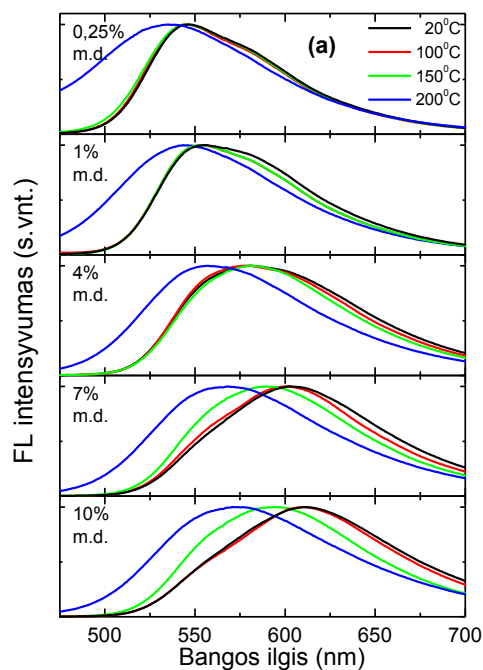


30 pav. a) spektro smailės padėtis ir b) FL kvantinės išieigos priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos polimero matricioje.

30a paveiksle pavaizduota kaip kinta spektro smailės padėtis didėjant medžiagos koncentracijai polistirene. Iš grafiko matyti, kad spektras pasislinko

apie 100 nm. Junginio su trimis naftalenimido pakaitais (**M7**) spektras pasislenka toliau į raudonąją pusę ir prie mažesnių medžiagos koncentracijų. Tai gali įtakoti glaudesnis molekulių pakavimasis agregatuose.

Plonų sluoksnių FL KI vertės yra atvaizduotos 30b paveiksle. Esant medžiagos koncentracijoms iki 1% m.d., FL kvantinės išeigos išlieka panašių verčių. Toliau didinant koncentraciją, dėl pasireiškiančio fluorescencijos koncentracinio gesinimo, FL KI pradeda mažėti. Šis FL KI mažėjimas gerai dera su spektro smailės padėties slinkimusi į raudonąją pusę.

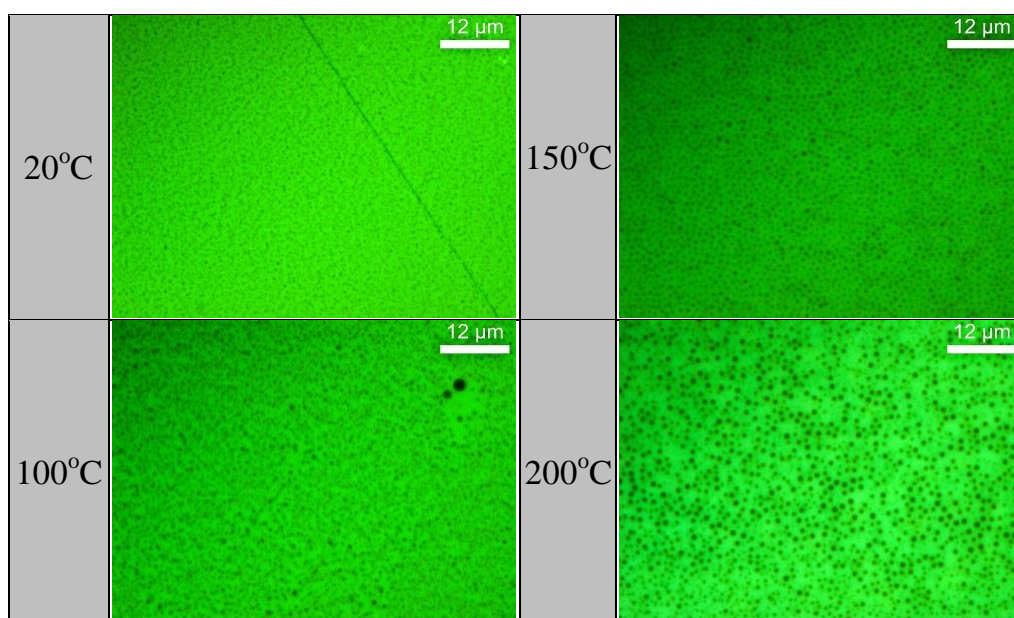


31 pav. Skirtingomis koncentracijomis į polistireno matricą įterpto **M7** junginio plonų sluoksnių atkaitintų skirtingose temperatūrose 24h a) spektrai ir b) spektrų smailių pokyčiai, esant kraštinėm sąlygom.

Norint pademonstruoti temperatūros jutiklio veikimą, buvo pasirinkta didžiausią spektrinį pokytį parodžiusi molekulė **M7**. Šis junginys buvo įterptas į polistireno matricą įvairiomis koncentracijomis ir palieti sluoksniai buvo atkaitinami 100, 150 ir 200°C temperatūroje 24 valandas. Taipogi norint įvertinti pokyčius pakaitinus sluoksnį su nekaitintu buvo dar palieti po vieną sluoksnį kiekvienos koncentracijos, kurie buvo laikomi įprastomis laboratorijos sąlygomis. Tokių sluoksnių spektrai yra pavaizduoti 31 paveiksle. Iš grafiko matyti, kad esant mažoms medžiagos koncentracijoms (0,25-4% m.d.) ir temperatūrai nepasiekus 200°C, spektrai praktiškai nesikeičia. Padidinus

koncentraciją FL spektrų smailės pasislenka jau ir prie 150°C. Atkaitinus iki 200°C visų koncentracijų plėvelių spektrų smailės didinant medžiagos kiekį sluoksnyje pasislenko į mėlynąją pusę nuo 11 iki 38 nm. Įdomus faktas, kad Weder *et al.* [63,64,68,69] ir kiti mokslininkai [70] didindami temperatūrą stebėjo kaip spektrai slenkasi į raudonąją pusę. Kad spektras slenkasi į raudonąją pusę, galima paaiškinti tuo, jog pakaitinus polimerą iki jo lydymosi temperatūros, įterptos molekulės gali lengviau judėti ir sutikusios kitas molekules sudaro agregatus. Naftalenimidų atveju stebimas atvirkštinis spektro poslinkis. Mėlynąjį poslinkį gali įtakoti tų pačių agregatų formavimasis, t.y. didėja patys agregatai, bet kadangi jie prasčiau šviečia ir yra sužadavimo pernaša, pradeda dominuoti molekulinis spektras.

5 lentelė. 10% m.d. M7 junginio įterpto į polistireno matricą sluoksnių atkaitintų skirtingose temperatūrose fluorescencinio mikroskopo nuotraukos.



Agreatų susidarymą patvirtina ir fluorescenciniu mikroskopu darytos M7 junginio 10% m.d. sluoksnių nuotraukos (5 lentelė). Nekaitinto sluoksnio nuotraukoje susidarę agregatai yra pakankamai maži. Pakaitinus sluoksnius 100, 150 ir 200°C temperatūroje 24 valandas, nuotraukose stebimi agregatai padidėja. Tai paaiškina FL spektrų slinkimąsi į didesnių energijų pusę – molekulės difunduoja ir sudaro vis didesnius prastai šviečiančius agregatus, o

likę mažesni agregatai ar net pavienės molekulės išspinduliuoja mėlynesnį spektrą.

Reikia atsižvelgti į tai, kad susidarant molekuliniais agregatams, jie gali veikti kaip gesikliai, t.y. dalyvauti energijos pernašoje iš molekulių į netoli esančius agregatus. Kadangi molekulės spinduliuoja našiai, o agregatai silpnai, bet jie dalyvauja pernašoje, tai mes vis tiek matome spinduliuotę iš apatinės būsenos. Atkaitinus tam tikros koncentracijos sluoksnį, turime tą patį molekulių skaičių, lyginant su nekaitintu sluoksniu, bet padidiname didelių agregatų skaičių, todėl vidutinis atstumas tarp agregatų padidėja, tą rodo ir fluorescencinės mikroskopijos nuotraukos (5 lentelė). Kadangi Fiorsterio pernaša yra labai jautri atstumui iki gesiklio R^{-6} , tai padidėjęs atstumas gali ženkliai sumažinti molekulių gesinimą, o žinant, kad pavienės molekulės našiau šviečia, todėl pradeda dominuoti molekulinis spektras. Tai galėtų nulemti atvirkščią spalvos pokytį kaitinant sluoksnį.

Skyriaus pagrindiniai rezultatai ir išvados

Ištirti naftalenimidų junginiai su 4-pozicijoje prijungtais trifenilaminais dėl išreikštų donor-akceptorinių savybių pademonstravo ryškius solvatochrominius reiškinius, keičiant terpės poliškumą, ir taip pat spinduliuotės spalvos kitimą, keičiant medžiagos koncentraciją polimero matricoje. Spinduliuotės smailės pasislinko iki 205 nm, keičiant tirpalo poliškumą nuo nepolinio iki visiškai polinio tirpiklio. Didinant medžiagos koncentraciją nuo 0,06% iki 10% masės dalių polistirene, spektro smailės pasislenka ilgųjų bangų link iki 91 nm. Tokie milžiniški spektriniai pokyčiai leido šias molekules panaudoti kaip fluorescencinius temperatūros jutiklius. Įterptus medžiagas į polistireno matricą, stebimas tolydus spektro slinkimas, veikiant sluoksnius temperatūra nuo 20 iki 200°C 24 valandas, taigi formuojantis agregatams stebimas molekulinio spinduliavimo išaugimas.

II-as ginamasis teiginys:

Dėl dipolinio pobūdžio trifenilamino ir naftalenimido molekulės rodo solvatochrominius pokyčius tirpaluose nuo 548 nm nepoliniame tirpiklyje iki 754 nm poliniame, bei kietoje fazėje keičiant molekulių koncentraciją nepolinėje terpėje (polistirene) nuo 0,06% m.d. – 542 nm iki 10% m.d. – 633 nm, išlaikant aukštą fluorescencijos kvantinį našumą iki 70% tirpale ir iki 60% polistireno matricoje. Jų pagrindu pademonstruotas temperatūros-laiko fluorescencinis jutiklis, paremtas atvirkštiniu temperatūriniu spalvos pokyčiu, iš agregatams būdingos 610 nm spinduliuotės į monomerams būdingos 570 nm spinduliuotę, veikiant 24h 200°C.

Rekomendacijos tolimesniam medžiagų tobulinimui:

- Dėl ypač stiprių solvatochrominių reiškinių polinius trifenilamino ir naftalenimido darinius galima panaudoti spalvotiems šviestukams gaminti keičiant medžiagos koncentraciją, bei cheminių medžiagų fluorescencinio atpažinimo (pvz. metalų jonų) sistemų kūrimui;
- Didinti D-A molekulių poliškumą jungiant polinius pakaitus prie laisvų trifenilamino žiedų;
- Trifenilaminio-naftalenimido šakų skaičiaus didėjimas didina šuolio oscilatoriaus stiprį, tačiau dėl labilių fragmentų padidėja nespindulinės relaksacijos sparta.

3.2. Fluorescencijos koncentracinio gesinimo valdymas

Antroje eksperimentinių rezultatų dalyje aptarsime priešingą atvejį, kuomet susidarę molekuliniai agregatai gesina sluoksnio fluorescenciją. Čia aptarsime fluorescencijos gesinimo reiškinio ypatumus modelinėse perileno diimidų, pirenų ir DCM lazerinių dažalų sistemose bei gesinimo valdymo galimybės, keičiant daugiafunkcinių molekulių pakaitus. Organinių nanokristalų susidarymo ir jų nulemtos fluorescencijos koncentracinio gesinimo problematika yra svarbi OLED struktūroms, kur spindulių koncentracija yra gana aukšta [71], bet ypač svarbi yra organiniams lazeriams, kur pigmento koncentracija turi būti ypatingai didelė, siekiant žemo generacijos slenksčio [72,73].

3.2.1. Organiniai lazeriai

Organinių medžiagų panaudojimas kietakūniams lazeriams sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo [72,74–77] dėl jų plataus, dengiančio visą matomą spektrą, spinduliuotės bangos ilgių pasirinkimo, dėl junginių aktyviosioms terpėms gausos ir galimybes pasirinkti tinkamas/norimas fizikines organinio darinio savybes cheminės inžinerijos metodais. Taip pat organiniai puslaidininkiniai lazeriai galėtų pasižymėti neįprastomis savybėmis – juos būtų galimybė laminuoti, spausdinti bei gaminti lanksčius. Dėl pigios ir paprastos organinių optoelektronikos prietaisų gamybos technologijos (nusodinimas iš tirpalo fazės arba garinimas) šiuos prietaisus galima būtų pagaminti už nedidelę kainą. Organiniai puslaidininkiniai pasižymi tinkamomis lazeriavimui savybėmis, kaip ir organinių dažalų lazerių molekulės, yra keturių lygmenų sistemos. Dabar yra pademonstruotos įvairios organinės lazerinės sistemos su optiniu kaupinimu [72], tuo tarpu elektrinis kaupinimas vis dar yra iššūkis. Išskiriamos trys pagrindinės elektrinio kaupinimo problemos [74]: (i) labai sunku pasiekti didelius srovės tankius organinėse molekulėse; (ii) dėl

kontaktų atsirandantys nuostoliai ir (iii) injektuotų krūvininkų sąlygota šviesos sugertis taip pat tripletinių būsenų formavimasis. Šias problemas lemia mažas organinių medžiagų krūvininkų judris. Organinių medžiagų skylių judriai siekia nuo 10^{-7} iki 10^{-2} cm^2/Vs , kai tuo tarpu elektronų judriai dar pora eilių mažesni. Todėl tolesnis organinių lazerių tobulinimas vyksta dviem kryptimis: pirma ieškant fotostabilių ir tinkamų savybių (našumas, koncentracinis gesinimas, krūvininkų judris) aktyvių terpių, kita kryptis pačios lazerinės struktūros optimizavimas (injekcijos valdymas, šviesos ištrūkų optimizavimas ir pan.).

Organinėmis medžiagomis, kaip aktyviosiomis terpėmis, buvo susidomėta neilgai trukus po pirmosios lazerio demonstracijos. Septintajame praeito amžiaus dešimtmetyje buvo pradėta tirti stimuliuota emisija organinių dažalų skystuose tirpaluose [72]. Šiek tiek vėliau buvo pademonstruotos ir organinių kietakūnių lazerių savybės, kai dažalų molekulės buvo įterptos į kietakūnę matricą (1967 – polimero matricoje [78], 1972 – pavieniame kristale [79], 1974 – stiprinimas gryno antraceno kristaluose [80]). Tačiau šios medžiagos turėjo didelių problemų su fotostabilumu, jų negalima buvo kaupinti elektriškai ir svarbiausia buvo ribojama dažalo koncentracija matricoje, nes dėl molekulinės sąveikų prasideda FL gesinimas [81]. Visa tai neleido kietakūnių organinių lazerių komercializuoti. Susidomėjimas šia sritimi atgimė dešimtajame praeito amžiaus dešimtmetyje, kai buvo atrasta stimuliuota emisija puslaidininkinių polimerų sluoksniuose [82–85]. Nuo tada daugelis puslaidininkinių medžiagų tarp kurių mažos molekulės, oligomerai, dendrimerai ir polimerai buvo tiriami skirtingų konfigūracijų prietaisuose. Šios medžiagos galėtų išspręsti keletą problemų, kurios buvo susijusios su dažalais. Pirma, tai yra puslaidininkiai, dėl to atsiranda elektrinio kaupinimo galimybė. Antra, daugelis šių puslaidininkinių medžiagų nerodė koncentracijos ribojimų kaip aktyvios medžiagos, dėl to priverstinę spinduliuotę galima būtų gauti net ir gryname (nepraskiestame) sluoksnyje, taip gaunant daug žemesnį lazeriavimo slenkstį. Medžiagų fotostabilumas taip pat yra labai svarbi savybė, kuri šiuo metu vis dar išlieka pagrindiniu iššūkiu, norint pagaminti išbaigtą

komercinį prietaisą. Šiuo metu yra labai pasistūmėta optiškai kaupinamų sistemų kryptimi [74]. Kai kurių medžiagų priverstinės spinduliuotės slenksčiai yra tokie žemi, kad jas galima kaupinti netgi mikrolazeriais, dėl to optiškai kaupiamos sistemos tampa realybe. Kaip minėjom elektriškai kaupinamų sistemų dar niekam nepavyko pademonstruoti. Pagrindinė problema yra tai, kad krūvio injekcija dėl žemos krūvio pernašos sukuria didelius nuostolius būtent toje spektro srityje, kur vyksta priverstinė spinduliuotė. Taipogi yra svarbu ištirti medžiagos koncentracijos įtaką lazerio charakteristikoms, nes tik nedaugelis medžiagų pademonstravo priverstinę spinduliuotę grynuose sluoksniuose [73,86,87].

3.2.2. Įlankos vietoje pakeisti perileno diimido dariniai lazeriniams taikymams

Perileno diimidas (PDI) yra plačiai tyrinėjamas pritaikymams optoelektronikoje. Šios molekulės išsiskiria unikaliu cheminiu, šiluminiu ir foto stabilumu, bei puikiomis krūvio pernašos savybėmis bei aukšta fluorescencijos kvantine išeiga, kas leidžia šias medžiagas pritaikyti dažalų lazeriuose, ore gamintuose organiniuose lauko tranzistoriuose, fotovoltinėse cėlese ar šviestukuose [8,88,89]. Spinduliuojančiuose prietaisuose labai svarbus veiksnys yra šviesos bangos ilgio keitimas. Grynas PDI ar su pakaitais praktiškai nedemonstruoja bangos ilgio keitimo galimybių, tačiau parodo labai aukštą fluorescencijos kvantinę išeigą (arti 100%) [76]. Kita tokių molekulių problema, kad jos yra visiškai plokščios ir linkusios sudaryti H agregatus koncentruotuose tirpaluose ar kietame būvyje, kas įtakoja žymų liuminescencijos gesimą [76]. Siekiant išvengti liuminescencijos gesinimo, įvairūs pakaitai buvo prikabinoti įlankos vietoje. Perileno diimidų darinių su elektronų akceptorų pakaitais tirpalų optinės savybės buvo detalios iširtos darbe [8]. Pakaitai įlankos vietoje suteikė galimybę keisti liuminescencijos bangos ilgį išlaikant aukštą liuminescencijos kvantinę išeigą (apie 80%) [8].

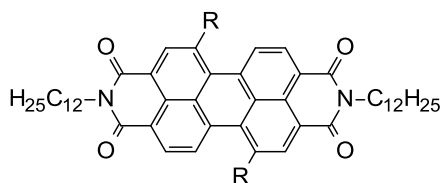
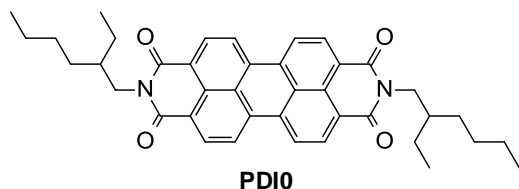
Pakaitų įlankos vietoje įvedimas leidžia keisti molekulių pakavimosi kietame kūne pobūdį.

Pirmą kartą perilenodiimidai (PDI) lazeriniams taikymams tirpale buvo panaudoti 1984 metais [88]. Nuo tada nemažai buvo paskelbta tyrimų tirpaluose ar kietose matricose. Visuose darbuose pagrindė buvo naudojami komerciškai prieinami oranžiniai ir raudoni perilenai. Beje, daugelyje darbų, kur tyrimai buvo atliekami kietame būvyje, norint pagerinti fotostabilumą, buvo naudojamos zolio-gelio matricos. Pats perilenodiimidai yra viena fotostabiliausių medžiagų minimų literatūroje, dėl ko yra labai patrauklios lazerių taikymams. Kitas dalykas, dėl ko PDI yra įdomi medžiaga, tai jos spinduliuojama šviesa atitinka polimetilmetakrilato (PMMA) pralaidumo langus ties 530, 570 ir 650 nm. Todėl PDI galima panaudoti duomenų perdavimo srityje, kur naudojami polimeriniai šviesolaidžiai [74].

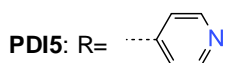
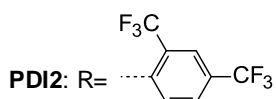
Norint turėti geras lazerines medžiagas, reikia jų savybes optimizuoti molekulinio ir makroskopinio lygmeniu. Pirma, molekulinio lygmeniu pageidaujamos savybės yra turėti stiprią singuleto sugertį, aukštą FL kvantinę išėigą, fotocheminis stabilumas, esant intensyviai sužadintam, stiprios liuminescencijos sritis atskirta nuo sugerties, žema tripleto būsenų kvantinė išėiga ir minimalus singuleto sugerties persiklojimas su tripleto ir sužadintos būsenos sugerties srities [81]. Visi šie parametrai priklauso nuo molekulos cheminės struktūros, todėl įvairūs struktūros pakeitimai, jungiant pakaitus skirtingose pozicijose, įgalina optimizuoti jų savybes. Makroskopiniu lygmeniu, medžiagos spektrinės charakteristikos priklauso nuo molekulių išsidėstymo kietoje būsenoje, kas yra daug sudėtingiau sukontroliuoti.

Šiame darbe [S3] buvo ištirta pakaitų įlankos vietoje įtaka molekulių pakavimuisi ir eksitoniniam spektrui, sužadintimo dinamikai, spinduliuotės koncentraciniam gesinimui bei sustiprintos savaiminės spinduliuotės našumui.

PDI molekulių struktūrinės formulės pateiktos 32 paveiksle. Perileno diimido junginiai su įlankos vietoje prijungtais bromu (PDI1), 2,4-di(trifluorometil)fenilu (PDI2) ir 4-piridilu (PDI5) buvo susintetinti

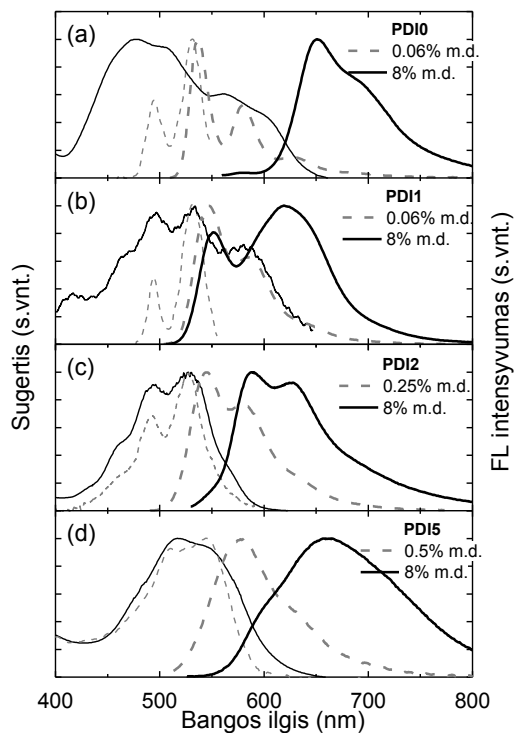


PDI1: R= Br



32 pav. PDI junginių struktūrinės formulės.

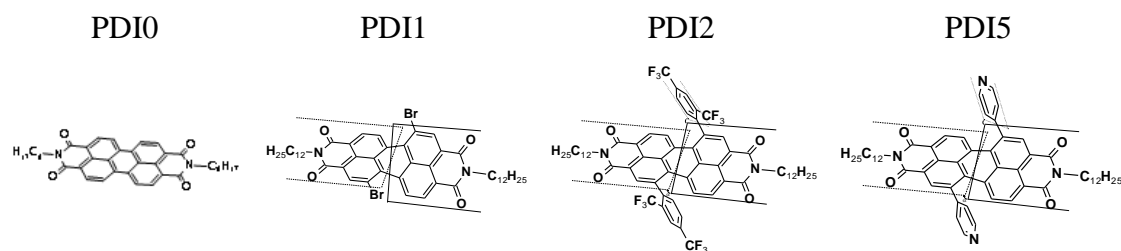
Nacionaliniame Singapūro universitete prof. S. Valiyaveetil grupėje. Kaip palyginamasis junginys buvo tiriamas komerciškai prieinamas junginys be pakaitų įlankos vietoje (PDI0).



33 pav. Normuoti sugerties ir fluorescencijos mažų 0,06-0,5 % m.d. (brūkšninė linijos) ir didelių 8 % m.d. (ištisinės linijos) koncentracijų polistireno matricioje sluoksnių spektrai: a) PDI0, b) PDI1, c) PDI2 ir d) PDI5.

Priklausomai nuo medžiagos koncentracijos, dažalo molekulės įterptos į polimero sluoksnius gali demonstruoti molekulių ar kristalo optines savybes [90,91]. Taip pat stiprūs koncentraciniai efektai gali atsirasti dėl įvairių sužadavimo energijos perdavimo procesų, kas gali įtakoti prietaiso kokybę [86,92]. Norint išsiaiškinti molekulinės ir eksitoninės spektrinės savybes buvo ištirti sąlyginai mažų 0,06-0,5% m.d. ir didelių 8% m.d. PDI koncentracijų polistireno matricoje PDI0, PDI1, PDI2 ir PDI5 sluoksniai (33 pav.). 0,06% m.d. PDI0 įterpto į PS matricą spektrinės savybės yra būdingos pavieniui perileno diimido molekulei, kuri turi siaurą sugerties juostą ties 531 nm su aiškiai atskirtais vibroniniais pakartojimais [93]. Fluorescencijos spektras yra veidrodinis sugerties juostų atspindys su tik 5 nm Stokso poslinkiu. Tai rodo gana kietą PDI molekulės struktūrą. Mažos koncentracijos PDI1, PDI2 ir PDI5 su įlankos vietoje prijungtais pakaitais PS sluoksniai parodė sugerties spektrus panašius į THF tirpalų, kur molekulės nesąveikauja tarpusavyje [8]. Nedidelis (apie 5 nm) polimero sluoksnių spektrų poslinkis į raudonąją pusę lyginant su tirpalų spektrais gali būti susijęs su pasikeitusia aplinka apie PDI molekules. Elektronus ištraukiantys pakaitai įlankos vietoje tik nežymiai įtakoja pavienių molekulių spektrinės savybes ir nežymiai sumažina FL KI praskiestuose tirpaluose [8,94]. Kita vertus, pakaitai įlankos vietoje ryškiai pakeitė PDI spektrinės savybės kietame būvyje [94]. Iš tikrųjų, stipriai legiravus polistireno sluoksnius su PDI1-5 (išsistinės linijos 33 pav.) labai stipriai pasikeičia spektro formos ir smailių padėtys. Eksitoninių savybių pakitimai pagrinde yra dėl skirtingo molekulių pakavimosi susijusio su sterinėmis sąveikomis. Perileno diimido modifikavimas pakaitais įlankos vietoje sukelia du pagrindinius pakitimus plokščioje be pakaitų perileno diimido geometrijoje. Atlikti kvantcheminiai skaičiavimai rodo, kad pakaitais įlankos vietoje modifikuotų molekulių (PDI1 – PDI5) kamienai išsisuka 14-36° laipsnių kampu (34 pav.), kas sumažina tarpmolekulinę sąveiką [8,94]. Antra geometrijos modifikacija yra dėl pačių pakaitų. Pakaitas įlankos pozicijoje pasisuka tam tikru kampu atžvilgiu perileno diimido kamieno. Šis posūkio kampas priklauso nuo pakaito dydžio. Dideli sąsūkos kampai (~ 70°C) tarp

perileno kamieno ir aromatinių pakaitų įlankos vietoje, kliūdo tankiai pakuotis PDI2 ir PDI5 molekulėms, dėl ko sumažėja eksitoninis ryšys ir sužadavimo migracija kietame būvyje [8].



34 pav. Perileno diimido molekulių orientacijos erdvėje kitimas, priklausomai nuo pakaitų įlankos pozicijoje (adaptuota pagal [8]).

Dėl plokščios struktūros PDI0 didelės koncentracijos polistireno sluoksniai pademonstravo labai platų sugerties spektrą ir pastebimą žemiausios energijos sugerties juostos poslinkį į raudonąją pusę iki 625 nm. Tai rodo stiprų eksitoninį ryšį. Remiantis ankstesniais darbais, kur panašiuose PDI junginiuose sugerties juosta 621-629 nm intervale buvo priskirta J-tipo agregatams, todėl sugerties juostą ties 625 nm galima sieti su J-tipo agregatų susidarymu [95,96]. Didėjant chromoforų koncentracijai nuo 0,06 iki 8% m.d., panašus pokytis kaip sugertyje stebimas ir fluorescencijos spektruose, kurių smailė pasislenka nuo 536 nm iki 652 nm, taip dar kartą patvirtinamas stiprus eksitoninis ryšys. Bromo pakaito jungimas prie PDI įlankos vietoje (PDI1), kamieną išsisuka maždaug 24 laipsnių kampu, taip sumažindamas eksitoninį ryšį [8,94]. Tai patvirtina mažiau praplatėjęs sugerties spektras ir mėlynasis žemiausios energijos sugerties juostos poslinkis (ties 585 nm) lyginant su plokščio PDI0 junginio agregatais (33 a,b pav.). Masyvus 1,3-bis(trifluorometil)benzeno pakaitas įlankos vietoje (PDI2) sukelia abi geometrijos modifikacijas, kamieno išsisukimą ir pakaito pasisukimą atžvilgiu kamieno, taip dar labiau sumažindamas eksitoninę sąveiką. Didelės koncentracijos PDI2 sugerties spektras yra panašus į molekulinį sugerties spektrą, bet yra šiek tiek praplatėjęs (33c pav.). Šio junginio FL spektras demonstruoja mažiausią raudonąjį poslinkį prie didelių koncentracijų lyginant

su kitais junginiais. Esant didelei PDI5 junginio koncentracijai, sugerties spektras išplinta, o žemiausios energijos sugerties juosta yra ties maždaug 560 nm bangos ilgiu (33d pav.). Tokio sluoksnio FL spektras yra stipriai nusislinkęs į raudonąją pusę (smailė ties 659 nm), o pati spektro forma yra bestruktūre. Šios spektrinės savybės rodo stiprią gardelės reorganizaciją, kuri sukelia eksitonų autolokalizacijos reiškinį (angl. *exciton self-trapping*) bei dažnai stebima didelėse aromatinėse molekulėse pakuojantis į H-tipo agregatus.

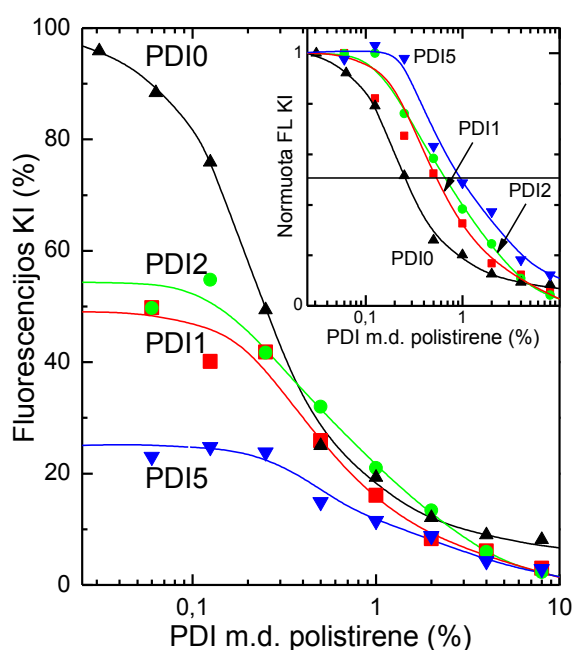
Teiginį, kad dėl skirtingų pakaitų įlankos vietoje molekulės pakuojasi susidarydamos nevienodus agregatus patvirtina ir fluorescenciniu mikroskopu darytos mažų ir didelių PDI koncentracijų sluoksnių nuotraukos (žiūrėti 6 lentelėje). Visų junginių mažos koncentracijos sluoksniai yra amorfiniai, ką ir rodo nuotraukos. Tačiau esant didelėms koncentracijoms plokščias PDI0 agreguojasi ir sudaro kristaliukus „adatėles“. PDI su bromo pakaitu (PDI1) agregatai dėl pasisukusio kamieno yra šiek tiek amorfiškesni. Kai yra pasisukę ir pakaitai įlankos vietoje (PDI2), stebimas sluoksnis yra visiškai amorfinis. PDI5 atveju, kai prijungtos polinės grupės, stebimas amorfinis sluoksnis su susidariusiu nedideliu kiekiu agregatų.

6 lentelė. PDI junginių įterptų mažos ir didelės koncentracijos į polistireno matricą fluorescencinio mikroskopo nuotraukos.

	PDI0	PDI1	PDI2	PDI5
0,06 % m.d.				
8 % m.d.				

Didėjant PDI koncentracijai PS sluoksnyje, stebimas fluorescencijos gesinimas iššauktas agregatų formavimosi. FL kvantinių išėigų priklausomybė

nuo PDI koncentracijos polistireno matricioje pateikta 35 paveiksle. Esant mažai koncentracijai, PDI0 KI vertė gauta artima tirpale nesąveikaujančiom PDI0 molekulėm ir yra 96%. Kita vertus molekulių su pakaitais įlankos vietoje FL kvantinės išieigos yra kiek mažesnės nei tirpaluose. Jei tirpaluose šios vertės buvo 73-47% ribose [8], tai mažos koncentracijos polimero sluoksniuose vertės yra 55-25% ribose. Šis nesutapimas gali atsirasti dėl PDI molekulių su pakaitais įlankos vietoje jautrumo supančios aplinkos poliškumui [97]. Fluorescencijos KI sumažėjimas praskiestoje terpėje įvedant pakaitus įlankos vietoje yra sukelta vidujemolekulinės krūvio pernašos dėl skirtingo PDI kamieno ir pakaitų įlankos vietoje poliškumo [8,97].



35 pav. Absoliutinės ir normuotos FL kvantinės išieigos priklausomybė nuo perileno diimido darinių koncentracijos polistireno matricioje.

Esant didelėm medžiagos koncentracijom polimero matricioje, visi PDI junginiai pademonstravo mažas (2-8%) FL KI vertes (35 pav.). Šis kvantinės išieigos sumažėjimas didinant koncentraciją rodo, kad formuojasi agregatai, kurie veikia molekulinės emisijos gesikliai. Akivaizdu, kad fluorescencijos gesinimas priklauso nuo pakaitų įlankos vietoje, kurie valdo molekulių išsidėstymą kietame kūne dėl sterinių sąveikų. Kaip matoma iš 35 paveikslo intarpo plokščios molekulės PDI0 fluorescencijos intensyvumas nukrenta iki pusės ties 0,24% medžiagos koncentracija polimere, kai tuo tarpu išsisukusių

molekulių su pakaitais įlankos vietoje PDI1, PDI2 ir PDI5 kvantinis našumas sumažėja per pusę atitinkamai ties 0,6%, 0,6% ir 0,9% medžiagos koncentracija polimere. Dėl mažiau glaudaus molekulių pakavimosi sluoksniuose, sumažėjusi tarpmolekulinė sąveika leidžia molekulėse su įlankos vietoje prikabintais pakaitais leidžia išlaikyti pakankamai aukštą kvantinę išėigą prie 3-4 kartus didesnių koncentracijų.

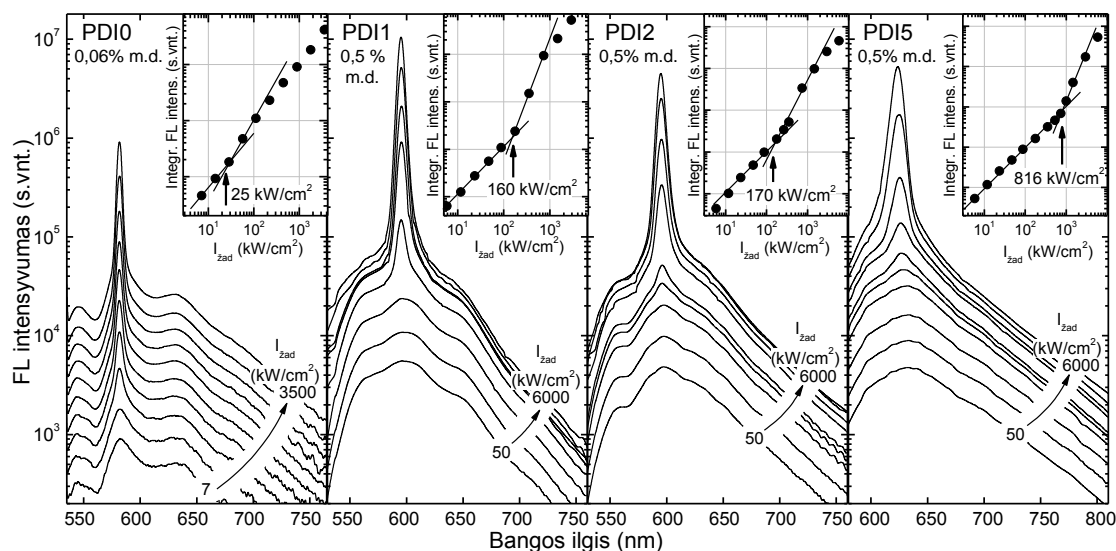
7 lentelė. Didelės ir mažos koncentracijos kietųjų PDI/PS sluoksnių fotofizikinės savybės: λ_{sug} – sugerties smailės, λ_{FL} – fluorescencijos smailės, τ – FL gesimo trukmė, τ_{sp} – spindulinė FL gesimo trukmė, τ_{nesp} – nespindulinė FL gesimo trukmė, τ_{vid} – vidutinė gesimo trukmė ir η_{maks} – maksimali FL kvantinė išėiga, $I_{\text{SSS}}^{\text{sl}}$ – SSS slenkstinė vertė, $t_{0,7}$ – lazerio impulsų skaičius, žadinant pastoviu intensyvumu, kai SSS intensyvumo vertė nukrenta 30%.

	PDI koncentracija PS matricoje [0,06 – 0,5% m.d.]					PDI koncentracija PS matricoje [8% m.d.]			η_{maks}	$I_{\text{SSS}}^{\text{sl}}$ (kW/cm ²)	$t_{0,7}$ (impulsų skaičius)
	λ_{sug} (nm)	λ_{FL} (nm)	τ (ns)	τ_{sp} (ns)	τ_{nesp} (ns)	λ_{sug} (nm)	λ_{FL} (nm)	τ_{vid} (ns)			
PDI0	495, 531	537, 579	4,9	5,1	123,3	474, 508, 560, 605	650	11,51	0,96	20 @0,03%	120×10 ³ @40kW/cm ²
PDI1	494, 532	547, 585	6,6	13,4	12,9	496, 534, 580	552, 619	3,10	0,49	69 @0,25%	120×10 ³ @200kW/cm ²
PDI2	493, 526	545, 581	6,1	11,0	13,4	495, 528	589, 628	2,93	0,55	166 @0,5%	25×10 ³ @300kW/cm ²
PDI5	510, 545	579	6,7	27,0	9,0	517, 552	662	16,88	0,25	816 @0,5%	10×10 ³ @1600kW/cm ²

Fluorescencijos gesimo kinetikų matavimai leidžia išsiaiškinti dominuojančius sužadintos būsenos relaksacijos procesus ir patvirtinti FL KI sumažėjimą dėl koncentracinio gesinimo efekto. Mažų PDI koncentracijų (<0,5% m.d.) sluoksnių kinetikas galima aprašyti vieneksponentiniu gesimu, kai tuo tarpu didelės koncentracijos PS sluoksnių FL gesimo kinetikos aprašomos dviemis eksponentėmis. Didelių koncentracijų (8%) PS sluoksnių vidutinės fluorescencijos gesimo trukmės yra pateiktos 7 lentelėje. Mažos PDI koncentracijos PS matricoje spindulinės ir nespindulinės relaksacijos trukmės buvo įvertintos remiantis FL gesimo trukmėmis ir FL KI. PDI1-PDI5 fluorescencijos gesimo trukmės yra kiek ilgesnės nei tų pačių junginių ištirpintų THF tirpiklyje [8]. PDI0 junginio izoliuotose molekulėse aiškiai

dominuoja spindulinė relaksacija. Esant didelėms koncentracijoms, fluorescencijos gesimo trukmė yra įtakojama eksitoninio ryšio ir sužadavimo migracijos. Įdomu tai, kad padidinus PDI kiekį PS matricoje, stebimas PDI1 ir PDI2 sluoksnių FL gesimo trukmės sutrumpėjimas du kartus, kai tuo tarpu PDI0 ir PDI5 trukmė išaugo daugiau nei du kartus. Šį rezultatą galima paaiškinti skirtingu molekulių pakavimusi agregate, parodant autolokalizuoatų eksitonų buvimą tankiau supakuotuose PDI0 ir PDI5 sluoksniuose, kas ir buvo nustatyta iš sugerties ir fluorescencijos spektrų (33 pav.).

Kintantys tarpmolekuliniai ryšiai dėl skirtingų PDI pakaitų įlankos vietoje pastebimai keičia ir savaiminės sustiprintos spinduliuotės (SSS) savybes polistireno sluoksniuose. 36 paveiksle pavaizduotos perileno diimido junginių liuminescencinės savybės, žadinant plona juoste ir stebint sustiprintą savaiminę spinduliuotę iš bandinio krašto (žiūrėti 2.6. skyriuje) [3]. Esant žemiausiam sužadavimui visi PDI sluoksniai demonstravo plačius savaiminės spinduliuotės spektrus su vibronine struktūra, kuri labiausiai matoma PDI0 sluoksnyje. Pažymėtina, kad savaiminės spinduliuotės spektro viršūnė yra ties pirmu vibroniniu pakartojimu, kai tuo tarpu spektrų, matuoatų atspindžio konfigūracijoje, smailės yra ties nulinių vibronu. Taip yra dėl spinduliuotės trumpabangio krašto reabsorbcijos. Didinant sužadavimo galios tankį, ties tam tikru tašku yra stebimas spinduliuotės juostos susiaurėjimas, kuris rodo savaiminę sustiprintą spinduliuotę. SSS juosta pasirodo ties pirmu vibronu t.y. ties spinduliuotės maksimumu. Tai yra tipinė situacija PDI junginiams, kadangi sugertis nulinio vibrono srityje yra pakankamai stipri [90]. Pakaitai įlankos vietoje leidžia valdyti SSS bangos ilgus nuo 581 nm (PDI0 be pakaitų) iki 626 nm (PDI5). Taip pat SSS smailės padėtis gali kisti ir priklausomai nuo medžiagos koncentracijos polimero sluoksnyje. Pavyzdžiui, keičiant PDI5 koncentraciją nuo 0,06% iki 4% m.d., SSS smailė pasislenka nuo 596 nm iki 626 nm.



36 pav. Perileno diimidų PDI0, PDI1, PDI2 ir PDI5 liuminescencijos savybės, žadinant plona juostele ir stebint sustiprintą savaiminę spinduliuotę iš bandinio krašto. Kylant sužadimui nuo 50 kW/cm² iki 6 MW/cm² (PDI0 žadintas nuo 7 iki 3500 kW/cm²), savaiminės liuminescencijos spektras būdingai susiaurėja, rodydamas sustiprintą savaiminę spinduliuotę. Intarpai rodo SSS slenkščio vertes, įvertintas iš pakitusios liuminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo sužadavimo tankio.

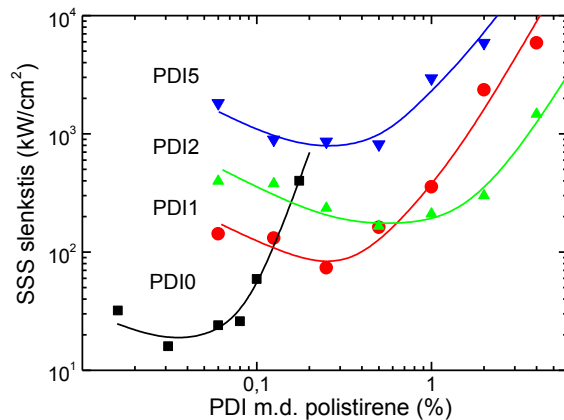
SSS atsiradimą galima įvertinti ir iš integruoto fluorescencijos intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio (žiūrėti 36 pav. intarpus). Staigus tiesinės intensyvumo priklausomybės pakitimas į super tiesinę, rodo SSS pradžią ir leidžia nustatyti kiekvieno PDI junginio ir koncentracijos sužadavimo intensyvumo slenkstinę vertę (I_{SSS}^{sl}). I_{SSS}^{sl} vertė yra svarbus parametras nusakantis medžiagos tinkamumą kaip aktyvi terpė lazerinėms sistemoms. Suprantama, kuo žemesnė aktyvios medžiagos I_{SSS}^{sl} vertė, tuo mažesni srovės tankiai bus reikalingi veikiančiam prietaisui [72,74].

Kadangi molekulių išsidėstymas vaidina svarbų vaidmenį norint gauti aukštas FL kvantines išeigas ir priverstinę spinduliuotę kietame kūne, buvo atlikti detalūs SSS tyrimai nuo medžiagos koncentracijos. Taip pat šie tyrimai yra būtini, norint nustatyti optimalią medžiagos koncentraciją lazerinėse sistemose [90]. Iš tikrųjų, PDI junginių SSS charakteristikos labai priklauso nuo chromoforų koncentracijos. PDI junginiai su pakaitais prijungtais prie imido azoto demonstravo SSS nuo 0,25% iki 5% m.d. koncentracijose [90,98], kai tuo tarpu papildomai prijungus įlankos vietoje tert-butilfenoksi ar tert-

oktilfenoksi grupės SSS buvo stebima tik nuo 1,5% iki 3% m.d. koncentracijose [76,99].

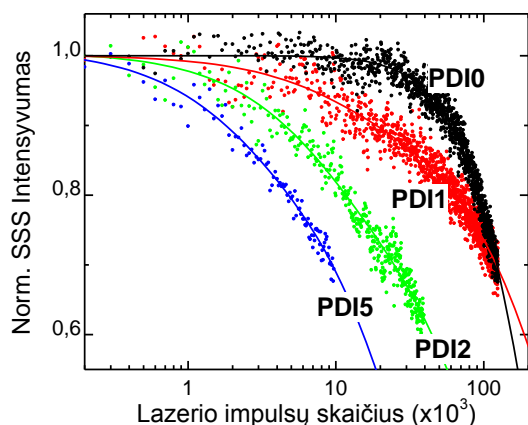
I_{SS}^{sl} priklausomybės nuo PDI koncentracijos polistireno matricoje yra pateiktos 37 paveiksle. Visi PDI sluoksniai demonstravo netrivialų SSS kitimą didėjant medžiagos koncentracijai polimero matricoje. Prie žemų PDI koncentracijų I_{SS}^{sl} mažėjo, kai esant didesnėms koncentracijoms – didėjo. Kadangi nesąveikaujančios PDI molekulės pasižymi aukšta FL kvantine išėiga lyginant su kietu kūnu, SSS pasireiškia jau pavienėse molekulėse. Didėjanti PDI koncentracija mažina tarpmolekulinį atstumą ir taip silpnina optinius nuostolius mažindama I_{SS}^{sl} . Tačiau tolesnis koncentracijos didinimas veda prie agregatų formavimosi, kurių sugertis yra pavienių PDI molekulių spinduliavimo ruože. Kaip buvo parodyta 35 paveiksle, PDI0-PDI5 junginių agregatai veikia kaip molekulinės spinduliuotės gesikliai, ir dėl tos pačios priežasties didėja I_{SS}^{sl} . Šios sąlygos leidžia parinkti optimalią PDI0-PDI5 junginių koncentraciją polistirene, kad būtų tinkamos aplinkybės vyksti SSS, o I_{SS}^{sl} vertė būtų minimali. Optimalių koncentracijų ruožas PDI0 junginiui buvo nustatytas tarp 0,01% ir 0,25% m.d., kur mažiausia I_{SS}^{sl} vertė buvo gauta 20 kW/cm². Pažymėtina, kad panaši slenkstinė vertė (15 kW/cm²) buvo gauta PDI prijungus pakaitą prie imido azoto [90]. Su įlankos vietoje prijungtais pakaitais PDI1-PDI5 junginiai parodė žymiai didesnes I_{SS}^{sl} vertes, bet SSS buvo stebima platesniame koncentracijų ruože (0,06-4% m.d.), kuri yra daugiau nei viena eilė pasislinkusi į didesnes koncentracijas. Minimalios PDI1 0,25% m.d., PDI2 0,5% m.d. ir PDI5 0,5% m.d. PS sluoksnių I_{SS}^{sl} vertės atitinkamai buvo 69, 166 ir 816 kW/cm². Ankstesniuose tyrimuose PDI su įlankos vietoje prijungtais tert-butilfenoksi ar tert-oktilfenoksi I_{SS}^{sl} vertės buvo atitinkamai 300 ir 1500 kW/cm² [76,90,99]. Verta paminėti, kad PDI1 ir PDI2 gautos SSS slenkstinės vertės yra žemiausios tarp perileno diimidų su įlankos vietoje prijungtais pakaitais. PDI2 išsiskiria dideliais pakaitais įlankos vietoje, kurie eksitoninį ryšį, bet ir praplečia polimero sluoksnių legiravimo koncentracijų ribas (0,06-4% m.d.), kuriose stebima SSS. Šis rezultatas leidžia,

esant žemoms I_{SSS}^{sl} vertėms (200-300 kW/cm² ribose), realizuoti savaiminę sustiprintą spinduliuotę PS matricoje su PDI2 koncentracija iki 2%. Efektyvioms lazerinėms sistemoms, kur organinės matricos legiruotos dažalais naudojamos kaip stiprinimo terpės, reikalingos didelės koncentracijos.



37 pav. PDI su skirtingais pakaitais įlankos pozicijoje SSS slenkščių priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos polistireno matricoje.

Viena iš patraukliausių perileno diimido savybių yra jų unikalus fotostabilumas [76]. Ši savybė labai svarbi praktiniam lazerinių sistemų taikymams, kur turi būti palaikomas pakankamai didelis fotonų srautas. PDI0-PDI5 PS sluoksnių fotostabilumas buvo tiriamas, fiksuojant integruotą SSS intensyvumą nuo žadinimo impulsų skaičiaus, esant pastoviam žadinimo tankiui (38 pav.). Fotostabilumo matavimuose PDI polistireno sluoksniai buvo žadinami dvigubai didesniu žadinimo intensyvumu nei minimali kiekvieno sluoksnio I_{SSS}^{sl} vertė. Visiems PDI junginiams buvo stebima ta pati tendencija – SSS intensyvumo mažėjimas. PDI/PS sluoksnių stabilumas buvo įvertinamas, kai SSS intensyvumas nukrisdavo 30% nuo pradinės (maksimalios) vertės. Medžiaga PDI0 be pakaitų bei PDI1 su bromo pakaitu rodo geriausią fotostabilumą, jų SSS intensyvumas sumažėjo 30% po 120×10^3 žadinimo impulsų. Šie rezultatai yra palyginami su komerciškai prieinamų lazerinių dažalų (oranžinis perilenas) įterptų į įvairias matricas, tokias kaip organiškai modifikuotą kvarcą (ORMOSIL) [100] ar PMMA [101]. Kita vertus PDI2 ir PDI5 su pakaitais įlankos vietoje fotostabilumas ($t_{0,7}$) buvo pastebimai prastesnis, atitinkamai tikrai 25×10^3 ir 10×10^3 lazerio impulsų. Tai pagrinde



38 pav. PDI su skirtingais pakaitais įlankos pozicijoje SSS stabilumas pastoviai žadinant impulsiniu lazeriu.

galėjo lemti aukštesnę SSS slenkščio vertę (žiūrėti 7 lentelėje). Nepaisant silpnesnio fotostabilumo, PDI1 ir PDI2 junginiai su pakaitais įlankos vietoj pademonstravo mažiausiai eilę geresnį fotostabilumą lyginant su kitais organiniais junginiais ar net PDI su įlankos vietoje prijungtomis fenoksi grupėmis [76,99].

Skyriaus pagrindiniai rezultatai ir išvados

Perileno diimido kamieno išsisukimas ir pakaitų įlankos vietoje išsisukimas kamieno atžvilgiu yra susiję su ženkliu eksitoninės sąveikos sumažėjimu. Pakaitai įlankos vietoje taip pat mažina koncentracinį gesinimą dėl ko galima perileno diimido koncentraciją polistirene padidinti 3-4 kartus, lyginant su nepakeistu perileno diimidu, ir išlaikant pakankamai aukštą fluorescencijos kvantinę našumą. Visi perileno diimido junginiai su pakaitais įlankos vietoje pademonstravo sustiprintos savaiminės spinduliuotės savybes su žemomis slenkstinėmis vertėmis: 69 kW/cm^2 (PDI1), 166 kW/cm^2 (PDI2) ir 816 kW/cm^2 (PDI5) bei optimalia legiravimo koncentracija 0,25-0,5% m.d. Lyginant su junginiu be pakaitų (PDI0), sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstinės vertės buvo kelis kartus didesnės, bet buvo gautos platesniame koncentracijų ruože (0,06-4% m.d.). Be to, PDI1 ir PDI2 pademonstravo per eilę geresnį fotostabilumą, lyginant su kitomis organinėmis medžiagomis. Šie

rezultatai rodo galimybę panaudoti perileno diimidą su pakaitais įlankos vietoje, kaip aktyvią terpę lazerinėse sistemose.

III-as ginamasis teiginys:

Perileno diimido junginiuose stambūs pakaitai įlankos vietoje leidžia keisti spalvą (nuo 550 iki 660 nm) ir ženkliai mažina eksitoninės sąveikos stiprį bei koncentracinį fluorescencijos gesinimą. Perileno diimido junginiai su bromo ir 2,4-di(trifluorometil)fenilo pakaitais įlankos vietoje formuoja amorfinės būsenas, kas leidžia pasiekti 70 – 200 kW/cm² savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenkstines vertes ties 0,25-2% medžiagos koncentracijos polistireno matricoje su aukštu fotostabilumu geresniu nei panašiose sistemose (su įlankos vietoje prijungtomis fenoksi grupėmis).

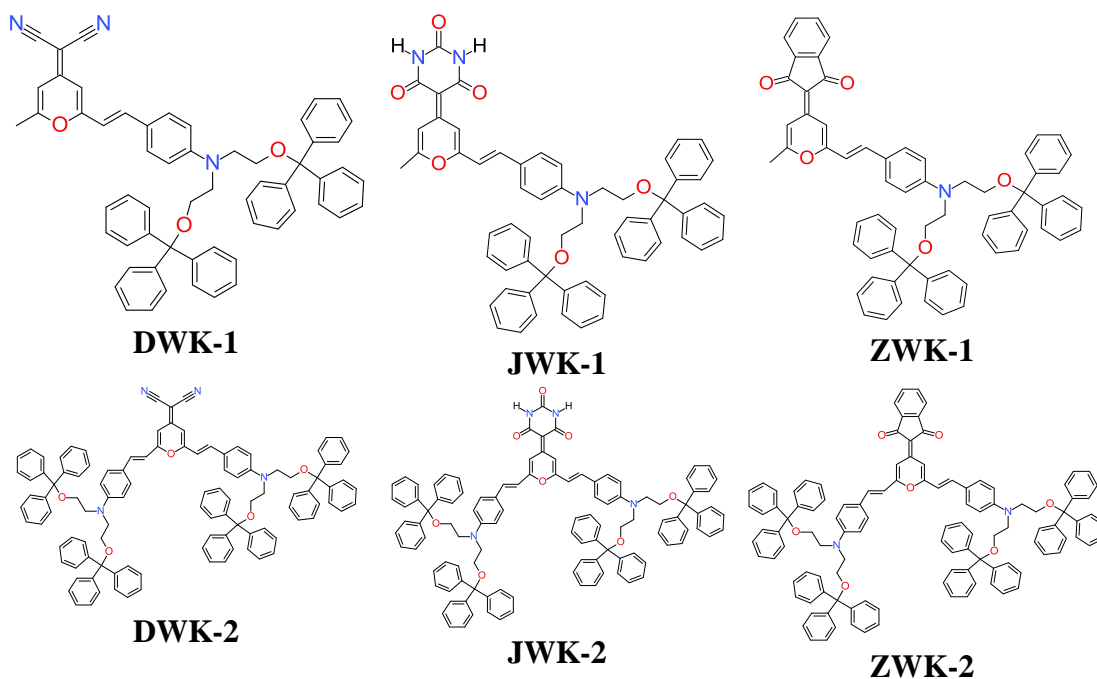
Rekomendacijos tolimesniam medžiagų tobulinimui:

- Pakaitai įlankos vietoje leidžia keisti stimuliuotos emisijos bangos ilgį nuo 590 iki 640 nm. Pakaitų poliškumo keitimas elektrono donoro kryptimi leidžia dar labiau keisti spinduliuotės spalvą, emisijos našumo sąskaita;
- Pakaitai įlankos vietoje mažina fluorescencijos našumą (iki 2 kartų) ir kelis kartus didina SSS slenkščio vertes (mažinti pakaitų konjugaciją);
- Dideli masyvūs pakaitai įlankos vietoje leidžia ženkliai sumažinti koncentracinį perileno diimidų sluoksnių emisijos gesinimą ir gauti žemesnę stimuliuotos emisijos slenkščio vertes, esant didesnei aktyvių molekulių koncentracijai (didinti pakaitus);
- Pakaitai įlankos vietoje mažina perileno diimidų fotostabilumą (dideli nekonjuguoti pakaitai mažiau įtakoja fotostabilumą).

3.2.3. DCM tipo dažalai lazeriniams taikymams

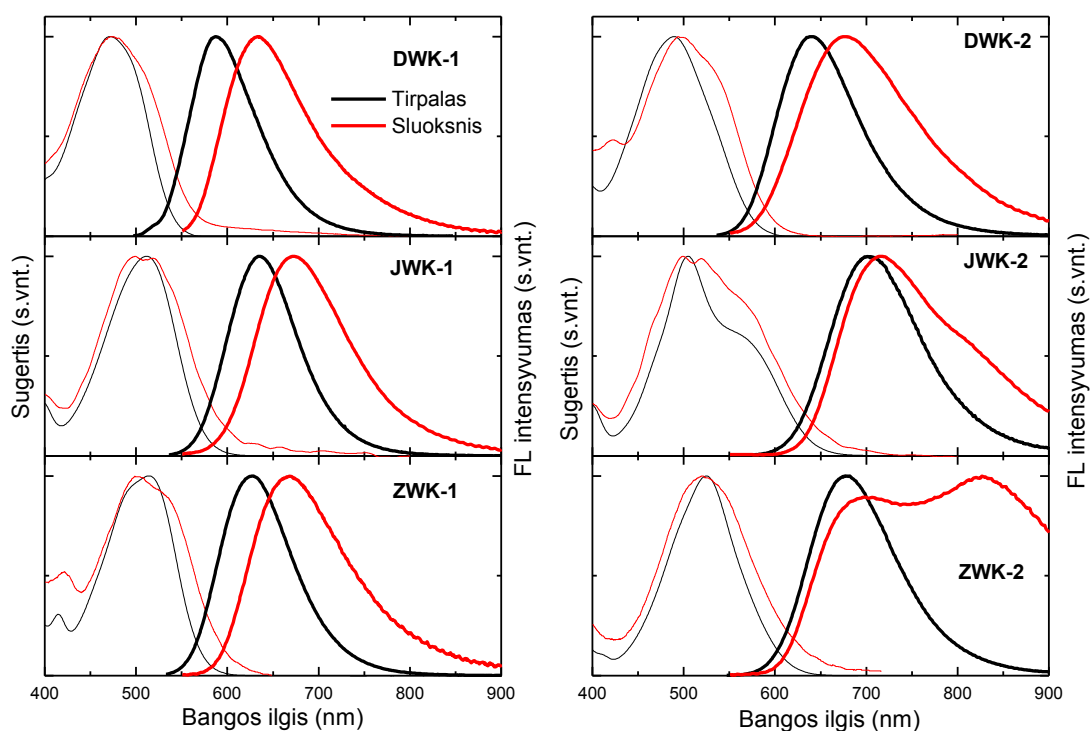
Vienas iš plačiausiai naudojamų raudoną šviesą spinduliuojančių junginių savo sudėtyje turi 4H-pirano-4-ilideno fragmentą [102–104]. 4 - (Dicianometileno) -2-metil -6-[p-(dimetilamino) stiril]-4H- piranas (DCM) yra viena iš efektyviausių arilideno medžiagų naudojamu dažalų lazeriuose [105]. Buvo pademonstruota, kad jos pagrindu pagamintas organinis elektroliuminescencinis įtaisas gali keisti spinduliuotės spalvą iš oranžinės 570 nm į raudoną 620 nm [106].

Rygos techniniame universitete buvo susintetinti išvestiniai DCM dažalo dariniai [107]. Darbo tikslas išsiaiškinti DCM pakaitų įtaką molekulos lazerimėns savybėms. Tirtų simetrinių ir nesimetrinių junginių turinčių stiril-4H-piran-4-ilideno fragmentą su trimis skirtingomis elektronų akceptorium grupėmis: dicianometilenu (**DWK-1**, **DWK-2**), barbiturine rūgštimi (**JWK-1**, **JWK-2**) ir indan-1,3-dionu (**ZWK-1**, **ZWK-2**) struktūrinės formulės yra pateiktos 39 paveiksle.



39 pav. Tirtų DCM išvestinių darinių struktūrinės formulės.

DWK, JWK ir ZWK molekulių praskiestuose dichlorometano tirpaluose bei plonų sluoksnių sugerties ir FL spektrai pateikti 40 paveiksle. UV-VIS sugerties ir fluorescencijos duomenys apibendrinti 8 lentelėje. **DWK-1** junginio, kuris savo sudėtyje turi tą patį chromoforinį fragmentą kaip ir DCM dažalas, tirpalo sugerties spektras yra identiškas DCM ištirpinto etanolyje spektrui [108] su sugerties maksimumu ties 472 nm. Junginių su indandiono (**ZWK-1**) ir barbiturinės rūgšties (**JWK-1**) fragmentais tirpalų sugerties spektrai yra pastumti apie 40 nm į raudoną spektro pusę. **DWK-1** junginio ištirpinto dichlorometane fluorescencijos spektras turi apie 115 nm Stokso poslinkį su smaile ties 587 nm. **JWK-1** ir **ZWK-1** molekulių tirpalų fluorescencijos spektrai turi panašią spektro formą kaip **DWK-1** ir pastumti į raudoną spektro pusę su smailėmis atitinkamai ties 635 nm ir 627 nm. Fluorescencijos spektrai yra nestraktūriniai ir turi didelį Stokso poslinkį. Tai siejama su tarpmolekuline krūvio pernaša sužadintoje būsenoje [109].



40 pav. **DWK, JWK ir ZWK** junginių sugerties (plona linija) ir fluorescencijos (stora linija) tirpalų (juoda linija) ir grynų sluoksnių (raudona linija) spektrai.

8 lentelė. Tirtų junginių dichlorometano tirpiklyje ir grynų sluoksnių fotofizikinės savybės: λ_{sug} – sugerties smailės, ε – ekstinkcijos koeficientas, λ_{FL} – fluorescencijos smailės, η – FL kvantinė išeiga.

	DWK				JWK				ZWK			
	1		2		1		2		1		2	
	Tirp.	Sluok.	Tirp.	Sluok.	Tirp.	Sluok.	Tirp.	Sluok.	Tirp.	Sluok.	Tirp.	Sluok.
λ_{sug} , nm	472	472	489	494	511	499; 519	505	499; 519	514	498	525	519
ε , $10^4 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	3,57	7,65	6,95	4,17	5,16	6,84	7,64	3,40	5,70	5,16	8,96	4,66
λ_{FL} , nm	587	632	640	678	635	673	701	717	627	668	678	699; 827
η	0,32	0,026	0,43	0,009	0,47	0,011	0,32	0,007	0,54	0,01	0,4	0,003

Junginių su dviem 4-(bis (2-(tritoloksi)etil)amino)stiril elektronų donorų grupėmis sugerties ir fluorescencijos spektrai pastumti į raudoną spektro pusę. Taip pat reikia paminėti, kad junginių su dviem donorinėm grupėm ekstinkcijos koeficientas yra didesnis nei junginių su viena donorinė grupė, tai gali būti dėl didesnio šių molekulių sugerties skerspjūvio. Elektronų akceptorius grupės įtaka spektrams yra mažesnė, bet vis dėlto ji pastebima. **DWK-2** ir **ZWK-2** junginių tirpalų sugerties spektrų smailės yra atitinkamai pastumtos 17 nm ir 11 nm į ilgų bangų pusę. **JWK-2** junginio sugerties spektro forma pasikeitusi – stebimos dvi sugerties juostos. Osciliatoriaus stipris antroje sugerties juostoje (ties 499 nm) tapo didesnis. Junginių su dviem donorinėmis grupėmis fluorescencijos juostos praplatėjo ir turi didesnę Stokso poslinkį nei su viena donorine grupe. **DWK-2**, **ZWK-2** ir **JWK-2** junginių tirpalų fluorescencijos smailės atitinkamai yra ties 640, 677 ir 701 nm. **ZWK**, **JWK** ir **DWK** sugerties ir fluorescencijos spektrai pasistumia į raudoną spektro pusę nuosekliai. Vienas iš paaiškinimų gali būti tai, jog skiriasi konjugacijos ilgis tarp akceptorius ir donoro fragmentų. **ZWK** atveju, su 1H-indenas-1,3-(2H)-dionas grupe, konjugacijos ilgis yra didesnis nei **DWK** molekulių, su malonitrilo grupė.

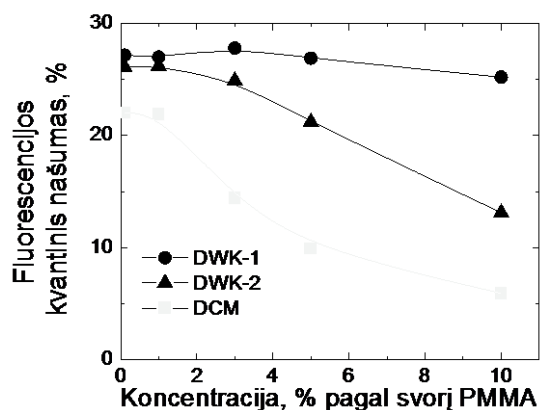
Junginių su viena donorine grupe plonų sugerties juostų smailių padėtis praktiškai nepasikeitė palyginus su tirpalų sugertimi. Dėl silpnos

eksitoninės sąveikos kietame būvyje, grynų sluoksnių sugertis šiek tiek išplito ir pasistūmė į ilgų bangų pusę. Tai būdinga organiniams stiklams. **ZWK-2** ir **DWK-2** junginių su dviem donorinėmis grupėmis grynų sluoksnių spektrai pastumti atitinkamai 23 nm ir 22 nm į raudoną spektro pusę, o **JWK-2** junginio sugerties spektro padėtis nepasikeitė palyginus su **JWK-1**. Visų junginių su dviem donorinėm grupėm plonų sluoksnių fluorescencijos spektrai pastumti į ilgų bangų pusę palyginus su praskiestų tirpalų spektrais. Junginių su viena donorine grupe sluoksnių FL spektrų forma beveik nesiskiria nuo jų tirpalų spektrų. Tai rodo, kad molekulės su viena donorine grupe nesudaro agregatų kietajame būvyje. Tuo tarpu junginių su dviem donorinėm grupėm plonų sluoksnių FL spektruose atsirado papildoma juosta, kuri yra būdinga eksimerams arba eksipleksams. **DWK-2** ir **JWK-2** junginių antra juosta yra vos pastebima, tačiau **ZWK-2** junginyje ji tapo dominuojanti.

Visų tirtų junginių FL kvantinės išeigos rezultatai apibendrinti 8 lentelėje. **DWK**, **JWK** ir **ZWK** tirpalų kvantinis našumas yra intervale nuo 0,3 iki 0,55. Šis rezultatas yra panašus į DCM dažalų KI skirtingose aplinkose [108,110]. **ZWK-1** tirpalas pasižymi didžiausiu kvantiniu našumu. Pakeitus akceptoriaus grupę, kvantinis našumas mažėja ir tampa mažiausias **DWK-1** molekulėse. Junginiai, turintys po dvi donorines grupes, turi mažesnes KI vertes palyginus su molekulėmis su viena donorine grupe. Vienintelė išimtis tik su **DWK** junginiais. **DWK-2** atveju malononitrilo grupė yra apsupta fenilo žiedais, kurie gali sumažinti **DWK-2** molekulės sąveiką su tirpiklio molekulėmis ir padidinti kvantinį našumą. Sluoksnių FL KI daugiau nei per eilę mažesnis nei tirpalų. Tai tipiška, nes dėl mažesnių tarpmolekulinių atstumų kietajam būvyje eksitoninė sąveika stipresnė, todėl padidėja sužadavimo pernaša ir stebima nespindulinė relaksacija. Didžiausias liuminescencijos kvantinis našumas yra stebimas **DWK-1** plėvelėje.

Norint išsiaiškinti FL KI priklausomybę nuo medžiagos koncentracijos polimere buvo pagaminti DCM, **DWK-1** ir **DWK-2** junginių sluoksniai, įterpiant juos į PMMA polimerinę matricą. 41 paveiksle parodyta sluoksnių fluorescencijos KI priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos. DCM dažalo

fotofizikinės savybės tirpaluose ir kietame būvyje buvo ištirtos [108,111,112] darbuose. Dėl šios priežasties buvo tiriamas tik šio dažalo koncentracinis gesinimas ir DCM sluoksnių rezultatas pateiktas palyginimui su tiriamais junginiais.

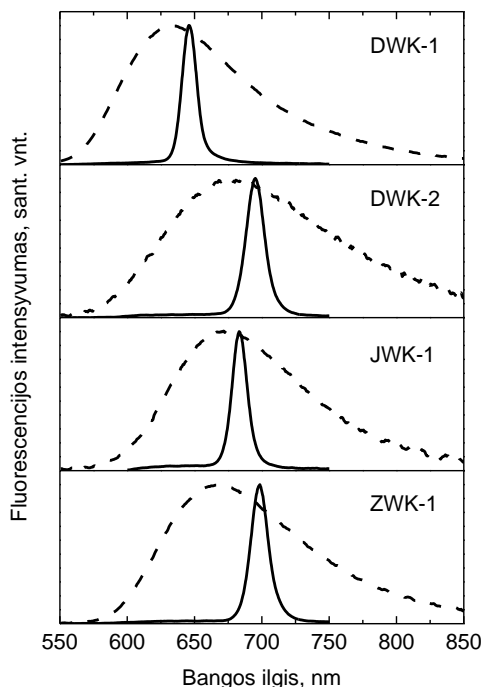


41 pav. DWK-1, DWK-2 ir DCM junginių FL KI priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos PMMA polimerinėje matricėje.

Mažų koncentracijų **DWK-1** ir **DWK-2** junginių sluoksnių FL kvantinės išeigos šiek tiek mažesnės nei jų praskiestų tirpalų. Tokį nedidelį KI reikšmių nesutapimą galima paaiškinti junginių jautrumu supančios aplinkos poliškumui. Esant didelėms **DWK-1** koncentracijoms fluorescencijos KI sumažėjimas yra nereikšmingas. Kita vertus, **DWK-2** molekulių, su dviem donorinėmis grupėmis, kvantinė išeiga sumažėja ryškiai. 10% m.d. **DWK-2** sluoksnių FL KI sumažėjo du kartus lyginant su 1%. Tai sietina su eksimerų susidarymu DCM dariniuose su dviem donorinėmis grupėmis. Įprasto DCM junginio FL KI sumažėja dar staigiau – 10% DCM sluoksnių FL kvantinė išeiga sumažėjo 4 kartus. Šie rezultatai rodo, kad tritiloksietilo grupė trukdo molekulėms agreguotis ir sumažina koncentracinį fluorescencijos KI gesinimą, todėl **DWK** junginiai pasižymi ryškia sustiprinta spontanine spinduliuote kietame būvyje.

Tirtų junginių skirtuminės sugerties spektrai, kurie buvo atlikti Fizikos institute prof. V. Gulbino grupės, parodė sustiprintos savaiminės spinduliuotės atsiradimo tikimybę. Tik 4 tirti junginiai parodė, kad juose galima SSS, tai **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** ir **ZWK-1**. Kituose dviejuose junginiuose, **JWK-2** ir **ZWK-2**, kaip ir buvo nustatyta iš skirtuminės sugerties eksperimentų, SSS

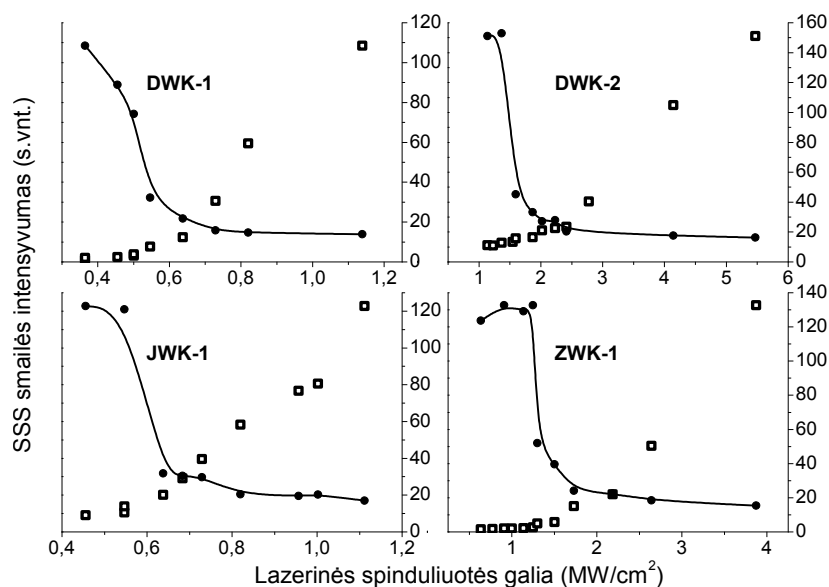
nebuvo stebima [S5]. Sustiprintos savaiminės spinduliuotės juostos smailės padėtis yra pastumta į ilgų bangų pusę, kaip parodyta 42 paveikslėlyje. Stebimi atitinkamai 14, 18, 10 ir 31 nm SSS juostų postūmiai nuo fluorescencijos juostos smailės **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** ir **ZWK-1** junginių spektruose.



42 pav. Fluorescencijos (punktyrinė linija) ir sustiprintos savaiminės spinduliuotės (ištisinė linija) spektrai plonose **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1**, **ZWK-1** junginių plėvelėse.

43 paveikslėlyje pavaizduota sustiprintos savaiminės spinduliuotės juostos smailės intensyvumas ir juostos pusplotis (FWHM) priklausomybė nuo žadinančios šviesos intensyvumo. Iš gautų duomenų buvo įvertinta, kad SSS vyksta ties $0,6 \pm 0,05$, $2,2 \pm 0,1$, $0,65 \pm 0,05$ ir $1,5 \pm 0,1$ MW/cm² žadinančios spinduliuotės slenksčiu atitinkamai **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** ir **ZWK-1** junginių sluoksniuose. Nurodytos vertės yra santykinai didelės dėl žemos fluorescencijos kvantinio išeišgos sluoksniuose. Bet manoma, kad tam tikras junginių modifikavimas galėtų išspręsti šią problemą. FL KI reikšmės (žr. 8 lentelė) dera su SSS rezultatais ir rodo priešingą tendenciją. Akivaizdu, kad kuo didesnė kvantinė išeiška, tuo mažesnė žadinančios spinduliuotės slenksčio vertė. Tuo pačiu metu **DWK** junginiai demonstruoja papildomus nuostolius. **DWK-1** ir **JWK-1** junginių SSS slenkstis yra panašus, nors KI **DWK-1** junginio du kartus didesnė. Panaši situacija yra ir su **DWK-2** bei

ZWK-1 junginiais: jie turi panašią fluorescencijos KI, bet **ZWK-1** junginio sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenksčio vertė yra mažesnė. Junginių **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** ir **ZWK-1** fluorescencijos juostos pusplotis SSS atveju atitinkamai sumažėja nuo 108, 150, 123 ir 130 nm iki 14, 16, 17 ir 15 nm.



43 pav. **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1**, **ZWK-1** sluoksnių juostos pusplotio (FWHM) (apskritimai) ir sustiprintos savaiminės spinduliuotės smailės intensyvumo (kvadratai) priklausomybė nuo sužadavimo intensyvumo.

Skyriaus pagrindiniai rezultatai ir išvados

Ištirtos **DWK**, **JWK** ir **ZWK** junginių su viena ir su dviem donorinėmis grupėmis spektroskopinės savybės: jiems yra būdinga plati ilgabangė sugerties juosta 450 – 550 nm srityje; fluorescencijos juostos maksimumo padėtis priklauso nuo molekulės struktūros ir yra tarp 580 nm ir 690 nm; fluorescencijos kvantinės išeigos siekia iki 0,54. Šių junginių fluorescencijos kvantinės išeigos yra didesnės nei DCM lazerinių dažalų. Dėl šoninių grupių įvedimo šie dariniai pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis ir ženkliai mažesniu nei DCM fluorescencijos koncentraciniu gesinimu. Parodytas sustiprintos savaiminės spinduliuotės formavimasis **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** ir **ZWK-1** sluoksniuose.

3.2.4. Fluoreno, karbazolo ir pireno dariniai lazeriniams taikymams

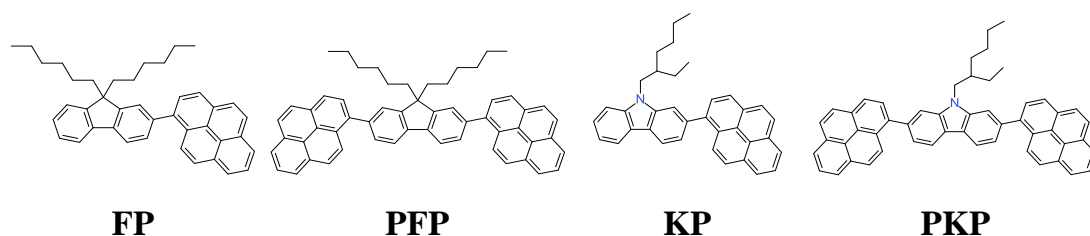
Fluorenas ir karbazolas yra aromatiniai junginiai, kurie, prijungus tam tikrose padėtyse kaip pakaitus, molekulėms suteikia daugiafunkcines savybes. Karbazolas yra žinomas kaip klasikinė skylių transporto medžiaga, kuri taip pat naudojama ir kaip šviesą spinduliuojanti medžiaga [113,114]. Tuo tarpu fluorenas, kuris žinomas dėl aukšto fluorescencijos našumo, lengvo FL bangos ilgio keitimo, todėl naudojamas kaip aktyvi terpė OLED prietaisuose [115] ir organiniuose lazeriuose [116], taip pat buvo panaudotas ir fotovoltiniuose prietaisuose [117].

Karbazolo ir fluoreno junginių funkcionalizavimas, jungiant pakaitus 2,7-pozicijose, pademonstravo pranašumą prieš įprastą jungimą 3,6-pozicijoje (karbazolo dariniui) šviesą emituojančiuose prietaisuose dėl pailgėjusios konjugacijos bei išaugusio spinduliuotės našumo bei kai kuriais atvejais ir aukšto bipolinio krūvininkų transporto artimo $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [114,118,119]. Nors dėl neefektyvios sintezės anksčiau buvo sunku susintetinti karbazolus su pakaitais 2,7-pozicijose, jie yra labiau simetriniai, prailgina molekulės formą, kas labai svarbu norint lygiagrečius padėklui orientuotų molekulių sluoksnius, tai pagerina šviesos išstrūką iš OLED struktūros [120,121] ir sumažina savaiminės sustiprintos spinduliuotės slenkstį [122].

Karbazolų ir fluorenų jungimas 2- ir 2,7-pozicijose į vientisą struktūrą su pireno funkcinė grupe turi keletą svarių argumentų. Pireno pakaitas jau seniai žinomas kaip fluorescuojantis žymeklis ar jutiklis, kuris linkęs sudaryti eksimerus, ilgai gyvuojančias sužadintas būsenas, aukštą fluorescencijos našumą ir jautrumas aplinkos pokyčiams [123]. Vis dėlto pirenas kaip organinis puslaidininkis pažangiuose medžiagų mokslo taikymuose ir organinėje elektronikoje pradėtas taikyti visai neseniai. Mažo molekulinio svorio junginiai ir polimerai pireno pagrindu buvo panaudoti organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose [124] ir saulės celėse [123]. Teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai parodė, kad prie pireno prijungus stambius pakaitus ir taip sumažinant jo agregavimąsi, galima gauti aukštas fluorescencijos

kvantines išeišgas kietoje būsenoje [125,126]. Fluoreno su 2- ir 7-pozicijose prijungtais pireno pakaitais sluoksniai nusodinti vakuume [127,128] ir iš tirpalo [129,130] buvo panaudoti kaip efektyvūs OLED spinduoliai. Oligokarbazolai su 3- ir 6- pozicijose prijungtais pirenais pademonstravo gerokai aukštesnę FL kvantinę išeišgą negu junginiai be pirenų [131]. Verta paminėti, kad karbazolai su 2- ir 7- pozicijose prijungtais pirenais iki šiol dar nebuvo tirti. Nesenai buvo paskelbtas žvaigždinių 9,9-dialkilfluoreno molekulių su pireno kamieniu panaudojimas kaip optinio stiprinimo terpė žemo slenksčio organinių puslaidininkinių lazerių taikymams [132].

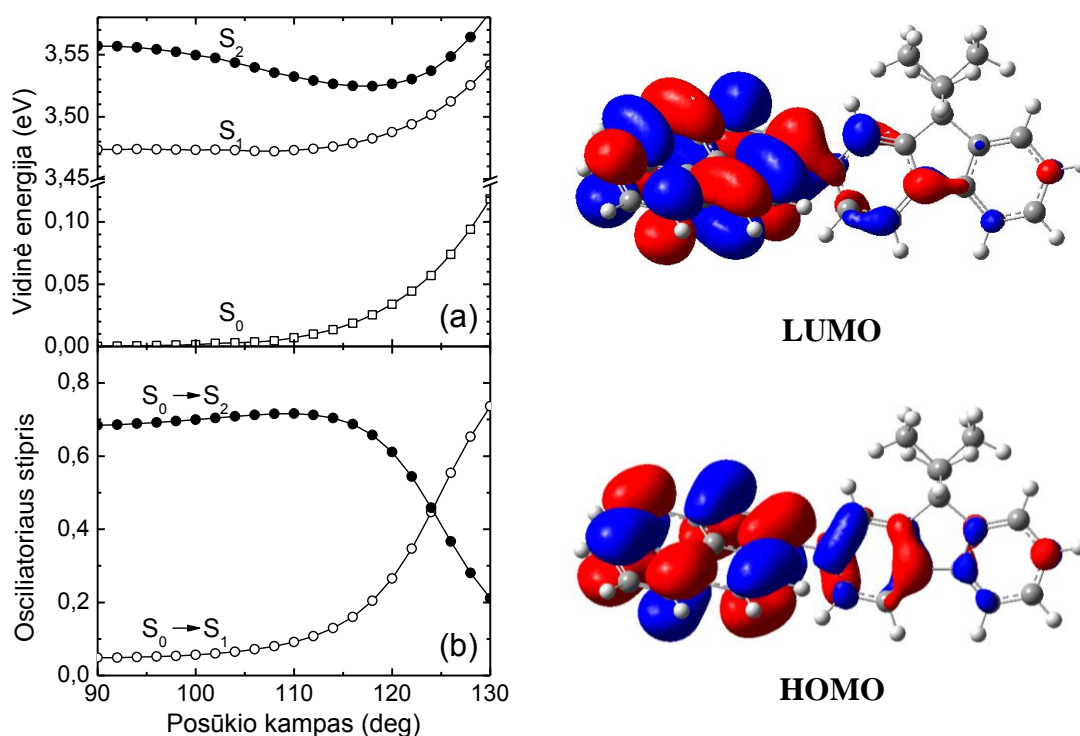
Šiame darbe buvo tirti Kauno Technologijos Universitete, organinės chemijos katedroje, prof. J. V. Gražulevičiaus grupėje susintetinti karbazolo, fluoreno ir pireno dvinariai ir trinariai dariniai. Dvinariai ir trinariai fluoreno junginiai su 2- ir 2,7-pozicijose prijungtais pirenais atitinkamai 2-pirenil-9,9'-diheksilfluorenas (**FP**) ir 2,7-dipirenil-9,9'-diheksilfluorenas (**PFP**). Analogiškai pirenai prijungti ir prie karbazolo, skiriasi tik prie azoto prijungta alifatinė etilheksil grandinė – 2-pirenil-9,9'-(2-etilheksil)-karbazolas (**KP**) bei 2,7-dipirenil-9,9'-(2-etilheksil)-karbazolas (**PKP**). Šių junginių struktūrinės formulės yra pateiktos 44 paveiksle. Taip pat buvo ištirti pireno žvaigždiniai dariniai, susintetinti prof. J. V. Gražulevičiaus grupėje [S9]. Kadangi šios molekulės pademonstravo prastesnius rezultatus ir nebuvo atlikti išsamūs tyrimai, toliau jų optinės savybės šiame darbe nebus aptariamoms.



44 pav. Tirtų **FP**, **PFP**, **KP** ir **PKP** junginių struktūrinės formulės.

Kvantcheminiai DFT (*angl. density functional theory*) skaičiavimai buvo atlikti doc. A. Gruodžio grupėje, bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedroje. Atliktų skaičiavimų rezultatai yra pateikti 45 ir 46 paveiksluose.

Supaprastinant skaičiavimus, ilgos molekulių etilheksil ir diheksil grandinės buvo sutrumpintos iki atitinkamai etilo ir dietilo grupių.



45 pav. Kairėje **FP** junginio pagrindinės S_0 ir sužadintų S_1 bei S_2 būsenų vidinės energijos (a) ir šuolių $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow S_2$ osciliatoriaus stiprio (b) priklausomybės nuo posūkio kampo tarp fluoreno ir pireno funkcinių grupių; dešinėje – **FP** junginio HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas, esant 120° posūkio kampui.

Kvantcheminiai skaičiavimai atskleidė, kad **FP** ir **KP** junginiai iki S_2 sužadinto lygmens turi vienodus elektroninių energijos lygmenų spektrus, osciliatoriaus stiprį ir elektronų tankio pasiskirstymą. Pastebimi skirtumai atsiranda tik S_3 ir aukštesnėse būsenose, kurias nuo S_1 ir S_2 būsenų skiria kiek daugiau nei 0,5 eV. Šie skirtumai sugerties spektruose turėtų būti matomi tik esant virš 4,0 eV (≤ 310 nm). Dėl šios priežasties toliau bus nagrinėjamos tik pagrindinė ir sužadintos S_1 bei S_2 būsenos.

Atliekant kvantcheminius skaičiavimus, buvo keičiamas posūkio kampas tarp pireno, fluoreno ir karbazolo funkcinių grupių, kas leido išsiaiškinti skirtingų konformacijų įtaką molekulos būsenų energijai ir šuoliams tarp skirtingų būsenų. Iš grafikų (45a ir 46a pav.) matoma, kad S_0 ir S_1 būsenoms būdingas platus energijos minimumas. Osciliatoriaus stipris ir vidinė energija

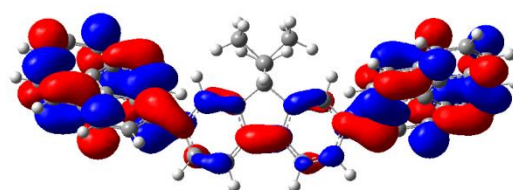
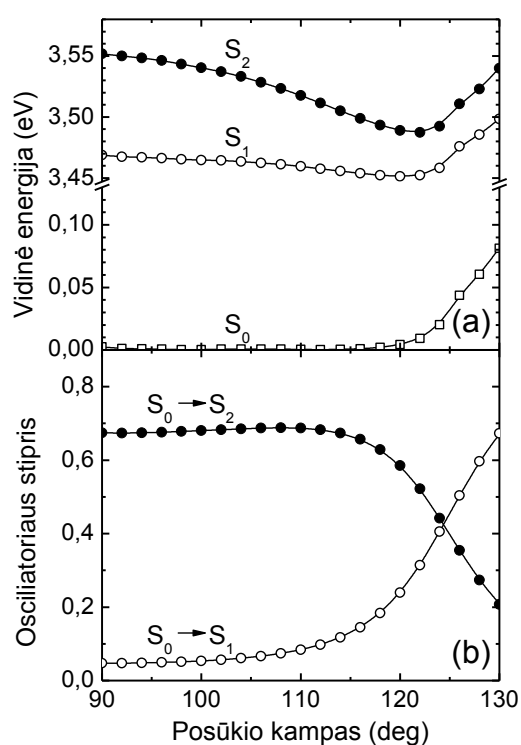
pademonstravo kampinę simetriją 90° kampo atžvilgiu (pireno funkcinė grupė tuo metu yra statmena fluoreniui) dėl to šių parametrų priklausomybės atvaizduotos pradedant nuo šio kampo. Esant didesniems kampams tarp pireno ir karbazolo/fluoreno pakaitų, pastebimai išauga molekulinės vidinės energija. Maksimalus pakaitų posūkio kampas yra apribotas visos molekulinės energijos, kuri yra šiluminės energijos $k_B T$ eilės (25 meV kambario temperatūroje). Dvinariuose junginiuose dėl plataus energijos minimumo (nuo 60° iki 120°) kambario temperatūroje pagrindinėje būsenoje galima aptikti pakaitus susisukusius įvairiais kampais. Tai taipogi parodo silpną sterinę sąveiką tarp šių funkcinų grupių šiame kampu diapazone.

Įvertinus dviejų žemiausių šuolių osciliatorių stiprius būtent tame kampu ruože, paaiškėjo, kad dominuoja $S_0 \rightarrow S_2$ šuolis (45b pav.), kuris yra būdingas pirenamis bei yra poliarizuotas išilgai ilgosios pireno molekulinės ašies [133]. Visa eile silpnesnis šuolis $S_0 \rightarrow S_1$ stipriau pasireiškia tik kampams esant didesniems nei 120° arba mažesniems nei 60° . Įdomu tai, kad dvinarių junginių S_2 būsenai turi energijos minimumą ties 117° ir 63° , kas leidžia tokiems konformerams įnešti nemenką indėlį sužadavimo relaksacijos procesuose.

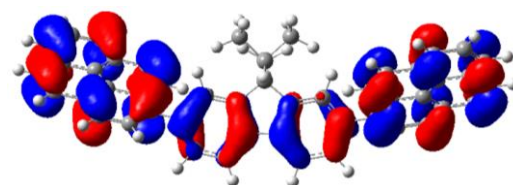
Elektronų banginių funkcijų persiklojimas esant skirtingiems sąsūkos kampams tarp fluoreno/karbazolo ir pireno leido vaizdžiai atvaizduoti suskaičiuotas dvinarių **FP** ir **KP** junginių HOMO ir LUMO orbitales. Kaip jau minėta, kambario temperatūroje molekulinės gali išsisukti $\pm 30^\circ$ nuo statmenos padėties tarp funkcinų grupių, todėl HOMO ir LUMO orbitalės buvo paskaičiuotos 120° kampui ir atvaizduotos 45 paveiksle. Pagal šiuos skaičiavimus elektronų tankis yra lokalizuotas pagrinde pireno pakaito. Esant nestatmenai pireno padėčiai atžvilgiu fluoreno, elektronų debesėlis išplinta link arčiausio fenilo žiedo fluoreno pakaito, taip padidinant π elektronų konjugaciją **FP** molekulėje. Panašios HOMO ir LUMO orbitalių konfigūracijos buvo gautos ir **KP** junginiui.

Trinarių junginių **FPF** ir **PKP** atveju buvo stebimi panašūs pagrindinės ir pirmų dviejų sužadintų būsenų energija ir osciliatorių stipriai (46 pav.). Trinariuose junginiuose stebimas platesnės galimų posūkio kampų ribos, dėl ko

$S_0 \rightarrow S_1$ šuolio intensyvumas susilygina su $S_0 \rightarrow S_2$ šuolio osciliatoriaus stipriu ties dideliais (arba mažais) posūkio kampais. Kaip ir dvinariams junginiams, S_2 būsenos energija trinariuose junginiuose turi išreikštą minimumą siaurame siaurose sąsūkos kampų ribose. Taipogi šis minimumas yra kiek gilesnis ir yra ties didesniais išsisukimo kampais (122° ir 58°). Skirtumus tarp trinarių ir dvinarių junginių pagrindinės bei pirmų sužadintų būsenų eksperimentiškai pastebėti galima būtų iš žemiausios energijos sugerties juostos intensyvumo pokyčių.



LUMO



HOMO

46 pav. Kairėje **PFP** junginio pagrindinės S_0 ir sužadintų S_1 bei S_2 būsenų vidinės energijos (a) ir šuolių $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow S_2$ osciliatoriaus stiprio (b) priklausomybės nuo posūkio kampo tarp fluoreno ir pireno funkcinių grupių; dešinėje – **PFP** junginio HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas, esant 120° posūkio kampui.

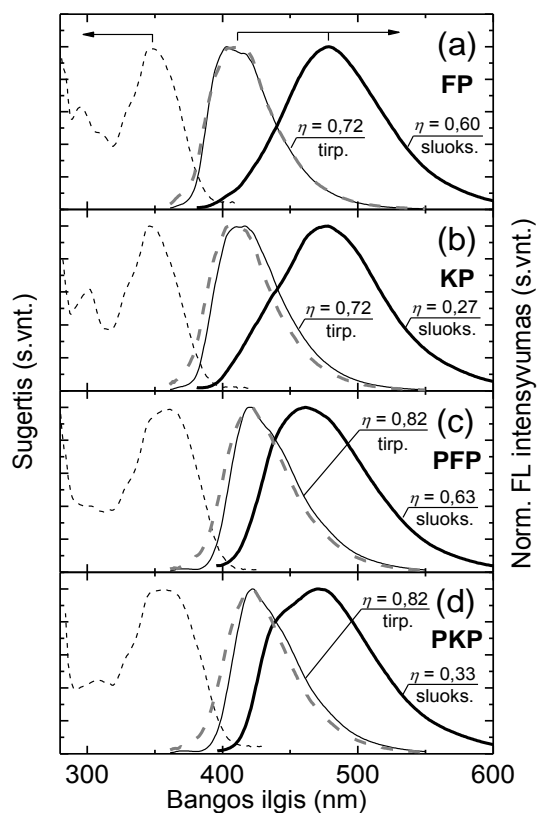
Trinarių **PFP** ir **PKP** junginių elektronų tankis HOMO ir LUMO orbitalėse yra pasiskirstęs virš centrinio fluoreno ar karbazolo fragmento ir abiejų šonuose esančių pirenų, kai visi fragmentai nėra statmeni vieni kitiems (46 pav.). Toks elektronų tankio pasiskirstymas yra labai tikėtinas, nes molekulės pagrindinėje būsenoje gali būti įvairiai susisukusios (60 - 120°).

Reziumuojant kvantcheminių skaičiavimų rezultatus dvinarių ir trinarių junginių, kur prie fluoreno/karbazolo 2- ar 2,7-pozicijose jungiami pirenai, dominuoja $S_0 \rightarrow S_1$ ir $S_0 \rightarrow S_2$ šuoliai. Tai atitinka ir kituose darbuose minimus rezultatus apie 1-pozicijoje jungiamus pirenus [133]. Naujas ir esminis gautas rezultatas yra didelių per viengubą jungtį sujungtų chromoforų žema vidujemolekulinės sąsūkos aktyvacijos energija. Tai nulemia, esant dideliems posūkio kampams (virš 120° ir žemiau 60°), padidėjusį šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ intensyvumą. Svarbiausia, tai kad trinarių junginių fragmentai tarpusavyje sudaro didesnius kampus nei dvinarių, kas daro didesnę įtaką S_1 būsenai, kuri nulemia junginių spinduliavimo savybes, kurios ir yra tiriamos šiame darbe.

Dvinarių ir trinarių fluoreno/karbazolo funkcionalizuotų pirenu junginių praskiestuose THF tirpaluose, gryname sluoksnyje ir polistireno matricoje normuoti sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 47 paveiksle. Junginių fotofizikinės savybės apibendrintos 9 lentelėje. Dvinarių **FP** ir **KP** junginių sugerties spektrai yra labai panašūs ir turi dominuojančią juostą ties 347 nm bei mažiau išreikštą juostą su smaile ties 300 nm. Trinarių junginių **PFP** ir **PKP** sugerties spektrai taipogi yra panašūs, tačiau lyginant su dvinariais junginiais žemiausios energijos sugerties juosta yra išplitusi ir pasislinkusi per 10 nm į ilgesnių bangų pusę. Pireno pakaitų padvigubinimas trinariuose junginiuose, lyginant su dvinariais, beveik dvigubai padidino ekstinkcijos koeficientą ir tuo pačiu žemiausios energijos šuolių osciliatoriaus stiprius, kas gali būti labai svarbu sluoksnių taikymuose prietaisuose. Kaip ir dvinariuose junginiuose galima išvelgti mažesnio intensyvumo juostą ties 300 nm, kurią galima priskirti fluoreno ar karbazolo fragmento sugerčiais, nes šių pavienių molekulių sugertis kaip tik yra tame spektro ruože [113,134].

Pavienių fluoreno [134], pireno [127,135] ir karbazolo [113,136] fragmentų sugertis yra žemiau 340 nm, dėl to dvinarių ir trinarių žemiausios energijos sugerties juostos gali būti priskiriamos elektroniniams $\pi-\pi^*$ šuoliams pireno ir fluoreno/karbazolo konjuguotoje sistemoje. Ši sugerties juosta taip pat aiškinama ir C. Tang *et al* [127] darbe. Be to tokį priskyrimą patvirtina ir atlikti kvantcheminiai skaičiavimai (45 ir 46 pav.), kurie parodė, kad pireno

fragmente sutelktas krūvis yra šiek tiek persiskirstęs ant šalia esančio fluoreno/karbazolo fenilo žiedo, taip pailgindamas π -konjugaciją. Ženklus sugerties juostos išplatėjimas pireno su pakaitais junginiuose, lyginant be pakaitų [133], aiškinamas žemos energijos barjeru molekulinėms konformacijoms plačiose galimų posūkio kampų ribose. Trinarių junginių sugerties juostos poslinkis į raudonąją pusę bei juostos išplitimas lyginant su dvinariais junginiais, yra susijęs su padidėjusia konjugacija ir platesniu galimų posūkio kampų tarp pireno ir fluoreno/karbazolo fragmentų pasiskirstymu, kas nulemia šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ osciliatoriaus stiprio padidėjimą. Nors skaičiavimuose nebuvo atsižvelgta į solvatacinius efektus, bet suskaičiuotos šuolių energijos dera su eksperimentiškai gautais iš sugerties spektrų.



47 pav. a) **FP**, b) **KP**, c) **PFP** ir d) **PKP** junginių sugerties (plona brūkšninė linija) ir fluorescencijos spektrai 10^{-5} M THF tirpaluose (plona ištisinė linija), grynuose sluoksniuose (stora ištisinė linija) ir PS matricoje, esant 0,06% m.d. junginio koncentracijai (pilka brūkšninė linija). FL kvantinės išeigos vertės pateiktos prie spektrų.

Dvinariai ir trinariai junginiai praskiestuose THF tirpaluose, žadinant 365 nm šviesa, pademonstravo pakankamai efektyvią fluorescenciją mėlynoje srityje su spektrų smailėmis ties 403-422 nm (47 pav.). Kaip ir sugerties atveju, tiriamų junginių fluorescencija yra pasislinkusi į raudonąją pusę lyginant su

pavieniais fluoreno/karbazolo [136,137] ar pireno [133] pakaitais, tai rodo sužadavimo pasiskirstymą ant kelių pakaitų sužadintoje būsenoje. Visų tiriamų junginių Stokso poslinkis buvo panašus (60 nm). Trinarių junginių didesnę konjuguotą sistemą lyginant su dvinariais parodo ir kiek didesnis batochrominis poslinkis. Tai sutampa ir su kvantcheminiais skaičiavimais, kurie rodo didesnius vidujemolekulinės sąsūkos kampus S_1 būsenoje.

Pireno-fluoreno/karbazolo junginių THF tirpiklyje fluorescencijos kvantinės išeigos buvo labai aukštos, atitinkamai dvinarių junginių $\eta = 0,72$, o trinarių net $\eta = 0,82$ (9 lentelė). Šiek tiek didesnes trinarių **PKP** ir **PFP** junginių FL KI, lyginant su **FP** ir **KP**, galima susieti su padidėjusiu žemiausios energijos šuolio oscilatoriaus stipriu, matomo iš sugerties matavimų, ir didesnio elektroninio sužadavimo pasiskirstymo, matomo iš FL spektrų. Taip pat įdomus faktas, kad trinarių junginių centre esantys fluorenas ar karbazolas, kaip ir dvinariuose, visiškai neįtakoja darinių FL KI. Šis rezultatas tik patvirtina, kad elektronų tankis pagrindė yra lokalizuotas pireno pakaite (45 ir 46 pav.).

9 lentelė. Fotofizikinės **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** junginių savybės 10^{-5} M THF tirpaluose ir grynuose sluoksniuose: λ_{sug} – sugerties smailės, ϵ – ekstinkcijos koeficientas, λ_{FL} – fluorescencijos smailės, τ – FL gesimo trukmė, τ_{sp} – spindulinė FL gesimo trukmė, τ_{nesp} – nespindulinė FL gesimo trukmė, η – FL kvantinė išeiga.

	THF tirpalas						Grynas sluoksnis		
	λ_{sug} (nm) (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{FL} (nm)	η	τ (ns)	τ_{sp} (ns)	τ_{nesp} (ns)	λ_{FL} (nm)	η	τ (ns)
FP	347 (37360), 296 (23840)	403, 416	0,72	2,8	3,8	9,8	478	0,60	2,3 [94%], 13,0 [6%]
CP	347 (37540), 302 (23150)	410, 416	0,72	2,3	3,2	8,1	478	0,27	2,8 [42%], 13,2 [58%]
PFP	360 (69900)	422	0,82	1,0	1,2	5,6	461	0,63	0,9 [77%], 6,0 [23%]
PCP	357 (58590)	422	0,82	1,0	1,2	5,6	470	0,33	1,1 [52%], 5,0 [48%]

Pireno-fluoreno/karbazolo junginių, įterptų maža koncentracija (<0,25% m.d.) į kietą polistireno matricą, FL spektrai nedaug skyrėsi nuo praskiestų THF tirpalų spektrų (47 pav.). PS sluoksnių su įterptomis molekulėmis spektrai

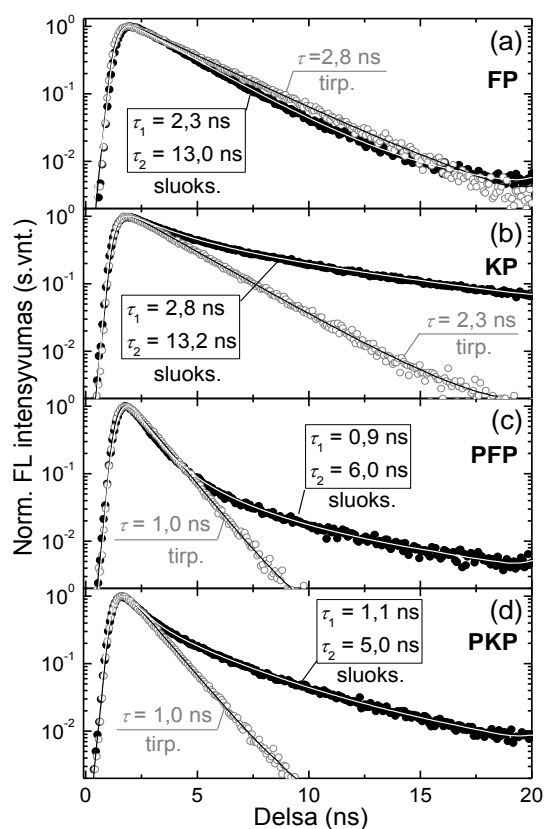
nežymiai pasislinkę į mėlynąją pusę, lyginant su tirpalų, ir tai galima būtų paaiškinti kitokiu terpės poliškumu arba nuslopintais molekulių sukimaisi sužadintoje būsenoje. Detaliau PS sluoksnių fotofizikinės savybės bus aptariamoms vėliau.

Priešingai nei junginių THF tirpalų ir PS sluoksnių, grynų sluoksnių FL spektrai yra išplitę, bestruktūriai ir pasislinkę ilgujų bangų pusėn (47 pav.). Taip pat sumažėjo grynų sluoksnių FL KI, dvinarių junginių nuo 0,72 iki 0,60 (**FP**) ir 0,27 (**KP**) bei trinarių nuo 0,82 iki 0,63 (**PFP**) ir 0,33 (**PKP**). Šios fluorescencijos savybės rodo, kad spinduliuotė vyksta iš eksimerų būsenų, kurios atsirado molekulėms agreguojantis kietame būvyje. Kadangi yra žinoma, kad pirenas, esant didelėms chromoforo koncentracijoms, sudaro eksimerus su fluorescencijos juosta ties ~485 nm [138–140], tai dvinarių ir trinarių junginių grynų sluoksnių FL juostą ties 461–478 nm galima priskirti pireno eksimerams. Kiek didesnis raudonasis poslinkis ir spektro išplitimas dvinariuose junginiuose, lyginant su **PFP** ir **PKP** junginiais, manoma yra dėl tankesnio molekulių pakavimosi agregatuose, kadangi trinarių molekulių geometrinė struktūra yra sudėtingesnė už dvinarių.

Taip pat verta paminėti, kad **FP** ir **PFP** su C9 pozicijoje prikabinta diheksil alifatine grandinėle pademonstravo panašios vertės FL KI ($\sim\eta = 0,60$), kai tuo tarpu **KP** ir **PKP** su N9 pozicijoje prikabinta etilheksil grandinėle parodė dvigubai mažesnę kvantinę išeią. FL KI siekianti net 0,60 gryname sluoksnyje, palietame įprastomis sąlygomis be papildomos apsaugos nuo deguonies, yra labai aukšta. Dvigubai mažesnė FL KI junginiuose su karbazolu ir viena etilheksil grandine yra dėl efektyvesnio fluorescencijos gesinimo susidarant agregatams. Tuo tarpu junginiuose su fluorenu ir diheksil grandine agregacija yra susilpninama, dėl ko išvengiama AIG. Šis rezultatas yra svarbus tuo, kad junginiai su diheksil grandine yra tinkamesni naudoti šviesą spinduliuojančių prietaisų aktyviame sluoksnyje negu junginiai su etilheksil grandine.

Norint nustatyti sužadintos būsenos relaksacijos kanalus dvinariuose ir trinariuose junginiuose, buvo atlikti fluorescencijos gesimo kinetikų

matavimai. FL kinetikų matavimų rezultatai yra pavaizduoti 48 paveiksle. THF tirpaluose junginiai pademonstravo vienekspontentinę FL gesimą, o įvertintos FL gyvavimo trukmės (τ) dvinariuose junginiuose buvo 2,3-2,8 ns, o trinariuose net du kartus trumpesnės – apie 1 ns. Įvertintos FL gesimo trukmės yra net 2 eilėmis trumpesnės nei pirenė be pakaitų, tai rodo žemiausios energijos $S_1 \rightarrow S_0$ šuolio panaikintą draudimą šiuose junginiuose. Šis rezultatas sutampa su sutrumpėjusia FL gyvavimo trukme pirenio junginyje su pakaitu 1-pozicijoje [133]. Du kartus sutrumpėjusi τ **PFP** ir **PKP** junginiuose bei išaugusi FL KI, lyginant su dvinariais junginiais, rodo $S_1 \rightarrow S_0$ šuolio dominavimą. Tai pavirtina ir kvantcheminiai skaičiavimai, kurie rodo, kad esant didesniems vidujemolekuliniams sąsūkos kampams trinariuose junginiuose, šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ oscilatoriaus stipris yra žymiai didesnis.



48 pav. a) **FP**, b) **KP**, c) **PFP** ir d) **PKP** junginių FL gesimo kinetikos THF tirpiklyje (pilki apskritimai) ir plonuose grynuose sluoksniuose (juodi skrituliai). Ištisinės linijos rodo vienos ar dviejų eksponenčių modeliavimo rezultatus, šalia pateiktos FL gesimo trukmės.

Elektronų sistemos delokalizacijos išaugimas, esant dideliems pakaitų posūkių kampams, nulemia išaugusį molekulos šuolio dipolinį momentą ir tuo pačiu didesnę spindulinės rekombinacijos spartą (k_{sp}). Pirenio-

fluoreno/karbazolo junginiuose buvo įvertintos spindulinės (τ_{sp}) ir nespindulinės (τ_{nosp}) rekombinacijos trukmės (9 lentelė), kurios leido nustatyti spindulinius ir nespindulinius relaksacijos mechanizmus. **PFP** ir **PKP** junginių įvertintos τ_{sp} buvo beveik tris kartus trumpesnės (1,2 ns) negu dvinarių junginių **FP** ir **KP**, atitinkamai 3,8 ir 3,2 ns. Šis rezultatas taip pat sutampa ir su tris kartus didesniu šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ osciliatoriaus stipriu. Nespindulinės rekombinacijos trukmės trinariuose junginiuose buvo beveik du kartus trumpesnės nei dvinarių, bei beveik 4,5 karto ilgesnės už spindulinės rekombinacijos trukmę, kas parodo, kad tirpaluose **PFP** ir **PKP** junginiuose dominuoja spindulinės rekombinacijos procesai.

Grynų sluoksnių FL gesimo kinetikos buvo neeksponentinės, kas rodo dėl molekulių agregacijos spindulinę rekombinaciją iš kelių galimų sužadintų būsenų. FL gesimo kinetikos buvo aprašytos dviejų eksponenčių modeliu su skirtingais svorio koeficientais (9 lentelė). Greitoji FL gesimo komponentė (τ_1) **PFP** ir **PKP** junginiuose buvo ~1 ns, o dvinariuose ~2,5 ns. Junginiuose su fluoreno pakaitu ši komponentė buvo dominuojanti (santykinis intensyvumas 77-94%), kai junginiuose su karbazolu buvo panaši į lėtosios (τ_2) komponentės įtaką. Greitoji komponentė yra siejama su eksitono migracija ir migracijos sukeltu eksitono gesinimu. Turint galvoje, kad gryname sluoksnyje formuojasi agregatai, lėtoji sužadavimo relaksacijos komponentė (τ_2 dvinariuose junginiuose ~13 ns, o trinariuose ~5 ns) siejama su agregatų būsenomis. Dėl skirtingų alifatinių grandinių prijungtų prie fluoreno C9 pozicijoje ir karbazolo N9 pozicijoje, kurios nulemia molekulių pakavimąsi agregate, **FP** ir **PFP** junginiuose labiau dominuoja greiti relaksacijos procesai, kai tuo tarpu **KP** ir **PKP** junginiuose stebimi ir eksimerams būdingi fluorescencijos gesimo procesai. Akivaizdu, kad diheksil grandinės prijungtos prie fluoreno pakaito dėl sterinių sąveikų neleidžia molekulėms glaudžiai pakuotis agregatuose, skirtingai nei etilheksil grandinės prijungtos prie karbazolo.

Vidujemolekulinė sąsūka yra dažnas reiškinys junginiuose, kur pakaitai sujungti per viengubas jungtis [109]. Sąsūkos galimybė matosi lyginant molekulinės savybes tirpaluose ir polistireno matricoje, kur sąsūka yra

ribojama. Matome, kad kinetika PS matricoje yra nevieneksponentinė ir iš esmės skiriasi nuo tirpalų. PS matricoje įterptų pireno-fluoreno/karbazolo junginių sužadintos būsenos kinetikos buvo aprašytos dviejų eksponenčių modeliu, kurio dominuojančios gesimo komponentės santykinis intensyvumas siekė 83%. Mažos koncentracijos PS sluoksniuose dominuojanti FL gyvavimo trukmė buvo netoli 30% ilgesnės nei tirpaluose (49b pav.). Visi šie skirtumai priskiriami priskiriami tam faktui, kad PS matricoje molekulės yra užšaldomos įvairiais kampais ir dėl to gaunamas sistemos nehomogeniškumas. Tokiose sistemose stebimas kinetikos nevienalytiškumas, spektriniai pokyčiai. Tai suteikia papildomą patvirtinimą apie vidujemolekulinę sąsūką sužadintoje būsenoje.

Kvantcheminiai skaičiavimai dvinariuose ir trinariuose junginiuose parodė potencinės energijos minimumą sužadintoje būsenoje (45a ir 46a pav.). Šie minimumai galimai galėtų būti dar labiau išreikšti, jei skaičiavimuose būtų įvertintas ir solvacinio apvalkalo efektas. Kadangi pagrindinėje būsenoje potencinės energijos minimumas yra plokščias ir leidžia platų posūkio kampų pasiskirstymą, sužadinimas sukuria dar kitaip susisukusius konformerus. Tirpale sužadinimas migruoja iki potencinio minimumo ir pasuka konformerus 120° , dėl ko sutrumpėja sužadintos būsenos gyvavimo trukmė (trinariams junginiams iki 1 ns). Kadangi kietoje PS matricoje vidujemolekulinės sąsūkos yra uždraustos, tai chromoforai tarpusavyje sudaro mažesnius kampus, dėl ko spinduliuotė vyksta iš kitaip susisukusių konformerų, kuri yra pasislinkusi į trumpesniųjų bangų pusę, o FL gesimas tampa neeksponentinis.

Spinduliuotės gesinimas didėjant chromoforų koncentracijai yra rimta problema, ribojanti efektyviai šviečiančių medžiagų panaudojimą kietakūnio apšvietimo prietaisuose. Su šia problema susidūrė nemažai mokslininkų ir įveikė ją sukurdami sudėtingas trimates molekulių struktūras (pvz.: spiro-, žvaigždinės ar dendrimerinės) arba prikabindami papildomas grupes (pvz.: šakotas alifatines grandines), kurios kliudo molekulėms agreguotis ir tuo pačiu mažina koncentracinį gesinimą [126,141–143]. Todėl būtų įdomu ištirti FL koncentracinio gesinimo efektą šiose pireno-fluoreno/karbazolo medžiagose.

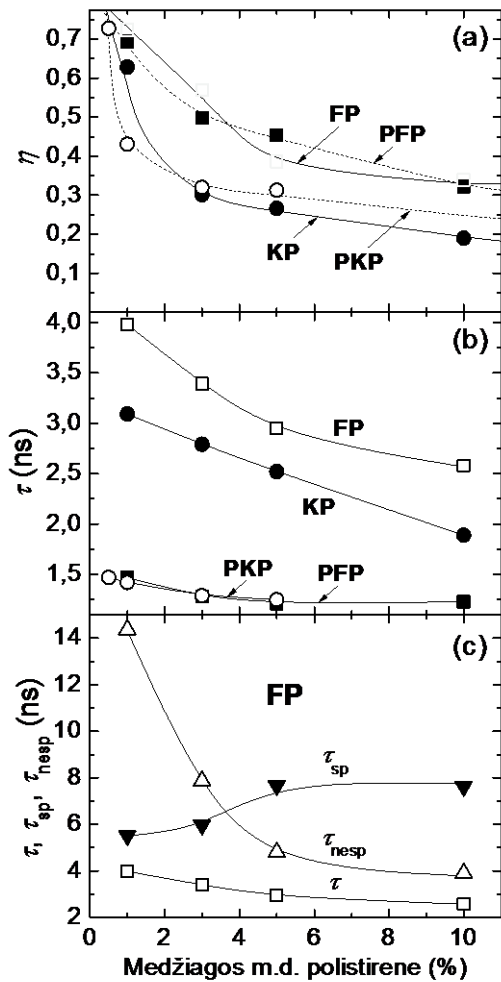
FL KI matavimų rezultatai **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** junginiuose atskleidė, kad grynuose sluoksniuose našumas krito 20-60% lyginant su tirpalais dėl molekulių agregacijos (9 lentelė).

FL koncentracinis gesinimas buvo tiriamas įterpus pireno-fluoreno/karbazolo junginius į kietą polistireno matricą 0,06-10% m.d. (49a pav.). Norint pilną vaizdą, prie FL kvantinės išėigos duomenų taip pat yra pateiktos ir sužadintos būsenos gesimo trukmės didėjant chromoforų koncentracijai (49b pav.). Esant mažoms tiriamų medžiagų koncentracijoms ($\leq 1\%$ m.d.), FL KI vertės yra panašios į tirpaluose esančių pavienių molekulių vertes. Didinant medžiagos koncentraciją iki 10% m.d., stebimas ženklus FL KI kritimas iki 0,2-0,25 **KP** ir **PKP** junginiams bei iki 0,35 **FP** ir **PFP**. PS sluoksniuose, kaip ir grynuose sluoksniuose, mažesnis FL gesimas buvo stebimas junginiuose su fluorenu ir prie jo prijungta diheksil grandine, kuri trukdo formuotis agregatams. Svarbu paminėti, kad molekulių agregacija PS sluoksniuose yra kitokio pobūdžio negu grynuose sluoksniuose, kadangi net ir esant didžiausiai medžiagos koncentracijai PS matricoje, nebuvo stebimas joks juostos išplitimas ar ženklus poslinkis ilgųjų bangų pusėn, kas gryname sluoksnyje buvo priskirta eksimerų spinduliuotei.

Skirtingą molekulių pakavimąsi patvirtina ir mažesnės FL KI vertės esant didelėms chromoforų koncentracijoms, lyginant su grynais sluoksniais. Kitų autorių gauti rezultatai ir šie duomenys rodo, kad fluorescencijos gesinimas atsiranda dėl plokščių pireno pakaitų susiklojimo vienas ant kito, ir **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** atveju pireno pakaitai yra mažiau apsaugoti nuo agregacijos skirtingai nuo dendrimerų ar žvaigždinių junginių su pireno kamieniu [132,142,143].

Tiriamų junginių skirtingomis koncentracijomis įterptų į PS matricą dominuojančios sužadintos būsenos gyvavimo trukmės pateiktos 49b paveiksle. Esant mažoms medžiagos koncentracijoms, FL gesimo trukmės yra panašios kaip tirpaluose esančių pavienių molekulių. Kaip ir tirpaluose, trinarių junginių FL gesimo trukmės yra apie 2 kartus trumpesnės nei dvinariuose.

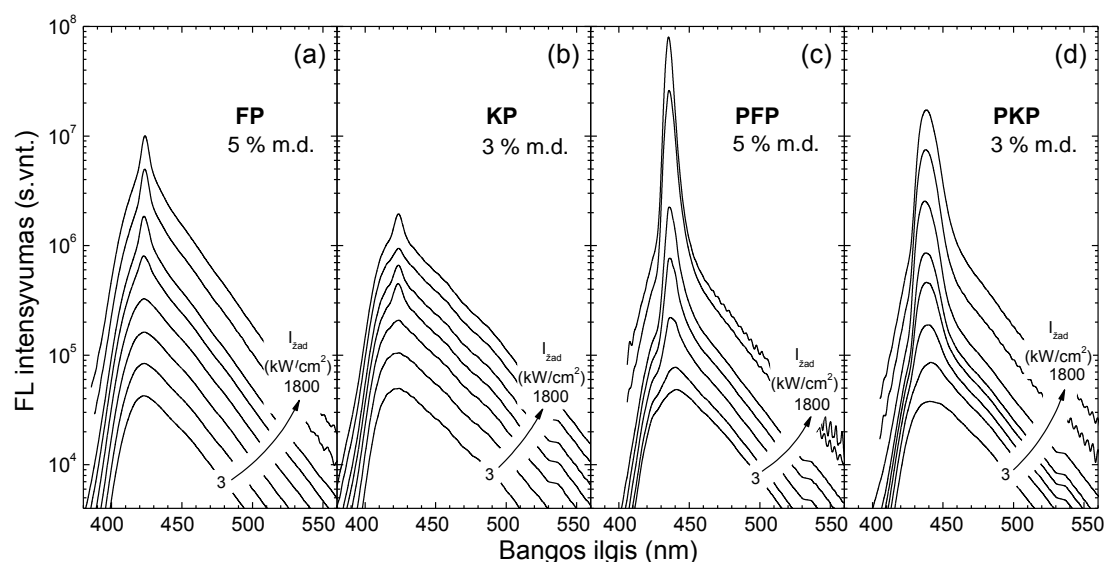
Didėjant chromoforų koncentracijai polistirene, stebimas gyvavimo trukmių trumpėjimas, kuris dvinariams junginiams buvo spartesnis negu trinariams.



49 pav. FP, KP, PFP ir PKP junginių įterptų PS matricą skirtingomis koncentracijomis a) FI kvantinės išieigos ir b) dominuojančios FL gesimo trukmės. c) FP junginio FL gesimo trukmių (τ) ir įvertintų spindulinių (τ_{sp}) ir nespindulinių (τ_{nesp}) gesimo trukmių priklausomybės nuo medžiagos koncentracijos PS sluoksnyje.

Nustatytos spindulinės ir nespindulinės relaksacijos trukmės vienam junginiui (FP) yra pateiktos 49c paveiksle. Turint omeny sąryšį $1/\tau = 1/\tau_{sp} + 1/\tau_{nesp}$, τ mažėjimas didėjant koncentracijai yra priklausomas nuo pastovaus τ_{nesp} mažėjimo. Priešingai, τ_{sp} pademonstravo netgi lėtą augimą. Panašiai elgėsi ir likę dvinariai ir trinariai junginiai rodydami nespindulinę deaktyvaciją kaip dominuojantį sužadintos būsenos relaksacijos kanalą. Didėjant koncentracijai išaugęs nespindulinių relaksacijos kanalų kiekis, gali būti aiškinamas padidėjusiu tarpmolekuliniu eksitono šuolio dipolinių momentų sąryšiu, kas nulemia eksitonų migraciją šokuojant į žemesnės energijos gesiklių centrus (pvz.: defektus, deformacijas ir kt.). Nespindulinių relaksacijos procesų

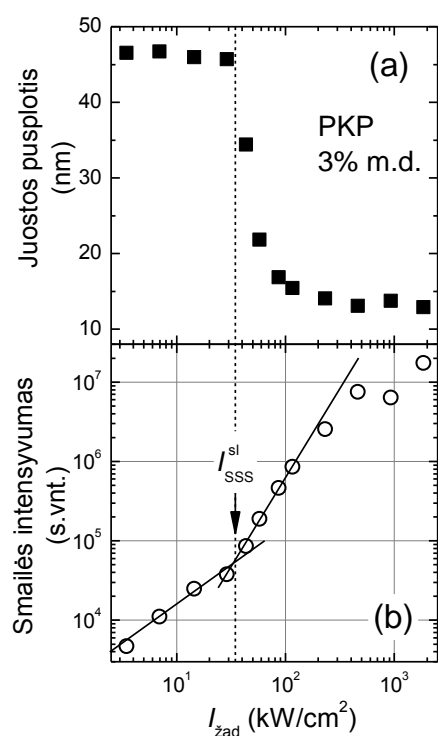
vyravimas junginiuose, kur stebimas FL koncentracinis gesinimas polimero matricoje, yra priešingas dominuojančiai spindulinei relaksacijai, kuri pasireiškia molekulėms sudarant grynus sluoksnius. Akivaizdu, kad tai yra susiję su skirtingu molekulių pakavimusi grynuose sluoksniuose ir spinduliuojančios eksimerų būsenos formavimusi, kuri išlaiko santykinai aukštą FL KI (iki 0,63) ir yra atsakinga už ilgai gyvuojančias sužadintas būsenas.



50 pav. a) **FP**, b) **KP**, c) **PFP** ir d) **PKP** junginių įterptų į PS matricą luminescencijos savybės žadinant plona juostele ir stebint sustiprintą savaiminę spinduliuotę iš bandinio krašto.

Tiriami pireno-fluoreno/karbazolo junginiai buvo įterpti į PS matricą skirtingomis koncentracijomis (nuo 0,06% m.d. iki 10% m.d.) ir atlikti savaiminės sustiprintos spinduliuotės matavimai, norint išsiaiškinti medžiagos galimybes sustiprinti šviesą. 50 paveiksle pateiktos **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** junginių spektrų kitimai, keičiant žadinančio lazerio spindulio intensyvumą. Spektrai pateikti, esant optimalioms chromoforų koncentracijoms, kurios pademonstravo žemiausią I_{SS}^{sl} vertę. Esant mažam sužadinimo galios tankiui, visi junginiai pademonstravo plačias savaiminės spinduliuotės juostas, kurios dėl reabsorbcijos efekto yra batochromiškai pasislinkusios per kelias dešimtis nanometrų. Taip pat dėl reabsorbcijos trumpabangis spektrų kraštas yra turi staigsnį šlaitą negu spektrai matuoti atgalinės geometrijos atveju (47 pav.).

Augant sužadavimo galios tankiui, išryškėja FL juostos susiaurėjimas, kuris parodo SSS atsiradimą. SSS smailė pasirodo ties savaiminės spinduliuotės juostos maksimumu ir dvinariams junginiams yra ties 424 nm, o trinariams ~436 nm. Tolydžiai didinant sužadavimo intensyvumą, staigus spinduliuotės juostos susiaurėjimas ir spinduliuotės intensyvumo iš tiesinės į supertiesinę pakitimas įvyksta ties I_{SSS}^{sl} verte. Juostos pusplotis ir spinduliuotės intensyvumo priklausomybės nuo žadinamos lazerio spinduliuotės galios tankio (trinariui **PKP** junginiui) yra pavaizduotos 51 paveiksle. Panašiai kaip ir kituose junginiuose į PS matricą įterpus 3% m.d. **PKP** junginio buvo stebimas beveik 4 kartus sumažėjęs FL juostos pusplotis, o I_{SSS}^{sl} vertė pasiekė net 35 kW/cm^2 . Pireno-fluoreno/karbazolo junginių SSS savybės detalios aprašytos 10 lentelėje. Iš šių duomenų matyti, kad žemiausia slenkstinė sužadavimo vertė 20 kW/cm^2 buvo pasiekta **PFP** junginyje 5% m.d. PS sluoksnyje, o juostos pusplotis sumažėjo net iki 5 nm.



51 pav. PKP junginio įterpto į 3% m.d. PS matricą a) juostos pusplotio ir b) FL juostos smailės intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo galios tankio ($I_{\text{žad}}$). I_{SSS}^{sl} rodo slenkstinę žadinimo galios tankio vertę, ties kuria pasireiškia SSS spektriniai pokyčiai.

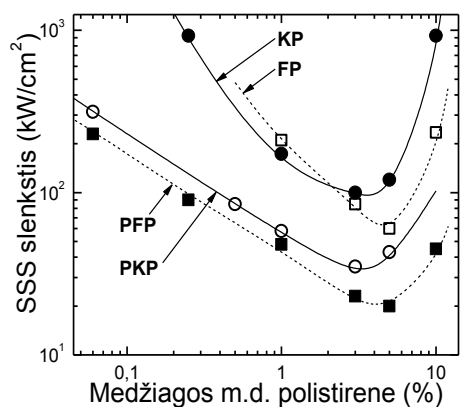
I_{SSS}^{sl} vertė yra svarbus parametras nurodantis medžiagos kaip aktyvios terpės tinkamumą lazerinėse sistemose. Žemesnė medžiagos I_{SSS}^{sl} vertė leistų

prietaisui veikti prie mažesnio srovės tankio [72,74]. Molekulių išsidėstymas kietame būvyje vaidina svarbų vaidmenį gaunant aukštas FL kvantines išeigas ir priverstinę spinduliuotę. Dėl to SSS savybių tyrimas, keičiant medžiagos, kaip aktyvios terpės, koncentraciją, tampa labai svarbus. Be to, šie tyrimai yra būtini norint nustatyti optimalią chromoforų koncentraciją lazerinėse sistemose [90,S3].

10 lentelė. FP, KP, PFP ir PKP junginių, optimalia koncentracija įterptų į PS matricą, SSS savybės. c_{opt} – optimali koncentracija ties kuria I_{SSS}^{sl} vertė yra žemiausia; λ_{SSS} – SSS juostos smailės padėtis; FWHM – SSS juostos pusplotis; k_R – spindulinės rekombinacijos sparta.

	c_{opt} (% m.d.)	λ_{SSS} (nm)	I_{SSS}^{sl} (kW/cm ²)	FWHM (nm)	k_R $\times 10^8$ (s ⁻¹)
FP	5	424	60	9	1,7
KP	3	424	100	19	1,1
PFP	5	435	20	5	3,8
PKP	3	437	35	13	2,5

SSS slenkstinės vertės priklausomybės nuo junginių **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** įterptų į polistireno matricą koncentracijos yra pateiktos 52 paveiksle. Visų junginių SSS savybės pakankamai jautriai reagavo į chromoforų koncentracijos pokyčius. Iš grafiko matyti, jog didinant chromoforų koncentraciją nuo mažiausių, I_{SSS}^{sl} tolydžiai mažėja, kol pasiekia optimalią koncentraciją ties kuria I_{SSS}^{sl} vertė yra mažiausia ir toliau vėl didėja. Tokią priklausomybę galima būtų paaiškinti tuo, kad esant mažai molekulių koncentracijai atstumai tarp jų yra dideli ir našus šviesos stiprinimas nevyksta, dėl ko stebimos auštos I_{SSS}^{sl} vertės. Didėjant chromoforų koncentracijai (iki 3-5% m.d.), mažėja tarpmolekuliniai atstumai ir optiniai nuostoliai, dėl ko sumažėja ir SSS slenksčio vertės. Tolimesnis chromoforų didinimas PS matricoje sukelia molekulių agregaciją, kuri nulemia sugerties juostos poslinkį link sustiprintos savaiminės spinduliuotės srities. Tai stipriai padidina optinius nuostolius ir tuo pačiu I_{SSS}^{sl} vertes (52 pav.).



52 pav. SSS slenkstinių verčių priklausomybė nuo **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** koncentracijos PS matricioje.

Einšteino B koeficientas, priverstinių šuolių tikimybė, yra atvirkščiai proporcingas sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenksčiui:

$$B \propto \frac{c^3}{8\pi h \nu_0^3} k_R, \quad (1)$$

kur c – šviesos greitis vakuume, ν_0 – spinduliuotės dažnis, h – Planko konstanta, k_R – spindulinių šuolių sparta ($k_R = \eta/\tau$). Iš šio sąryšio matyti, jog didžiausia k_R vertė turėtų atitikti žemiausią SSS slenkščio vertę. Tai leidžia suskirstyti medžiagas pagal k_R vertes, tikintys gauti geriausias SSS savybes ir žemiausią SSS slenkštį junginiuose su didžiausia k_R [122]. Įvertintos **FP**, **KP**, **PFP** ir **PKP** junginių, įterptų į PS matricą optimaliomis koncentracijomis, spindulinių šuolių spartos yra pateiktos 10 lentelėje. Gauti duomenys kaip tik patvirtina šitą teiginį, **PFP** junginys pademonstravo didžiausią spindulinių šuolių spartą ($3,8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) ir tuo pačių žemiausią slenkštį (20 kW/cm^2), kai tuo tarpu **KP** junginys parodė žemiausią k_R ($1,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) ir aukščiausią I_{SSS}^{sl} (100 kW/cm^2). Gautos žemiausios SSS slenkstinės vertės pirenofluoreno/karbazolo junginiuose gerai dera su kitų mažų molekulių I_{SSS}^{sl} vertėmis [76,90,S3]

Įdomu tai, kad trinariai junginiai pademonstravo žemesnes SSS slenkstines vertes negu **FP** ir **KP**, ką galima būtų susieti su sudėtingesne molekulių geometrine struktūra, kuri neleidžia molekulėms tankiai pakuotis ir dėl to susilpnėja tarpmolekuliniai sąryšiai ir sumažėja nespindulinių relaksacijos procesų tikimybė. Kita vertus, **FP** ir **PFP**, fluoreno C9 pozicijoje turintys diheksil pakaitą, pademonstravo žemesnę I_{SSS}^{sl} negu **KP** ir **PKP**,

karbazolo N9 pozicijoje turintys etilheksil pakaitą, kas taip pat siejama su susilpnėjusia tarpmolekuline sąveika. Šie SSS rezultatai dera su fluorescencijos spektriniais ir koncentracinio gesinimo duomenimis ir rodo, kad daugiachromoforius junginius su dideliu skaičiumi spinduliuojančių chromoforų sujungtų per viengubas jungtis, kurie demonstruoja aukštas kvantines išeigas, trumpos FL gyvavimo trukmės ir yra sudėtingos geometrinės struktūros, galima panaudoti šviesą spinduliuojančiuose prietaisuose kaip aktyvią terpę. Optiškai neaktyvių stambių alifatinių grandinių prijungimas yra palankus iš tirpalų ruošiamiems ploniems sluoksniams, kuriuose jos sumažina žalingą molekulių agregaciją.

Skyriaus pagrindiniai rezultatai ir išvados

Elektroninių spektrų analizė parodė, kad vienguba jungtimi 2,7-pozicijose sujungtuose pireno-fluoreno/karbazolo junginiuose dominuoja „pireno tipo“ $S_0 \rightarrow S_2$ šuoliai ir dalinai leistinas $S_0 \rightarrow S_1$ šuolis. $S_0 \rightarrow S_1$ šuolis vyksta tik esant dideliems vidujemolekulinės sąsūkos kampams (molekulei plokštėjant), kurie yra pasiekiami dėl mažo sukimosi aktyvacijos barjero. Trinariai junginiai rodo platesnį leidžiamų sąsūkos kampų tarp pireno ir fluoreno/karbazolo pakaitų pasiskirstymą, kuris nulemia tris kartus padidėjusį $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stiprį dėl ko stebimos aukštesnės fluorescencijos kvantinės išeigos ($\eta = 0,82$) ir spartesnės fluorescencijos gyvavimo trukmės ($\tau = 1,0$ ns) nei dvinariuose junginiuose ($\eta = 0,72$, $\tau \approx 2,5$ ns). Įdomu tai, kad centrinio chromoforo pasirinkimas tarp karbazolo ir fluoreno neturi jokios įtakos fluorescencijos spektrui ir kvantinei išeigai, taip dar patvirtinama, kad elektronų tankis yra susikoncentravęs pireno funkcinėje grupėje.

Tirpalų ir kieto kūno spektrinių savybių ir sužadintos būsenos gesimo dinamikos palyginimas rodo sužadintos būsenos sąsūką tirpale, kurią patvirtina ir kvantcheminiai skaičiavimai. Koncentracinio gesinimo tyrimai kietame kūne atskleidė, kad žalinga tarpmolekulinė sąveika yra susilpninama įterpus stambias diheksil grupes. Jos dėl sterinės sąveikos leido sumažinti

koncentracinį gesinimą ir pasiekti labai aukštas fluorescencijos kvantines išeigas (iki 0,63) grynuose sluoksniuose.

Trinariuose junginiuose, lyginant su dvinariais, kartu su tris kartus pagreitėjusia spinduline rekombinacijos sparta, tris kartus sumažėjo ir sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstinės vertės. Geriausias sustiprintos savaiminės spinduliuotės savybes su žemiausiomis sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstinėmis vertėmis (iki 20 kW/cm²) pademonstravo triniai pirenokarbazolo/fluoreno junginiai įterpti inertinėje polistireno matricoje pakankamai aukštomis optimaliomis koncentracijomis (3-5% m.d.). Rezultatai parodė galimybę panaudoti pirenofluoreno/karbazolo junginius, kuriuose pakaitai sujungti 2,7-pozicijose, kaip efektyvius mėlynus spindulius ar aktyvią terpę lazerinėse sistemose.

IV-as ginamasis teiginys:

Vidujemolekulinė sąsūka įgalina padidinti vienguba jungtimi sujungtų pirenokarbazolo/fluoreno trinarių darinių fluorescencijos išeigą iki $\eta = 0,82$ bei sumažinti gyvavimo trukmę iki 1 ns, lyginant su dvinariais. Tai leidžia pasiekti žemą (iki 20 kW/cm²) sustiprintos savaiminės spinduliuotės slenkstį, esant aukštai medžiagos koncentracijai (iki 5% m.d.). Fluorescencijos koncentracinį gesinimą ženkliai sumažina diheksil grupės įvestos fluoreno fragmento centrinėje dalyje, kas užtikrina iki $\eta = 0,63$ gryno sluoksnio fluorescencijos kvantinį našumą.

Rekomendacijos tolimesniam medžiagų tobulinimui:

- Ieškoti plokščių, ištęstą elektronų sistemą turinčių molekulių (pvz.: jungti karbazolus ne 3,6 o 2,7 pozicijoje), tai pagerina ir šviesos ištrūką iš sužadinto sluoksnio;
- Silpninti eksitonų pernašą, sudarant statmenai molekulės plokštumai orientuotas šakotas nekonjuguotas grandinėles, erdvinius skyriklius;

- Mažinti spinduliuojančių grupių vidumolekulinės sąsūkos galimybes, sudarant papildomas jungtis;
- Masyvių molekulinį fragmentų jungimas triadose užtikrina stabilias amorfinių sluoksnių formavimo savybes;
- Kartu jungti panašios konjugacijos didelės molekulės, užtikrinančias geresnę šviesos sugertį ir sparčią sužadavimo pernašą į spinduolio grupę, bei atliekančias erdvinių skyriklių ir krūvio pernašos funkcijas (pavyzdžiui, karbazolo fluoreno ar fluoreno pireno fragmentus).

Literatūros sąrašas

1. D. Horn and J. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4330–4361 (2001).
2. J. C. De Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **9**, 230–232 (1997).
3. K. L. Shaklee, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475 (1971).
4. C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions* (Elsevier Publishing Co., 1968).
5. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, 1970).
6. S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* 74–91 (2001).
7. L. Chen, S. Xu, D. McBranch, and D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9302–9303 (2000).
8. V. Sivamurugan, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Gruodis, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, and S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. B* **114**, 1782–1789 (2010).
9. R. Karpicz, S. Puzinas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, S. Jursenas, J. V. Grazulevicius, S. Grigalevicius, and V. Gulbinas, *J. Chem. Phys.* **134**, 204508 (2011).
10. J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, and D. Zhu, *Chem. Commun.* 1740–1741 (2001).
11. B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14410–14415 (2002).
12. R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8565–8566 (2000).
13. H. Tong, Y. Dong, Y. Hong, M. Haussler, J. W. Y. Lam, H. H.-Y. Sung, X. Yu, J. Sun, I. D. Williams, H. S. Kwok, and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2287–2294 (2007).
14. Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5361–5388 (2011).
15. H.-H. Lin, Y.-C. Chan, J.-W. Chen, and C.-C. Chang, *J. Mater. Chem.* **21**, 3170 (2011).
16. T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, and U. Scherf, *Nat Mater* **2**, 408–412 (2003).
17. H. Gao, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, X. Zhao, J. E. Millstone, and J. M. J. Fréchet, *Nano Lett.* **10**, 1440–1444 (2010).
18. T. Piok, S. Gamerith, C. Gadermaier, H. Plank, F. P. Wenzl, S. Patil, R. Montenegro, T. Kietzke, D. Neher, U. Scherf, and others, *Adv. Mater.* **15**, 800–804 (2003).
19. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *Adv. Mater.* **17**, 1141–1144 (2005).
20. C. P. Chan, Y. Bruemmel, M. Seydack, K. Sin, L. Wong, E. Merisko-Liversidge, D. Trau, R. Renneberg, *Anal. Chem.* **76**, 3638–3645 (2004).
21. H. Y. Kim, T. G. Bjorklund, S.-H. Lim, and C. J. Bardeen, *Langmuir* **19**, 3941–3946 (2003).

22. J. Jang, J. Ha, and J. Cho, *Adv. Mater.* **19**, 1772–1775 (2007).
23. S. J. Toal, K. A. Jones, D. Magde, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11661–11665 (2005).
24. L. Wang, L. Dong, G.-R. Bian, L.-Y. Wang, T.-T. Xia, and H.-Q. Chen, *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 1300–1303 (2005).
25. T. Han, X. Feng, B. Tong, J. Shi, L. Chen, J. Zhi, and Y. Dong, *Chem. Comm.* **48**, 416 (2012).
26. R. Hu, J. W. Y. Lam, J. Liu, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Yue, K. S. Wong, M. M. F. Yuen, and B. Z. Tang, *Polym. Chem.* (2012).
27. H. Liu, J. Xu, Y. Li, and Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **43**, 1496–1508 (2010).
28. W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, and I. John Wiley & Sons, *Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications* (Wiley-VCH, 2004).
29. T. Asahi, T. Sugiyama, and H. Masuhara, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1790–1798 (2008).
30. R. Yasukuni, T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, M. Sliwa, J. Hofkens, F. C. Schryver, M. Auweraer, A. Herrmann, and K. Müllen, *Appl. Phys. A* **93**, 5–9 (2008).
31. B.-K. An, S.-K. Kwon, and S. Y. Park, *Angew. Chem.* **119**, 2024–2028 (2007).
32. C. Zheng, X. Xu, F. He, L. Li, B. Wu, G. Yu, and Y. Liu, *Langmuir* **26**, 16730–16736 (2010).
33. C. J. Bhongale, C.-W. Chang, C.-S. Lee, E. W.-G. Diau, and C.-S. Hsu, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13472–13482 (2005).
34. S. S. Palayangoda, X. Cai, R. M. Adhikari, and D. C. Neckers, *Org. Lett.* **10**, 281–284 (2008).
35. K. Itami, Y. Ohashi, and J. Yoshida, *J. Org. Chem.* **70**, 2778–2792 (2005).
36. M. Han and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10951–10955 (2005).
37. D. Xiao, L. Xi, W. Yang, H. Fu, Z. Shuai, Y. Fang, and J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6740–6745 (2003).
38. C. Vijayakumar, K. Sugiyasu, and M. Takeuchi, *Chem. Sci.* **2**, 291 (2011).
39. R. Kabe, H. Nakanotani, T. Sakanoue, M. Yahiro, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **21**, 4034–4038 (2009).
40. G. Yu, S. Yin, Y. Liu, J. Chen, X. Xu, X. Sun, D. Ma, X. Zhan, Q. Peng, Z. Shuai, B. Tang, D. Zhu, W. Fang, and Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6335–6346 (2005).
41. S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y.-H. Wang, and Y. Luo, *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
42. Q. Peng, Y. Yi, Z. Shuai, and J. Shao, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9333–9339 (2007).
43. S. Chatterjee, A. Mukherjee, K. K. Mahalanabis, and S. C. Bhattacharya, *J. Surface Sci. Technol.* **24**, 195-205(2008).
44. Y. Dwivedi, L. de Boni, P. J. Gonçalves, L. M. Mairink, R. Menegatti, T. L. Fonseca, and S. C. Zilio, *Spectrochim. Acta A* **105**, 483–487 (2013).

45. D. S. Noyce, E. Ryder jr, and B. H. Walker, *J. Org. Chem.* **20**, 1681–1686 (1955).
46. M. Hanack, B. Behnisch, H. Häckl, P. Martinez-Ruiz, and K. H. Schweikart, *Thin Solid Films* **417**, 26–31 (2002).
47. D. Oelkrug, A. Tompert, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Hohloch, H. Meier, and U. Stalmach, *Synth. Met.* **83**, 231–237 (1996).
48. D. B. Kim, C. H. Choi, S. H. Lee, Y. S. Lee, K. Zong, and S. C. Yu, *Colloid Surface A* **303**, 201–206 (2007).
49. H. Walba and G. E. K. Branch, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3341–3348 (1951).
50. H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, M. Häußler, J. W. Y. Lam, Z. Li, Z. Guo, Z. Guo, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.* 3705 (2006).
51. Y. Ren, Y. Dong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, and K. S. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 468–473 (2005).
52. T.-T. Wang, S.-M. Chung, F.-I. Wu, C.-F. Shu, and E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. B* **109**, 23827–23835 (2005).
53. H. R. Chung, E. Kwon, H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth* **294**, 459–463 (2006).
54. Y.-Y. Sun, J.-H. Liao, J.-M. Fang, P.-T. Chou, C.-H. Shen, C.-W. Hsu, and L.-C. Chen, *Org. Lett.* **8**, 3713–3716 (2006).
55. M. Leclerc, *Adv. Mater.* **11**, 1491–1498 (1999).
56. S. S. Balamurugan, G. B. Bantchev, Y. Yang, and R. L. McCarley, *Angew. Chem.* **117**, 4950–4954 (2005).
57. J. R. Lawrence, G. H. Shim, P. Jiang, M. G. Han, Y. Ying, and S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **17**, 2344–2349 (2005).
58. R. A. Potyrailo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 702–723 (2006).
59. A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139–4176 (2002).
60. R. J. Mortimer, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, *Displays* **27**, 2–18 (2006).
61. C. Löwe and C. Weder, *Adv. Mater.* **14**, 1625–1629 (2002).
62. B. R. Crenshaw and C. Weder, *Chem. Mater.* **15**, 4717–4724 (2003).
63. M. Kinami, B. R. Crenshaw, C. Weder, *Chem. Mater.* **18**, 946–955 (2006).
64. B. R. Crenshaw and C. Weder, *Adv. Mater.* **17**, 1471–1476 (2005).
65. B. R. Crenshaw, M. Burnworth, D. Khariwala, A. Hiltner, P. T. Mather, R. Simha, and C. Weder, *Macromolecules* **40**, 2400–2408 (2007).
66. S. McMasters and L. A. Kelly, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1046–1055 (2006).
67. S. Takahashi, K. Nozaki, M. Kozaki, S. Suzuki, K. Keyaki, A. Ichimura, T. Matsushita, and K. Okada, *J. Phys. Chem. A* **112**, 2533–2542 (2008).
68. J. Kunzleman, B. R. Crenshaw, M. Kinami, and C. Weder, *Macromol. Rapid Comm.* **27**, 1981–1987 (2006).
69. B. R. Crenshaw, J. Kunzleman, C. E. Sing, C. Ander, and C. Weder, *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 572–580 (2007).
70. C. Pietsch, R. Hoogenboom, and U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5653–5656 (2009).
71. Y. Q. Zhang, G. Y. Zhong, X. A. Cao, *J. Appl. Phys.* **108**, 083107 (2010).
72. N. Tessler, *Adv. Mater.* **11**, 363–370 (1999).

73. E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, and M. A. Díaz-García, *Org. Electron.* **7**, 319–329 (2006).
74. I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **107**, 1272–1295 (2007).
75. I. D. Samuel and G. A. Turnbull, *Mater. Today* **7**, 28–35 (2004).
76. E. M. Calzado, P. G. Boj, and M. A. Díaz-García, *IJMS* **11**, 2546–2565 (2010).
77. G. Kranzelbinder and G. Leising, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 729 (2000).
78. B. H. Soffer, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 266 (1967).
79. N. Karl, *Phys. Status Solidi A* **13**, 651–655 (1972).
80. O. S. Avanesjan, V. A. Benderskii, V. K. Brikenstein, V. L. Broude, L. I. Korshunov, A. G. Lavrushko, and I. I. Tartakovskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **29**, 165–174 (1974).
81. F. J. Duarte and L. W. Hillman, *Dye Laser Principles, with Applications* (Academic Press, 1990).
82. D. Moses, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3215 (1992).
83. F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García, and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 424–430 (1996).
84. F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Science* **273**, 1833–1836 (1996).
85. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature* **382**, 695–697 (1996).
86. S. Lattante, M. De Giorgi, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Gigli, R. Cingolani, and M. Anni, *J. Appl. Phys.* **100**, 023530 (2006).
87. D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, O. Werner, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, A. Gerhard, P. Stössel, and H. Vestweber, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4693 (2004).
88. M. Sadrai and G. R. Bird, *Opt. Commun.* **51**, 62–64 (1984).
89. G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Nogues, X. Pan, and F. Garnier, *Adv. Mater.* **8**, 242–245 (1996).
90. E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, R. Gomez, J. L. Segura, and M. A. Diaz-Garcia, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13595–13605 (2007).
91. S. Jursenas, N. Kurilcik, R. Karpicz, V. Gulbinas, L. Valkunas, M. Rutkis, and I. Muzikante, *Thin Solid Films* **516**, 8909–8916 (2008).
92. A. K. Sheridan, A. R. Buckley, A. M. Fox, A. Bacher, D. D. C. Bradley, and I. D. W. Samuel, *J. Appl. Phys.* **92**, 6367 (2002).
93. R. Scholz and M. Schreiber, *Chemical Physics* **325**, 9–21 (2006).
94. Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, and F. Würthner, *Chem.-Eur. J.* **13**, 450–465 (2007).
95. S. Ghosh, X.-Q. Li, V. Stepanenko, and F. Würthner, *Chem.-Eur. J.* **14**, 11343–11357 (2008).
96. T. E. Kaiser, V. Stepanenko, and F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6719–6732 (2009).
97. F. Würthner, *Pure Appl. Chem.* **78**, 2341–2349 (2006).
98. E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, R. Gómez, J. L. Segura, and M. A. Díaz García, *Appl. Optics* **46**, 3836 (2007).

99. M. A. Díaz-García, E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, F. J. Céspedes-Guirao, F. Fernández-Lázaro, and A. Sastre-Santos, *Synthetic Met.* **159**, 2293–2295 (2009).
100. Y. Yang, M. Wang, G. Qian, Z. Wang, and X. Fan, *Opt. Mater.* **24**, 621–628 (2004).
101. N. Tanaka, N. Barashkov, J. Heath, and W. N. Sisk, *Appl. Opt.* **45**, 3846–3851 (2006).
102. L. S. Hung and C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng.* **39**, 143–222 (2002).
103. L. Yang, M. Guan, D. Nie, B. Lou, Z. Liu, Z. Bian, J. Bian, and C. Huang, *Opt. Mater.* **29**, 1672–1679 (2007).
104. R. Andreu, L. Carrasquer, J. Garín, M. J. Modrego, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa, and M. Allain, *Tetrahedron Lett.* **50**, 2920–2924 (2009).
105. U. Brackmann, "Laser Dyes," Göttingen (Germany): Lambda Physik AG. D-37079 (2000).
106. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
107. E. Zarins, J. Jubels, and V. Kokars, *Adv. Mater. Res.* **222**, 271–274 (2011).
108. P. R. Hammond, *Opt. Commun.* **29**, 331–333 (1979).
109. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chem. Rev.* **103**, 3899–4032 (2003).
110. S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, V. I. Stepuro, A. P. Stupak, and A. A. Turban, *J. Appl. Spectrosc.* **71**, 194–201 (2004).
111. H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, A. Siove, M.-C. Castex, and E. Ishow, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 033305 (2009).
112. K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, and B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **4**, 67–73 (1995).
113. J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, R. Rutkaite, K. Kazlauskas, S. Jursenas, V. Jankauskas, and J. Sidaravicius, *J. Optoelectron. Adv. M.* **8**, 876 (2006).
114. A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, K. Kazlauskas, A. Gruodis, S. Jursenas, T. H. Ke, and C. C. Wu, *J. Phys. Chem. C* (2011).
115. B. K. Yap, R. Xia, M. Campoy-Quiles, P. N. Stavrinou, and D. D. C. Bradley, *Nat. Mater.* **7**, 376–380 (2008).
116. T. Komino, H. Nomura, M. Yahiro, K. Endo, and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C* **115**, 19890–19896 (2011).
117. C. R. McNeill, J. J. M. Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebile, M. G. Ramsey, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *Adv. Func. Mater.* **18**, 2309–2321 (2008).
118. J.-F. Morin, S. Beaupré, M. Leclerc, I. Lévesque, and M. D'Iorio, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 341 (2002).
119. J.-Y. Shen, X.-L. Yang, T.-H. Huang, J. T. Lin, T.-H. Ke, L.-Y. Chen, C.-C. Wu, and M.-C. P. Yeh, *Adv. Func. Mater.* **17**, 983–995 (2007).
120. J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *J. Appl. Phys.* **88**, 1073 (2000).

121. D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, *Org. Electron.* **10**, 127–137 (2009).
122. T. Aimonon, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071110 (2005).
123. T. M. Figueira-Duarte and K. Müllen, *Chem. Rev.* **111**, 7260–7314 (2011).
124. S. Z. Bisri, T. Takahashi, T. Takenobu, M. Yahiro, C. Adachi, and Y. Iwasa, *Japanese J. Appl. Phys.* **46**, L596–L598 (2007).
125. Y. H. Park, H. H. Rho, N. G. Park, and Y. S. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 691–694 (2006).
126. T. M. Figueira-Duarte, P. G. Del Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. J. W. List, and K. Müllen, *Adv. Mater.* **22**, 990–993 (2010).
127. C. Tang, F. Liu, Y.-J. Xia, L.-H. Xie, A. Wei, S.-B. Li, Q.-L. Fan, and W. Huang, *J. Mater. Chem.* **16**, 4074 (2006).
128. Z. Wang, C. Xu, W. Wang, W. Fu, L. Niu, and B. Ji, *Solid-State Electron.* **54**, 524–526 (2010).
129. B. Walker, A. Tamayo, J. Yang, J. Z. Brzezinski, and T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 063302 (2008).
130. F. Liu, C. Tang, Q.-Q. Chen, F.-F. Shi, H.-B. Wu, L.-H. Xie, B. Peng, W. Wei, Y. Cao, and W. Huang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4641–4647 (2009).
131. Z. Zhao, X. Xu, H. Wang, P. Lu, G. Yu, and Y. Liu, *J. Org. Chem.* **73**, 594–602 (2008).
132. R. Xia, W.-Y. Lai, P. A. Levermore, W. Huang, and D. D. C. Bradley, *Adv. Func. Mater.* **19**, 2844–2850 (2009).
133. A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, and T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13349–13362 (2011).
134. Ramart-Lucas, M., Matti, M.J., and Guilmart, T., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **15**, 1215–1225 (1948).
135. N. Acar, J. Kurzawa, N. Fritz, A. Stockmann, C. Roman, S. Schneider, and T. Clark, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9530–9541 (2003).
136. E. E. Romero-Ale, A. I. Olives, M. A. Martín, B. del Castillo, P. López-Alvarado, and J. C. Menéndez, *Luminescence* **20**, 162–169 (2005).
137. D. L. Horrocks and W. G. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 117–119 (1970).
138. J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 903 (1975).
139. F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **93**, 587–614 (1993).
140. G. Jones and V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6402–6406 (2001).
141. T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck, *Chem. Rev.* **107**, 1011–1065 (2007).
142. Z. Zhao, S. Chen, X. Shen, F. Mahtab, Y. Yu, P. Lu, J. W. Y. Lam, H. S. Kwok, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **46**, 686 (2010).
143. S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, and K. Müllen, *Chem.-Eur. J.* **12**, 6117–6128 (2006).