



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



„BioTechNan – Program Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich KNOW z obszaru Biotechnologii i Nanotechnologii”

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Martyna Janeczko

Wpływ agregacji wybranych barwników organicznych na właściwości luminescencyjne i emisję światła laserowego

Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Myśliwiec

Promotor: dr hab. Joanna Cybińska

Wrocław, 2023



Politechnika Wroclawska



Uniwersytet
Wrocławski



UNIWERSYTET
PRZYRODNICZY
WE WROCŁAWIU

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Dla syna, męża i rodziców

PODZIĘKOWANIA

Niniejsza rozprawa doktorska nie powstałaby bez pomocy, nie tylko merytorycznej, wielu osób.

Na początku chciałabym wyrazić wdzięczność za możliwość pracy z moimi promotorami, prof. dr hab. inż. Jarosławem Myśliwcem oraz dr hab. Joanną Cybińską, za prowadzenie mnie poprzez proces badań, wsparcie wiedzą, doświadczeniem, ale również dobrym słowem. Dziękuję za każdą radę i uwagę.

Kolejne podziękowania należą się dr inż. Konradowi Cyprychowi za wprowadzenie mnie w świat optyki i barwników, nieocenioną pomoc, liczne dyskusje, wsparcie oraz niezliczoną ilość godzin wspólnie spędzonych w laboratorium.

Podczas pracy na Politechnice Wrocławskiej mogłam liczyć na bezinteresowne wsparcie wielu osób, za co bardzo chciałabym podziękować. Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Miniewiczowi za przekazanie ogromu wiedzy z optyki nieliniowej, za zawsze celne uwagi i rady. Dr inż. Pawłowi Karpińskiemu i dr hab. inż. Lechowi Sznitko za wspólną pracę oraz wiele dyskusji, które pomogły mi w rozwiązywaniu problemów. Dr inż. Krzysztofowi Janusowi za to, że zawsze było dla mnie miejsce w laboratorium chemii fizycznej i pomoc przy przygodzie z OLEDami. Mgr Beacie Strasburger i mgr inż. Ewie Myśliwiec za pomoc techniczną, ze sprzętem i odczynnikami oraz każde miłe słowo. Mgr Ewie Kawińskiej za uczynienie dziekanatu jednym z najchętniej odwiedzanych miejsc. Dr hab. inż. Robertowi Zaleśnemu za obliczenia kwantowe, wykorzystane w pracy.

Ostatnie cztery lata, to nie tylko praca na Politechnice Wrocławskiej, ale również staże w innych krajach. W tym miejscu chciałabym podziękować prof. Wiesławowi Królikowskiemu za możliwość pracy na Uniwersytecie Texas A&M w Katarze, zdobycia wielkiego doświadczenia i możliwość poznania kultury katarskiej. Dr inż. Leszkowi Mazurowi za wspólną pracę oraz dotrzymywanie towarzystwa w trakcie 4 miesięcy w Doha.

Furthermore, I would like to thank prof. Bouchta Sahraoui for a warm welcome in France and an opportunity to work at University d'Angers. Dr. Dominique Guichaoua for helping me every time I had technical problems with the setup. Dr. Yohan Cheret for rescuing me in my search for solvents. Special thanks for dr. Karolina Waszkowska for helping me with experiments and making sure I don't feel lonely in Angers.

Specjalne słowa należą się osobom, które ze współpracowniczek stały się moimi przyjaciółkami, wspierały mnie we wszystkich problemach i dodawały otuchy. Dr inż. Martyna Durko-Maciąg i dr inż. Anna Popczyk, bez Was ten czas byłby tylko pracą, a okazał się fantastyczną zabawą.

Dziękuję moim przyjaciółkom- Pauli Muszyńskiej i Annie Słobodzian, za kibicowanie mi podczas przygody z doktoratem.

Na koniec chciałabym podziękować najważniejszym dla mnie osobom, którym dedykuję tę pracę. Mojemu mężowi, za to, że zawsze był przy mnie i wspierał mnie, gdy miałam chwilę zwątpienia. Moim rodzicom, że zawsze we mnie wierzyli i pozwalali spełniać marzenia. Dla mojego synka, gdy w przyszłości to przeczytasz, jesteś dla mnie największą motywacją do działania.

Poniższa praca doktorska nie powstałaby bez pomocy mojej cioci-Cecylii Kłobuckiej- która zabierała mojego syna na spacer, abym mogła pisać. Dziękuję!

Martyna Janeczko

SPIS TREŚCI

| | |
|--|----|
| SPIS AKRONIMÓW | 1 |
| STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM..... | 3 |
| STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM..... | 5 |
| WPROWADZENIE | 7 |
| WSTĘP TEORETYCZNY | 11 |
| 1. <i>Spektroskopia</i> | 13 |
| 1.1 <i>Diagram Jabłońskiego</i> | 13 |
| 1.2 <i>Solwatochromia</i> | 17 |
| 2. <i>Agregacja barwników organicznych</i> | 20 |
| 2.1 <i>Rodzaje agregatów</i> | 20 |
| 2.2 <i>Barwniki cyjaninowe i rodzaje ich agregacji</i> | 22 |
| 2.3 <i>Rodamina 6G i rodzaje jej agregacji</i> | 23 |
| 2.4 <i>Pirol- pirole i rodzaje ich agregacji</i> | 25 |
| 3. <i>Wzmacnianie światła</i> | 27 |
| 3.1 <i>Lokalizacja Andersona i rozpraszanie światła</i> | 27 |
| 3.2 <i>Laser</i> | 29 |
| 3.3 <i>Wzmocniona emisja spontaniczna</i> | 35 |
| 3.4 <i>Laserowanie randomiczne</i> | 35 |
| 3.5 <i>Rezonatory typu WGM</i> | 38 |
| 3.6 <i>Wzmacnianie światła w barwnikach organicznych</i> | 39 |
| 4. <i>Wstęp do optyki nieliniowej</i> | 41 |
| 4.1 <i>Generacja trzeciej harmonicznej światła</i> | 43 |
| CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA | 47 |
| 5. <i>Materiały i metody</i> | 49 |
| 5.1 <i>Badane związki</i> | 49 |
| 5.2 <i>Charakterystyka spektroskopowa</i> | 57 |
| 5.3 <i>Preparatyka cienkich filmów</i> | 58 |
| 5.4 <i>Przygotowanie roztworów do pomiarów wzmacniania światła</i> | 59 |
| 5.5 <i>Wytwarzanie H-agregatów za pomocą roztworu KI</i> | 60 |
| 5.6 <i>Roztwory do krystalizacji</i> | 60 |
| 5.7 <i>Wytwarzanie rezonatorów kulistych</i> | 61 |
| 5.8 <i>Pomiary wzmacniania światła</i> | 62 |
| 5.9 <i>Pomiary generacji trzeciej harmonicznej światła</i> | 65 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 6. | <i>Wyniki eksperymentalne dla pochodnych jodkowych cyjaniny</i> | 67 |
| 6.1 | <i>Pomiary absorpcji i emisji spontanicznej dla pochodnych jodkowych cyjanin w różnych rozpuszczalnikach</i> | 67 |
| 6.2 | <i>Pomiary wzmacniania światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi jodkowymi cyjanin</i> | 77 |
| 6.3 | <i>Generacja trzeciej harmonicznej światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi jodkowymi cyjanin</i> | 85 |
| 6.4 | <i>Pomiary zjawiska wzmacniania światła w roztworach toluenu, THF i wodnych pochodnej jodkowej cyjanin</i> | 87 |
| 6.5 | <i>Pomiary zjawiska wzmacniania światła w roztworach wodnych pochodnej jodkowej cyjanin C2 z dodatkiem KI</i> | 94 |
| 7. | <i>Wyniki eksperymentalne dla pochodnych pirolo piroli</i> | 98 |
| 7.1 | <i>Pomiary absorpcji i emisji spontanicznej dla warstw polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi pirolo piroli</i> | 98 |
| 7.2 | <i>Pomiary wzmacniania światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi pirolo piroli</i> | 100 |
| 8. | <i>Aplikacje</i> | 106 |
| 8.1 | <i>Mikrokryształy z barwnikami w formie zagregowanej</i> | 106 |
| 8.2 | <i>Mirolasery kuliste typu WGM z barwnikami w formie zagregowanej wewnątrz</i> | 113 |
| 9. | <i>Wnioski i perspektywy badań</i> | 119 |
| | WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ | 121 |
| | LITERATURA..... | 123 |

SPIS AKRONIMÓW

| | |
|--------------|---|
| A | absorpcja |
| ACQ | wygaszenie spowodowane agregacją (<i>ang. Aggregation Caused Quenching</i>) |
| AIE | emisja wywołana agregacją (<i>ang. Aggregation Induce Emission</i>) |
| ASE | wzmocniona emisja spontaniczna (<i>ang. Amplified Spontaneous Emission</i>) |
| BBO | boran beta-barowy |
| BNPP | BN-heteroaceny na bazie pirolo[3,2-b] piroli |
| BSA | albumina surowicy bydłej (<i>ang. Bovine Serum Albumin</i>) |
| CBS | koherentne wsteczne rozpraszanie (<i>ang. Coherent Backscattering</i>) |
| CD | cyklodekstryny |
| CTAB | bromek cetylotrimetyloamoniowy (<i>ang. Cetyltrimethylammonium Bromide</i>) |
| DCM | 4-(dicyjanometyleno)-2-metylo-6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H-piran |
| DCNP | 3-(2,2-dicyjanoetyleno)-1-fenylo-4,5-dihydro-1H-pirazol |
| DMF | dimetyloformamid |
| DPP | diketo-pirol-pirole |
| ES | stan wzbudzony (<i>ang. Excited State</i>) |
| ESPIT | wewnątrzcząsteczkowy transfer protonów w stanie wzbudzonym (<i>ang. Excited-State Intramolecular Proton Transfer</i>) |
| F | fluorescencja |
| FFT | szybka transformata Fouriera (<i>ang. Fast Fourier Transform</i>) |
| FWHM | szerokość połówkowa (<i>ang. Full Width at Half Maximum</i>) |
| GS | stan podstawowy (<i>ang. Ground State</i>) |
| HOMO | najwyższy obsadzony orbital molekularny (<i>ang. Highest Occupied Molecular Orbital</i>) |
| IC | konwersja wewnętrzna (<i>ang. Internal Conversion</i>) |
| IR | podczerwień (<i>ang. Infrared</i>) |
| ISC | przejście międzysystemowe (<i>ang. Intramolecular Charge Transfer</i>) |
| KDP | diwodorofosforan potasu |
| LUMO | najniższy nieobsadzony orbital molekularny (<i>ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>) |
| OLED | organiczna dioda elektroluminescencyjna (<i>ang. Organic Light Emitting Diode</i>) |
| OPO | optyczny oscylator parametryczny (<i>ang. Optical Parametric Oscillator</i>) |
| PAA | kwas poliakrylowy (<i>ang. Poly(acrylic acid)</i>) |
| P | fosforescencja |
| PP | pirolo-pirole |
| PMMA | poli(metaktylan metylu) |
| PS | polistyren |
| PVK | poli(winylo karbazol) (<i>ang. Polyvinylcarbazole</i>) |
| PVP | poli(winylopirolidon) (<i>ang. Polyvinylpyrrolidone</i>) |
| Rh6G | Rodamina 6G |
| RL | laserowanie randomiczne (<i>ang. Random Lasing</i>) |
| SHG | generacja drugiej harmonicznej (<i>ang. Second Harmonic Generation</i>) |
| S | stan singletowy |
| THF | tetrahydrofuran |
| T | stan trypletowy |
| UV | ultrafiolet (<i>ang. Ultraviolet</i>) |
| VR | relaksacja wibracyjna (<i>ang. Vibrational Relaxation</i>) |
| WGM | mody galerii szeptów (<i>ang. Whispering Gallery Mode</i>) |

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Rozprawa doktorska została wykonana w wyniku uczestnictwa w projekcie BioTechNan – Program Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich KNOW z obszaru Biotechnologii i Nanotechnologii i wynikającej z niego współpracy dwóch ośrodków:

1. Instytucie Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
2. Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Dodatkowo, jako część projektu, pomiary zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Angers we Francji w Laboratorium MOLTECH Anjou.

Praca doktorska dotyczy zjawiska agregacji barwników luminescencyjnych w różnych matrycach oraz w roztworach. Agregaty barwników i ich właściwości emisyjne zostały opisane poprzez zastosowanie nowej metody charakterystyki, o większej czułości w porównaniu do klasycznych metod. Wykorzystane zostało zjawisko wzmacniania światła, ze szczególnym wyróżnieniem wzmocnionej emisji spontanicznej i laserowania randomicznego oraz wzmocnienia w rezonatorach kulistych typu WGM. Otrzymane związki w ramach współpracy z Zakładem Analitycznym Chemii na Uniwersytecie Wrocławskim należały do grupy cyjanin. Dodatkowo badane były pochodne diketo-pirol-pirolu (DPP) oraz Rodamina 6G (Rh6G). Wyżej wymienione materiały zostały wybrane do badań ze względu na ich powszechnie znane zdolności do agregacji. Wykorzystując wpływ różnych czynników na kondensację barwników, przetestowano różne metody wytwarzania skupisk cząsteczek. Związki zostały scharakteryzowane pod kątem podstawowych właściwości spektroskopowych, takich jak absorpcja i emisja, w formie cienkich warstw oraz roztworów. Wzmocnienie światła zostało zbadane dla pochodnych cyjanin i diketo-pirol-pirolu w formie cienkich filmów wraz z wyznaczeniem parametrów charakterystycznych: położenia maksimum emisji czy progów uzyskania akcji laserowej. Zdolność cyjanin do wzmacniania światła została sprawdzona w roztworach rozpuszczalników o różnej wartości polarności. Nieliniowe właściwości optyczne agregatów pochodnych cyjanin zostały wykazane w eksperymencie wykorzystującym generację trzeciej harmonicznej światła (THG).

STRESZCZENIE W JEZYKU ANGIELSKIM

The doctoral dissertation was prepared as a result of participation in the BioTechNan project - Interdisciplinary Environmental Doctoral Studies KNOW in the field of Biotechnology and Nanotechnology, the work is a result of cooperation between:

1. Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology
2. Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Wrocław University.

Additionally, as part of the project, measurements were carried out at the University of Angers in France in the MOLTECH Anjou Laboratory.

The doctoral thesis concerns the phenomenon of aggregation process of luminescent dyes in various matrices and solutions. Dye aggregates and their emission properties were characterized using a new method, with higher sensitivity compared to classical methods. The phenomenon of light amplification was used, with particular emphasis on amplified spontaneous emission and random lasering, as well as amplification in WGM spherical resonators. The synthesized compounds belonged to the cyanine group. Additionally, diketopyrrolopyrrole derivatives (DPP) and Rhodamine 6G (Rh6G) were tested. The materials mentioned above were selected for studies due to their widely known aggregation abilities. The research tested various methods of dye particle clusters production with a use of the influence of various factors of dye condensation. The compounds were characterized in terms of basic spectroscopic properties, such as absorption and emission in the form of thin films and solutions. Experiments of the light amplification for cyanine and diketopyrrolopyrrole derivatives were conducted in the form of thin films, along with the determination of characteristic parameters such as the location of the emission maximum and the laser thresholds. The ability of cyanines to amplify light in solvent solutions of different polarities was also checked. Aggregates of cyanine derivatives also showed optically nonlinear properties in the third harmonic of light generation experiment.

WPROWADZENIE

Praca z agregatami barwników otwiera nowe, nieznane drogi do badań, nawet dla dobrze znanych i opisanych w literaturze związków[1]. Ich zastosowania są bardzo szerokie, wykorzystuje się je m.in. w terapii fotodynamicznej [2], urządzeniach optoelektronicznych, do oznaczania białek[3], czy w optyce nieliniowej [4-5]. Poprzez oddziaływania bliskiego zasięgu i typu π - π , występuje zmiana charakterystyki spektroskopowej, widoczna zarówno w absorpcji jak i emisji, w porównaniu do formy niezagregowanej [6]. Sterowanie i kontrolowanie formy agregacji w sposób efektywny jest ciągle w fazie badań, co powoduje, że jest to dziedzina stale rozwijająca się [7-9]. Wytwarzanie się dimerów wpływa na właściwości fotofizyczne [10-11] takie jak czasy życia emisji, wydajności kwantowe, szerokości połówkowe emisji czy wartości progów wzbudzenia akcji laserowej [12-14]. Kontrolując to zjawisko możliwe jest przestrajanie długości fali emisji, jak i jej charakter z pojedynczego pasma na podwójne (DSE *ang. Dual State Emission*)), co umożliwia ich zastosowanie np. jako sensorów [15-16].

Jedną z metod do uzyskania informacji na temat formy agregacji barwników jest zastosowanie zjawiska wzmacniania światła i laserowania randomicznego, jako technik spektroskopowych [12]. Wykorzystywany jest mechanizm wielokrotnego rozpraszania fotonów w zdyspergowanych układach zdolnych do amplifikacji, za sprawą domieszkowania barwnikami. Charakterystyczne dla emisji światła laserowego jest uzyskiwanie profilu emisji o wąskich szerokościach połówkowych widma, poniżej 20 nm. Zastosowanie spektroskopii laserowej oraz wzmacniania światła do analizy agregatów zwiększa dokładność pomiaru w porównaniu do klasycznego pomiaru widm fluorescencji [17-24]. Dodatkowo możliwe jest otrzymanie akcji laserowej w rezonatorach kulistych, w których wykorzystywane jest zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia, a rezonatory tego typu są nazywane rezonatorami WGM [25-26].

W celu identyfikacji formy agregatu możliwe jest użycie procesów nieliniowych optycznie, w postaci np. generacji harmonicznych światła, co również zostanie zaprezentowane w tej pracy. Przykładowo, dimery typu J są znane ze zdolności do generacji trzeciej harmonicznej. Można więc połączyć wzmacnianie światła z pomiarami nieliniowych parametrów optycznych, w celu charakterystyki układów z barwnikiem w formie zagregowanej [27-31].

Na podstawie przedstawionych powyżej zależności i zjawisk możliwe było sformułowanie hipotezy niniejszej pracy doktorskiej, która brzmi:

Wykorzystując właściwości barwników organicznych możliwe jest kontrolowanie procesu ich agregacji za pomocą czynników zewnętrznych, takich jak zmiana stężenia, zmiana otoczenia lub wykorzystanie czynników kompleksujących. Zjawisko wzmacniania światła może zostać wykorzystane jako metoda charakteryzacji barwników pod kątem analizy ich zagregowanej formy. Wybrane agregaty barwników organicznych są zdolne do wzmacniania światła, a proces ich organizacji wpływa na właściwości emisyjne.

Badania w pracy zostały poświęcone procesowi agregacji barwników luminescencyjnych oraz ich potencjalnych zastosowań do wzmacniania światła. Poprzez pomiary wzmocnionej emisji spontanicznej, laserowania randomicznego i laserowania z wykorzystaniem rezonatorów typu WGM, możliwe było określenie czy zachodzi agregacja barwnika oraz jaka jest jego forma (drugiego lub wyższego rzędu). Proces dimeryzacji i jej mechanizm determinowany jest poprzez budowę molekuly, więc każdą grupę barwników należało traktować indywidualnie. W pracy zbadane zostały barwniki cyjaninowe, pochodne diketo-pirol-pirolu oraz komercyjnie dostępna Rodamina 6G. W barwnikach cyjaninowych jako przeciwjon zastosowany został jod. Dodatkowo różniły się one między sobą długością podstawnika przyłączonego do atomów azotu w molekule. Związki z grupy pirol-pirolu różniły się między sobą podstawnikiem i miejscem jego przyłączenia. Pomiary wykonane zostały dla cienkich filmów polimerowych wykonanych z zastosowaniem PMMA. Kolejnym zadaniem było stworzenie warunków do formowania się dimerów innymi sposobami, niż wymuszanie ich stężeniowo w matrycy stałej. Wykorzystane w tym celu zostały roztwory różnych rozpuszczalników różniących się polarnością. Zbadane zostało również wymuszanie formowania się agregatów w roztworach poprzez dodatek soli. Sprawdzone zostały także możliwości stabilizowania dimerów barwników w związkach kompleksujących oraz w biologicznych rezonatorach kulistych.

Niniejsza praca składa się z 8 rozdziałów, o treści przedstawiającej opisy zjawisk i związków zawartych we *Wstępie teoretycznym* oraz przedstawieniu materiałów, metod i danych eksperymentalnych w *Części eksperymentalnej*. W skład rozdziałów wchodzi kolejno:

1. *Spektroskopia* – rozdział opisuje podstawowe zjawiska z dziedziny spektroskopii, w tym diagram Jabłońskiego z krótką charakterystyką oraz solwatochromię.
2. *Agregacja barwników organicznych* - scharakteryzowano proces agregacji barwników z wyszczególnieniem agregacji cyjanin, pirol-pirolu i Rodaminy 6G.

3. *Wzmacnianie światła* – opisano podstawowe zjawiska niezbędne do zrozumienia procesu wzmacniania światła: rozpraszanie i jego lokalizację, budowę i zasadę działania laserów, wzmocnioną emisję spontaniczną, laserowanie randomiczne i wzmacnianie światła w rezonatorach typu WGM.
4. *Wstęp do optyki nieliniowej* – zawiera krótki wstęp z opisem czym zajmuje się optyka nieliniowa, z wyszczególnieniem procesu generacji trzeciej harmonicznej światła.
5. *Materiały i metody* – rozdział ten otwiera *Część eksperymentalną*, w której dokładnie scharakteryzowane są badane związki oraz wykorzystywane metody: podstawowe spektroskopowe, wzmacniania i generacji trzeciej harmonicznej światła. Przedstawiono także metody wytwarzania próbek.
6. *Wyniki eksperymentalne* - rozdział poświęcony jest szczegółowemu opisowi zbadanych właściwości fotofizycznych wytworzonych układów zawierających barwniki w formie zagregowanej, w tym wyniki z pomiarów wzmacniania światła oraz nieliniowych właściwości optycznych.
7. *Aplikacje* - przedstawiono możliwe zastosowania agregatów barwników m.in. w otrzymywaniu mikrokrystalitów z wykorzystaniem czynnika kompleksującego oraz wewnątrz mikrolaserów opartych na rezonatorach kulistych.
8. *Wnioski i perspektywy badań* – część ta poświęcona jest podsumowaniu uzyskanych wyników i opis dalszych możliwych kierunków badań w tej tematyce.

WSTĘP TEORETYCZNY

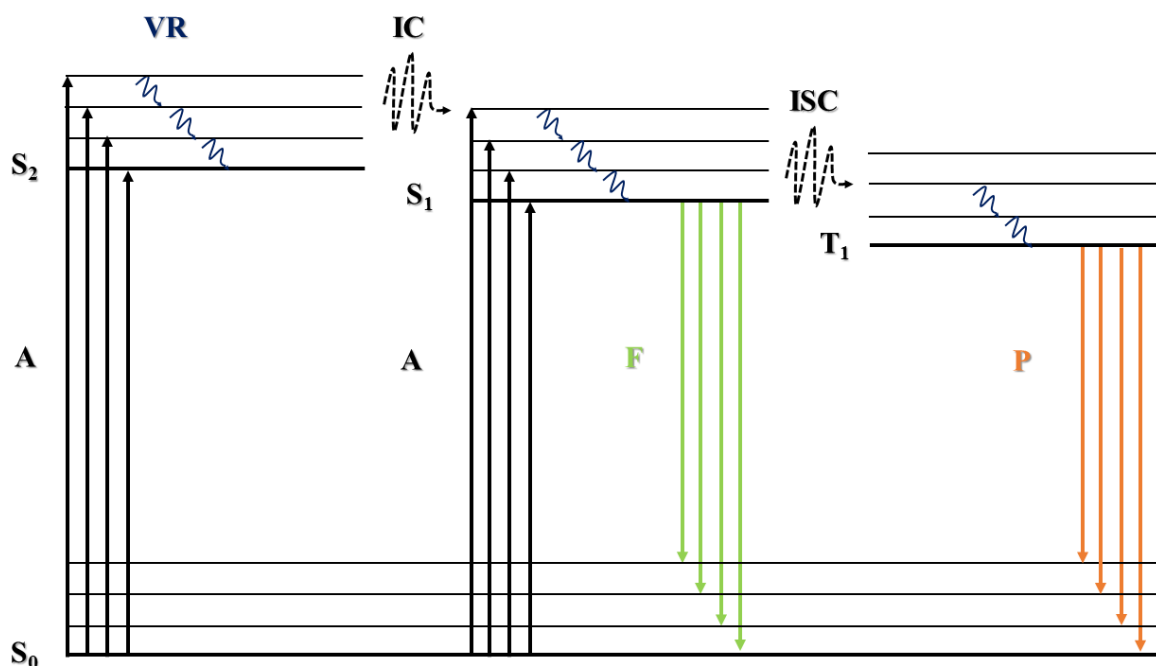
1. Spektroskopia

W pierwszej części tego rozdziału przedstawione zostały podstawowe zjawiska spektroskopowe, co umożliwi zrozumienie mechanizmów opisanych w dalszych częściach pracy.

1.1 Diagram Jabłońskiego

Zależności oddziaływania promieniowania widzialnego i ultrafioletowego na materię zaprezentowane są na diagramie opublikowanym w 1933 roku przez Aleksandra Jabłońskiego na łamach Nature [32].

Obrazuje on podstawowe procesy, promieniste i bezpromieniste, zachodzące w układzie po zaabsorbowaniu przez molekułę kwantu energii promieniowania elektromagnetycznego. Diagram został schematycznie przedstawiony na **Rysunku 1.1.1**.



Rysunek 1.1.1 Diagram Jabłońskiego. Linie proste-procesy radiacyjne, linie falowane- procesy nieradiacyjne. S_0 -stan singletowy podstawowy, $S_{1,2}$ -stany singletowe wzbudzone, T_1 - stan trypletowy wzbudzony, A-absorpcja, F-fluorescencja, P-fosforescencja, VR-relaksacja wibracyjna, IC-konwersja wewnętrzna, ISC-przejście międzysystemowe, — poziom elektronowy, — poziom oscylacyjny.

Absorpcja

Zjawisko absorpcji (A) pojawia się, gdy podczas przechodzenia przez materię fali elektromagnetycznej o energii równej $h\nu$ (gdzie h -stała Plancka równa $6,62 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ν -częstość fali), następuje przejście elektronu ze stanu podstawowego (E1) do stanu wzbudzonego (E2). Zjawisko to występuje, gdy fala elektromagnetyczna jest z zakresu absorpcji materiału, a więc jest równa różnicy energii między E1, a E2.

Matematyczny opis absorpcji ewoluował w czasie. Początkowo stosowano stworzone przez Bouguera [33] i Lamberta [34] prawo, mówiące, że absorpcja maleje proporcjonalnie do grubości badanego materiału:

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.1)$$

gdzie, $I(d)$ - natężenie fali transmitowanej, I_0 -natężenie fali padającej, d -grubość warstwy, α -współczynnik absorpcji. Twierdzenie to następnie zostało rozszerzone dzięki badaniom Beera [35] i dzisiaj znane jest jako prawo Lamberta-Beera:

$$\log \frac{I_0}{I_T} = \epsilon c d \equiv A \quad (1.2)$$

gdzie, A -absorbancja, ϵ -molowy współczynnik absorpcji [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], zależny od c -stężenie [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], d -długość drogi optycznej [cm]. Dla mocno rozcieńczonych roztworów, zależność A od c jest liniowa, jednakże wraz ze wzrostem stężenia wzrasta asocjacja cząsteczek i może już być niemożliwe do zastosowania. Dodatkowo w rozpatrywanym ośrodku musi zostać wykorzystane światło monochromatyczne, a cząsteczki nie mogą reagować ze sobą. W układzie wieloskładnikowym, absorbancja sumuje się zgodnie ze wzorem:

$$A = \left(\sum_i \epsilon_i c_i \right) d \quad (1.3)$$

Następnym parametrem, który możemy wyznaczyć jest transmitancja T , opisana przez stosunek światła przetransmitowanego (I_T) przez próbkę do światła padającego (I_0):

$$\frac{I_T}{I_0} = T \quad (1.4)$$

Jest to kolejna stała wykorzystywana do charakterystyki materiałowej. Zarówno absorpcja jak i transmitancja mogą być mierzone dla roztworów jak i ciał stałych, co jest znaczące dla tej rozprawy doktorskiej.

Relaksacja wibracyjna

Relaksacja wibracyjna (VR *ang. Vibrational Relaxation*) jest procesem bezpromienistym, który następuje jako pierwszy po zaabsorbowaniu promieniowania; jest również najkrótszy (10^{-12} - 10^{-10} s). Po pochłonięciu kwantu promieniowania, energia jest oddawana na sposób wibracyjny, przykładowo w postaci ciepła do najbliższego otoczenia np. rozpuszczalnika. W wyniku VR następują przejścia które prowadzą do otrzymania w cząsteczce poziomu podstawowego oscylacyjnego ($S_n^* \rightarrow S_n$), zgodnie z regułą Kasha.

Konwersja wewnętrzna

Konwersja wewnętrzna (IC *ang. Internal Conversion*) to kolejny niepromienisty sposób oddawania energii przez cząsteczkę po absorpcji i dotyczy przejść ze stanów o tej samej multipletowości ($S_2 \rightarrow S_1$ lub $T_2 \rightarrow T_1$). W wyniku tego procesu dochodzi do szybkiej dezaktywacji stanów wzbudzonych w układzie.

Przejście międzysystemowe

Ostatnim bezpromienistym procesem przedstawionym na diagramie Jabłońskiego jest przejście międzysystemowe (ISC *ang. Intramolecular Charge Transfer*). Od konwersji wewnętrznej odróżnia je to, że występuje między stanami o różnej multipletowości ($S_1 \rightarrow T_1$ lub $T_1 \rightarrow S_0$). Jest procesem wzbronionym, jednakże zachodzi poprzez sprzężenie spin-orbital w stanie wzbudzonym.

Fluorescencja

Pierwszym rodzajem promienistego oddania energii zaabsorbowanej przez układ jest fluorescencja (F), która zachodzi w czasie 10^{-9} - 10^{-6} s. Dla wielu cząsteczek jej widmo przypomina lustrzane odbicie pasma absorpcji przy najdłuższych falach. Proces ten występuje po zaabsorbowaniu energii przez molekulę, a następnie wypromieniowaniu jej podczas przejścia ze stanu singletowego wzbudzonego do stanu singletowego podstawowego ($S_1 \rightarrow S_0$). Intensywność fluorescencji dla cząsteczki wzbudzonej, która pozbywa się energii z układu tylko na drodze promienistej, wyraża wzór:

$$I_T = I_0 \exp(-k_F t) = I_0 \exp(-t/\tau_0) \quad (1.5)$$

gdzie, I_0 -intensywność emisji po czasie wzbudzenia, t -czas wzbudzenia, k_F -stała szybkości fluorescencji, τ_0 -średni czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym, wyrażony wzorem $\tau_0 = 1/k_F$, co łączy go ze stałą szybkości fluorescencji. W proces pozbywania się energii z układu wchodzi również procesy bezpromieniste (k_{VR} -stała szybkości relaksacji wibracyjnej i k_{IC} - stała szybkości konwersji wewnętrznej). Możliwe jest zaobserwowanie poprzez przesunięcie widma emisji w kierunku dłuższych fal, a więc jest to fala o niższej energii. Uwzględnione jest to we wzorze na czas życia fluorescencji:

$$\tau = \frac{1}{k_F + k_{VR} + k_{IC}} \quad (1.6)$$

Wartość czasu życia fluorescencji jest zawsze mniejsza niż średni czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym. Dzięki równaniom 1.5 i 1.6 istnieje możliwość wyznaczenia wydajności kwantowej, parametru, który stosowany jest do charakterystyki związków fluorescencyjnych, w tym barwników. Możemy ją wyrazić poprzez następujące równanie:

$$\Phi_F = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1.7)$$

Wydajność kwantową również często wyraża się poprzez liczbę fotonów wyemitowanych (N_F) do liczby fotonów zaabsorbowanych podczas wzbudzenia (N_A):

$$\Phi_F = \frac{N_F}{N_A} \quad (1.8)$$

Fosforescencja

Drugim rodzajem pozbycia się przez układ energii na drodze promienistej jest fosforescencja (P). Jest to proces opisany przez Lewisa i Kashę w którym emisja promieniowania następuje z opóźnieniem ($10^{-4} - 10^2$ s), po ustąpieniu oświetlania próbki [36]. Fosforescencja zachodzi podczas przejścia ze stanu trypletowego do stanu singletowego podstawowego ($T_1 \rightarrow S_0$), a więc ze stanu o niższej energii niż fluorescencja, więc jej widmo jest przesunięte jeszcze mocniej w kierunku fal dłuższych. Mimo że zgodnie z regułami wyboru jest to przejście wzbronione, jednakże poprzez wystąpienie konwersji międzysystemowej, a więc sprzężenia spin-orbital, jest ono możliwe. Emisja, pomimo energii niższej niż w przypadku fluorescencji, może trwać bardzo długo, emitując światło o małej intensywności.

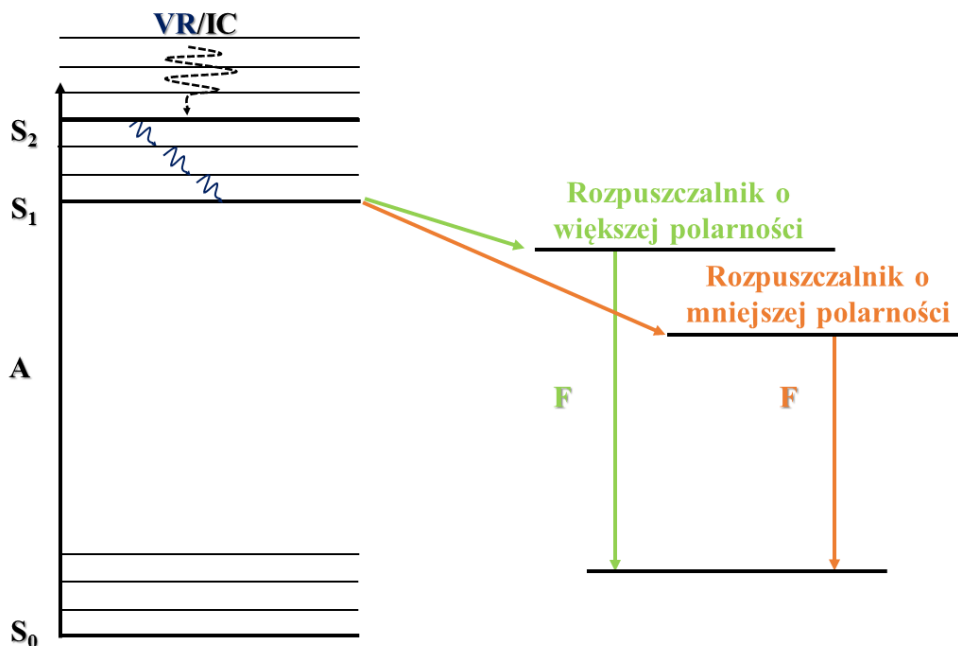
Wszystkie procesy opisane za pomocą diagramu Jabłońskiego różnią się ze względu na czas trwania, co zostało przedstawione w **Tabeli 1.1.1** poniżej.

Tabela 1.1.1 Średnie czasy trwania procesów radiacyjnych i nieradiacyjnych.

| Proces | Czas trwania [s] |
|---------------------------|-----------------------|
| Absorpcja | 10^{-15} |
| Relaksacja wibracyjna | $10^{-12} - 10^{-10}$ |
| Konwersja wewnętrzna | $10^{-14} - 10^{-11}$ |
| Przejście międzysystemowe | $10^{-11} - 10^{-6}$ |
| Fluorescencja | $10^{-9} - 10^{-6}$ |
| Fosforescencja | $10^{-4} - 10^2$ |

1.2 Solwatochromia

Znaczący wpływ na badania związków organicznych mają rozpuszczalniki. Po absorpcji energii część z niej zostaje oddana przez molekułę do medium otaczającego, co zostało opisane w poprzednim podrozdziale. Duże znaczenie więc dla badania barwników w postaci roztworów, będzie miał otaczający go rozpuszczalnik. Różnicę w barwie związków przy zmianie rozpuszczalnika opisał i nazwał w 1919 Hantzsch [37]. Solwatochromia jest złożonym procesem na który wpływ mogą mieć różne czynniki, jednakże złożone badania na przestrzeni lat [35, 38-39] doprowadziły do hipotezy, że za przesunięcie widma emisji odpowiadają zmiany rozkładu ładunków wywołane oddziaływaniem rozpuszczalnika na barwnik [40]. Na zjawisko przesunięcia absorpcji lub emisji wpływ mogą mieć wiązania wodorowe, przeniesienie ładunku wewnątrz cząsteczki czy polarność rozpuszczalnika. Jednym z głównych kryteriów podziału rozpuszczalników jest ich polarność. Dzielimy je na polarne charakteryzujące się znacznym momentem dipolowym i niepolarne, o momencie dipolowym równym zero lub o bardzo niskiej wartości, zbliżonej zero. Różnice w momencie dipolowym, skutkują więc różnicami w wartości przenikalności elektrycznej ϵ . Prawdopodobne zachowania cząsteczki po zaabsorbowaniu fali elektromagnetycznej w rozpuszczalnikach o wyższej i niższej polarności można opisać za pomocą diagramu Jabłońskiego przedstawionego na **Rysunku. 1.2.1.** [41]



Rysunek 1.2.1 Diagram Jabłońskiego dla fluorescencji w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

Cząsteczka po zaabsorbowaniu energii osiąga pierwszy lub drugi singletowy stan wzbudzony, a następnie na drodze relaksacji bezpromienistej przechodzi do najniższego stanu wibracyjnego poziomu elektronowego S_1 , a nadmiar energii zostaje przekazany do rozpuszczalnika zgodnie z opisem w poprzednim rozdziale. Polarność rozpuszczalnika ma większy wpływ na emisję w przypadku fluoroforów które wykazują budowę polarną. Przejście do stanu wzbudzonego powoduje zwiększenie momentu dipolowego molekuly. Analizując czasy trwania procesów absorpcji i fluorescencji zauważalnym jest, że absorpcja jest procesem dużo szybszym niż emisja (**Tabela 1.1.1**). Molekuła przebywa w tym samym środowisku przed i po absorpcji energii, ponieważ w czasie 10^{-15} s molekuly rozpuszczalnika nie zdążą przeorientować się zgodnie z momentem dipolowym cząsteczki w stanie wzbudzonym. Poprzez zachowanie się barwnika w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych możemy wyróżnić dwa rodzaje solwatochromii: dodatnią i ujemną. W pierwszym przypadku wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie batochromowe (w kierunku fal dłuższych), w ujemnej efekt jest odwrotny, spadek polarności powoduje przesunięcie w kierunku fal krótszych-hipsochromowe. Dodatkowo możliwe jest wyznaczenie zerowego solwatochromizmu, który charakteryzuje się stałą wartością ostatniego maksimum absorpcji wraz ze zmieniającą się polarnością rozpuszczalnika [42].

Wyliczenie przesunięcia Stokesowskiego ($\Delta\nu$), czyli przesunięcia między maksimum pasma absorpcji, a maksimum pasma emisji, jest możliwe dzięki metodzie Lipperta-Matagi [43-44] wyrażonej wzorem:

$$\Delta\nu = \frac{2}{hc} \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \Delta f \quad (1.9)$$

gdzie, h -stała Plancka, c -prędkość światła, a -promień wnęki Onsagera, czyli sfery która wytwarza się wokół cząsteczki wewnątrz rozpuszczalnika [45], μ_E -moment dipolowy w stanie wzbudzonym, μ_G -moment dipolowy w stanie podstawowym.

Δf jest to polaryzowalność orientacyjna rozpuszczalnika wyrażona wzorem:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 2}{2n^2 + 1} \quad (1.10)$$

gdzie, ε -przenikalność elektryczna, n -współczynnik załamania światła rozpuszczalnika. Zazwyczaj rozpuszczalniki o wyższym współczynniku załamania światła powodują stabilizowanie stanów: podstawowego i wzbudzonego, poprzez zmniejszenie różnicy między stanami spowodowane ruchem elektronów. W przypadku przenikalności elektrycznej jej mniejsza wartość spowoduje lepszą stabilizację stanów, ponieważ związana jest z ruchem całej cząsteczki. Przykładowo wpływ współczynnika załamania światła na przesunięcie batochromowe jest dobrze obserwowane w przypadku merocyjaniny. Dlatego też należy indywidualnie rozpatrywać grupy barwników, ponieważ różne efekty i oddziaływania mogą mieć wpływ na proces solwatochromii [42].

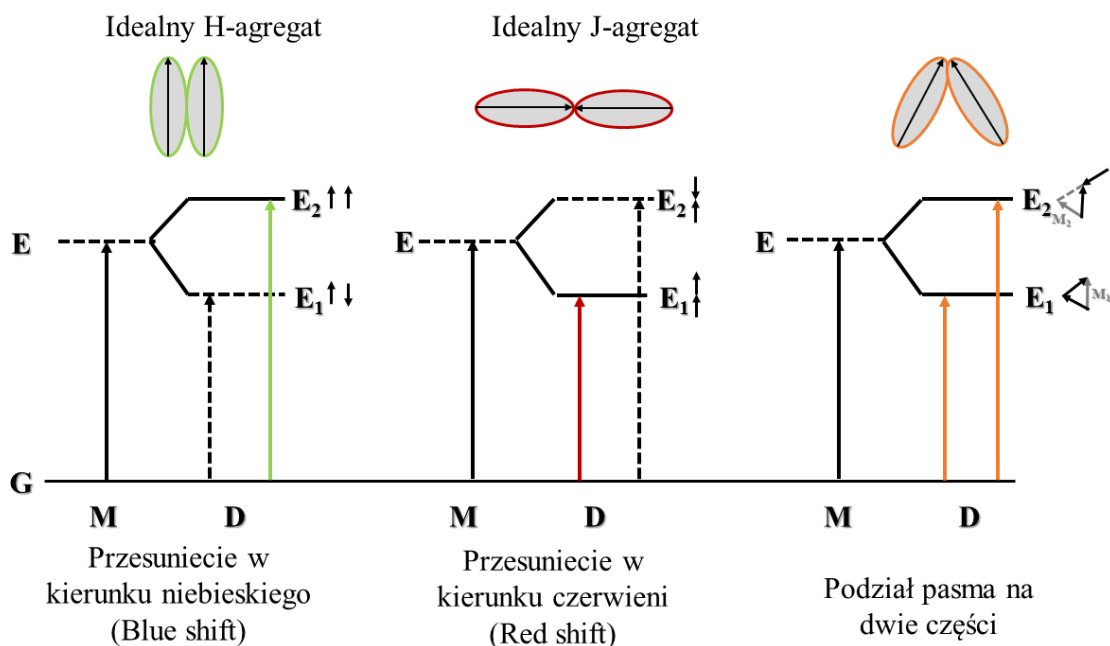
2. Agregacja barwników organicznych

Barwniki organiczne wykazują interesującą zdolność jaką jest agregacja, czyli łączenia się w formacje złożone z dwóch lub więcej molekuł. Z punktu widzenia właściwości optycznych powoduje to przede wszystkim zmianę zakresu absorpcji i emisji, spowodowane zmianą poziomów energetycznych wewnątrz molekuł w stosunku do formy monomerowej. Ciekawym jest fakt, że procesem kondensacji fluoroforów pomimo tego, że pozornie jest samorzutny, można sterować, co jest głównym zagadnieniem niniejszej pracy doktorskiej. Na proces łączenia się cząsteczek w grupy, wpływ ma wiele czynników: budowa cząsteczki, jej otoczenie (czyli np. rozpuszczalnik o danej polarności) lub rodzaj matrycy wpływającej np. na możliwość ruchu cząsteczki w procesie izomeryzacji *cis-trans*.

W poniższym rozdziale zostały opisane rodzaje agregatów barwników fluorescencyjnych, a następnie temat agregacji rozwinięto dla poszczególnych grup barwników, istotnych z punktu widzenia badań w tej pracy doktorskiej.

2.1 Rodzaje agregatów

Zmiana charakterystyki spektroskopowej agregatu w stosunku do monomeru początkowo była opisana poprzez teorię ekscytonową [46], opierającą się na oddziaływaniach elektrostatycznych [47]. Następnie Kasha zastosował do jej opisu pojęcie monomeru i agregatu, jako połączenia dwóch monomerów w dimer, opierając się na oddziaływaniach dipol-dipol, co powoduje dzielenie się niezdegenerowanych stanów wzbudzonych na dwa poziomy [46, 48-50]. Dimery mogą powstawać poprzez różne ułożenie monomerów, których geometrię wyznaczają momenty dipolowe, ułożone wzdłuż długiej osi molekuly.



Rysunek 2.1.1. Rozdział poziomów energetycznych dla różnych modeli agregatów-poziom podstawowy, E-poziom wybudzony dla dimeru, M-monomer, D-dimer.

Rysunek 2.1.1 przedstawia możliwości tworzenia się agregatów z dwóch molekuł, determinowanych przez kąt między momentami dipolowymi molekuł, definiujący który z podzielonych niezdegenerowanych stanów zostanie obsadzony. Ułożenie definiuje prawdopodobieństwo przejścia do stanu podstawowego i wartość przerwy energetycznej. W pierwszym przypadku obsadzony zostaje poziom o wyższej energii (E_2) w stosunku do monomeru (E). Momenty dipolowe molekuł są zrównane, wytwarza się idealny agregat typu H, nazywany agregatem „głowa-głowa”. W większości przypadków agregaty te są nieemisyjne, ponieważ przejście ze stanu wzbudzonego do podstawowego jest wzbronione, z powodu tego, że stan emisyjny jest stanem o niższej energii. Występują jednak przypadki emisyjnych H-agregatów. Obserwowane jest wtedy przesunięcie hipsokromowe [51]. W barwnikach o strukturze planarnej prawdopodobieństwo wystąpienia agregatów tego typu jest większe z powodu oddziaływań typu π - π^* . W drugim przypadku mamy odwrotną sytuację, ułożenie typu „głowa-ogon” skutkuje powstaniem agregatu typu J, z momentami dipolowymi znajdującymi się w jednej płaszczyźnie. Ułożenie to skutkuje niższą energią wzbudzenia (E_1) niż w przypadku monomeru. Przejście jest więc dozwolone, a długość fali emisji jest przesunięta w kierunku fal dłuższych. Skutkuje to również znaczącym zawężeniem pasma emisji. Obydwa przypadki są geometrycznie idealne i bardzo często występują formy pośrednie między nimi.

O tym jak zostanie ułożony dimer decydują dążenia cząsteczki do najbardziej optymalnej geometrii między momentami dipolowymi, minimalizującej siły odpychania i przeszkody sferyczne. Może to skutkować występowaniem dwóch poziomów energetycznych jednocześnie (E_1 i E_2), powodując rozszczepienie widma emisji oraz ich przesunięcie zgodnie z formą, od której pochodzą w kierunku niebieskiego i czerwieni.

Formowanie się agregatów często prowadzi do zjawiska wygaszenia emisji, co może nastąpić po zwiększeniu stężenia lub poprzez oddziaływania z rozpuszczalnikiem. Można to interpretować poprzez analizę oscylacji cząsteczek. W roztworze barwnika mocno rozcieńczonym, pojedyncze molekuly związku aktywnego są otoczone molekułami rozpuszczalnika, mają swobodę rotacji i oscylacji. W przypadku, gdy zwiększamy stężenie, odległość między poszczególnymi molekułami zmniejsza się i zaczynają być coraz bardziej znaczące oddziaływania elektrostatyczne. Wpływa to na wytworzenie się silnych oddziaływań typu π - π i tak jak w przypadku agregatów typu H, prowadzi do wygaszenia emisji [52]. Dodatkowo w matrycy stałej częściej dochodzi do wygaszenia fluorescencji niż w roztworze [53].

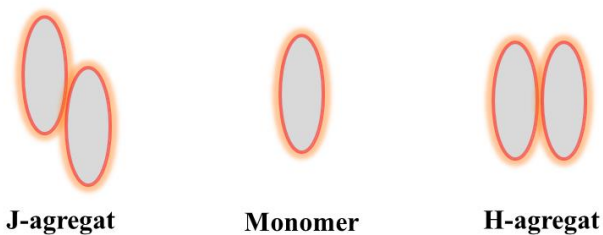
Z racji tego, że najczęstszym i najłatwiejszym sposobem wytwarzania agregatów jest sterowanie stężeniem fluoroforu w roztworze [54] lub matrycy [55], może to prowadzić do wygaszenia fluorescencji.

Przedstawiony model agregacji na **Rysunku 2.1.1** jest modelem teoretycznym, występującym dla idealnych przypadków. Rozpatrując poszczególne grupy barwników należy przyjrzeć się sposobom ich agregacji, co zostało opisane poniżej.

2.2 Barwniki cyjaninowe i rodzaje ich agregacji

Jedną z grup związków badanych podczas realizowania pracy doktorskiej były barwniki cyjaninowe (szczegółowy opis znajduje się w Rozdziale 5). Zdolność do agregacji tych chromoforów została udowodniona już na wczesnym etapie ich badań, w 1965 roku [56]. Warty wspomnienia jest fakt, że J-dimery opisane przez Scheibe'go i Jelley'ego zostały zaobserwowane w roztworze wodnym pseudocyjaniny [57]. Agregacja cyjanin w roztworach jest silnie zależna od stężenia barwnika oraz od polarności rozpuszczalnika [9].

Agregaty mogą występować w formie H i J, w zależności od warunków w jakich znajdzie się barwnik lub w zależności od budowy, cząsteczki mogą chętniej przyjmować jedną lub drugą formę dimeru. Za formowanie się oby typów agregatów odpowiadają oddziaływania typu π - π .



Rysunek 2.2.2 Sposoby tworzenia agregatów przez cyjaniny.

Wynika to z faktu, że J-dimer dla barwników cyjaninowych nie jest w większości przypadków agregatem typu „głowa-ogon”. Rodzaje formowanych agregatów przedstawione są na **Rysunku 2.2.2** [8, 58-60].

Barwniki cyjaninowe są znane nie tylko ze swoich właściwości emisyjnych, ale również wykazują właściwości nieliniowe optyczne, w szczególności z formy zagregowanej [61-62].

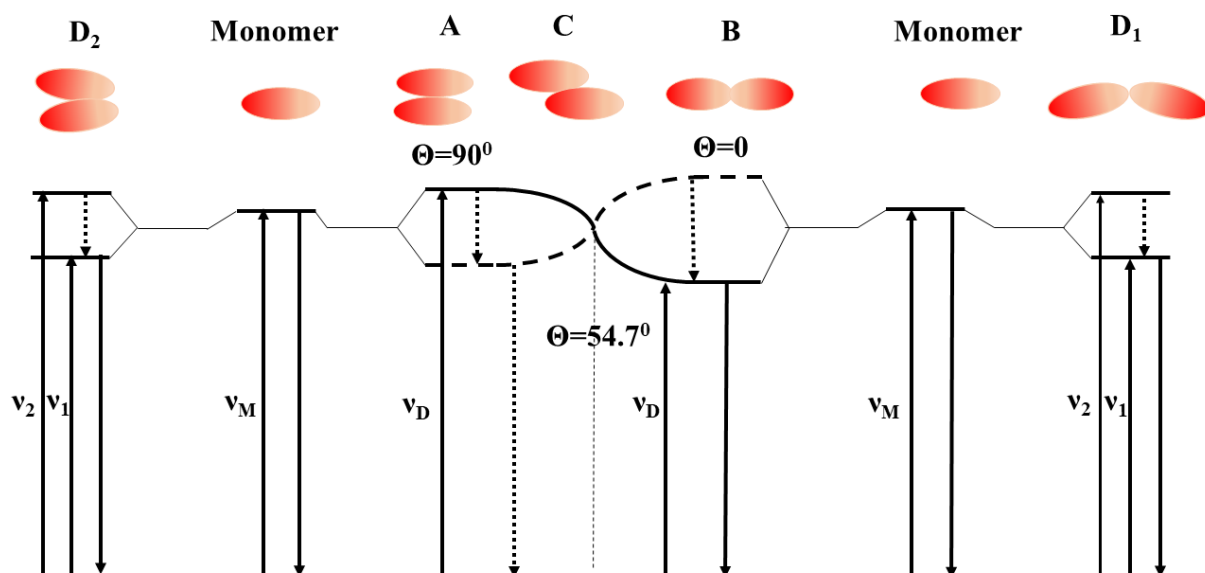
2.3 Rodamina 6G i rodzaje jej agregacji

Rh6G jest barwnikiem szeroko zbadanym ze względu na swoje właściwości fluorescencyjne oraz zdolność do agregacji.

Potencjał Rodaminy 6G do kondensacji został sprawdzony nie tylko w roztworach [63-65], ale również w matrycach stałych [12, 66-68]. Wykazuje ona zdolność do formowania dimerów typu H, J oraz agregatów wyższego rzędu o znanych wartościach długości fali emisji dla poszczególnych przypadków, przedstawionych w **Tabeli 2.3.1** [69].

Tabela 2.3.1 Monomer oraz formy agregacji Rodaminy 6G oraz wartości długości fal dla położenia maksimum emisji [70-71].

| Monomer/ Rodzaj agregatu | Graficzna reprezentacja ułożenia molekuł | Długość fali maksimum absorpcji [nm] | Długość fali maksimum emisji [nm] |
|-----------------------------|--|---|--|
| Monomer | | 530-540 | 550 |
| H-agregat | | 500-510 | Brak emisji |
| J-agregat | | 530-550 | 575 |
| Agregaty wyższego rzędu | | 470 | ~600 |



Rysunek 2.3.1. Schemat poziomów energetycznych dla różnych agregatów Rodaminy 6G. Θ -kąt między momentami dipolowymi molekuł w dimerze, przerwy energetyczne dla przejścia ze stanu podstawowego do wzbudzonego dla: v_M -monomeru; v_D -idealnego dimeru typu H i idealnego dimeru typu J; v_1, v_2 -dla skręconych agregatów z dwoma pasmami emisji, pochodzącymi od H i J agregatu.[71]

Wytwarzanie się agregatów typu H i typu J (**Rysunek 2.3.1**, przypadek A, B) przebiega w takim sam sposób jak opisano w Rozdziale 2.1 (*Rodzaje agregacji barwników*). Gdy w roztworze znajdują się agregaty typu H i barwnik w formie monomeru, dimer może działać jako wygaszacz fluorescencji poprzez dezaktywację wynikającą ze stanu trypletowego. W przypadku C obserwujemy niższe lub wyższe wartości energii pasma absorpcji w zależności od kąta Θ . Wartością graniczną kąta Θ jest $54,7^\circ$; poniżej tej wartości emisja pokrywa się z tą dla agregatów liniowych typu „głowa-ogon”. W sytuacji gdy kąt wynosi dokładną wartość graniczną lub powyżej, następuje wygaszenie fluorescencji, podobnie do agregatów typu H. Analizując przypadek D_1 w którym mamy do czynienia ze skręconą strukturą, dominuje pasmo pochodzące od agregatów typu „głowa-głowa”, dlatego możliwe jest zaobserwowanie części fluorescencji z energią niższą niż energia monomeru. Interpretując D_2 , gdy dimer znajduje się w ułożeniu liniowym, z kątem α pomiędzy molekułami barwnika, wyróżniamy pasmo emisji jak dla agregatów typu J. Zdolność do emisji w tym przypadku jest zależna od kąta α [71-72].

2.4 Pirol- pirole i rodzaje ich agregacji

Charakterystycznym zjawiskiem dla diketo-pirol-pirolu jest wygaszenie spowodowane agregacją (ACQ *ang. Aggregation Caused Quenching*). Zjawisko to polega na wygaszeniu fluorescencji w ciele stałym w porównaniu do rozcieńczonego roztworu, która występuje w przypadku większej kondensacji barwnika [53]. Wynika to z ich budowy i spowodowane jest silnie sprzężonym rdzeniem cząsteczki. Większość badań nad agregacją molekuł pirol-pirolu (PP), opiera się na zmniejszeniu zjawiska ACQ i zastąpieniem go zjawiskiem emisji wywołanej agregacją (AIE *ang. Aggregation Induced Emission*), odkrytym w 2001 roku. Polega na wywołaniu emisji i jej intensyfikacji na drodze łączenia się molekuł, które są nieemisyjne w roztworach. Zostało potwierdzone, że zjawisko AIE powoduje emisję z warstw lub roztworów stężonych. Strącanie agregatów jest możliwe poprzez zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników w pełni mieszających się ze sobą, z których jeden powoduje rozpuszczanie barwnika, drugi odwrotnie, luminofor nie z nim roztworu. Zwiększając ilość nierozpuszczalnika można wywołać ten proces barwnika [52]. Intensywność emisji w formie zagregowanej jest zazwyczaj większa niż w monomerowej. Zastosowanie matrycy (przykładowo BSA) może doprowadzić do łączenia się molekuł DPP oraz zwiększenia wydajności emisji [73]. Opublikowane wyniki badań pokazują, że wzmocnienie emisji zależy

od dwóch równolegle występujących zjawisk, które ze sobą konkurują: ograniczenie rotacji wewnątrzcząsteczkowej i kondensacji cząsteczek na drodze oddziaływań typu π - π . Pierwsze ze zjawisk powoduje wzmocnienie emisji, drugie wygaszenie [74]. Wygaszenie na drodze oddziaływań typu π - π , które prowadzą do wyrównania ładunku w molekułach i zmniejszenia przerwy energetycznej, powodują zmniejszenie wydajności fluorescencji i brak jej stabilności [75]. Potwierdzone jest występowanie dimerów typu J w pirolo-pirolach [76]. Grupy boczne podstawione do głównego rdzenia DPP mają wpływ na tworzenie skupisk cząsteczek barwnika [77].

Występują również molekuly diketo-pirol-pirolu, które w stanie monomerycznym są nieemisyjne, a stają się emisyjne dopiero po zagregowaniu. Właściwość tą można zastosować np. do detekcji związków na drodze zjawiska AIE [78].

3. Wzmacnianie światła

W tym rozdziale opisane zostało ogólnorozumiane wzmacnianie światła, rozpoczynając od opisu procesu rozpraszania światła i tzw. lokalizacji Andersona, poprzez charakterystykę wzmocnionej emisji spontanicznej, laserowania randomicznego oraz wzmacnianie światła w rezonatorach typu WGM.

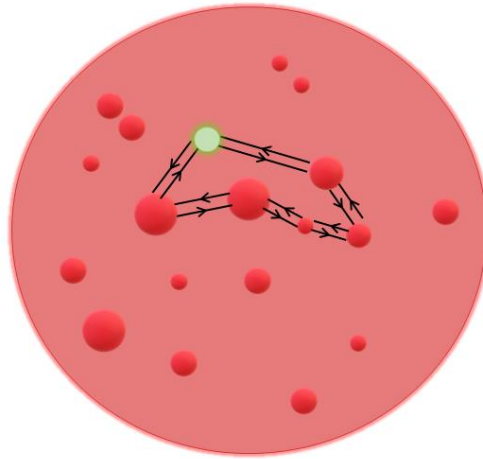
3.1 Lokalizacja Andersona i rozpraszanie światła

Lokalizacja Andersona

W 1958 roku Anderson zaproponował rozwinięcie równania Boltzmana, które opisuje dyfuzję w sposób klasyczny, uwzględniając w nim efekty kwantowe [79]. Opisał lokalizację na podstawie propagacji elektronu poddanemu działaniu losowego potencjału, który jest wielokrotnie rozpraszany na defektach materiału. Podobne zachowanie występuje dla fal elektromagnetycznych, z taką różnicą, że fotony, w przeciwieństwie do elektronów, nie oddziałują ze sobą. Studia nad lokalizacją światła kontynuowali w 1972 roku Edwards i Thouless [80], którzy badali oddziaływania fal elektromagnetycznych na granicy próbki. Na podstawie tych eksperymentów stworzyli teorię skalowania mówiącą, że wszystkie stany są zlokalizowane dla układów dwu lub mniej wymiarowych. W przypadku układów trójwymiarowych, aby uzyskać lokalizację fal, układ musi być losowy. Zgodnie z lokalizacją Andersona, gdy rozpatrujemy klasyczną dyfuzję, wzrastające rozpraszanie, dochodząc do pewnej krytycznej wartości, spowoduje przejście do stanu zlokalizowanego, co objawia się poprzez zmianę właściwości transmisyjnych układu. W stanie zlokalizowanym następuje zmiana współczynnika transmisji; w klasycznej dyfuzji maleje liniowo z grubością próbki, w tym przypadku, wykładniczo. Klasyfikację materiału, w którym możemy obserwować lokalizację fal, wyznaczamy za pomocą kryterium Ioffe'go-Regel'a, wiążącego zdolność do rozpraszania światła ze średnią drogą swobodą światła w ośrodku (l) i wektorem falowym (k).

$$\frac{2\pi l}{\lambda} = kl \approx 1 \quad (3.1)$$

Lokalizację Andersona w nieuporządkowanych układach opiera się na interferencji z wielokrotnym rozpraszaniem, przedstawionej na **Rysunku 3.1.1** [19,21].



Rysunek 3.1.1. Graficzna reprezentacja lokalizacji Andersona[21].

Przyjmując zielony punkt jako źródło światła; losowa droga fotonów, które wracają do punktu wyjścia może przebiegać w dwóch odwrotnych kierunkach. Te dwie rozchodzące się w odwrotnych kierunkach fale mają taką samą fazę, a więc mogą ze sobą interferować, zwiększając szansę powrotu do punktu wyjścia, a zmniejszając oddalenia się od źródła światła. Redukując swobodną drogę światła, zwiększamy prawdopodobieństwa występowania wyżej opisanych pętli światła, w wyniku czego następuje przejście w stan zlokalizowany, w którym układ zachowuje jak idealnie nieabsorbujący. Światło zostałoby w większości odbite, a reszta przetransmitowana, z transmisją malejącą wykładniczo z grubością materiału [21]. Udowodnieniem istnienia lokalizacji Andersona jest zjawisko tzw. koherentnego wstecznego rozpraszania (CBS *ang. Coherent Backscattering*) [81-82].

Rozpraszanie światła

Rozpatrując układ idealnie nieabsorbujący, mamy do czynienia, co zostało opisane powyżej, z odbiciem, załamaniem i transmisją światła. Rozpraszanie światła zmniejsza intensywność światła przetransmitowanego, co możemy wyliczyć stosując wyrażenie na przekrój czynny na rozpraszanie światła (σ_{rozp}):

$$I_T = I_0 \exp(-\sigma_{rozp} N z) \quad (3.2)$$

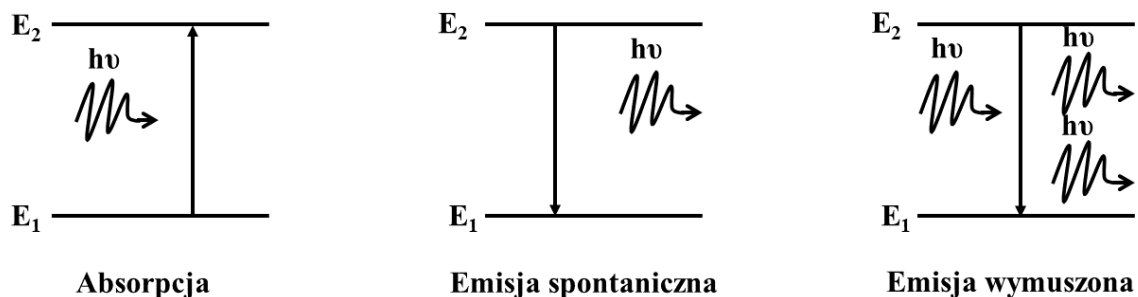
gdzie: z -długość interakcji światła, N -gęstość rozłożenia rozpraszających cząstek, I_T -światło przetransmitowane, I_0 -światło padające.

Opisywane zjawisko możemy podzielić na elastyczne, gdy wpływa tylko na kierunek propagacji fotonu, a nie na jego energię (jak w przypadku lokalizacji Andersona) i nieelastyczne, gdy sytuacja jest odwrotna. Dodatkowo można zastosować podział poprzez

oddziaływanie fali padającej z elementami rozpraszającymi. Jeżeli występuje na strukturach mniejszych niż długość fali inicjującej (np. cząsteczki), mówimy o rozpraszaniu Rayleigha [83-85]. Elementy rozpraszające są rozłożone losowo, co powoduje rozpraszanie światła we wszystkich kierunkach, więc jego intensywność zależy od długości fali jak λ^{-4} , skutkując tym, że krótsze fale są bardziej rozproszone niż dłuższe. Zjawisko występujące na strukturach większych niż długość fali (np. koloidy), zostało nazwane rozpraszaniem typu Mie [86]. Obserwowana jest wtedy interferencja światła z różnych kierunków rozpraszania z zachowaniem energii fotonów, co również wiąże się z opisaną powyżej lokalizacją światła. Centra rozpraszające są znacząco większe od długości fali, więc nie ma ona wpływu na rozpraszanie, jednakże same centra mają; ich wielkość, kształt oraz gęstość rozłożenia.

3.2 Laser

Opisując i chcąc zrozumieć zasadę działania lasera, należy najpierw poznać zjawiska emisji spontanicznej i wymuszonej, przedstawione na **Rysunku 3.2.1**.



Rysunek 3.2.1. Graficzne przedstawienie absorpcji, emisji spontanicznej i emisji wymuszonej. E_1 -stan podstawowy, E_2 -stan wzbudzony.

Emisja spontaniczna

Zjawisko to obserwujemy, gdy po absorpcji światła (opisanej w rozdziale 1.1 Diagram Jabłońskiego) następuje relaksacja ze stanu wzbudzonego do podstawowego wraz z emisją fotonu, o losowym kierunku propagacji i energii równej różnicy energii pomiędzy stanami wzbudzonym (E_2) i podstawowym (E_1):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

gdzie, h -stała Plancka, ν -częstość światła.

Absorpcję i jej prawdopodobieństwo zależne od czasu (t) i częstości (ν) można opisać za pomocą współczynnika Einsteina (B_{12}) [87], wyrażonego równaniem:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1U(\nu) \quad (3.4)$$

gdzie, N_1 -liczba atomów/molekuł na jednostkę gęstości w stanie podstawowym E_1 , $U(\nu)$ -gęstość energii. Współczynnikiem B_{21} możemy opisać również prawdopodobieństwo wzbudzenia. Znajac N_2 czyli, liczbę atomów/molekuł na jednostkę gęstości w stanie wzbudzonym E_2 w czasie t , można obliczyć prawdopodobieństwo zajścia emisji spontanicznej:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (3.5)$$

gdzie, A_{21} -współczynnik prawdopodobieństwa Einsteina dla przejścia ze stanu wzbudzonego E_2 do E_1 ; odwrotność współczynnika daje wartość czasu życia emisji spontanicznej. Podczas trwania opisywanego procesu, każdy atom emituje promieniowanie z tymczasowym kątem fazowym niezależnym od innych emitujących atomów. Składowa emisji ze wszystkich atomów ma charakter szumu, który możemy zaprezentować jako wykres gaussowski, ale w zakresie spektralnym dla danego materiału; zwyczajowo jest to światło niekoherentne [88].

Emisja wymuszona

Proces został pierwszy raz zaobserwowany i opisany przez Einsteina w 1917 roku [87]. Foton padając na układ w stanie wzbudzonym wymusza emisję kolejnego fotonu, spójnego z wymuszającym, o tej samej częstości (ν) (**Rysunek 3.2.1**). Zwiększając liczbę fotonów, zwiększamy prawdopodobieństwo emisji, co możemy opisać jako sprzężenie zwrotne dodatnie. Emisji fotonów towarzyszy przejście ze stanu wzbudzonego E_2 do stanu podstawowego E_1 . W określonych warunkach procesu, fotony: wymuszający i emitowany, są zgodne nie tylko energetycznie, ale również fazowo, mają tę samą polaryzację i kierunek propagacji. Każdy foton generuje emisję dwóch fotonów, zwiększając liczbę do przykładowo 4 fotonów, otrzymujemy emisję 8; dzięki czemu możemy obserwować proces kaskadowy. Zjawisko to, podobnie jak absorpcja, zależy od gęstości energii promieniowania padającego, więc jej prawdopodobieństwo można opisać podobnym równaniem do równania 3.4:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_2U(\nu) \quad (3.6)$$

gdzie, B_{21} -współczynnik prawdopodobieństwa przejścia ze stanu E_2 do stanu E_1 . Na tym podobieństwo się nie kończy; W stanie równowagi termicznej, można powiązać emisję spontaniczną i wymuszoną równaniem:

$$U(\nu)N_1B_{12} = N_2A_{21} + U(\nu)N_2B_{21} \quad (3.7)$$

Jeżeli obydwa stany: podstawowy i wzbudzony, są niezdegenerowane, współczynniki Einsteina łączy zależność:

$$B_{12} = B_{21} = B \quad (3.8)$$

W przypadku stanów zdegenerowanych, możliwe jest przekształcenie równanie dodając współczynniki degeneracji (g):

$$g_1B_{12} = g_2B_{21} \quad (3.9)$$

Osiągalne jest wtedy wyznaczenie stosunku między współczynnikami Einsteina dla emisji spontanicznej i wymuszonej, który jest stały:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (3.10)$$

gdzie, c -prędkość światła.

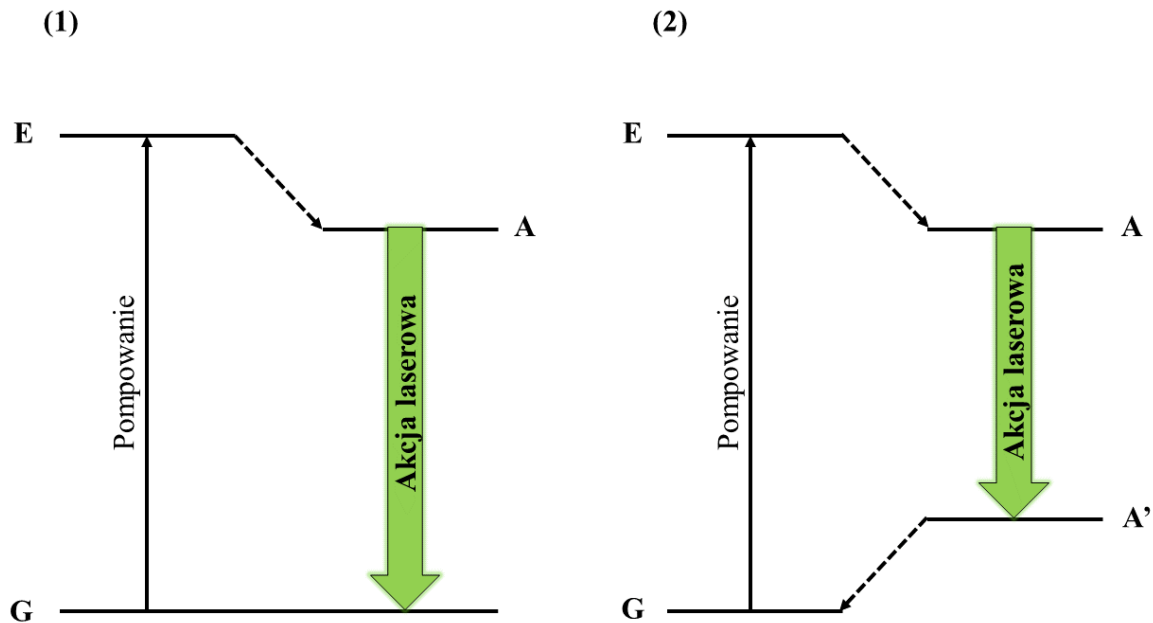
Nie mając dodatkowych czynników zewnętrznych, populacja stanów na poziomie wzbudzonym jest niższa niż podstawowym. Zmieniając tę równowagę następuję inwersja obsadzeń, która zostanie wyjaśniona w dalszej części tego rozdziału.

Laser

Słowo laser jest akronimem od angielskiej nazwy zjawiska *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, oznaczającego wzmacnianie światła poprzez wymuszoną emisję promieniowania. Prawdopodobieństwo, że foton spowoduje emisję wymuszoną można zwiększyć, stosując kilkukrotne odbicie wiązki wzbudzającej. Budując na podstawie tego wnękę, w której na końcach umieszczone zostaną zwierciadła, a jedno z nich będzie częściowo przepuszczalne, stworzymy klasyczny rezonator Fabry-Perot. Odległość między zwierciadłami nie jest losowa, jest to wielokrotność fali emitowanej z lasera dobrana w taki sposób, aby mogły powstawać we wnętrzu wnęki fale stojące. Wypełnienie wnętrza rezonatora również nie jest przypadkowe. Wszystko to prowadzi do wyłonienia trzech kluczowych elementów niezbędnych do zaobserwowania akcji laserowej,:

- 1) ośrodek aktywny, w którym możliwe jest wzmocnienie światła;
- 2) inwersja obsadzeni otrzymana na drodze pompowania optycznego, czyli otrzymanie odpowiedniego stanu w medium aktywnym;
- 3) optyczne sprzężenie zwrotne, w którym zyski przewyższają straty.

Inwersja obsadzeń oznacza, występowanie większej ilości stanów wzbudzonych niż podstawowych w układzie co prowadzi do emisji wielu fotonów, spójnych w fazie. Stan ten otrzymujemy na drodze pompowania optycznego, które może odbywać się poprzez czynniki optyczne (z użyciem przykładowo lampy błyskowej), elektryczne, np. wyładowania elektryczne w gazie, przepływ prądu przez materiał aktywny itp., lub na drodze reakcji chemicznych.



Rysunek 3.2.2. Przejścia dla laserów w układzie (1) trójpoziomowym i (2) czteropoziomowym.

Zastosowanie układu trójpoziomowego nie jest aż tak wydajne, co wiąże się z pewną trudnością w otrzymaniu inwersji obsadzeń, ponieważ podczas pompowania należy wzbudzić wiele cząsteczek ze stanu podstawowego. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie laserów czteropoziomowych, co jest związane z różnicą w stanie podstawowym i stanie końcowym, z którego przebiega emisja. Oba typy laserów zostały przedstawione na **Rysunku 3.2.2**. W laserze trójpoziomowym (**Rysunek 3.2.2 (1)**) na drodze pompowania dochodzi do przejścia z poziomu G (poziom podstawowy) do E (poziom wzbudzony), następnie na drodze bezpromienistej następuje przejście z poziomu E do A; oba procesy są stosunkowo szybkie. Przejście laserowe na drodze emisji wymuszonej następuje z poziomu A do E, co zachodzi wolniej w porównaniu do poprzednich przejść. W laserze czteropoziomowym (**Rysunek 3.2.2 (2)**), różnica polega na tym, że emisja światła laserowego następuje przy przejściu z poziomu A do A', a następnie na drodze bezpromienistej następuje powrót do poziomu G. Jeżeli

przejście $A' \rightarrow G$ jest stosunkowo szybkie, inwersja obsadzeń będzie się utrzymywać, ponieważ będzie się to równało z mniejszym obsadzeniem stanu A' .

Ośrodek czynny umieszczony jest we wnęce rezonansowej, o określonych parametrach, zapewniających, że tylko pożądane fotony o odpowiedniej częstotliwości, kierunku propagacji i polaryzacji będą generowane. Zakładając, że odległość między wspomnianymi wcześniej zwierciadłami wynosi L , otrzymana zostaje zależność, dzięki której można wyznaczyć które długości fal będą podtrzymywane:

$$\frac{n\lambda}{2} = L \quad (3.11)$$

gdzie, n -liczba całkowita, λ -długość fali. W rezonatorze mogą występować tylko wielokrotności połowy długości fali. Mody rezonansowe lasera, czyli długości fal, które mają wkład do emisji światła laserowego, możemy wyznaczyć poprzez wyznaczenie częstotliwości przejść laserowych. Częstotliwości rezonansowe wyznaczamy ze wzoru:

$$\nu = \frac{nc}{2L} \quad (3.12)$$

Na podstawie wzoru (3.12), możemy obliczyć różnicę między częstotliwościami dwóch kolejnych modów dla danego rezonatora:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \quad (3.13)$$

Jeżeli warunek rezonansu zostanie spełniony, następuje wzmacnianie, na drodze którego jeden foton generuje kolejne, powodując reakcję kaskadową. Część promieniowania zostaje wyprowadzona z układu poprzez zastosowanie zwierciadła częściowo przepuszczalnego. Odbiciu we wnęce rezonatora Fabry-Perot ulegają fotony, które przemieszczają się równolegle do osi, co powoduje otrzymanie wiązki o małej rozbieżności. Rezonatory tego typu są najprostsze w budowie, jednakże istnieją również inne, a kolejny z nich zostanie opisany w dalszej części pracy.

Zastosowany w laserze ośrodek czynny decyduje o najważniejszych parametrach takich jak długość fali emisji, moc, rodzaj pompowania optycznego. Często decyduje również o możliwościach zastosowania danego lasera. Najprościej, lasery ze względu na medium aktywne możemy podzielić na stałe, gazowe i ciekowe. Pierwszym skonstruowanym laserem był laser na ciele stałym- rubinowy -miało to miejsce w 1960 roku [89]. Innymi rodzajami laserów stałych są min. lasery diodowe, na centrach barwnych, neodymowe. Wśród laserów gazowych można wyróżnić min. atomowe, jonowe, molekularne, ekscymerowe. Lasery

cieczowe to np. lasery barwnikowe lub chemiczne. Występują również wyjątki, poza podstawowym podziałem, możemy wyróżnić np. lasery na elektronach swobodnych.

Innym możliwym podziałem laserów jest na pracy ciągłej i impulsowe. Wiąże się z tym fakt, że emisja promieniowania następuje tak długo, jak długo ma miejsce inwersja obsadzeń. Jeżeli w ramach pracy lasera chcą zostać uzyskane krótkie impulsy o dużej mocy, niezbędne jest przełączanie dobroci lasera Q, która powoduje modyfikacje rezonansu we wnęce laserowej. Praca lasera impulsowego polega na intensywnym pompowaniu w celu uzyskania jak największej ilości obsadzeń, w momencie, gdy wnęka nie spełnia warunku rezonansu. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości stanów wzbudzonych wnęka staje się znów rezonansowa i następuje emisja impulsu światła laserowego.

Podsumowując wszystkie opisane elementy i wymogi niezbędne do otrzymania emisji światła laserowego, możemy wymienić cechy, którymi charakteryzuje się wiązka światła laserowego: jest monochromatyczna, koherentna czyli zgodne w polaryzacji, fazie i częstotliwości oraz ma dużą intensywność. widmo emisji ma dużo mniejszą wartość szerokości połówkowej, (FWHM, *ang. Full Width at Half Maximum*) niż w przypadku emisji spontanicznej. Koherencję, czyli inaczej spójność fali możemy podzielić na spójność przestrzenną i czasową. Pierwszy rodzaj polega na występowaniu zgodności w fazie fal w przekroju poprzecznym wiązki. Spójność czasowa wiąże się ze zgodnością w fazie na całej długości wiązki laserowej. Związana jest z tym długość spójności (l_K), wyrażona wzorem:

$$l_K = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \quad (3.14)$$

Według tego parametru możemy określić na jakiej odległości wiązka laserowa będzie zachowywała spójność. Przy idealnej monochromatyczności, długość koherencji byłaby nieskończona [90-91].

Charakterystyczne dla wiązki laserowej jest wzmocnienie światła w ośrodku czynnym, wiążące intensywność światła padającego z emitowanym, wyrażanego przez współczynnik wzmocnienia.

Kolejnym parametrem wykorzystywanym do opisu laserów jest próg laserowania, określający minimalną energię pompowania niezbędną do zaobserwowania emisji laserowej. Próg laserowania osiągnięty jest wtedy, gdy współczynnik wzmocnienia przewyższa straty w

układzie. Intensywność emisji światła laserowego jest wprost proporcjonalna do energii pompowania.

3.3 Wzmocniona emisja spontaniczna

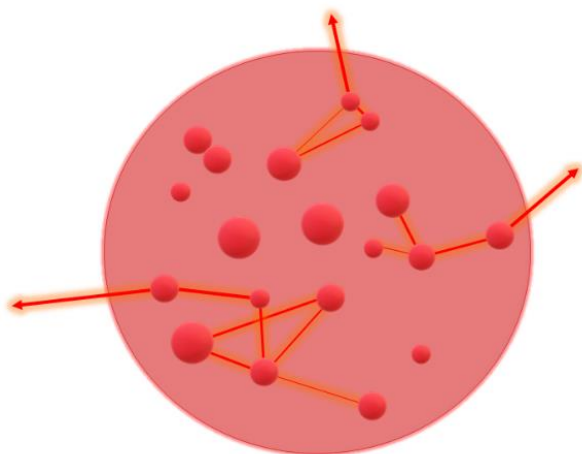
Zjawisko wzmocnionej emisji spontanicznej (ASE, *ang. Amplified Spontaneous Emission*) powstaje na drodze emisji wymuszonej wzmocnionej w ośrodku aktywnym. W przypadku tego zjawiska, występują pewne cechy upodabniające je do światła laserowego: inwersja obsadzeń, oraz próg, gdy wzmocnienie przewyższy straty. Otrzymywane jako wynik końcowy widmo, chociaż węższe niż w przypadku fluorescencji, nie jest tak wąskie jak w przypadku lasera. Światło nie jest koherentne ani monochromatyczne, chociaż występuje spójność przestrzenna. Często zjawisko to służy do klasyfikacji materiału, pod względem tego czy wzmocnienie będzie w nim osiągalne i będzie mógł być dany materiał zastosowany jako medium aktywne. ASE nie wymaga stosowania rezonatorów. Do jej wystąpienia nie jest niezbędne występowanie optycznego sprzężenia zwrotnego, co również ułatwia przeprowadzenie eksperymentu. Mierząc ASE możemy za pomocą prostego równania (3.15) określić wartość współczynnika wzmocnienia, co ułatwia następnie zastosowanie danego materiału do zjawiska laserowania, ponieważ wiadomym jest, że jest zdolny do wzmacniania światła

$$I = \frac{I_0}{\gamma} (e^{\gamma L} - 1) \quad (3.15)$$

gdzie, I_0 -intensywność wiązki wzbudzającej, γ -współczynnik wzmocnienia, L -długość rezonatora [92-93].

3.4 Laserowanie randomiczne

Pojęcie „laserowanie randomiczne” zostało po raz pierwszy użyte w 1996 roku przez Wiersmę i Legendijka [94]. Zrozumienie tego zjawiska wymaga zapoznania się z lokalizacją i rozpraszaniem światła oraz budową klasycznego lasera, które zostały opisane w poprzednich podrozdziałach. Lokalizacja fal Andersona pozwala zrozumieć i opisać propagację fal w



Rysunek 3.4.1. Schematyczne przedstawienie laserowania randomicznego z mechanizmem optycznego sprzężenia zwrotnego.

nieuporządkowanej matrycy, a teoria o laserach klasycznych umożliwiła zrozumienie sposobu interakcji fali elektromagnetycznej z ośrodkiem aktywnym.

Lasery randomiczne działają na podobnej zasadzie co lasery klasyczne, z tą różnicą, że mody laserowe nie są definiowane poprzez długość rezonatora, a więc długość drogi optycznej, tylko przez wielokrotne rozpraszanie fali elektromagnetycznej (**Rysunek 3.4.1**).

Rozpraszanie jest znanym i często występującym zjawiskiem. Dyspersja światła w mediach nieuporządkowanych jest bardzo złożonym procesem, jednakże fala elektromagnetyczna

przemierzająca się w takim ośrodku jest koherentna; fotony są więc zgodne w fazie i mogą ze sobą interferować [22].

Znaczącą rolę w przypadku laserowania randomicznego ma dyfuzja, ponieważ zwiększa długość drogi optycznej oraz czas jaki światło spędza w próbce, co powoduje zwiększenie wzmocnienia sprzężenia optycznego. Wewnątrz materiału fala elektromagnetyczna zostaje wielokrotnie wzmocniona i rozproszona, co można opisać za pomocą średniej drogi rozproszenia (l_s) (3.16) i średniej drogi optycznej (l_t) (3.17):

$$l_s = \frac{1}{n_s \sigma_s} \quad (3.16)$$

$$l_t = \frac{l_s}{1 - (\cos \theta)} \quad (3.17)$$

gdzie, n -liczba rezonatorów w danej objętości, σ -przekrój rozpraszania, θ -średni kąt rozproszenia. Dla rozproszenia Rayleigh'a $\cos \theta$ wynosi 0, a $l_t = l_s$, w przypadku rozproszenia typu Mie $\cos \theta$ w przybliżeniu wynosi 0,5 a zależność między l_t i l_s może wynosić nawet $l_t = 2l_s$. Średnia droga optyczna jest jednym z parametrów niezbędnych do wyznaczenia wzmocnienia światła przez emisję wymuszoną, wyrażoną poprzez długość wzmocnienia:

$$l_{amp} = \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}} \quad (3.18)$$

gdzie, l_g -odległość między punktami początkowymi i końcowymi drogi fotonu. W ośrodku homogenicznym w którym nie występuje rozpraszanie: $l_{amp}=l_g$ [24].

Medium w którym dochodzi do wielokrotnego rozpraszania można scharakteryzować przy pomocy wielkości L , która opisuje transport światła w trzech wymiarach w próbce. Zgodnie z tą wielkością, występują trzy reżimy dla losowego medium: balistyczny, $L \leq l_t$; dyfuzyjny, $L \gg l_t \gg \lambda$ i lokalizacyjny, $k_e \cdot l_s \approx 1$, gdzie k_e to wypadkowy wektor falowy w ośrodku randomicznym [95].

Zwiększenie mocy pompowania optycznego powoduje zawężenie się pasm w widmie emisji. Z powodu interakcji modów z materiałem aktywnym, właściwości emisyjne RL są odmienne od laserów klasycznych [24,96]. Pojedyncze widma emisji w laserowaniu randomicznym mogą się między sobą różnić, np. poprzez zmienne położenie lokalnych maksimów, co wynika z losowej zmiany wzmacnianej częstości. Takie kolejne widma emisji nie są ze sobą skorelowane pomiędzy pojedynczymi impulsami. Rozpatrując układ w którym poszczególne rezonatory nie mają możliwości przemieszczania się oraz warunki tego eksperyment są stałe, na każdy pojedynczy impuls wzbudzenia, uzyskiwana jest emisja z różnych dróg optycznych w laserze randomicznym oraz spontaniczne tworzenie się tych ścieżek. Takie zachowanie się materiału najczęściej obserwowane jest przy wzbudzaniu krótkimi impulsami światła oraz zbieraniu pojedynczych widm emisyjnych dla każdego z nich [23,97].

Laserowanie randomiczne występuje w wielu rodzajach materiałów: ciekłych kryształach domieszkowanych barwnikami [98-100], roztworach barwników domieszkowanych nanocząstkami [101-102], w cienkich warstwach domieszkowanych barwnikami z dodatkiem materiałów działających jako rezonatory [103-104]. Najważniejsze dla tej pracy jest, że laserowanie randomiczne możemy również otrzymać w cienkich warstwach domieszkowanych barwnikami (np. polimerowych) bez dodatku centrów rozpraszających [105-107], w materiałach biologicznych domieszkowanych barwnikami [20,108-109], w rezonatorach kulistych typu mody galerii szeptów (typu WGM *ang. Whospering Gallery Mode*) [110-111].

3.5 Rezonatory typu WGM

Światło, aby je użyć do analizy materii, często potrzebuje dodatkowego wzmocnienia, jak w przypadku laserów klasycznych. Opisany w rozdziale 3.3 *Lasery* rezonator Fabry-Perot jest najczęściej stosowany. Składa się z minimum 2 zwierciadeł, jednakże konwencjonalne rezonatory są duże, wymagają wielu elementów, więc są dosyć skomplikowane do zbudowania oraz drogie. Prostszy rozwiązaniem jest zastosowanie struktur kulistych lub cylindrycznych działających jako rezonatory typu WGM, które umożliwiają wzmocnianie światła w małych strukturach z wysokim współczynnikiem dobroci Q [112-113]. Nazwa rezonatory modów galerii szeptów pochodzi od miejsca pierwszego zaobserwowania zjawiska, w katedrze Św. Pawła w Londynie przez Rayleigh'a, dla dźwięku poruszającego się wokół galerii [114]. W tego typu rezonatorach fala elektromagnetyczna jest wzmocniania poprzez wykorzystanie zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy materiału i otoczenia (**Rysunek 3.5.1**), gdy n_o współczynnik załamania światła otoczenia jest mniejszy niż n_m współczynnik załamania światła materiału rezonatora WGM, oraz spełniony jest warunek:

$$\alpha \geq \cos^{-1} \left(\frac{n_o}{n_m} \right) \quad (3.19)$$

gdzie, α -kąt graniczny padania światła na sferę. Warunek na rezonans w tego typu rezonatorach wyraża się wzorem:

$$l\lambda \approx 2\pi R \quad (3.20)$$

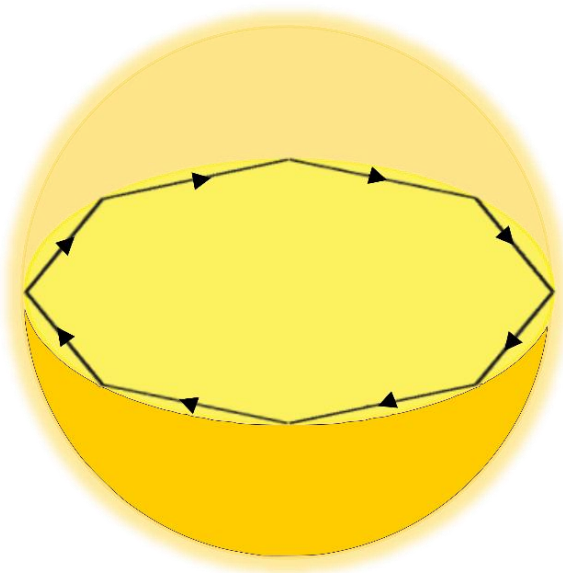
gdzie, l -droga optyczna pokonywana przez falę o długości λ . W niewielkich objętościach uzyskiwany jest niski próg laserowania i wysoki współczynnik dobroci Q , który dzięki analizie transformata Fouriera można obliczyć jako stosunek częstości rezonansowej (ω) do szerokości linii modu rezonansowego ($\delta\omega$):

$$Q = \frac{\omega}{\delta\omega} = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad (3.21)$$

dodatkowo, współczynnik Q można obliczyć poprzez stosunek długości fali (λ) do szerokości połówkowej fali ($\delta\lambda$), wyrażanej jako szerokość widma w połowie jego maksymalnej wartości. Współczynnik dobroci określa jakie straty zostały poniesione podczas wzmocnienia. Można go więc zdefiniować jako stosunek energii zmagazynowanej wewnątrz wnęki rezonansowej do energii utraconej podczas jednego cyklu. W skład energii utraconej wchodzi straty wynikające z absorpcji materiału (Q_A), rozpraszania na nierównościach, chropowatościach materiału (Q_S),

radiacji, polegającej na ucieczce części światła z rezonatora (Q_R) i zewnętrznego sprzężenia (Q_C):

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_A} + \frac{1}{Q_S} + \frac{1}{Q_R} + \frac{1}{Q_C} \quad (3.22)$$



Rysunek 3.5.1. Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia w rezonatorze typu mody galerii szeptów (WGM).

W definicji strat pojawił się współczynnik strat Q_C wynikający ze sprzężenia, co można definiować jest jedną z cech charakterystycznych rezonatorów typu WGM [115-120].

Tworzenie struktur typu WGM z barwnikiem wewnątrz pozwala tworzyć mikrolasery z możliwością przestrajania periodyczności spektrum emisji, zmieniając np. wymiary rezonatora [121-122]. Znane są metody wytwarzania rezonatorów typu WGM z wysokimi współczynnikami dobroci z materiałów nieorganicznych [123-124], ciekłych kryształów [125] i materiałów biologicznych [126].

3.6 Wzmacnianie światła w barwnikach organicznych

Barwniki organiczne są często wykorzystywane jako medium aktywne do wzmacniania światła. Początkowo znalazły swoje zastosowanie w tzw. laserach barwnikowych. W 1966 roku Sorokin i Lankard wykorzystali roztwór ftalocyjaniny do stworzenia pierwszego lasera tego typu [127], następnie w 1967 roku zastosowali Rodaminę 6G [128], która nadal pozostaje jednym z najszerszej badanych i popularnych barwników fluorescencyjnych.

Barwniki laserowe powinny się charakteryzować takimi parametrami jak: wysokimi wydajnościami kwantowymi, dużą stabilnością fotochemiczną i fotofizyczną, czy krótkimi czasami życia (ps-ns).

Kilka grup barwników wyróżnia się szczególnie na tle innych w swoich potencjalnych zastosowaniach do wzmacniania światła. Do pierwszej grupy należą barwniki ksantenowe, w których wyróżniamy min. rodaminy, fluoresceiny. Wykazują one dobrą fotostabilność i wydajność kwantową, charakteryzują się emisją w zakresie spektralnym od ~ 500 do ok. ~700 nm [67,129-131]. Kolejną grupą są kumaryny, pokrywające zakres spektralny emisji od ~400nm do ~550nm, które są mniej stabilną fotochemicznie grupą [132], oraz cyjaniny będące również przedmiotem badań, których wyniki są zeprezentowane w niniejszej pracy doktorskiej [133]. Zakres emisji cyjanin jest bardzo szeroki, od UV do IR, co zwiększa ich wartość jako związków do wzmacniania światła.

Wzmacnianie światła w cienkich warstwach polimerowych domieszkowanych barwnikami organicznymi jest także szeroko badane i wykorzystywane. Przeważającym, poprzez częstość zastosowań w pomiarach, jest polimer PMMA spełniający rolę pasywnej matrycy [105,134], ale w literaturze można znaleźć również inne polimery takie jak: PAA (kwas poliakrylowy) [135], PVK (poliwinylo karbazol) [136] czy PS (polistyren) [137]. Jednym z parametrów krytycznych dla takich układów jest próg wzmocnienia, który opisuje wydajność procesu. Dla filmów polimerowych z PMMA domieszkowanych barwnikiem wartości różnią się w zależności od zastosowanego luminoforu; przykładowo dla związków typu ESIPT (*ang. Excited-State Intramolecular Proton Transfer*) są to wartości rzędu pojedynczych mJ/cm^2 [107], a dla DCM wartości poniżej $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ [138]. Powszechnym jest dodatek do cienkich filmów polimerowych domieszkowanych barwnikami nanocząstek, działających jako dodatkowe centra rozpraszające, przykładowo: Ag [139] lub ZnO [140] lub proszków: TiO_2 [141] lub krzemionka [142].

4. Wstęp do optyki nieliniowej

Światło definiuje się jako samopropagującą się falę elektromagnetyczną. Oddziaływanie światła z materią można opisać za pomocą równań Maxwella (4.1-4.4), przedstawiających propagację pola elektrycznego i magnetycznego w próżni. Współcześnie wykorzystywana, wektorowa forma równań nie była w oryginale napisana przez Maxwella [143-144]. Aktualne równania zostały sformułowane przez Heavyside'a Gibbsa, Fitzgeralda, Lodge'a i Hertza [145]. W uroszczonej postaci można je przedstawić jako:

$$\nabla \times \bar{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (4.1)$$

$$\nabla \times \bar{B} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \bar{E} = -\frac{\delta \bar{B}}{\delta t} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \bar{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\delta \bar{E}}{\delta t} + \mu_0 \bar{J} \quad (4.4)$$

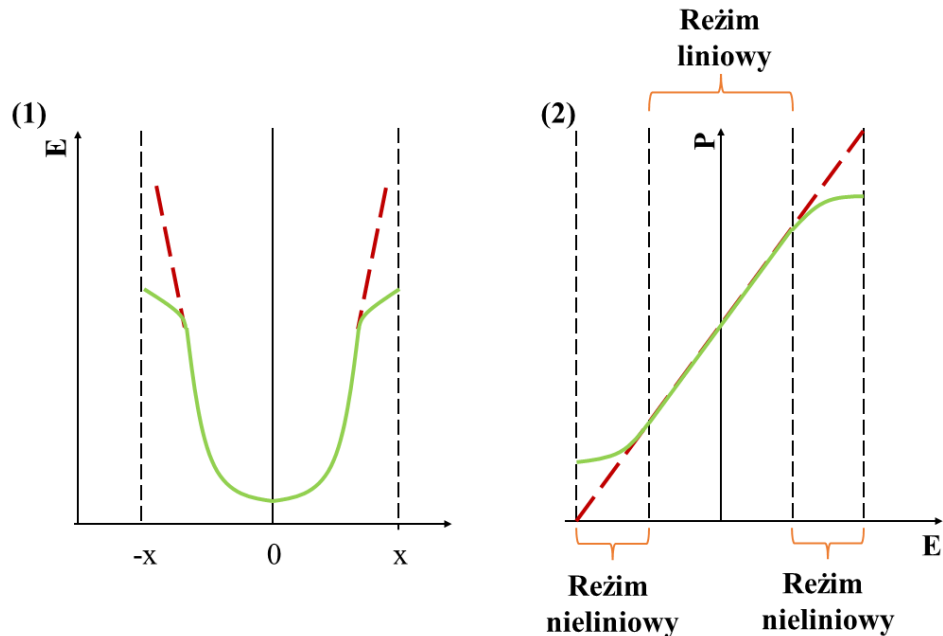
gdzie \bar{E} -indukcja pola elektrycznego, ρ -gęstość ładunku elektrycznego, \bar{B} -indukcja pola magnetycznego, μ_0 -przenikalność magnetyczna próżni, \bar{J} -gęstość prądu. Pomocnym jest również wprowadzenia wektora indukcji elektrycznej (\bar{D}) i natężenia pola magnetycznego (\bar{H}).

$$\bar{D} = \varepsilon \bar{E} \quad (4.5)$$

$$\bar{B} = \mu \bar{H} \quad (4.6)$$

Dziedziną nauki zajmującą się badaniem światła i jego interakcji z materią jest optyka. Podstawowym jej założeniem jest dualny, jednocześnie korpuskularny i falowy, charakter światła, udowodniony przez Comptona w zjawisku rozpraszania fal rentgenowskich na elektronach swobodnych [146]. Z korpuskularnym charakterem związana jest jego lokalizacja i pęd, a właściwości falowe są widoczne w zjawisko dyfrakcji i interferencji. Optyka nieliniowa zajmuje się badaniem oddziaływania materii z wysokoenergetycznym polem elektromagnetycznym. Rozwój tej dziedziny był możliwy dzięki laserom, których gęstości mocy są zdolne do wywołania w materiale nieliniowych efektów optycznych. Głównym zadaniem optyki nieliniowej jest obserwacja zmian w ośrodku w czasie, gdy światło w nim propaguje. Każdy materiał w silnych polach elektrycznych zaczyna wchodzić w reżim

nieliniowy. Obserwacja zjawisk nieliniowych może mieć podłoże w różnych mechanizmach między innymi na drodze oddziaływań chmur elektronowych (**Rysunek 4.1 (1)**), molekularnych lub termicznych.



Rysunek 4.1. (1) Zależność energii potencjalnej od współrzędnej położenia elektronu względem położenia równowagi w materiale opisanym za pomocą potencjału harmonicznego dla ośrodka liniowego i nieliniowego. (2) Zależność polaryzacji od pola elektrycznego dla odpowiedzi liniowej i nieliniowej. Czerwona linia-odpowiedź liniowa, zielona linia-odpowiedź nieliniowa.

Ośrodki nieliniowe charakteryzują się odpowiedzią nieliniową poprzez zmianę polaryzowalności światła P , opisanej rozwinięciem Taylora:

$$\bar{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \bar{E} + \chi^{(2)} \bar{E}^2 + \chi^{(3)} \bar{E}^3] \quad (4.7)$$

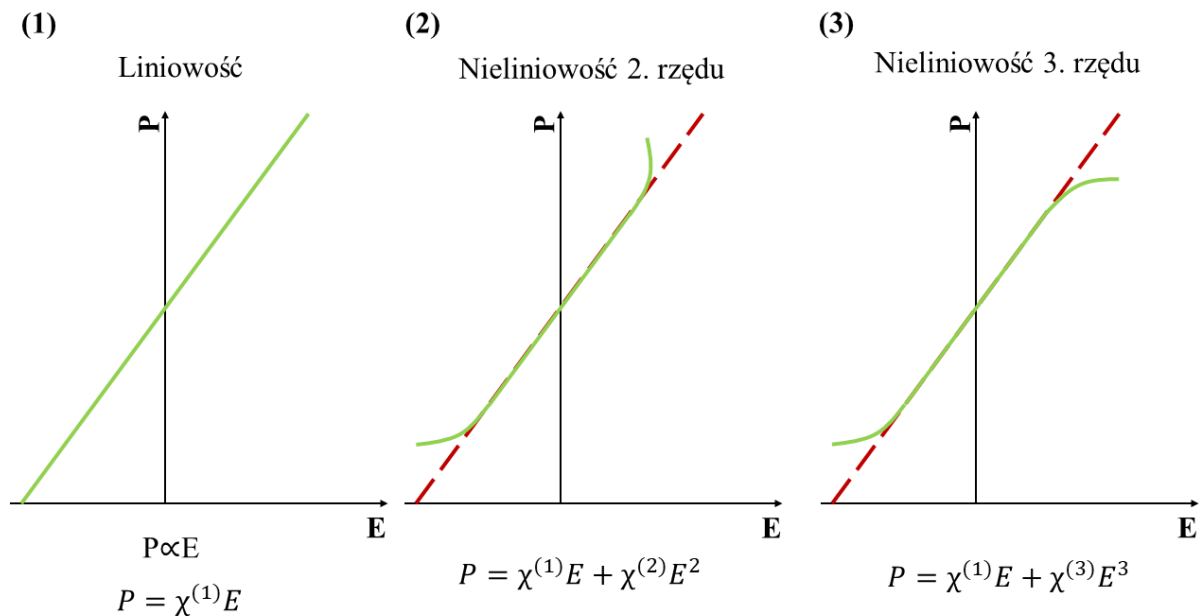
gdzie ε_0 -przenikalność elektryczna próżni, E -przyłożone pole elektryczne, $\chi^{(2)}$ - podatność nieliniowa drugiego rzędu, $\chi^{(3)}$ -podatność nieliniowa trzeciego rzędu. Polaryzowalność opisuje sposób wytwarzania się dipoli elektrycznych w materiale, poprzez zmianę rozkładu ładunku pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego w cząsteczce w wyniku czego dochodzi do wywołania polaryzacji.

Pole elektryczne E jest związane z intensywnością światła I równaniem:

$$I(\nu) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_0 |E(\nu)|^2 \quad (4.8)$$

gdzie, c -prędkość światła, n_0 -współczynnik załamania światła, ν -częstość światła.

Poszczególne człony szeregu potęgowego polaryzowalności można przedstawić graficznie za pomocą wykresów jej zależności od pola elektrycznego przedstawione na **Rysunku 4.2**.



Rysunek 4.2. Zależność polaryzowalności od pola elektrycznego dla (1) ośrodka liniowego (2) ośrodka o nieliniowości drugiego rzędu (3) ośrodka o nieliniowości trzeciego rzędu.

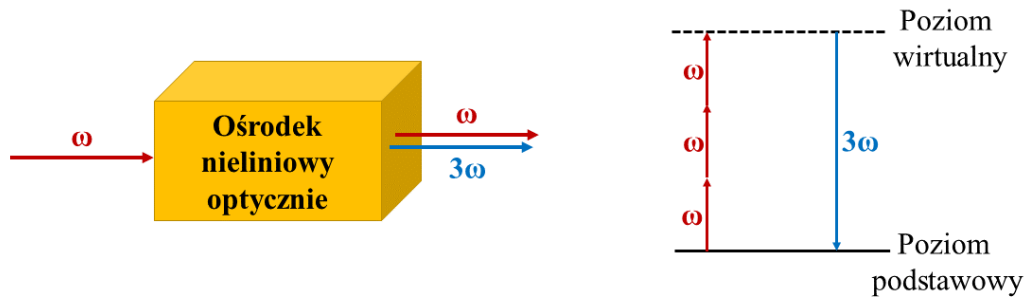
Jako przykłady procesów możemy podać dla liniowego- absorpcję, nieliniowego drugiego rzędu-generacja drugiej harmonicznej światła (SHG ang. *Second Harmonic Generation*), nieliniowego trzeciego rzędu-generacja trzeciej harmonicznej (THG ang. *Third Harmonic Generation*), efekt Kerra.

4.1 Generacja trzeciej harmonicznej światła

Generacja trzeciej harmonicznej światła jest procesem wykorzystującym nieliniowość trzeciego rzędu (**Rysunek 4.1 (3)**). Jest to proces zdegenerowany otrzymywania częstości sumacyjnej. Polaryzowalność nieliniowego procesu optycznego trzeciego rzędu można opisać równaniem:

$$P_i^{(3\omega)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)} E_l^{(\omega)} \quad (4.9)$$

W nieliniowym ośrodku optycznym charakteryzującym się $\chi^{(3)}$ wiązka padająca o częstotliwości ω powoduje generację światła o częstotliwości 3ω . Wytworzenie się stanu wirtualnego podczas oświetlania próbki umożliwia otrzymanie potrójnej częstotliwości w stosunku do częstotliwości światła generującego (**Rysunek 4.1.1**).



Rysunek 4.1.1. Schematyczne przedstawienie procesu generacji trzeciej harmonicznej światła.

Proces jest zależny od podatności trzeciego rzędu materiału $\chi^{(3)}$, ale również od intensywności wiązki padającej [27]. Warunek dopasowania fazowego dla THG można przedstawić wzorem:

$$k_3(3\omega_1) = k_1(\omega_1) + k_1(\omega_1) + k_1(\omega_1) \quad (4.10)$$

$$\Delta k = 3k_1(\omega_1) - k_3(\omega_3) = 0 \quad (4.11)$$

Generacja trzeciej harmonicznej światła nie wymaga dodatkowych warunków w materiale takich jak niecentrosymetryczność, w przeciwieństwie do SHG. Zjawisko THG występuje w wielu materiałach, przykładowo w krzemionce [147]. Występuje również w roztworach barwników, przykładowo w błękitie metylenowym [148], w cienkich warstwach domieszkowanych barwnikami przykładowo z grup cyjaninowych [149], azobenzenami [150] oraz również barwnikami naturalnymi takimi jak chlorofil [151].

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. Materiały i metody

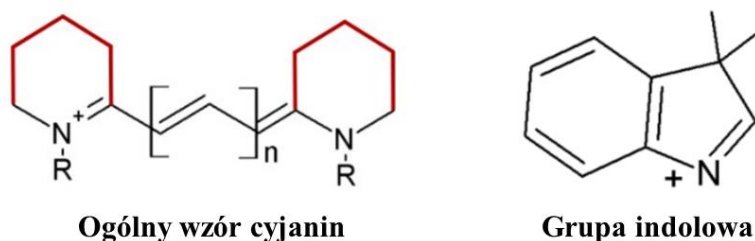
W poniższym rozdziale zostały przedstawione i scharakteryzowane związki wykorzystane do badań agregacji oraz jej wpływu na wzmacnianie światła. Opisano szczegóły pomiarów spektroskopowych, wzmacniania światła, nieliniowych właściwości optycznych trzeciego rzędu oraz przedstawiono preparatykę próbek.

5.1 Badane związki

Badania zostały przeprowadzone na barwnikach z trzech różnych grup: cyjaninowych, ksantenowych i pirolo-pirolu.

Grupa 1 – pochodne cyjaniny

Pierwsza zsyntetyzowana i opublikowana w 1856r. cyjanina była niebieska, barwa ta dała początek nazwy całej grupy związków [152]. Lata badań i syntez doprowadziły do otrzymania fluoroforów wykazujących fluorescencję od UV do IR. Charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością nie tylko w rozpuszczalnikach organicznych, ale również w roztworach wodnych, możliwością modyfikacji poprzez dodawanie różnych grup funkcyjnych, czułością na zmiany polarności i lepkości roztworu [153-155]. Barwniki cyjaninowe są bardzo powszechnie stosowaną grupą zarówno w przemyśle jak i medycynie, dlatego są również częstym przedmiotem badań [156].



Rysunek 5.1.1 Ogólny wzór cyjanin z zaznaczonym na czerwono miejscem występowania grupy heterocyklicznej. W badanych w tej pracy związkach występuje grupa indolowa. R-podstawnik z grupy alkilowej.

Ogólny schemat budowy cyjanin przedstawiony został na **Rysunku 5.1.1**. Między dwoma atomami azotu znajduje się sprzężony mostek polimetylowy, który może zmieniać swoją długość co 2 atomy węgla, wpływając na strukturę elektronową [157]. Występowanie mostka powoduje, że ładunek dodatni jest zdelokalizowany między dwoma atomami azotu. Najczęstszymi podstawnikami heterocyklicznymi są grupy indolowe, chinolonowe, benzoksazolowe, benzotiazolowe. W badaniach do niniejszej pracy skupiono się na grupie indolowej jako podstawniku. Dodatkowo, cyjaniny można podzielić na symetryczne i niesymetryczne; symetria odnosi się do rodzajów podstawników (R). Jeżeli w barwniku cyjaninowym dwa podstawniki heterocykliczne są takie same, definiujemy to jako symetryczność, w przypadku zastosowania różnych podstawników, jako niesymetryczność [158]. Warty wspomnienia jest, iż pomimo zdolności do izomeryzacji cyjanin, izomer typu *cis* jest niefluorescencyjny, a emisyjna jest jedynie forma *trans* [159].

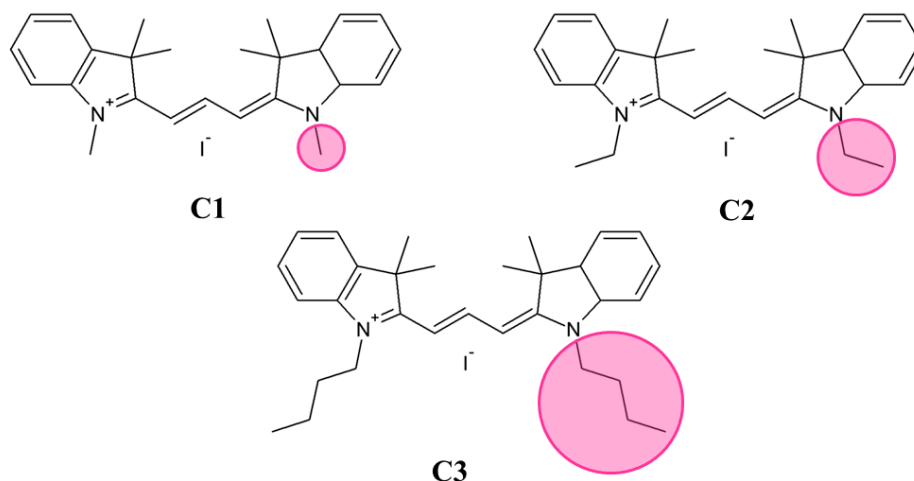
Omawiany powyżej rodzaj fluoroforów charakteryzuje względnie wąskie pasmo absorpcji [160], wysoki współczynnik ekstynkcji (powyżej $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i wydajności kwantowe na poziomie około 10% [161]. Potwierdzona jest także zdolność do generacji trzeciej harmonicznej światła [162-165].

Do badań zostały wykorzystane pochodne przedstawione na **Rysunku 5.1.2**. Pochodne jodkowe różnią się między sobą długością łańcucha podstawionego do atomów azotów. Związki do badań zostały otrzymane przy współpracy z Zespołem Syntezy Zaawansowanych Materiałów z Łukasiewicz – PORT we Wrocławiu. Wszystkie badane cyjaniny należą, zgodnie z definicją, do cyjanin symetrycznych. Pełne nazwy pochodnych zostały przedstawione w **Tabeli 5.1.1** wraz z akrominami wykorzystywanymi w pracy. Zdolność do agregacji poniższych związków została przedstawiona przez F. Würthnera i współpracowników, na przykładzie pochodnej **C1** i jej zdolności do wytwarzania H agregatów [56-57,166].

Tabela 5.1.1. Pełne nazwy i symbole stosowane w pracy pochodnych cyjanin.

| Symbol związku | Nazwa związku |
|----------------|---|
| C1 | jodek 1'1'-dimetylo-3,3,3',3'-tertrametyloindokarbocyjaniny |
| C2 | jodek 1'1'-dietylo-3,3,3',3'-tertrametyloindokarbocyjaniny |
| C3 | jodek 1'1'-dibutylo-3,3,3',3'-tertrametyloindokarbocyjaniny |

Pochodne jodkowe cyjaniny



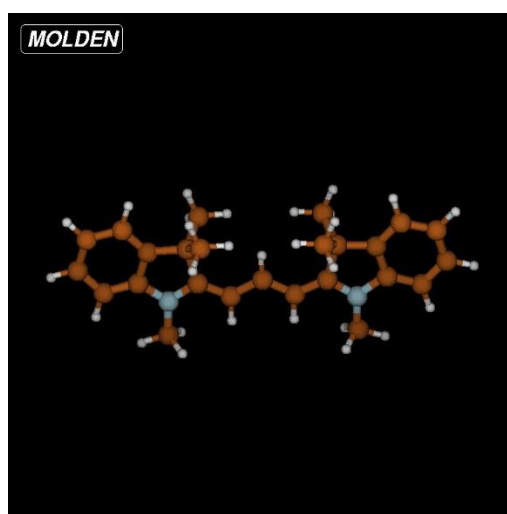
Rysunek 5.1.2. Wzory strukturalne pochodnych cyjanin z zaznaczeniem różnicy w długościach łańcuchów bocznych.

Zawartość jonów jodkowych (I^-) w cyjaninach wynosi 1:1 w stosunku do kationu. Masowy udział przedstawiony został w **Tabeli 5.1.2**.

Tabela 5.1.2. Udział procentowy jonów jodkowych dla badanych pochodnych cyjanin.

| Wzór strukturalny pochodnej cyjaniny | Stosunek wagowy I^-/K^+ [g/mol] | Ułamek wagowy jodu |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | 126,9 / 484,4 | 0,266 |
| | 126,9 / 512,5 | 0,248 |
| | 126,9 / 568,6 | 0,223 |

Dla kationu cząsteczki **C1** została wykonana optymalizacja struktury (**Rysunek 5.1.3**), wyznaczenie częstości drgań minimalnych w stanie podstawowym oraz obliczenia widm elektronowych w stanie wzbudzonym. Z racji złożoności budowy cząsteczki i trudności w wykonaniu obliczeń, zostały one zastosowane tylko dla kationu oraz dla cząsteczki z najkrótszym podstawnikiem. W tym celu zastosowano moduły: gaussian/g16.B.01, orca/3.0.3-intel13.1. Wzór cząsteczki został zobrazowany w programie Molden, a następnie zoptymalizowany za pomocą metody: #p wb97xd/def2SVP opt(tight), obliczenia zostały wykonane przy użyciu komendy: Sub-gaussian -2016 -B.01 -p 4 -m 2400 -w 6 opt -dft.inp.

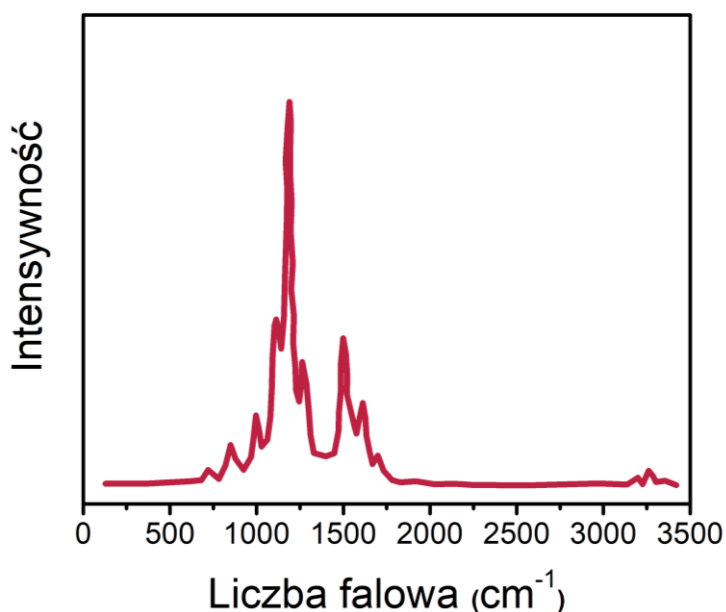


Rysunek 5.1.3. Kation **C1** w stanie podstawowym po optymalizacji.

Obliczenia drgań normalnych w stanie podstawowym wykonane zostały przy użyciu komendy i metody: #p rhf/tzvp opt freq(savenm) scf(conver=8,maxcyc=100) fchk.

Obliczenia elektronowych stanów wzbudzonych zostały wykonane za pomocą komendy i metody #p rhf/tzvp force cis(nstates=10,root=1) scf(conver=8) fchk.

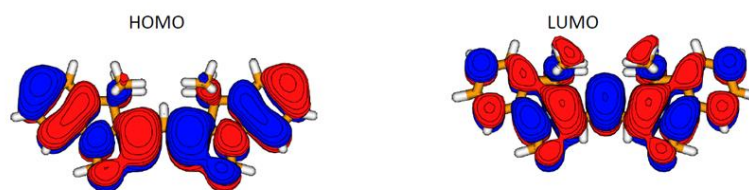
Umożliwiło to otrzymanie widma IR cząsteczki przedstawionego na **Rysunku 5.1.4**, na którym możemy zaobserwować, pochodzące od wiązania C-H w pierścieniu aromatycznym, drgania poniżej 1000cm^{-1} . W zakresie od $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ występują drgania deformacyjne wynikające z obecności wiązań N-H, jak również rozciągającego wiązania podwójnego między węglami w pierścieniu aromatycznym. Pik o niewielkiej intensywności w obliczonym widmie pomiędzy 3000 , a 3500cm^{-1} pochodzi od rozciągania wiązania N-H.



Rysunek 5.1.4. Obliczone widmo IR kationu C1.

Dodatkowo zostały wykonane obliczenia przez dr hab. inż. Roberta Zalesnego (Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska) dla kationu cyjaniny **C1** w środowisku wodnym. Obliczone zostały energie, długości fal absorpcji oraz siłę oscylacji przedstawione w **Tabeli 5.1.3**.

Wyznaczone zostały orbitale HOMO i LUMO (**Rysunek 5.1.5**), między którymi przejście jest dominującym dla wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_1$ dla monomeru.

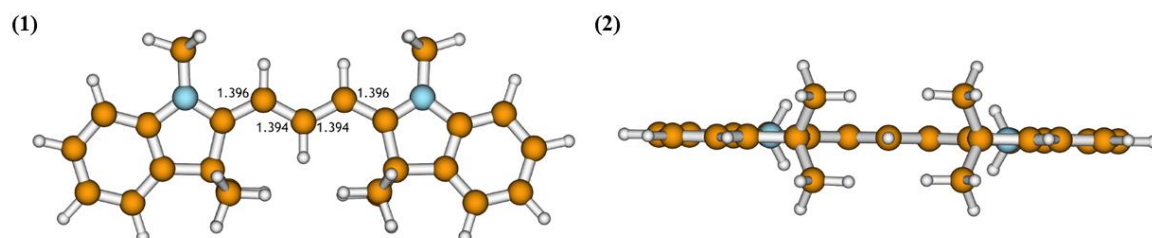


Rysunek 5.1.5. Obliczone orbitale HOMO i LUMO dla kationu C1.

Zoptymalizowana cząsteczka monomeru kationu **C1**, przedstawiona na **Rysunku 5.1.6**, wykazywała zbliżone wartości długości wiązań C-C w mostku polimetylowym (1,369; 1,364 Å).

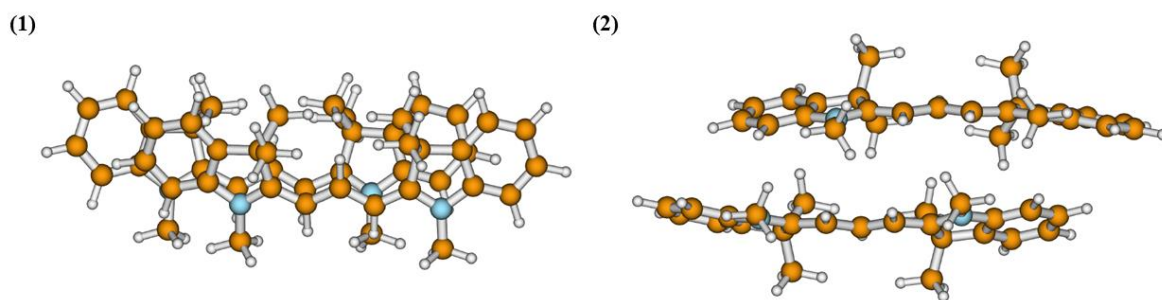
Tabela 5.1.3. Obliczenia wykonane dla monomeru i dwóch agregatów kationu **C1** w środowisku wodnym.

| Wzbudzenie | Energia (eV) | Długość fali absorpcji (nm) | Sila oscylacji |
|-----------------------|--------------|-----------------------------|----------------|
| Monomer | | | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,8609 | 433 | 1,5738 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,8609 | 274 | 0,0234 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 4,9007 | 253 | 0,0014 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,9148 | 252 | 0,0001 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 5,2689 | 235 | 0,1617 |
| Dimer J | | | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,6900 | 461 | 0,0010 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,9440 | 421 | 2,7847 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,5293 | 351 | 0,0205 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,5441 | 350 | 0,0009 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,4538 | 278 | 0,0083 |
| Dimer H | | | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,6825 | 462 | 0,0000 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,9668 | 418 | 2,8054 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,7306 | 332 | 0,0001 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,7308 | 332 | 0,0000 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,4396 | 279 | 0,0380 |

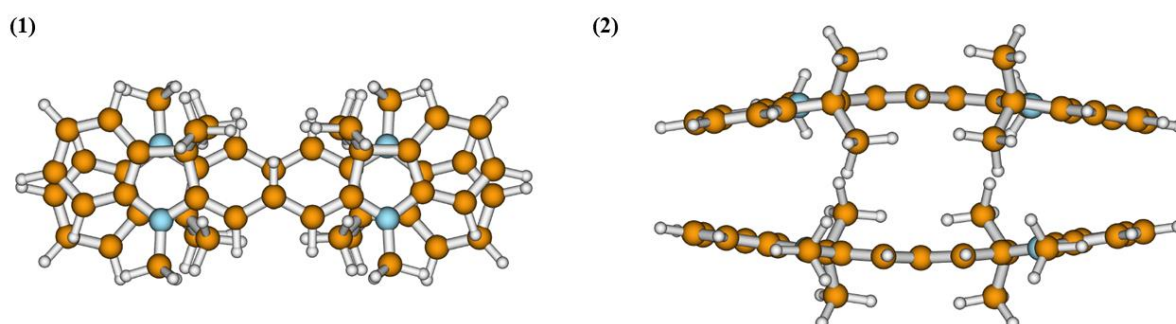


Rysunek 5.1.6. Optymalizowana cząsteczka kationu **C1** (1) Widok z boku z opisanymi długościami wiązań w mostku polimetylowym. (2) Widok z góry.

W przypadku optymalizacji dimeru, wykazane zostało, że w roztworze wodnym mogą się tworzyć dimery w sposób przedstawiony na **Rysunku 2.2.2**, co jest charakterystyczne dla związków cyjaninowych. Długości wiązań mają takie same wartości jak w cząsteczce monomeru. Otrzymane zostały dimery: J (**Rysunek 5.1.7**) i H (**Rysunek 5.1.8**).



Rysunek 5.1.7. Z optymalizowanego dimeru J kationu C1 (1) Widok z boku. (2) Widok z góry.



Rysunek 5.1.8. Z optymalizowanego dimeru H kationu C1 (1) Widok z boku. (2) Widok z góry.

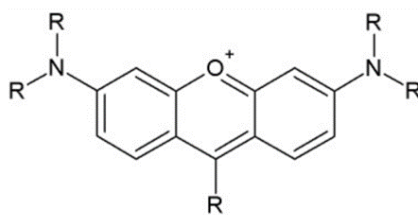
Grupa 2 – Rodamina 6G.

Kolejną grupę badanych związków stanowią barwniki ksantenowe i jej najbardziej charakterystyczny reprezentant, czyli Rodamina 6G.

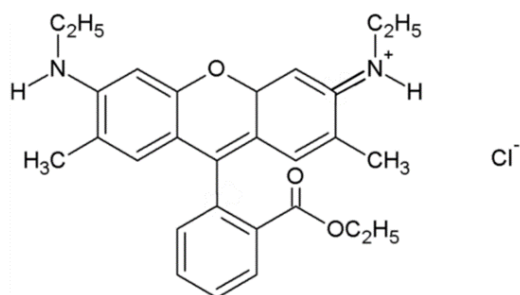
Tabela 5.1.4. Pełna nazwa i symbol stosowany w pracy pochodnej ksantenowej.

| Symbol związku | Nazwa związku |
|----------------|--|
| Rh6G | Chlorek [9-(2-etoksykarbonylofenylo)-6-(etyloamini)-2,7-dimetylooksanten-3-ylideno]-etyloazanu |

Barwniki ksantenowe są jedną z najbardziej znanych i zbadanych grup związków fluorescencyjnych, do których należą m.in. rodaminy, fluoresceina. Cechą charakterystyczną barwników ksantenowych jest ich rozpuszczalność w wodzie, co rozszerza możliwość aplikacji np. w badaniach biologicznych i medycynie. Ogólną budowę można opisać za pomocą schematu przedstawionego na **Rysunku 5.1.9**.



Wzór ogólny barwników ksantenowych

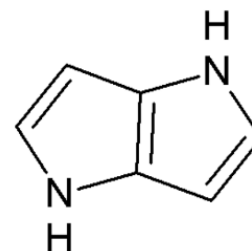


Rodamina 6G

Rysunek 5.1.9. Wzór ogólny barwników ksantenowych i Rodaminy 6G.

Grupa 3 – Piolo pirole.

Piolo pirole to związki luminescencyjne znane zsyntetyzowane po raz pierwszy w 1970 roku [167]. Molekuły piolo piroli są polarne [77], z wiązaniami π -sprzężonymi odpowiedzialnymi za właściwości emisyjne [168-169] i fotostabilność [170]. Związki te są szeroko stosowane jako fotouczulacze [171], chemisensory w układach biologicznych [172], medium aktywne w laserach na ciele stałym [173] oraz w urządzeniach optoelektronicznych [167]. Piolo pirole wykazują także zdolność do agregacji [168,172]. Luminofory z grupy diketo-piolo-pioli emitują światło w szerokim zakresie światła widzialnego, co znacząco wpływa na możliwości ich zastosowań [73,76,174].



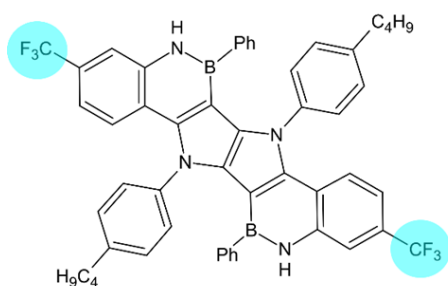
Rysunek 5.1.10

Ogólna budowa szkieletu piolo[3,2-b]piroli.

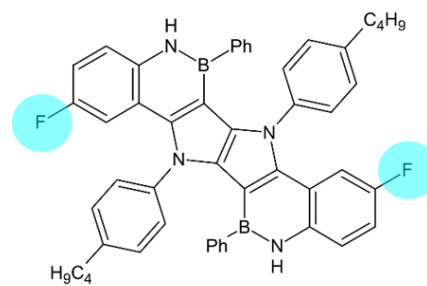
W niniejszej pracy doktorskiej zastosowana została grupa piolo piroli: BN-heteroaceny na bazie piolo[3,2-b] piroli (BNPP). BN-heteroaceny są grupą związków charakteryzujących się wydajną emisją światła niebieskiego [175-178] (budowa podstawy szkieletu piolo[3,2-b] piroli została przedstawiona na **Rysunku 5.1.10**). Związki zostały zsyntetyzowane w grupie prof. dr hab. Daniela T. Gryko (Instytut Chemii Organicznej, Polskiej Akademii Nauk w Warszawie) [177]. Wzory strukturalne badanych pochodnych BNPP przedstawione zostały na **Rysunku 5.1.11.**, a pełne nazwy i symbole stosowane w pracy w **Tabeli 5.1.5**.

Tabela 5.1.5. Pełne nazwy i symbole stosowanych w pracy pochodnych BNPP .

| Symbol związku | Nazwa związku |
|----------------|---|
| BNPP1 | 5,12-diaza-6,13-dibora-7,14-bis(4-butylofenylo)-6,13-difenylo-3,10-bis(trifluorometylo)-dinafto[3,4-b:3'4'-f]pirolo[3,2-b]pirol |
| BNPP2 | 5,12-diaza-6,13-dibora-2,7-difluoro-7,14-bis(4-butylofenylo)-6,13-difenylo-dinafto[3,4-b:3'4'-f]pirolo[3,2-b]pirol |



BNPP1



BNPP2

Rysunek 5.1.11. Wzory strukturalne pochodnych BNPP z zaznaczeniem różnicy w podstawnikach.

5.2 Charakterystyka spektroskopowa

Na podstawową charakterystykę spektroskopową składają się: absorpcja i emisja spontaniczna.

Pomiary absorpcji wykonywane były za pomocą spektrofotometru Jasco V-730. Zadana prędkość skanowania wynosiła 200nm/min. Zastosowana została automatyczna korekcja linii bazowej; w przypadku roztworów barwników wyznaczana była dla czystego rozpuszczalnika, w przypadku cienkich warstw- dla szkła, tego samego, na którym zostały wykonane filmy. Pomiary roztworów barwników wykonywane były w kuwetach kwarcowych. Warunki eksperymentu były pokojowe, co jest ważne do zaznaczenia, ponieważ temperatura wpływa na agregację barwników. Zaprezentowane widma absorpcji zostały przedstawione jako zależność znormalizowanej absorpcji od długości fali.

Pomiary emisji spontanicznej były wykonywane za pomocą spektrofluorymetru Horiba FluoroMax-4. Roztwory umieszczone w kuwetach kwarcowych zostały ustawione pod kątem wynoszącym 90° w stosunku do wiązki wzbudzającej, w przypadku cienkich warstw, pomiar

następował dla 45°. Wszystkie badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Długość fali wzbudzenia oraz szerokość szczelin były dobierane indywidualnie dla każdej próbki, biorąc pod uwagę zakres absorpcji związku oraz intensywności emisji podczas trwania eksperymentu. Emisję spontaniczną przedstawiono w niniejszej pracy jako zależność znormalizowanej intensywności fluorescencji od długości fali.

5.3 Preparatyka cienkich filmów

Cienkie warstwy polimerowe domieszkowane barwnikami zostały wykonane na dwa różne sposoby, w zależności od mierzonych właściwości: pierwszą metodą była metoda wylewania (*ang. Drop Casting*), drugą nawirowywania (*ang. Spin Coating*).

Pierwszym etapem wytworzenia cienkich warstw było przygotowanie roztworów polimeru, polimetakrylanu metylu (PMMA) dostępnego komercyjnie (Sigma Aldrich $M_w=350\ 000$). W zależności od badanych związków polimer został rozpuszczony w THF lub toluenie w stężeniu wagowym 5% w/w (*ang. weight/weight*) w stosunku do rozpuszczalnika. W przypadku cyklodekstryn (otrzymanych dzięki współpracy z dr inż. Małgorzatą Koźbiał z Zespołu Fotofizyki i Spektroskopii Układów Fotoaktywnych, Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie), roztwory zostały wytworzone poprzez rozpuszczenie odpowiedniego rodzaju cyklodekstryn: α -, β -, γ - w wodzie w ilości maksymalnej rozpuszczalności, przedstawionej w **Tabeli 5.3.1**.

Tabela 5.3.1. Rozpuszczalność wybranych rodzajów cyklodekstryn w wodzie.

| Cyklodekstryna | Rozpuszczalność w wodzie* [mg/ml] |
|----------------|-----------------------------------|
| α | 50 |
| β | 10 |
| γ | 10 |

*Wartości te są wyznaczone dla badanych cyklodekstryn, literaturowo wartości są rozbieżne [179].

Następnie przygotowane zostały roztwory barwników w odpowiednich rozpuszczalnikach. Barwniki cyjaninowe rozpuszczone zostały w THF oraz wodzie, pochodne pirolo piroli rozpuszczone zostały w toluenie, wszystkie wymienione w stężeniu 1mg/ml.

Roztwory polimeru PMMA w odpowiednich rozpuszczalnikach, zostały połączone z roztworami barwników cyjaninowych i pirolo piroli, po całkowitym rozpuszczeniu każdego

składnika w rozpuszczalniku. Wykonane zostały roztwory o kolejno 1, 2 i 3% suchej masy barwnika względem masy polimeru.

Roztwory cyklodekstryn zostały połączone z wodnymi roztworami cyjanin, aby otrzymać stosunek 0,5% wagi barwnika/cyklodekstryn.

Podczas fabrykacji cienkich warstw za pomocą metody Drop Casting, roztwór barwnik/polimer był nakraplany na oczyszczone szkiełko mikroskopowe o wymiarach 1,5cmx2,5cm i pozostawiony do całkowitego odparowania w atmosferze rozpuszczalnika, w temperaturze pokojowej. Warstwy wytworzone tą metodą wykorzystywane były do pomiarów wzmacniania światła.

Cienkie filmy wytwarzane metodą nawirowywania, zostały przygotowane za pomocą Spin Coatera Spin200i, POLOS. Roztwory barwnik/polimer zostały naniesione na szkiełko mikroskopowe o wymiarach wynoszących 0,5cmx2,5cm, następnie nanoszone z prędkością 2000 rpm. Wykonane warstwy były następnie umieszczane na płycie grzewczej rozgrzanej do temperatury około 80° C w celu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Grzanie próbek trwało 10 minut. Grubość cienkich warstw została zmierzona za pomocą profilometru Veeco Dektak 3. Cienkie warstwy wykonane za pomocą metody nawirowywania wykorzystane zostały do pomiarów nieliniowych właściwości optycznych.

5.4 Przygotowanie roztworów do pomiarów wzmacniania światła

Roztwory barwników cyjaninowych jodkowych, umieszczone w kwarcowej kuwecie, przygotowano w stężeniu $1,5 \times 10^{-5}$ w/w w trzech rozpuszczalnikach różniących się między sobą polarnością (**Tabela 5.4.1**).

Tabela 5.4.1 Wartości polarności wybranych rozpuszczalników wykorzystanych w pomiarach wzmacniania światła.

| Rozpuszczalnik | Polarność |
|-----------------------|------------------|
| Toluen | 2,4 |
| THF | 4,0 |
| Woda | 9,0 |

Roztwory zostały pozostawione na 48 godzin do całkowitego roztworzenia i uformowania się agregatów.

5.5 Wytwarzanie H-agregatów za pomocą roztworu KI

Do wytrącania agregatów za pomocą roztworu KI wykorzystana została pochodna z podstawnikiem etylowym przy atomie azotu- **C2**. Roztwór wodny barwnika został przygotowany tuż przed rozpoczęciem pomiarów tak, aby ograniczyć dynamikę procesu formowania się agregatów pod wpływem dłuższego oddziaływania rozpuszczalnika oraz tzw. agregacji samoistnej.

Przygotowane próbki o zmniejszającym się stężeniu KI w wodzie (**Tabela 5.5.1**), zaczynając od maksymalnej rozpuszczalności soli w wodzie w temperaturze 20°C wynoszącej 144g/100g, zmniejszając stopniowo stężenie, do najmniejszej ilości, wynoszącej 36g/100g. Następnie do każdego z roztworu została dodana odpowiednia ilość roztworu barwnika, tak aby stężenie końcowe wynosiło $1,5 \times 10^{-5}$ w/w. Końcowy roztwór zawierał sam barwnik w wodzie destylowanej, dla zbadania pełnej zależności emisji od stężenia soli w roztworze.

Tabela 5.5.1. Stężenia poszczególnych roztworów KI względem maksymalnej rozpuszczalności w wodzie.

| Numer roztworu | Ilość KI w roztworze wodnym | C_M (M) |
|----------------|-----------------------------|--------------|
| 1 | 100% | 8,67 |
| 2 | 75% | 6,51 |
| 3 | 50% | 4,34 |
| 4 | 25% | 2,17 |
| 5 | 0% | - |

5.6 Roztwory do krystalizacji

Wodne nasycone roztwory cyjanin zostały podgrzane do temperatury 30°C na płycie grzejnej przez godzinę w celu całkowitego rozpuszczenia. Równocześnie przygotowany został wodny roztwór Rodaminy 6G oraz wodne roztwory cyjanin. Następnie, po całkowitym rozpuszczeniu dodane zostały roztwory barwników do roztworów cyjanin, tak aby otrzymać mieszaniny przedstawione w **Tabeli 5.6.1** w stężeniu wynoszącym 0,5%w/w.

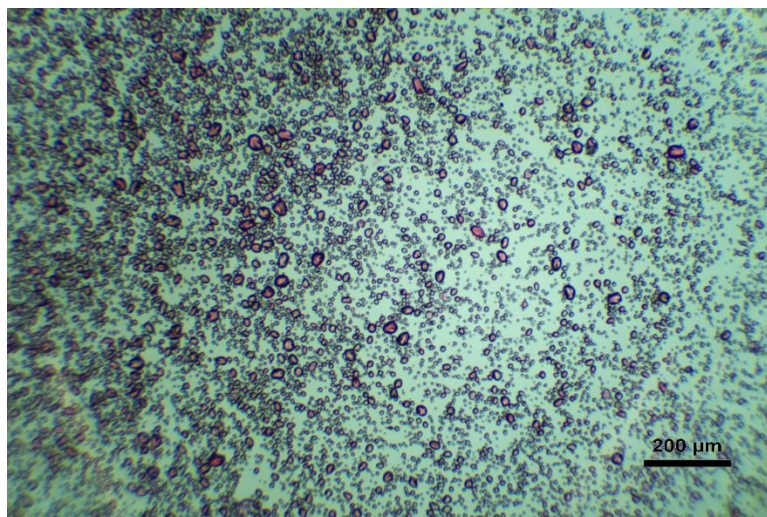
Tabela 5.6.1 Mieszaniny cyklodekstryn z barwnikami: Rodaminą 6G oraz cyjaninami jodkowymi.

| Cyklodekstryna | Barwnik |
|----------------|------------------------|
| α | Rh6G C1 C2 C3 |
| β | Rh6G C1 C2 C3 |
| γ | Rh6G C1 C2 C3 |

Kolejnym krokiem było podgrzanie roztworów przez godzinę z mieszaniem w temperaturze 30°C w celu całkowitego rozpuszczenia. Następnie zostały umieszczone w zlewkach przykrytych perforowaną pokrywką. Roztwory zostały pozostawione do odparowania w miejscu o stałej temperaturze pokojowej, bez gwałtownych ruchów powietrza i wahań temperatury na 2 tygodnie.

5.7 Wytwarzanie rezonatorów kulistych

Rezonatory kuliste zostały wytwarzane na dwa sposoby. Pierwsza metoda polegała na wykorzystaniu właściwości skrobi ziemniaczanej (Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego Trzemeszno Sp. z o.o.), która naturalnie występuje w postaci kulistych i eliptycznych ziaren [180]. Sporządzony został roztwór skrobi o stężeniu 1% w/w. Następnie skrobia została nasączona roztworem 1mg/ml Rodaminy 6G. Po 24h nasączona barwnikiem skrobia została przeniesiona na szkiełko mikroskopowe w celu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Powstały w ten sposób rezonatory o kształcie zbliżonym do kulistego, co przedstawiono na przykładowym zdjęciu mikroskopowym (**Rysunek 5.7.1**).



Rysunek 5.7.1. Zdjęcie mikroskopowe granul skrobi nasączonych Rodaminą 6G.

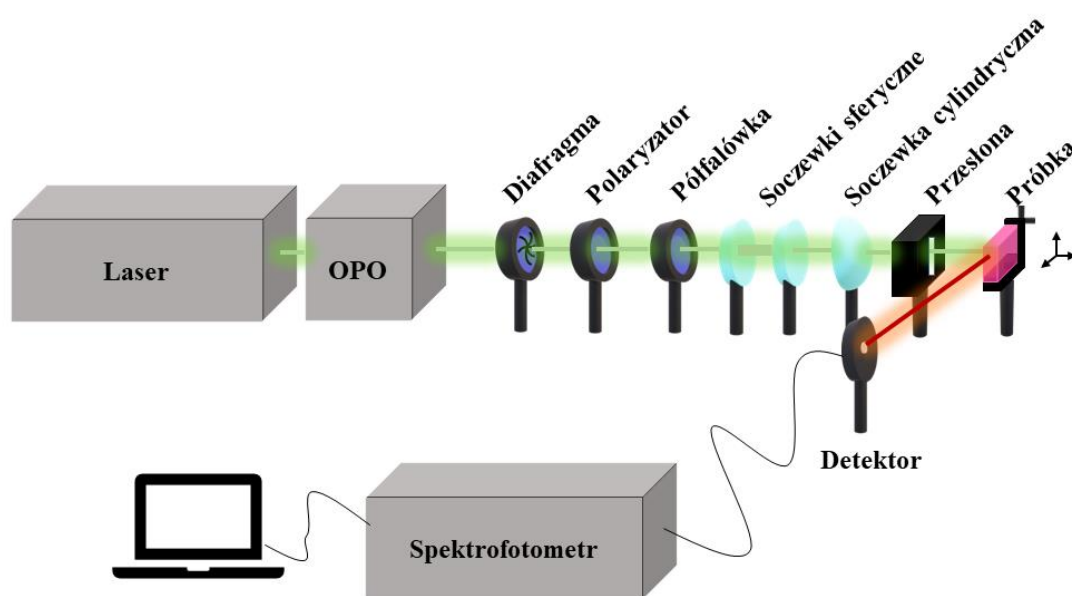
Pochodna cyjaniny **C2** rozpuszczona została w oleju słonecznikowym (Wielkopolski) w stężeniu 0,1mg/ml. Jednocześnie sporządzony został roztwór wodny surfaktantu CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy *ang. Cetyltrimethylammonium Bromide*, Sigma Aldrich) o stężeniu 0,1M. Następnie roztwór barwnika w oleju wkropiony został na powierzchnię surfaktantu za pomocą pipety, co umożliwiło wytworzenie struktur kulistych zawieszonych w roztworze.

5.8 Pomiary wzmacniania światła

Pomiary, zarówno ASE i RL, zostały przeprowadzone w układzie przedstawionym na **Rysunku 5.8.1**. Stosowane były dwa źródła światła. Laser impulsowy Nd:YAG Surelite II, Continuum o czasie trwania impulsu $\tau=5\text{ns}$ i częstotliwości repetycji $f=10\text{Hz}$, który połączony jest z optycznym oscylatorem parametrycznym (OPO *ang. Optical Parametric Oscillator*) Horizon I, Continuum, umożliwiającym przestrajanie długości fali emisji w zakresie całego światła widzialnego i ultrafiolecie. Kolejnym źródłem światła był laser impulsowy Team Photonics o długości fali emisji $\lambda=532\text{nm}$, o czasie trwania impulsu $\tau=650\text{ps}$ i częstotliwości repetycji $f=100\text{kHz}$. Wiązka światła po wyjściu z lasera, po przejściu przez diafragmę, trafiała na półfalówkę i polaryzator umożliwiającą kontrolę energii zgodnie z prawem Malusa:

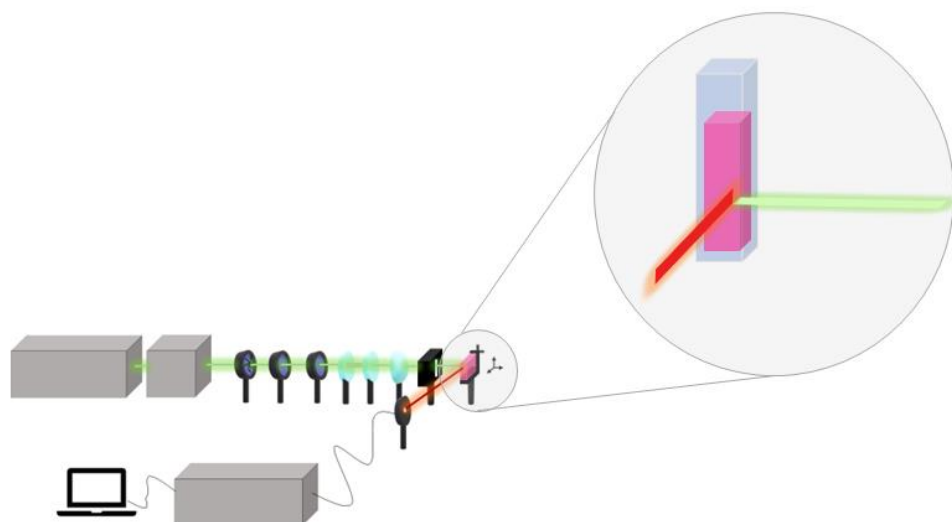
$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (5.1)$$

gdzie, I_0 -nastężenie światła padającego, θ -kąt pomiędzy płaszczyzną polaryzacji światła padającego, a płaszczyzną polaryzacji polaryzatora. Energia w układzie była mierzona za pomocą miernika Coherent FieldMaxII-TOP połączonego z głowicą Coherent EnergyMax-J-10MB-HE. Do wyznaczenia średniej energii zbierane było 100 impulsów. Następnie w układzie znajdował się układ soczewek rozpraszającej i skupiającej, służących do poszerzenia wiązki (*ang. Beam Expander*); kolejno padała na soczewkę cylindryczną, oraz przesłonę w celu uformowania wiązki w pasek o wymiarach 5,0x0,2mm. Światło emitowane przez próbkę, po wzbudzeniu światłem laserowym było zbierane za pomocą światłowodu i spektrometru Andor SR500i połączonego z komputerem.



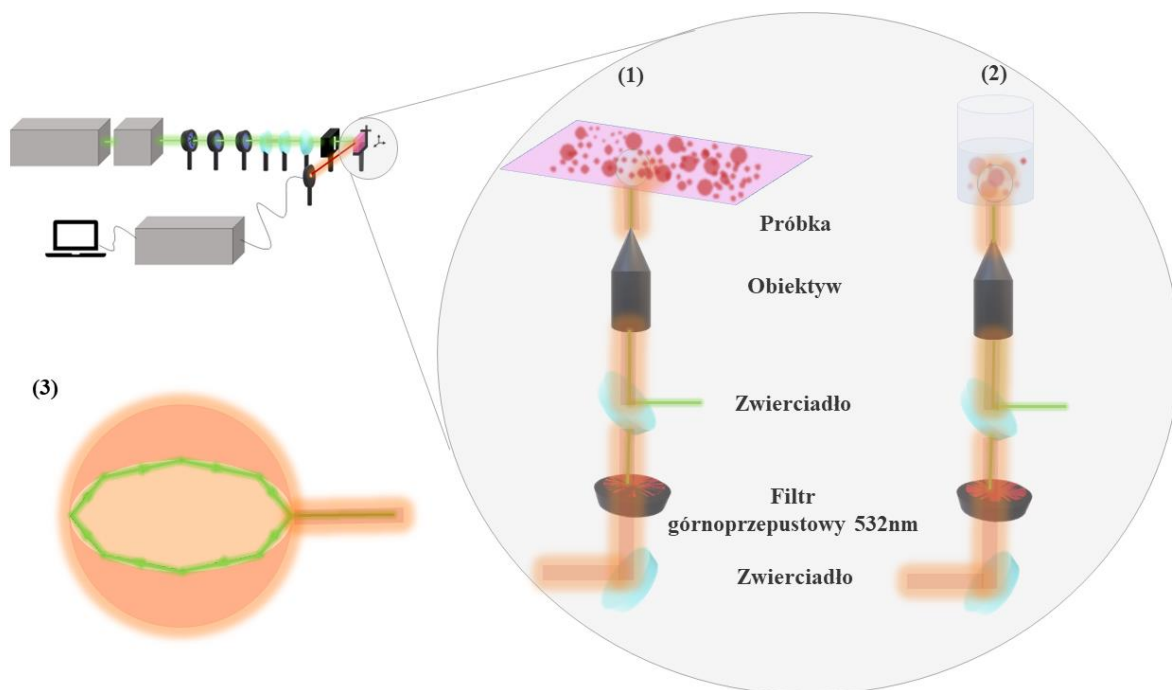
Rysunek 5.8.1. Schemat układu do pomiarów wzmocnienia światła z cienkich warstw polimerowych.

Otrzymanie wzmocnionej emisji spontanicznej z roztworu jest trudne do osiągnięcia poprzez samo rozpuszczenie się barwnika w rozpuszczalniku bez zastosowania zewnętrznych rezonatorów lub wykorzystania zjawiska odbicia w kuwecie stosowanej do badań, poprzez oświetlenie roztworu wiązką uformowaną w pasek o szerokości zgodnej z szerokością kuwety, co zapewniłoby dodatkowe wzmocnienie, jak w rezonatorze typu Fabry-Perot [66]. Wykonanie pomiarów umożliwiła modyfikacja układu eksperymentalnego przedstawionego na **Rysunku 5.8.1**. Poprzez dodanie odpowiedniego uchwyty, możliwe było umieszczenie kuwety kwarcowej w miejscu próbki (**Rysunek 5.8.2**). Wiązka wzbudzająca uformowana była w pasek wzbudzający o wymiarach 0,9x0,6mm.



Rysunek 5.8.2. Schemat układu do pomiarów wzmacniania światła w roztworach.

Połączenie układu przedstawionego na **Rysunku 5.8.1** z układem mikroskopowym umożliwiło wzbudzenie pojedynczych struktur.

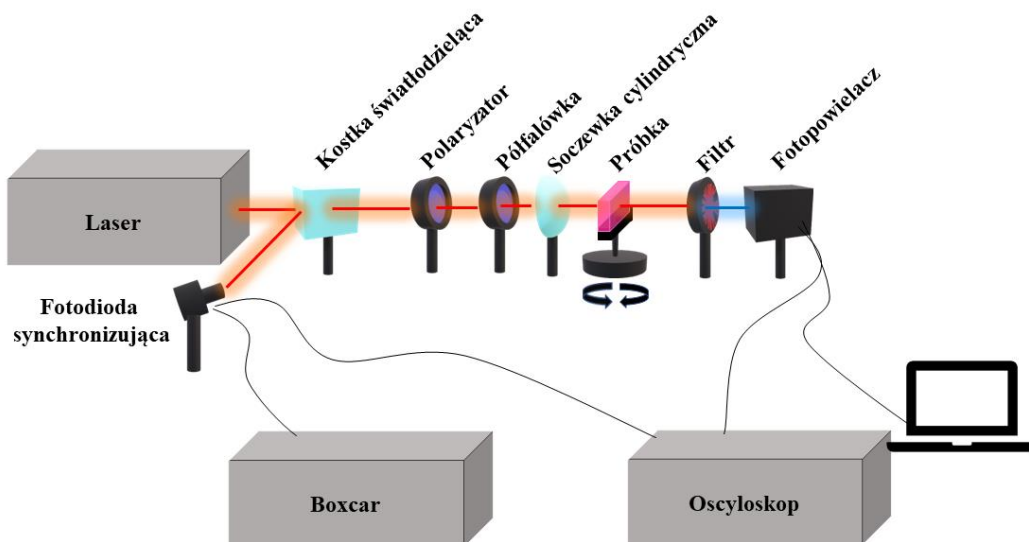


Rysunek 5.8.3. Schemat układu do pomiarów wzmacniania połączonego z układem mikroskopowym do wzbudzenia (1) pojedynczych kryształów, (2) pojedynczych sfer, (3) wzmocnienie i droga światła w pojedynczym rezonatorze WGM. Wiązka światła zielonego jest wiązką wzbudzającą, wiązka światła czerwonego jest emitowana.

Za pomocą zwierciadeł światło zostało wprowadzone do mikroskopu, następnie skupiane było za pomocą obiektywu mikroskopowego o powiększeniu $\times 60$ i aperturze numerycznej $NA=0,85$ i padało na pojedyncze kryształy umieszczone na szkiełku mikroskopowym (**Rysunek 5.8.3 (1)**) lub struktury sferyczne zawieszane w roztworze (**Rysunek 5.8.3 (2)**), wzbudzając je. Sygnał był zbierany wyłącznie jako światło wychodzące z próbki dzięki zastosowaniu filtra górnoprzepustowego powyżej $\lambda=532\text{nm}$.

5.9 Pomiary generacji trzeciej harmonicznej światła

Pomiary nieliniowych właściwości optycznych były przeprowadzane w układzie zgodnym z metodą rotacyjną generacji prążków Makera (**Rysunek 5.9.1**). Jako źródło światła służył laser Nd:YAG/YVO₄ EKSPLA, z zadaną długością fali wynoszącą $\lambda=1064\text{nm}$, długości trwania impulsu $\tau=30\text{s}$ i częstości repetycji $f=10\text{Hz}$. Po wyjściu z lasera, światło zostało rozdzielone przez kostkę światłodzielną, a część wiązki była analizowana przez fotodiode synchronizującą impulsy. Kolejno światło przechodziło przez półfalówkę i polaryzator, następnie było skupiane za pomocą soczewki cylindrycznej i trafiało na próbkę umieszczoną na stoliku rotacyjnym połączonym z silnikiem krokowym. Na końcu padało na fotopowielacz z umieszczonym odpowiednim filtrem interferencyjnym umożliwiającym transmisję tylko generowanego sygnału THG.

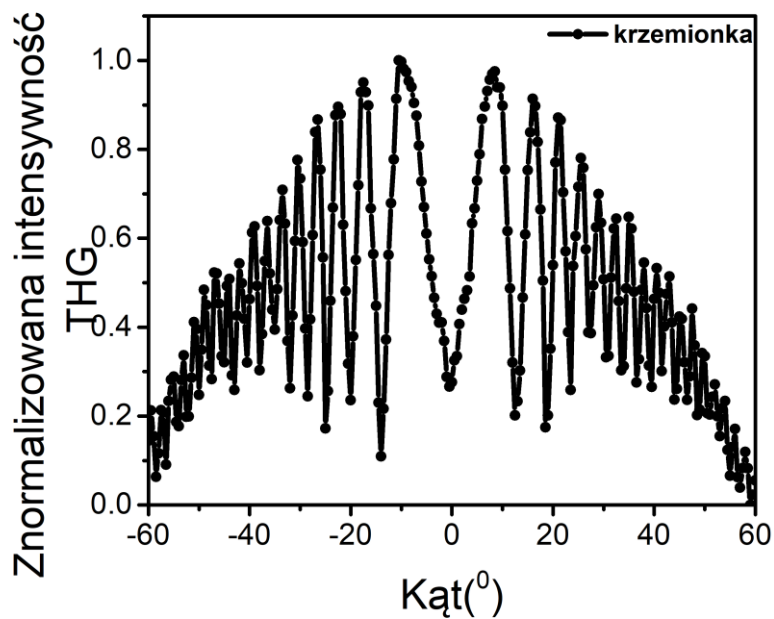


Rysunek 5.9.1. Schemat układu do generacji trzeciej harmonicznej światła.

Jako referencja do pomiarów THG wykorzystywane było szkielek z krzemionki (**Rysunek 5.9.2**) o znanej wartości trzeciorzędowej nieliniowej podatności optycznej wynoszącej $\chi_{krzemionki}^{(3)} = 2 \cdot 10^{-22} m^2 \cdot V^{-2}$ [181] i dobrze znanej drodze koherencji $L_{koh\ krzemionki} = 6.7 \mu m$, wyliczonej zgodnie ze wzorem:

$$L_{koh\ krzemionki} = \frac{\lambda_{\omega}}{6 \cdot |n_{3\omega} - n_{\omega}|} \quad (5.2)$$

gdzie, λ_{ω} -długość fali wiązki wzbudzającej, $n_{3\omega}$ -współczynnik załamania światła wygenerowanej trzeciej harmonicznej, n_{ω} -współczynnik załamania światła wiązki wzbudzającej. Pomiar przeprowadzone zostały dla polaryzacji s-p, ponieważ nie został zaobserwowany wpływ zmiany polaryzacji na s-s na intensywność generowanego sygnału oraz położenia prążków Makera.



Rysunek 5.9.2. Sygnał generacji trzeciej harmonicznej światła dla krzemionki dla polaryzacji s-p.

6. Wyniki eksperymentalne dla pochodnych jodkowych cyjaniny

W poniższym rozdziale zostały przedstawione wyniki badań dotyczących podstawowych właściwości fotofizycznych, na które składają się pomiary absorpcji i emisji cyjanin, oraz wyniki dotyczące wzmocnienia światła, z wyróżnieniem powstałych agregatów barwników i nieliniowe właściwości optyczne układów badany związek-matryca. Każdy podrozdział kończy krótkie podsumowanie.

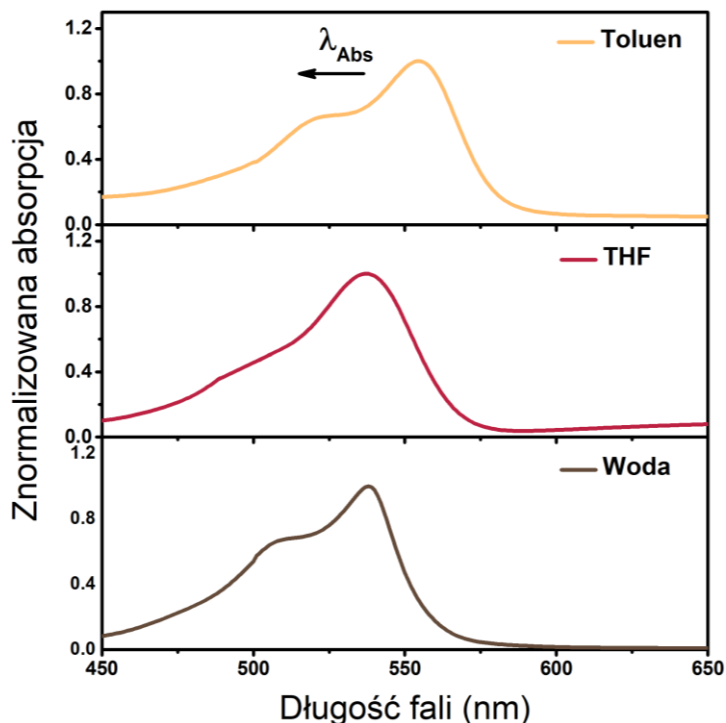
6.1 Pomiary absorpcji i emisji spontanicznej dla pochodnych jodkowych cyjanin w różnych rozpuszczalnikach

W tym rozdziale zostaną pomiary absorpcji i emisji spontanicznej oraz wszystkie efekty z nimi związane.

Zdolność cyjanin do tworzenia roztworów z wodą oraz wieloma substancjami organicznymi może zostać wykorzystana do przeprowadzenia pomiarów, mających za zadanie przestudiowanie różnicy w absorpcji i emisji spontanicznej w zależności od polarności rozpuszczalnika. Wykorzystując charakterystykę spektralną możemy określić wpływ wywierany na molekuły barwnika przez rozpuszczalnik wraz ze zmieniającą się jego wartością polarności. Umożliwia to lepsze zrozumienie procesu agregacji barwnika, zmieniającego się wraz ze zmianą otoczenia. Dodatkową zmienną jaką można analizować, jest wpływ długości podstawnika (metylowego, etylowego i butylowego) przy atomie azotu w barwnikach (R, **Rysunek 5.1.1**). Zastosowane rozpuszczalniki do pomiarów oraz wartości ich polarności zostały przedstawione w **Tabeli 5.4.1** w podrozdziale 5.4 *Przygotowanie roztworów do pomiarów wzmocnienia światła*. Wszystkie widma zostały przeanalizowane rozpatrując maksima emisji, szerokości połówkowe widm oraz pola powierzchni pod krzywą dla danego pasma, wyrażone jako całka intensywności. Wyznaczenie dwóch ostatnich parametrów było możliwe za pomocą dopasowania widm podwójną funkcją Gaussa.

Wzrastająca wartość polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie pierwszego pasma absorpcji w kierunku niebieskiego, za wyjątkiem najbardziej polarnej wody, w jej wypadku zależność przestaje się sprawdzać. Zastosowanie jako rozpuszczalników toluenu, THF i wody powoduje znaczne zwiększenie intensywności drugiego pasma absorpcji w

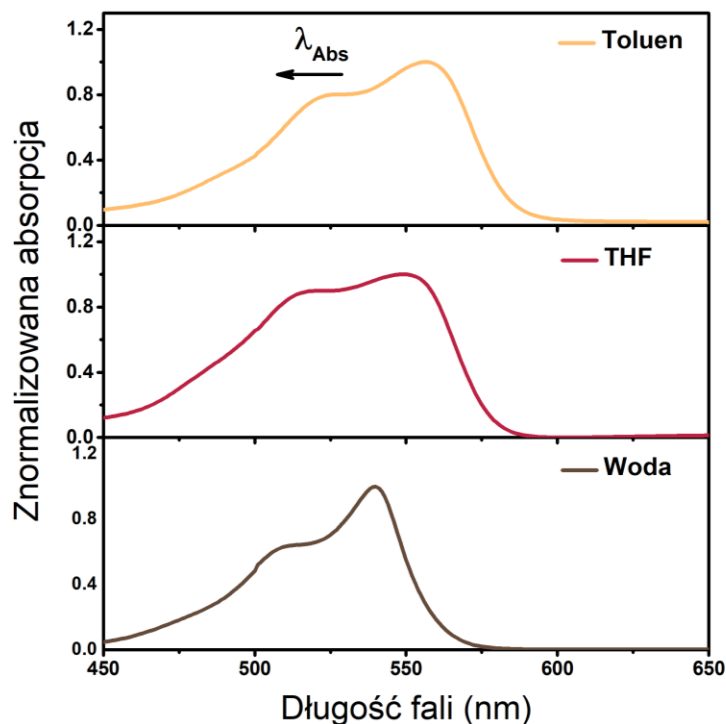
porównaniu do pierwszego maksimum. Dokładne przesunięcia maksimum przedstawione są w Tabeli 6.1.1.



Rysunek 6.1.1. Widma absorpcji roztworów barwnika C1 w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimum absorpcji (blue shift).

Największe przesunięcie w kierunku czerwieni obserwowane jest dla toluenu, a więc rozpuszczalnika najmniej polarnego. Zastosowanie THF i toluenu spowodowało wystąpienie zbliżonych maksimum w widmach absorpcyjnych.

Wydłużenie podstawnika przyłączonego do atomów azotów do grupy etylowej, sprawia że pojawia się bardziej intensywne drugie maksimum przy użyciu wody i toluenu jako rozpuszczalników, o wartościach wynoszących kolejno 540nm i 559nm. W przypadku pochodnej C2, przedstawionej na Rysunku 6.1.2 analogicznie do C1 (Rysunek 6.1.1), zwiększająca się wartość polarności rozpuszczalnika powoduje zmniejszenie się długości fali absorpcji pierwszego pasma, przy krótszych długościach fal, wykluczając wodę. Dwa maksima z podobną wartością intensywności zaobserwowane zostały dla cyjaniny rozpuszczonej w THF i wodzie.



Rysunek 6.1.2. Widma absorpcji roztworów barwnika **C2** w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimum absorpcji (blue shift).

Analizując przypadek barwnika **C3** rozpuszczanego w środowisku o zmieniającej się polarności, obserwujemy wpływ rozpuszczalnika polegający na występowaniu dwóch maksimum o zbliżonej intensywności (**Rysunek 6.1.3**). Jediną różnicę można zaobserwować w środowisku wodnym; drugie maksimum, o wyższej energii, jest dominujące. Wartość absorpcji dla wszystkich badanych pochodnych jodkowych cyjaniny rozpuszczonych w wodzie ma podobny profil oraz maksymalna długość fali jest nieznacznie przesunięta w kierunku czerwieni wraz ze wzrostem rozmiaru molekuly.

Podczas pomiarów absorpcji wszystkich badanych cyjanin w niniejszej pracy w wybranych rozpuszczalnikach oraz po analizie otrzymanych danych nie została zaobserwowana bezpośrednia korelacja między wartościami szerokości połówkowych dla obu pasm w widmie, a polarnością rozpuszczalnika.

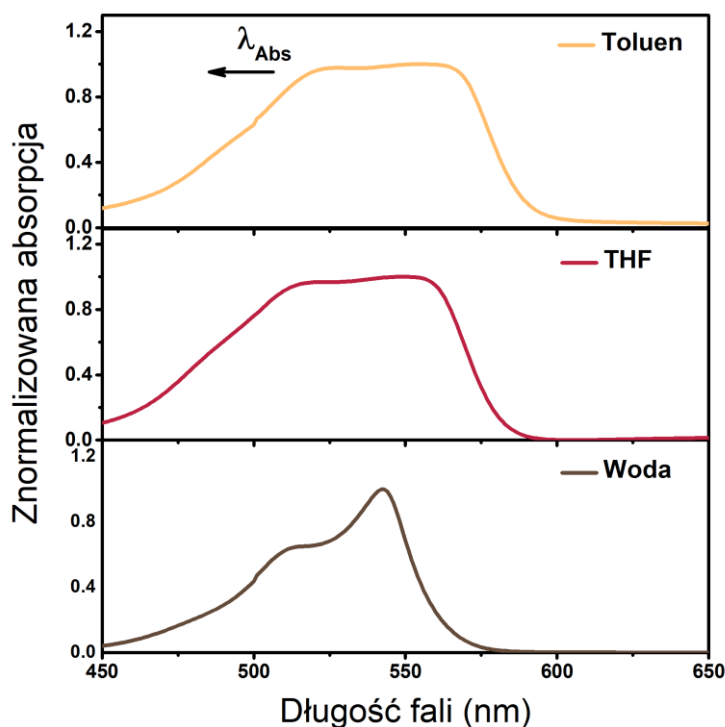
Wydłużenie grup przyłączonych do atomów azotu powoduje różnice w parametrze określonym jako całka intensywności maksimum widma dla mierzonych roztworów (IA). Dla

mniej polarnych molekuł barwnika obserwowany jest wzrost wartości całki intensywności pierwszego pasma widma wraz ze zwiększającą się wartością polarności rozpuszczalnika. Jednakże, w przypadku gdy badana była pochodna najbardziej polarna ze wszystkich analizowanych w tym rozdziale, **C3**, zależność była odwrotna, wraz z jej wzrostem wartość ta malała. Analizując analogicznie wartości całki intensywności drugiego pasma w widmach, dla **C1** obserwowany był spadek wartości, podobnie dla **C2**, wraz ze wzrostem polarności użytego rozpuszczalnika. Zastosowanie jako barwnika **C3** powodowało wzrost wartości parametru IA λ_{2max} . Obserwowana jest więc różnica w udziale poszczególnych form barwnika wraz ze wzrostem długości R (**Rysunek 5.1.1**) oraz wraz ze zmianą polarności rozpuszczalników.

Tabela 6.1.1. Wartości długości fali, szerokości połówkowych i całek intensywności dla widm absorpcji pochodnych jodkowych cyjanin w trzech rozpuszczalnikach wraz z ich wartościami polarności.

| Rozpuszczalnik | Pol | λ_{Abs} λ_{1max} [nm] | FWHM λ_{1max} [nm] | IA λ_{1max} [%] | λ_{Abs} λ_{2max} [nm] | FWHM λ_{2max} [nm] | IA λ_{2max} [%] |
|-----------------------|------------|---|---|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| C1 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 526 | 84,50 | 78,03 | 555 | 24,90 | 21,97 |
| THF | 4,0 | 518 | 71,40 | 80,80 | 556 | 28,50 | 19,20 |
| Woda | 9,0 | 515 | 64,04 | 81,47 | 538 | 18,64 | 18,53 |
| C2 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 528 | 72,27 | 80,08 | 559 | 25,97 | 19,92 |
| THF | 4,0 | 519 | 70,75 | 80,54 | 553 | 27,00 | 19,46 |
| Woda | 9,0 | 516 | 59,09 | 77,05 | 540 | 22,95 | 19,31 |
| C3 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 527 | 78,53 | 85,75 | 564 | 26,68 | 14,25 |
| THF | 4,0 | 518 | 71,37 | 80,80 | 556 | 28,50 | 19,20 |
| Woda | 9,0 | 519 | 59,33 | 78,54 | 543 | 18,65 | 21,45 |

Pol-polarność, λ_{Abs} λ_{1max} , λ_{Abs} λ_{2max} -długość fali kolejno pierwszego, drugiego pasma absorpcji, FWHM λ_{1max} , FWHM λ_{2max} -szerokość połówkowa kolejno pierwszego, drugiego pasma absorpcji, IA λ_{1max} , IA λ_{2max} - całka intensywności kolejno pierwszego, drugiego pasma absorpcji.



Rysunek 6.1.3. Widma absorpcji roztworów barwnika C3 w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimów absorpcji (blue shift).

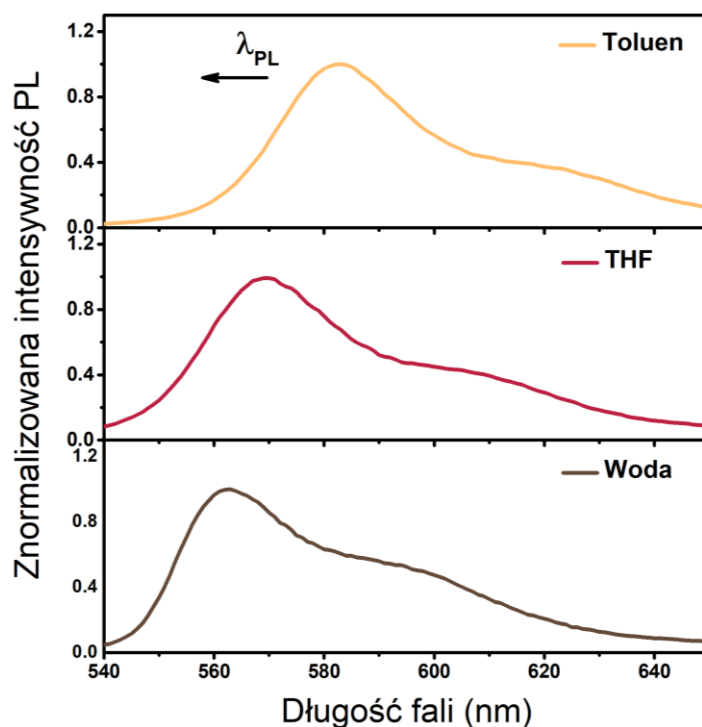
Podczas pomiarów fluorescencji zaobserwowany został efekt solwatochromowy definiowany jako negatywna solwatochromia. Wszystkie zebrane widma emisji charakteryzował zbliżony kształt, z wyraźnie większą intensywnością pierwszego pasma emisji w stosunku do drugiego maksimum. Długości fali maksymalnej intensywności fluorescencji miały największe wartości dla roztworów barwnik:toluen, dla poszczególnych pochodnych wynosiły: C1-581nm (**Rysunek 6.1.4**), C2-577nm (**Rysunek 6.1.5**), C3-583nm (**Rysunek 6.1.6**). Nie można więc zaobserwować bezpośredniej korelacji między wielkością podstawnika przy atomie azotu w cyjaninie, a przesunięciem długości fali pierwszego maksimum emisji dla roztworów w toluenie. Zależność taka występuje jednak dla roztworów w THF; wraz ze wzrostem masy molekuly barwnika obserwujemy przesunięcie batochromowe. Rozpatrując λ_F dla roztworów w wodzie, również dla wszystkich barwników analizowanych poniżej w **Tabeli 6.1.2** nie można zaobserwować dokładnej zależności.

Tabela 6.1.2. Wartości długości fali, szerokości połówekowych i całek intensywności dla widm emisji pochodnych jodkowych cyjanin w trzech rozpuszczalnikach wraz z ich wartościami polarności.

| Rozpuszczalnik | Pol | λ_{PL} λ_{1max} [nm] | FWHM λ_{1max} [nm] | IA λ_{1max} [%] | λ_{PL} λ_{2max} [nm] | FWHM λ_{2max} [nm] | IA λ_{2max} [%] |
|-----------------------|------------|--|---|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| C1 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 581 | 24.00 | 38.59 | 607 | 66.67 | 61.41 |
| THF | 4,0 | 568 | 23.24 | 34.15 | 593 | 68.11 | 65.85 |
| Woda | 9,0 | 562 | 19.04 | 30.21 | 587 | 55.19 | 69.79 |
| C2 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 577 | 21.06 | 32.80 | 602 | 60.26 | 67.20 |
| THF | 4,0 | 572 | 20.20 | 31.39 | 597 | 58.12 | 68.61 |
| Woda | 9,0 | 561 | 14.20 | 31.49 | 586 | 30.90 | 68.51 |
| C3 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 583 | 19.45 | 32.98 | 608 | 54.15 | 67.02 |
| THF | 4,0 | 575 | 21.89 | 22.79 | 592 | 71.07 | 77.21 |
| Woda | 9,0 | 565 | 19.54 | 31.62 | 590 | 55.21 | 68.38 |

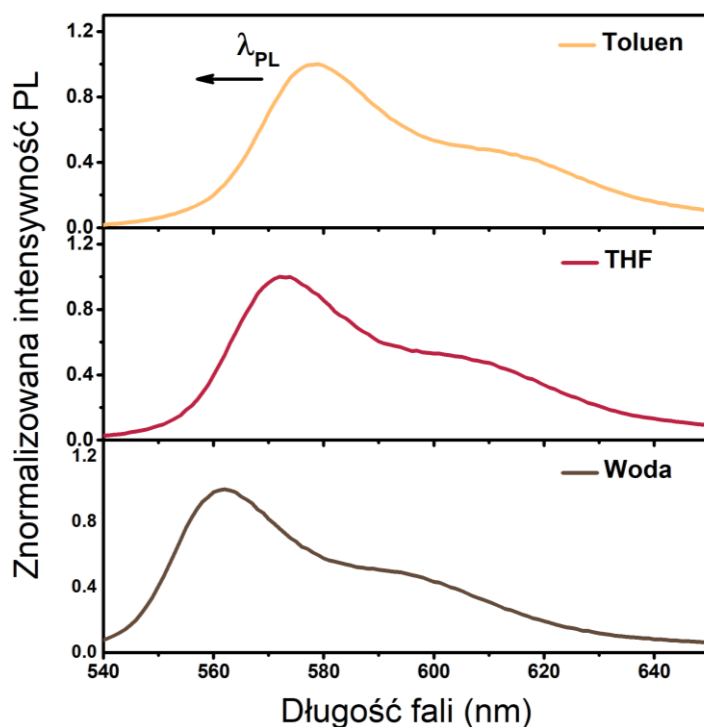
Pol-polarność, λ_{PL} λ_{1max} , λ_{PL} λ_{2max} -długość fali kolejno pierwszego, drugiego pasma emisji, FWHM λ_{1max} , FWHM λ_{2max} -szerokość połowkowa kolejno pierwszego, drugiego pasma emisji, IA λ_{1max} , IA λ_{2max} -całka intensywności kolejno pierwszego, drugiego pasma emisji.

Ciekawą zależnością po raz kolejny wykazują się roztwory wodne, ponieważ charakteryzują się znacznym przesunięciem w kierunku niebieskiego, umożliwiając emisję światła o długościach fali kolejno dla roztworu **C1**-562nm, **C2**-563nm, **C3**-566nm. Pozostałe widma mają dobrze widoczną separację maksimów. Wartości FWHM dla poszczególnych obu maksimów wykazują tendencję malejącą. Całka intensywności ulega zmniejszeniu dla pierwszego pasma, jednocześnie dla drugiego rośnie.



Rysunek 6.1.4. Widma emisji roztworów barwnika **C1** w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimów emisji (blue shift).

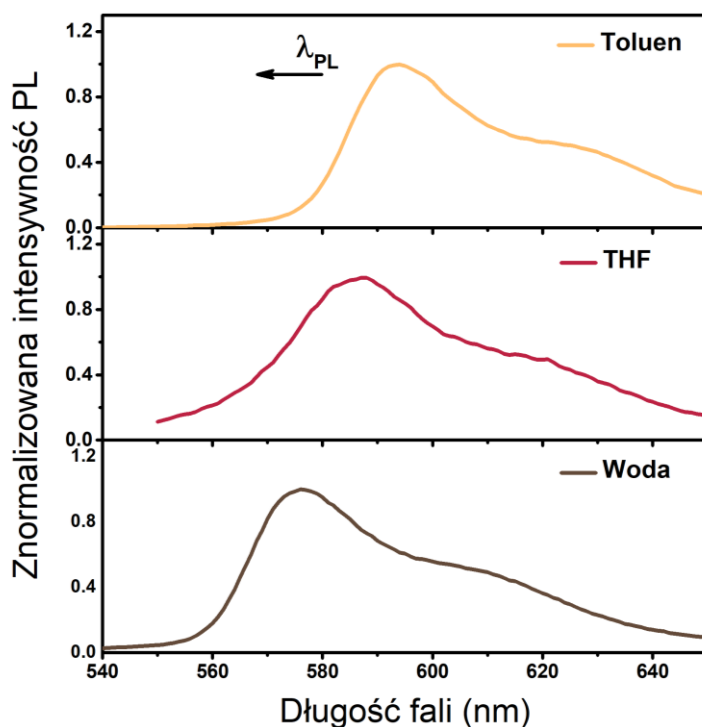
Analizując roztwory pochodnej z podstawnikiem etylowym przy atomach azotu, **C2**, możemy zaobserwować tendencję spadkową długości fali emisji dla $\lambda_{P\ 1max}$ i $\lambda_{P\ 2max}$, a więc wspomniany wcześniej negatywny efekt solwatochromowy (**Rysunek 6.1.5**). W przypadku tej pochodnej w porównaniu do **C1** (**Rysunek 6.1.4**), obserwowana jest mniejsza separacja maksimów wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. W przypadku wartości szerokości połówkowych obserwowany jest spadek zarówno dla pierwszego jak i drugiego maksimum. Całki intensywności nie charakteryzują się możliwą do określenia ogólną zależnością, która opisywałaby ich zmianę wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika.



Rysunek 6.1.5. Widma emisji roztworów barwnika C2 w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimów emisji (blue shift).

Wartości długości fali fluorescencji dwóch maksimów dla roztworów barwnika C3 w różnych rozpuszczalnikach maleją wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (**Rysunek 6.1.6**). W przypadku wartości FWHM i IA dla obu maksimów nie można jednoznacznie określić zależności ich zmiany w stosunku do zmiany wartości polarności rozpuszczalników stosowanych podczas badań.

Podsumowując, szerokości połówkowe przedstawione w **Tabeli 6.1.2** wykazują tendencję spadkową dla wszystkich badanych pochodnych dla obu maksimów, jednak niejednoznacznie liniową zależność.

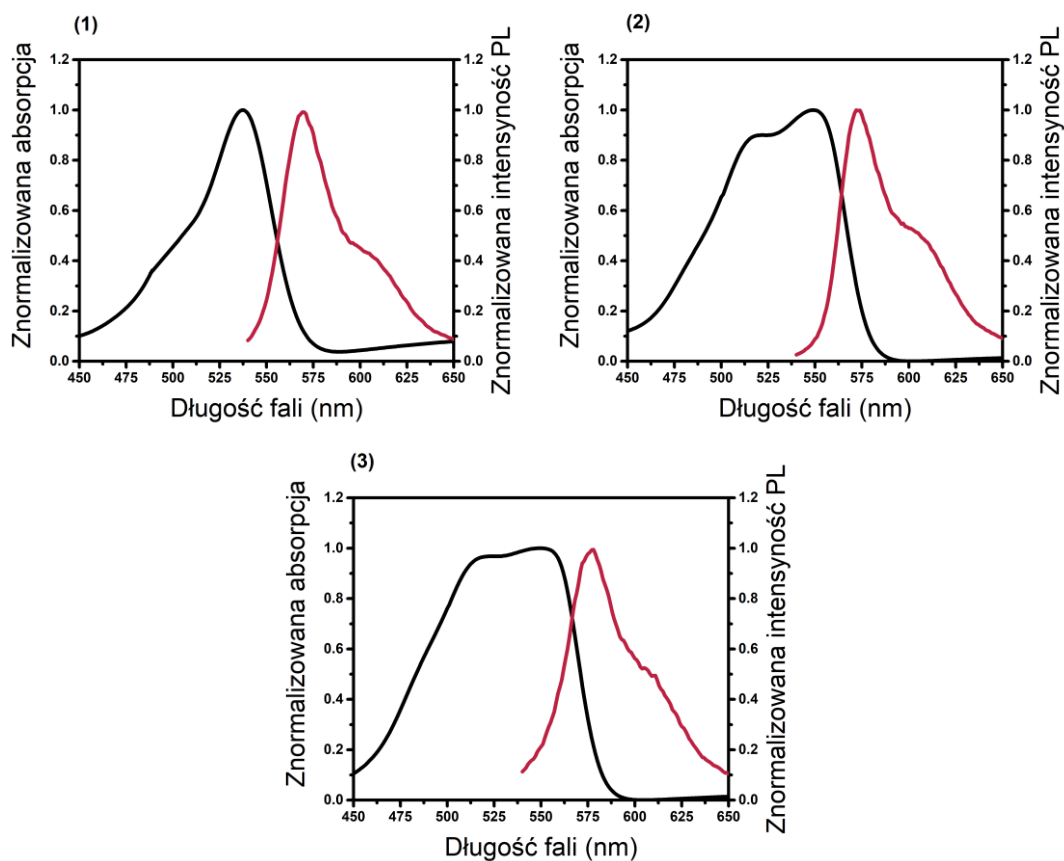


Rysunek 6.1.6. Widma emisji roztworów barwnika C3 w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności. Czarna strzałka przedstawia kierunek przesunięcia maksimów emisji (blue shift).

Cyjaniny charakteryzują się widocznym wkładem agregatów do widm spektroskopowych. Poprzez występowanie sprzężenia π - π sąsiadujących w agregacie molekuł skutkuje to występowaniem w widmie absorpcji drugiego maksimum [58]. W powyższych wynikach obserwujemy występowanie dwóch pasm. Relatywna intensywność oraz szerokość pierwszego pasma wzrasta wraz z wydłużeniem się łańcuchów bocznych podstawionych w molekułę cyjaniny, co jest bardzo dobrze widoczne na przykładzie roztworów THF (**Rysunek 6.1.7**).

W literaturze można spotkać się z nazywaniem pasm kolejno głównym i bocznym, odpowiadającym monomerowi i agregatowi [182]. Analizując widma roztworów barwników cyjaninowych w THF, możliwe do zaobserwowania jest zwiększenie ilości agregatu w roztworze, w stosunku do monomeru, wraz ze zmianą wielkości molekuły. Widoczne jest to we wzrastającej intensywności pasma bocznego w widmach absorpcji i emisji kolejnych

po pochodnych. Można więc wysnuć wniosek, że wraz z wydłużeniem podstawnika R w molekułę zwiększa się zdolność do agregacji pochodnych jodkowych barwnika cyjaninowego.



Rysunek 6.1.7. Widma absorpcji (czarny) i emisji (różowy) roztworów pochodnych (1) C1, (2) C2, (3) C3 w THF.

Wartości względnych wydajności kwantowych dla roztworów barwników w badanych rozpuszczalnikach zostały zmierzone w Łukasiewicz-PORT Wrocław, a ich wartości przedstawione zostały w **Tabeli 6.1.3**. Pomiary zostały przeprowadzone dla stężeń w zakresie 0,05-0,08M, uwzględniona została korekcja na rozpuszczalnik.

Tabela 6.1.3. Wartości wydajności kwantowych dla pochodnych jodkowych barwników cyjaninowych w trzech rozpuszczalnikach o różnej polarności.

| Rozpuszczalnik | Toluen | THF | Woda |
|----------------|--------------|------|------|
| Barwnik | Φ_F [%] | | |
| C1 | 2,2 | 4,7 | 2,4 |
| C2 | 3,0 | 10,2 | 2,8 |
| C3 | 16,1 | 12,2 | 3,6 |

Wyraźnie widoczny jest spadek wartości wydajności kwantowej wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika dla pochodnej **C3**, czyli pochodnej z podstawionym łańcuchem butylowym do atomów azotów. W przypadku pochodnych **C1** i **C2** takiej zależności nie widać. Wydajność kwantowa ma największą wartość dla roztworów w THF.

6.2 Pomiary wzmacniania światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi jodkowymi cyjanin

Widzialny wkład formy zagregowanej w widma spektroskopowe barwników cyjaninowych jest szeroko potwierdzony w literaturze. Agregaty wytwarzają się na drodze sprzężenia typu π - π co jest widoczne w widmie zarówno absorpcji, jak i emisji poprzez powstawanie dodatkowych pasm. Zostało to potwierdzone podstawowymi badaniami spektroskopowymi i opisane w poprzednim rozdziale.

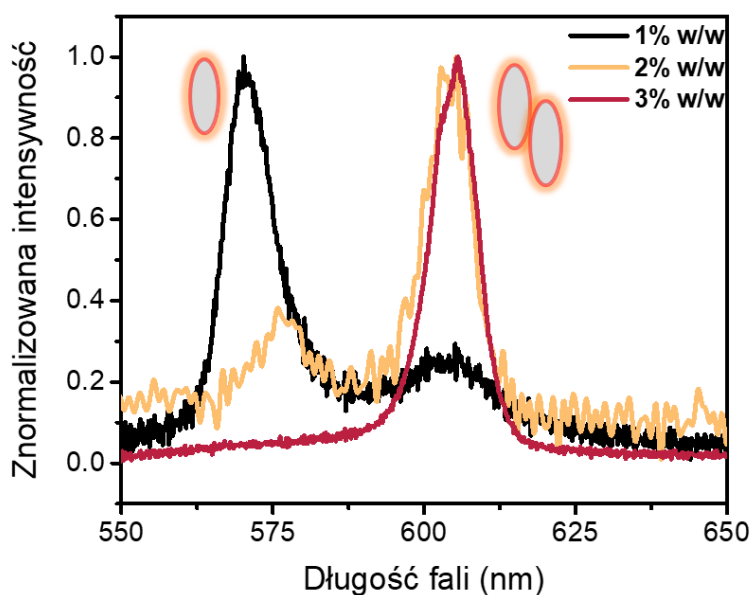
Pomiary wzmacniania światła zostały przeprowadzone dla cienkich warstw polimerowych z PMMA domieszkowanych trzema pochodnymi jodkowymi cyjaninami: **C1**, **C2** i **C3**. Do wzbudzenia warstw została użyta długość fali $\lambda=520\text{nm}$. Przykładowe zdjęcie próbek dla pochodnej **C1** o różnym stężeniu barwnika względem matrycy PMMA, wzbudzanych lampą ultrafioletową ($\lambda=254\text{ nm}$) zostały przedstawione na **Rysunku 6.2.1**.



Rysunek 6.2.1. Zdjęcie cienkich warstw **C1:PMMA** o stężeniu wagowym wynoszącym kolejno: 1%, 2%, 3% pod lampą UV.

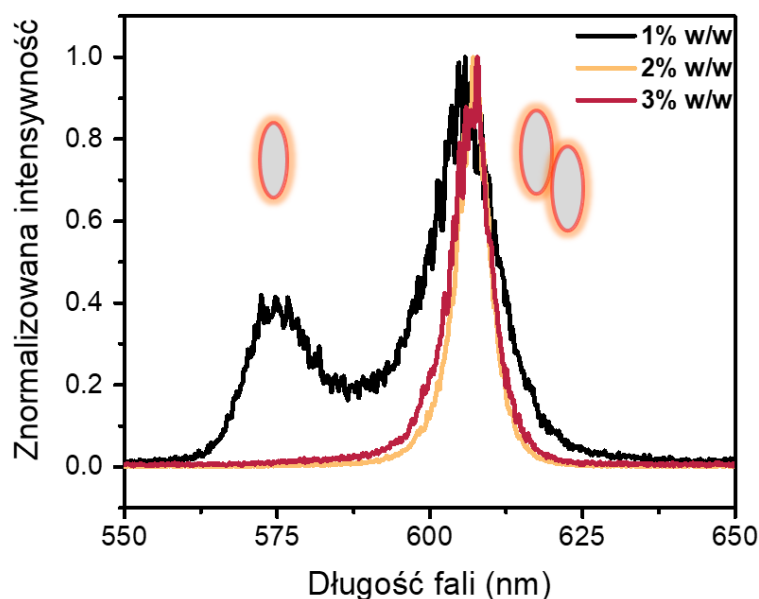
Wszystkie badane filmy wykazywały zjawisko wzmacniania światła. Z założenia, za wzmocnienie odpowiadają randomicznie rozłożone w cienkiej warstwie rezonatory, w przypadku poniżej zaprezentowanych wyników za rezonatory odpowiadają krystality i skupiska agregatów oraz nierówności (chropowatość) warstwy, które licznie występują w próbkach, co jest charakterystyczne dla warstw wykonanych metodą wylewania. Na długość

fali emisji wpływ miało zarówno stężenie, jak i długość łańcucha podstawionego do atomów azotu. W zależności od zmiany tych dwóch parametrów, możliwe było otrzymanie pojedynczego lub podwójnego pasma emisji; W przypadku pojedynczych pasm obserwowana była emisja z monomeru lub agregatu; w przypadku podwójnego, obserwowana jest emisja z obu form jednocześnie.



Rysunek 6.2.2. Widma laserowania randomicznego z warstw CI:PMMA o zawartości barwnika: 1%w/w, 2%w/w i 3%w/w oraz schematyczne przedstawienie formy barwnika z której pochodzi dane pasmo emisji.

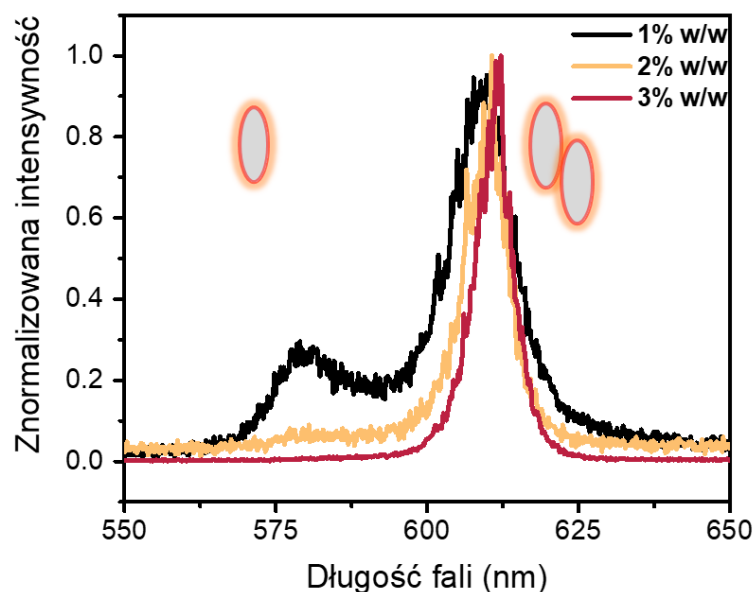
Analizując widma emisji otrzymane z warstw PMMA domieszkowanych barwnikiem C1 (Rysunek 6.2.2) pierwsze maksimum przy długości fali 570nm pochodzi od monomeru; jednocześnie obserwowane jest drugie pasmo o niższej intensywności o $\lambda_{Em}=605nm$; pasma te powstają dla najmniejszego stężenia barwnika wynoszącego 1% w/w. Zwiększając stężenie do 2%w/w, intensywność pierwszego maksimum przy długości fali emisji równej 577nm maleje na rzecz drugiego, którego wynoszącego 605nm. Przy maksymalnym badanym stężeniu obserwowany jest zanik pierwszego pasma i obecność tylko drugiego, (605nm).



Rysunek 6.2.3. Widma laserowania randomicznego z warstw C2:PMMA o zawartości barwnika: 1%w/w, 2%w/w i 3%w/w schematyczne przedstawienie formy barwnika z której pochodzi dane pasmo emisji.

Widma emisji przedstawione na **Rysunku 6.2.3** zostały zebrane z pomiarów warstw domieszkowanych barwnikiem C2. Przy najniższym stężeniu barwnika w PMMA występują dwa maksima emisji, pierwsze o mniejszej intensywności przy $\lambda_{Em}=575\text{nm}$ i drugie pasmo o większej intensywności mające maksimum przy 605nm. Stężenie barwnika wynoszące 2%w/w C2:PMMA spowodowało wystąpienie jednego maksimum emisji przy 606nm. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku stężenia wynoszącego 3% w/w, gdzie obserwowane jest maksimum przy 607nm.

Rysunek 6.2.4 przedstawia widma emisji zebrane dla filmów z wykorzystaniem barwnika C3. Warstwa o stężeniu wynoszącym 1% w/w barwnika w matrycy PMMA po wzbudzeniu emituje z dwóch pasm; przy $\lambda_{Em1}=578\text{nm}$ i $\lambda_{Em2}=605\text{nm}$. Stężenia równe 2%w/w i 3%w/w powodują wystąpienie tylko jednego pasma emisji; następuje zanik pierwszego. Warstwy emitują kolejno dla rosnących stężeń przy 610nm i 612nm.



Rysunek 6.2.4. Widma laserowania randomicznego z warstw C3:PMMA o zawartości barwnika: 1%w/w, 2%w/w i 3%w/w schematyczne przedstawienie formy barwnika z której pochodzi dane pasmo emisji.

Zastosowanie najniższego badanego stężenie cyjanin w matrycy, wynoszącego 1% w/w, powoduje występowania jednocześnie dwóch form barwnika: monomerowej i zagregowanej. Wraz ze wzrostem masy cząsteczki barwnika zmniejsza się udział pierwszej w stosunku do drugiej, co widać po mniejszej wartości intensywności pasma monomeru, wynika to m.in. z wpływu długości podstawnika na formowanie się agregatów. Zmiana długości R powoduje również zmianę długość fali emisji i powoduje przesunięcie w kierunku czerwieni wraz z wydłużeniem się łańcucha [182]. Można to dokładnie zanalizować na przykładzie formy monomerowej warstw 1% w/w barwnik:PMMA; podstawnik metylowy daje emisje dla długość fali $\lambda_{EmM} = 570\text{nm}$, podstawnik etylowy $\lambda_{EmM} = 575\text{nm}$, a butylowy $\lambda_{EmM} = 578\text{nm}$. Wszystkie wartości λ_{Em} z podziałem na formę zagregowaną i monomerową zostały przedstawione w **Tabeli 6.2.1.**

Tabela 6.2.1. Długości fali emisji dla cienkich warstw z PMMA domieszkowanych barwnikami **C1**, **C2**, **C3** o procencie wagowym barwnika w matrycy wynoszącym 1%, 2%, 3%.

| Barwnik | λ_{Em} (nm) | | | | |
|-----------|------------------------|-----|--------|-----|--------|
| | 1% w/w | | 2% w/w | | 3% w/w |
| | M | A | M | A | A |
| C1 | 570 | 605 | 577 | 605 | 605 |
| C2 | 575 | 605 | - | 606 | 607 |
| C3 | 578 | 605 | - | 610 | 612 |

λ_{Em} -długość fali emisji światła, M-forma monomerowa, A-forma zagregowana

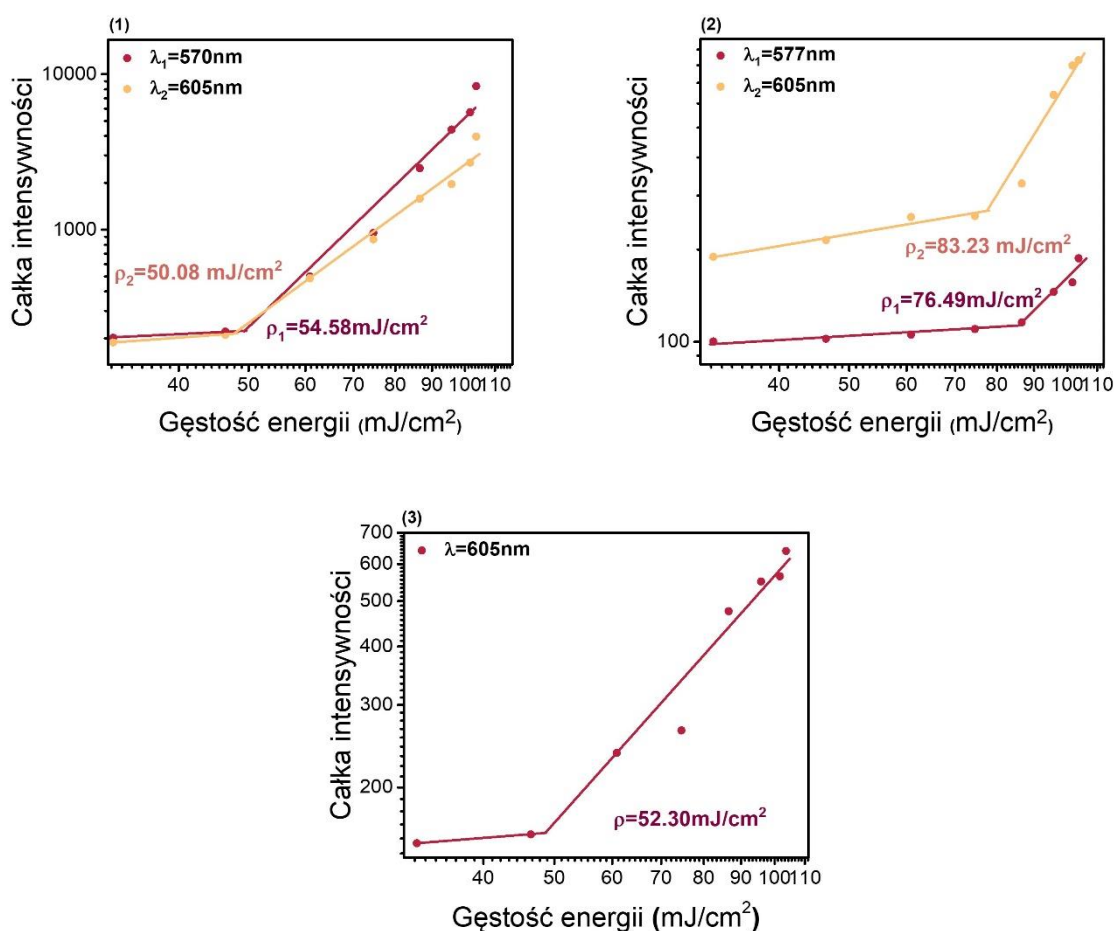
Eksperyment przewidywał zmianę długości emisji fali w funkcji stężenia, co jest tłumaczone formowaniem się agregatu wraz ze wzrastającym stężeniem barwnika w cienkiej warstwie. Zwiększanie ilości fluoroforów powodowało zmniejszanie się udziału pasma monomeru w widmie, aż do całkowitego zaniku formy pojedynczej barwnika. Nie zaobserwowano występowania emisji powyżej $\lambda_{Em} = 610\text{nm}$, co pozwala na stwierdzenie, że przy takich wartościach stężeń nie powstają agregaty wyższego rzędu. Przesunięcie w kierunku czerwieni dla agregatu było niewielkie wraz ze wzrostem długości R. Zauważalne jest również, że ze wzrostem długości łańcucha podstawionego wzrasta zdolność do kondensacji, ponieważ w przypadku warstwy z pochodnej **C3** intensywność z formy monomerowej, jeżeli taka forma występuje, jest mniejsza w stosunku do poprzednich, nawet dla najmniejszego stężenia.

Proces agregacji umożliwia selektywną emisję z poszczególnych pasm, poprzez kontrolę nad stężeniem barwnika w warstwie; najlepiej widoczne jest to dla barwnika **C1**, z najmniejszym momentem dipolowym, który jest związany z mniejszą zdolnością do wytwarzania dimerów[61].

Cyjaniny znane są ze zdolności do samoagregacji, która występuje mocniej niż w innych barwnikach. Agregaty widoczne w spektrum emisji światła laserowego odpowiadają dimerom typu J, co może zostać stwierdzone poprzez porównania do wyników przedstawionych w literaturze na temat badań nad pochodnymi cyjanin [183]. W widmie emisji zostało potwierdzone, że pochodne **C2** i **C3** w PMMA już w najmniejszym użytym stężeniu wykazują dużą zdolność do samoagregacji, co jest widoczne poprzez zdecydowanie zmniejszony udział pasma monomeru w widmie. Zwiększenie stężenia już do 2% w/w w warstwie tych dwóch barwników powoduje wystąpienie tylko formy zagregowanej w postaci J-dimeru.

Progi laserowania (ρ) stanowiące zależność całki intensywności od gęstości energii wyrażonej w mJ/cm^2 są jedną z wartości charakteryzujących wzmocnienie światła. Zostały

wyznaczone osobno dla kolejnych pasm pochodzących od monomeru i agregatu oraz przedstawione w **Tabeli 6.2.2**. Cienka warstwa wytworzona z barwnika **C1** w stężeniu wynoszącym 1% w/w w PMMA charakteryzowała się ρ wzmocnienia wynoszącymi kolejno 54,48 mJ/cm² i 50,08 mJ/cm². Następnie progi laserowania wzrastają do 76,49 mJ/cm² i 82,23 mJ/cm² dla pierwszego i drugiego pasma emisji; dla samego agregatu w warstwie z 3% w/w **C1:PMMA** wynosi 52,3 mJ/cm². Zależności całki intensywności od gęstości energii dla emisji z warstw wykonanych z barwnika **C1** w PMMA zostały przedstawione na **Rysunku 6.2.5**.

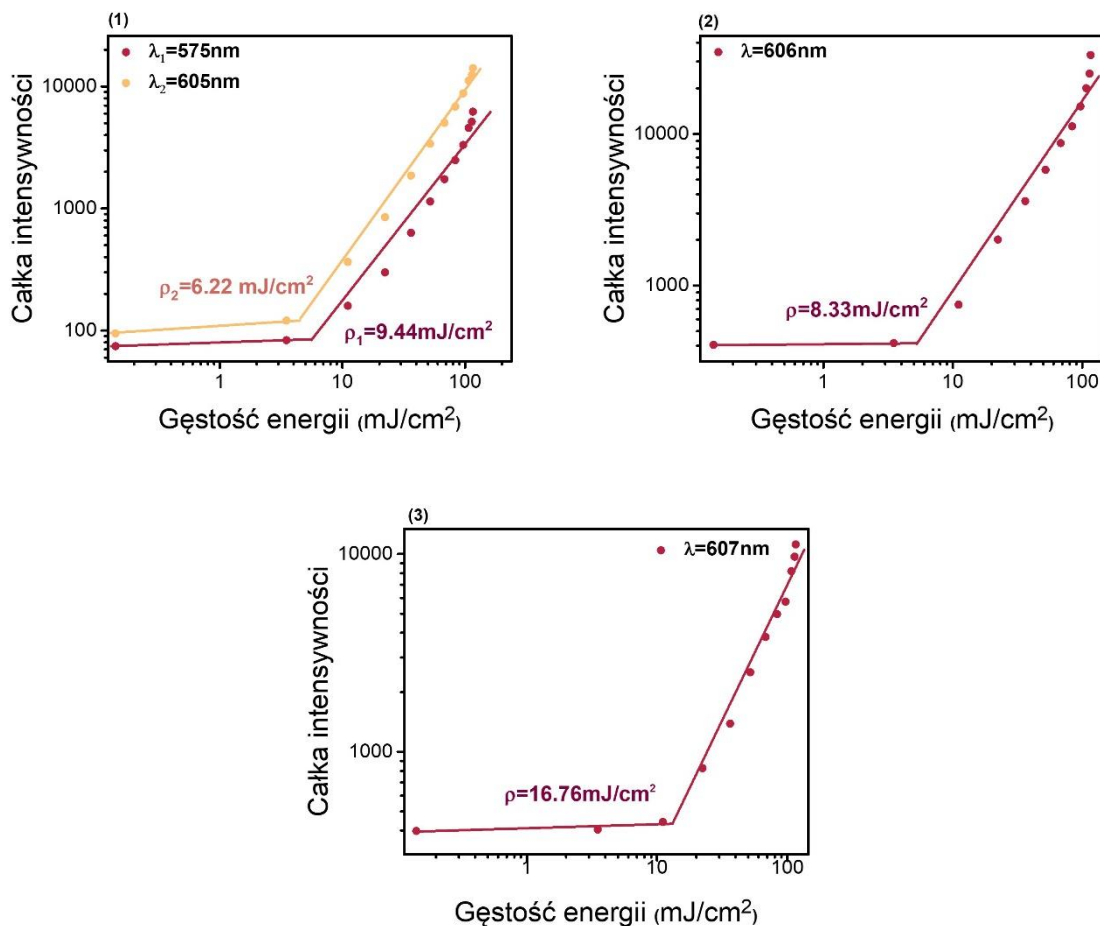


Rysunek 6.2.5. Progi laserowania randomicznego dla warstw **C1:PMMA** o zawartości barwnika:

(1) 1%w/w, (2) 2%w/w i (3) 3%w/w.

Kolejna badana pochodna, **C2**, w formie cienkich warstw charakteryzuje się najniższymi wartościami progów laserowania (**Rysunek 6.2.6**), chociaż w porównaniu do innych barwników organicznych w matrycach PMMA wartości i tak są wysokie (3.6 *Wzmacnianie światła w barwnikach organicznych*). Dla dwóch maksimów w warstwie o

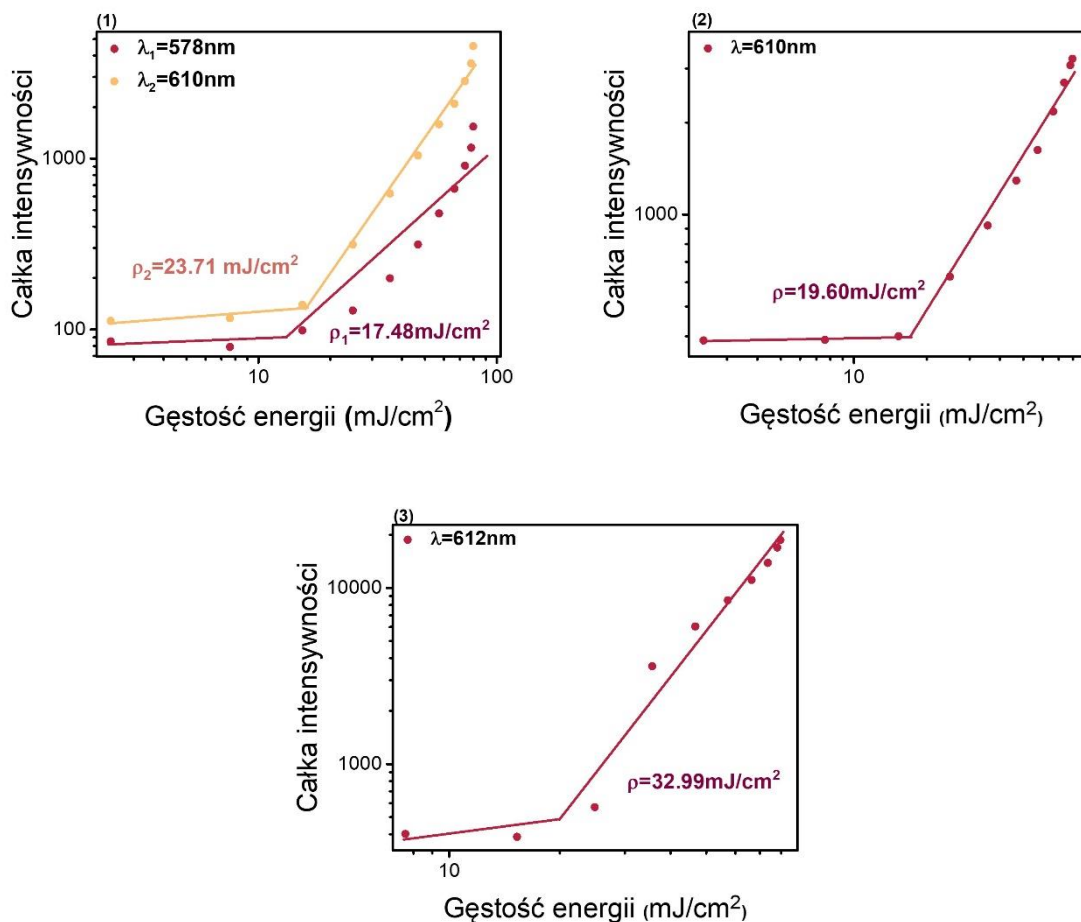
stężeniu 1%w/w wynoszą: $\rho_1=9,44 \text{ mJ/cm}^2$ i $\rho_2=6,22 \text{ mJ/cm}^2$. Zwiększając stężenie, wzrasta również ρ i wynosi $8,33 \text{ mJ/cm}^2$ dla warstwy 2% w/w, przy stężeniu wynoszącym 3% w/w **C2** w polimerze jest równy $16,76 \text{ mJ/cm}^2$.



Rysunek 6.2.6. Progi laserowania randomicznego dla warstw **C2:PMMA** o zawartości barwnika:

(1) 1%w/w, (2) 2%w/w i (3) 3%w/w.

Wartości progów dla warstw wykonanych z barwnika o najdłuższym podstawniku, butylowym, przy atomach azotu (**Rysunek 6.2.7**) zwiększyły się w stosunku do barwnika z podstawnikiem etylowym. Warstwa 1% w/w **C3** w PMMA charakteryzowała się emisją przy 578nm i 610nm, i progami wynoszącymi kolejno $23,71 \text{ mJ/cm}^2$ i $17,48 \text{ mJ/cm}^2$.



Rysunek 6.2.7. Progi laserowania randomicznego dla warstw C3:PMMA o zawartości barwnika:

(1) 1%w/w, (2) 2%w/w i (3) 3%w/w.

Tabela 6.2.2. Progi laserowania dla cienkich warstw z PMMA domieszkowanych barwnikami C1, C2, C3 o procencie wagowym barwnika w matrycy wynoszącym 1%, 2%, 3%.

| Barwnik | Próg laserowania (mJ/cm ²) | | | | |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|
| | 1% w/w | | 2%w/w | | 3%w/w |
| | M | A | M | A | A |
| C1 | 54,58 | 50,08 | 76,49 | 82,23 | 52,3 |
| C2 | 9,44 | 6,22 | | 8,33 | 16,76 |
| C3 | 23,71 | 17,48 | | 19,60 | 32,99 |

M-forma monomerowa, A-forma zagregowana

Wydajność kwantowa wybranych cyjanin dla zastosowanego THF jako rozpuszczalnik jest w granicach 4-12% (**Tabela 6.1.3**); dla Cy3, która stanowi bazę dla tych pochodnych wynosi od 7 do 30% w zależności od źródła, co powoduje, że progi laserowania są

zdecydowanie wysokie jak na barwnik laserowy. Wartości te są najwyższe dla najniższych stężeń, co jest spowodowane najmniejszą ilością barwnika w warstwie, i wymusza konieczność większego pompowania. Agregaty są znane ze swojego obniżania wartości gęstości energii niezbędnej do zaobserwowania zjawiska laserowania poprzez ich wpływ na stany energetyczne, co potwierdza się analizując poszczególne pasma w próbkach o zawartości barwnika wynoszącej 1% w/w. Zwiększenie progu laserowania przy najwyższym badanym stężeniu wynoszącym 3% w/w cyjaniny C3:PMMA może być spowodowane zwiększoną ilością barwnika, którą trzeba napompować, aby nastąpiła emisja. Wielokrotne rozpraszanie światła i reabsorpcja również mają negatywny wpływ na wartości ρ , poprzez podwyższenie ich wartości.

6.3 Generacja trzeciej harmonicznej światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi jodkowymi cyjanin

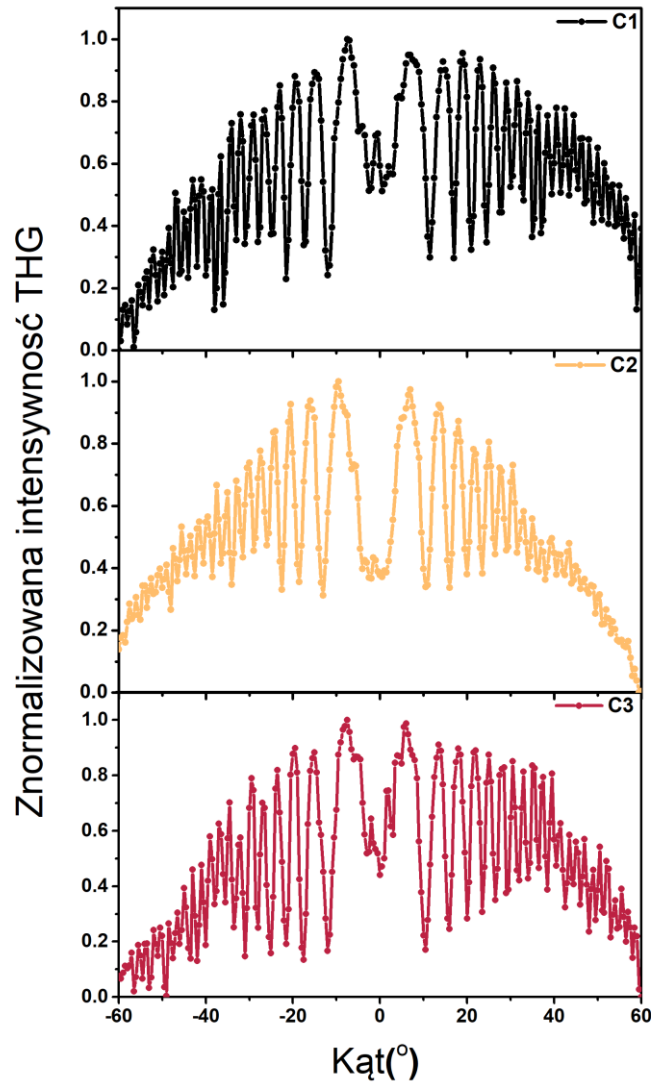
Jak już zostało to przedstawione powyżej, agregaty są strukturami skomplikowanymi do badań. Możliwa jest ich dodatkowa charakteryzacja poprzez wykorzystanie np. zjawiska generacji trzeciej harmonicznej światła oraz określenie nieliniowych podatności optycznych badanych układów [27-29].

THG zbadana da próbek zawierających 2% w/w barwników w matrycy z PMMA, czyli stężenie w którym występuje forma zagregowana, co wykazały badania wzmacniania światła a analiza progów laserowania, pokazała, że jest to stężenie optymalne. Badania zostały przeprowadzone dla próbek otrzymanych metodą nawirowywania. Generacja trzeciej harmonicznej światła została zaobserwowana dla wszystkich trzech cienkich warstw. Zebrany sygnał został na **Rysunku 6.3.1**. Wartość trzeciorzędowej podatności optycznej $\chi^{(3)}$ została obliczona za pomocą metody porównawczej Kubodera-Kobayashi [184], z wykorzystaniem krzemionki jako referencji o grubości próbki 1mm, zgodnie ze wzorem:

$$\chi^{(3)} = \chi_{Krzemionki}^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{L_{coh\ Krzemionki}}{d}\right) \sqrt{\frac{I^{3\omega}}{I_{Silika}^{3\omega}}} \quad (6.1)$$

gdzie, $\chi_{Krzemionki}^{(3)} = 2 \cdot 10^{-22} m^2 \cdot V^{-2}$ (**Rysunek 5.9.2**) [181], d -grubość badanej cienkiej warstwy polimerowej, $I^{3\omega}$ i $I_{Silika}^{3\omega}$ intensywność maksimum generacji trzeciej harmonicznej światła prążków Makera kolejno próbki i krzemionki. Długość drogi koherencji dla krzemionki

została przedstawiona wzorem (5.2) i wynosi $L_{coh\text{ Krzemionki}} = 6.7\mu\text{m}$. Zgodnie z modelem obliczeniowym wartość absorpcji została pominięta, ponieważ cyjaniny nie wykazują absorpcji w zakresie 355nm.



Rysunek 6.3.1. Zależność znormalizowanej intensywności THG od kąta dla cienkich warstw polimerowych PMMA domieszkowanych barwnikami: C1, C2, C3 w stosunku wagowym 2%. Pomiar wykonany został dla polaryzacji s i długości fali wzbudzenia wynoszącej 1064nm.

Tabela 6.3.1 Obliczone wartości nieliniowej podatności optycznej trzeciego rzędu badanych pochodnych jodkowych cyjanin w matrycy PMMA zgodnie z modelem porównawczym Kubodera-Kobayashi dla polaryzacji s .

| Próbka | d (nm) | $\chi^{(3)}$ ($10^{-22}\text{m}^2/\text{V}^2$) |
|------------------------|-----------|---|
| 2% w/w C1 /PMMA | 227 | 60,4 |
| 2% w/w C2 /PMMA | 293 | 49,9 |
| 2% w/w C3 /PMMA | 227 | 18,7 |

d-grubość badanej warstwy, $\chi^{(3)}$ -podatność optyczna trzeciego rzędu

Największa wartość $\chi^{(3)}$ obserwowana jest dla pochodnej **C1** w formie cienkiego filmu z PMMA, czyli o najkrótszym podstawniku metylowym podstawionym do atomów azotu i wynosi $60,4 \cdot 10^{-22}\text{m}^2/\text{V}^2$. Wraz ze wzrostem długości łańcucha podstawionego następuje spadek wartości podatności trzeciego rzędu, dla próbki z 2% w/w **C2**:PMMA $\chi^{(3)} = 49,9 \cdot 10^{-22}\text{m}^2/\text{V}^2$. Najniższa wartość $\chi^{(3)}$ wynosząca $18,7 \cdot 10^{-22}\text{m}^2/\text{V}^2$ została obliczona dla próbki w której jako barwnik zastosowana została cyjanina **C3**. Można wysnuć wniosek, że agregaty typu J umożliwiają zaobserwowanie generacji trzeciej harmonicznej światła. Moment dipolowy cząsteczki ma wpływ na generację THG, wraz ze wzrostem długości podstawnika zastosowanego w molekułe barwnika, a więc i wzrostem momentu dipolowego, zdolność generacji trzeciej harmonicznej i jej intensywność maleje.

6.4 Pomiary zjawiska wzmacniania światła w roztworach toluenu, THF i wodnych pochodnej jodkowej cyjanin

Klasycznie efekt solwatochromowy obserwowany jest poprzez pomiary absorpcji i fluorescencji. W tym rozdziale opisany zostanie kolejny rodzaj rozpoznawania solwatochromii poprzez wzmacnianie światła oraz obserwację fluorescencji i wzmocnionej emisji spontanicznej. Przesunięcie poszczególnych pasm emisji powoduje nie tylko wpływ otoczenia na barwnik, ale również proces jego agregacji. ASE zostało tutaj potraktowane jako metoda detekcji rozpuszczalników. W przypadku badań nad roztworami rozpatrywana jest wzmocniona emisja spontaniczna, a nie laserowanie randomiczne, ponieważ nie są spełnione podstawowe warunki konieczne do zajścia akcji laserowej, w postaci dodatku przykładowo struktur działających jako rezonatory.

Badanie zostało przeprowadzone dla pochodnych jodkowych barwników cyjaninowych dla trzech rozpuszczalników ze zmienną wartością polarności: toluen (polarność=2,4), THF (4,0) i

woda (9,0). Wszystkie przedstawione widma w niniejszym rozdziale były zbierane dla gęstości energii wynoszącej 50 mJ/cm^2 , korzystając z układu przedstawionego na **Rysunku 5.8.2**.

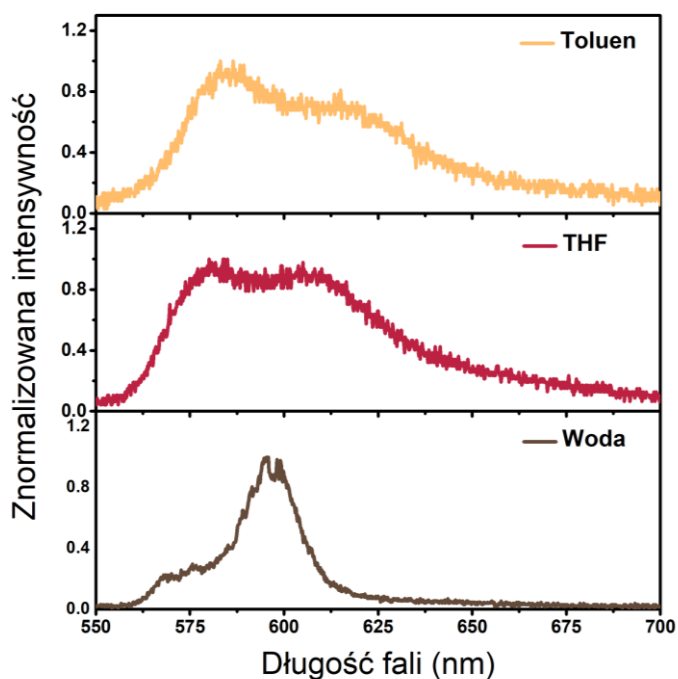
Cyjaniny są barwnikami podatnymi na zmiany w otoczeniu, takie jak lokalna lepkość czy polarność. Agregacja w roztworach jest dobrze opisana dla roztworów wodnych. Zdolność do dobrej agregacji wynika z hydrofobowości barwika. Wytwarzanie układów π -sprzężonych również jest podyktowane polarnością otoczenia. Podstawione barwniki cyjaninowe mają większą zdolność do agregacji za sprawą efektów sterycznych i sił elektrostatycznych [158] [185]. Dodatkowo należy mieć na uwadze, że przesunięcie emisji dla agregatów cyjanin jest mniejsze niż w przypadku innych barwników. Interesującą i ważną przez wzgląd na analizę wyników dodatkową cechą jest, że wraz ze wzrostem formy zagregowanej wzrasta intensywność emisji pasma pochodzącego od agregatu względem monomeru oraz wzrost pola dla pasma agregatu i zmniejszenie dla monomeru [186].



Rysunek 6.4.1. Zdjęcie roztworów barwnika **C1** w rozpuszczalnikach o wzrastające wartości polarności: 1-toluen, 2- THF, 3-woda

Analiza widm, w celu sprawdzenia występowania zjawiska ASE, skupiała się na dwóch pasmach, ich długościach fali oraz zachowaniu wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. Zaobserwowane zostało, że zmiana polarności rozpuszczalnika wpływa na proces agregacji molekuł cyjaniny. Analizując pomiary wzmacniania światła dla roztworów z pochodną **C1** (**Rysunek 6.4.1**) i skupiając się na długości fali emisji, obserwowane jest przesunięcie w kierunku niebieskiego, przedstawione na widmach na **Rysunku 6.4.2**. Dla skrajnych wartości polarności, czyli dla toluenu i wody jako rozpuszczalników można zaobserwować przesunięcie pierwszego pasma wynoszące 11 nm , dla drugiego pasma przesunięcie Stockesowskie wynosi 21 nm . Roztwór toluenu z **C1** charakteryzował się emisją z dwóch pasm: $\lambda_{1\text{max}}=583 \text{ nm}$ i $\lambda_{1\text{max}}=611 \text{ nm}$, oba pasma pochodzące od monomeru i agregatu są o zbliżonej intensywności, z przewagą pasma pierwszego. Szerokości połówkowe wynoszą dla pierwszego pasma $20,49 \text{ nm}$, dla drugiego $75,05$. Skupiając się na polu powierzchni pod krzywą, widoczna jest przewaga pasma agregatu (**Tabela 6.4.1,C1**). Roztwór wody z tym samym barwnikiem emitował na

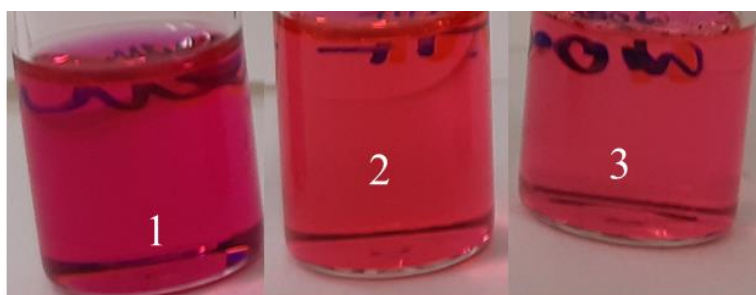
dwóch długościach fali wynoszących kolejno: 572nm i 590nm. W tym przypadku można zaobserwować zdecydowanie większą intensywność pasma od agregatu, co wynika z większej zdolności do agregacji barwnika cyjaninowego poprzez hydrofobowość molekuł. Większa jest również wartość całki intensywności dla pasma mającego maksimum w 590nm. Szerokość połówkowa ASE drugiego pasma dla roztworu wodnego jest zdecydowanie mniejsza (FWHM $\lambda_{1\max}=16,70\text{nm}$, FWHM $\lambda_{2\max}=18,96\text{nm}$) niż w przypadku mniej polarnych rozpuszczalników.



Rysunek 6.4.2. Widma wzmacnionej emisji spontanicznej roztworów barwnika **CI** w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności.

Widmo emisji dla roztworu w THF charakteryzuje się dwoma pasmami emisji, o długościach fali wynoszących 580nm i 608nm, o zbliżonych intensywnościach. Szerokości połówkowe obu pasm, podobnie jak w przypadku zastosowania toluenu jako rozpuszczalnik, mają niedużą wartość: 19,90nm- dla pierwszego oraz zdecydowanie większą: 66,91nm- dla drugiego. Pola powierzchni pod krzywą widm dla poszczególnych pasm, zachowują tendencję widoczną dla opisanych powyżej rozpuszczalników, z powierzchnią większą dla maksimum pochodzącego od agregatu (86,57%), w stosunku do tego pochodzącego od monomeru (13,43%).

Roztwory barwnika **C2** (**Rysunek 6.4.3**) wykazują przesunięcie w kierunku niebieskiego pasma monomerowego oraz pasma pochodzącego od agregatu, wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (**Rysunek 6.4.4**). Roztwór z najmniej polarnym rozpuszczalnikiem, toluenem, charakteryzował się przewagą intensywności pasma monomeru (586nm), a wartość pola powierzchni pod krzywą widma świadczy o większym udziale procentowym agregatu nad monomerem (**Tabela 6.4.1, C2**). Kolejnym zastosowanym rozpuszczalnikiem był THF, profil krzywej emisji jest zbliżony do rozpuszczalnika mniej polarnego; intensywność pasma monomeru jest większa niż agregatu. Następuje przesunięcie emisji do $\lambda_{1max}=575nm$ i $\lambda_{2max}=605nm$. Szerokość połówkowa pasma pierwszego, wynosząca 20,91nm, jest zdecydowanie mniejsza niż drugiego, równa 75,41nm. Zastosowanie jako rozpuszczalnika wody spowodowało emisję tylko z formy zagregowanej przy 598nm, o szerokości połówkowej wynoszącej 95,27nm. Możliwe do zaobserwowania są pozostałości w widmie emisji pasma pochodzącego od monomeru przy około 575nm, jednakże nie jest to wyodrębnione pasmo. Potwierdza to teorię, przytaczaną na początku rozdziału, o zwiększeniu zdolności do wytwarzania agregatów typu J w roztworach wodnych z powodu hydrofobowości cząsteczek. Zwiększona polarność rozpuszczalnika oddziałuje na molekuly wymuszając na nich agregację i wytwarzanie wiązań π -sprzężonych pomiędzy molekułami. Porównując otrzymane dane z wynikami z roztworów z pochodną **C1** o podstawionym łańcuchu metylowym, a więc o mniejszej polarności, obserwowane są następujące zależności pomiędzy polarnością cząsteczek, a polarnością rozpuszczalnika i zdolnością do formowania się agregatów: wzrost polarności molekuly cyjaniny powoduje większą zdolność do agregacji ze wzrastającą wartością polarności zastosowanego rozpuszczalnika. Przyglądając się wynikom przedstawionym w **Tabeli 6.4.1** wyraźnie można zaobserwować negatywny efekt solwatochromowy, widoczny dla obu pasm emisji.

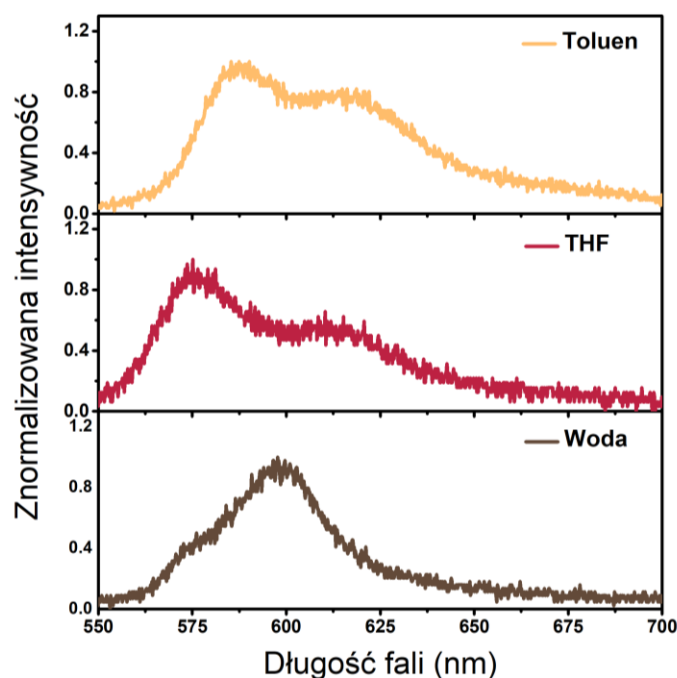


Rysunek 6.4.3. Zdjęcie roztworów barwnika **C2** w rozpuszczalnikach o wzrastające wartości polarności: 1-toluen, 2- THF, 3-woda.

Tabela 6.4.1. Wartości długości fali, szerokości połówkowych i całek intensywności dla widm wzmocnionej emisji spontanicznej pochodnych jodkowych cyjanin w trzech rozpuszczalnikach wraz z ich wartościami polarności.

| Rozpuszczalnik | Pol | λ_{ASE} λ_{1max} [nm] | FWHM λ_{1max} [nm] | IA λ_{1max} [%] | λ_{ASE} λ_{2max} [nm] | FWHM λ_{2max} [nm] | IA λ_{2max} [%] |
|-----------------------|------------|---|---|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| C1 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 583 | 20,49 | 16,49 | 611 | 75,03 | 83,51 |
| THF | 4,0 | 580 | 19,90 | 13,43 | 608 | 66,91 | 86,57 |
| Woda | 9,0 | 572 | 16,70 | 17,99 | 590 | 18,96 | 82,01 |
| C2 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 586 | 28,59 | 15,46 | 613 | 68,45 | 84,54 |
| THF | 4,0 | 575 | 20,91 | 23,32 | 605 | 75,41 | 76,68 |
| Woda | 9,0 | - | - | - | 598 | 96,27 | - |
| C3 | | | | | | | |
| Toluen | 2,4 | 589 | 18,71 | 23,36 | 617 | 61,57 | 76,64 |
| THF | 4,0 | 590 | 6,32 | 27,59 | 615 | 91,08 | 72,41 |
| Woda | 9,0 | 571 | 40,57 | 25,40 | 601 | 8,95 | 74,60 |

Pol-polarność, $\lambda_{ASE \ 1max}$, $\lambda_{ASE \ 2max}$ -długość fali kolejno pierwszego, drugiego pasma wzmocnionej emisji spontanicznej, FWHM λ_{1max} , FWHM λ_{2max} -szerokość połówkowa kolejno pierwszego, drugiego pasma wzmocnionej emisji spontanicznej, IA λ_{1max} , IA λ_{2max} - całka intensywności kolejno pierwszego, drugiego pasma wzmocnionej emisji spontanicznej.



Rysunek 6.4.4. Widma wzmacnionej emisji spontanicznej roztworów barwnika **C2** w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności.

Najciekawsze wyniki otrzymane zostały z roztworów (**Rysunek 6.4.5**) z pochodną **C3**, ponieważ dzięki zmianie rozpuszczalnika umożliwia się przejście z formy monomerowej do formy zagregowanej. Widma emisji roztworów barwnika **C3** zostały przedstawione na **Rysunku 6.4.6**. Analizując wyniki przedstawione w **Tabeli 6.4.1**, **C3** widoczne jest przesunięcie hipsokromowe pierwszego i drugiego maksimum. Biorąc pod uwagę skrajne polarności następuje przesunięcie pasma monomeru o 18nm, z emisji o $\lambda=589\text{nm}$ do $\lambda=571\text{nm}$. W drugim przypadku pasmo agregatu wykazuje przesunięcie o 16nm, z 617nm do 601nm. Skupiając się na przestrajaniu pasma emisji z pasma monomeru do pasma agregatu, należy poddać analizie roztwory barwnika w THF i wodzie. Rozpuszczając **C3** w THF i wzbudzając roztwór, otrzymana została wzmacniona emisja spontaniczna z dominującym pasmem pierwszym, emitującym przy długości fali wynoszącej 590nm z niewielką szerokością półkową wynoszącą 6,32nm, z dodatkową szczątkową emisją z drugiego pasma, o niewielkiej intensywności i emisji o $\lambda=617\text{nm}$. Roztwór wodny **C3** wykazuje odmienną charakterystykę spektralną. Warunki wodne powodują zwiększoną zdolność do agregacji, co zgodnie z literaturą zostało przytoczone w części teoretycznej, jest cechą charakterystyczną

cyjanin. Emisja układu **C3**:woda charakteryzuje się widmem z dominującym drugim pasmem, $\lambda=601\text{nm}$, a szerokość połówkowa widma wynosi $8,95\text{nm}$, co jest wartością zbliżoną do wartości w literaturze, w których również została zaobserwowana wzmocniona emisja spontaniczna z roztworu barwnika w którym obecny był on w formie zagregowanej [187].

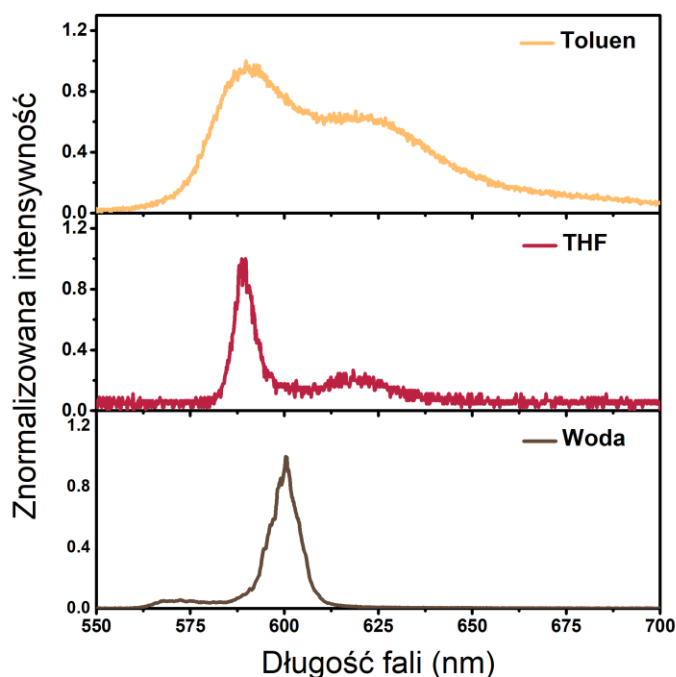


Rysunek 6.4.5. Zdjęcie roztworów barwnika C3 w rozpuszczalnikach o wzrastające wartości polarności: 1-toluen,2- THF,3- cykloheksanon, 4-DMF, 5-woda.

Dodatkowo obecna jest pozostałość emisji z formy niezagregowanej, którego maksimum dzięki dopasowaniu funkcją Gaussa jest możliwe do zaobserwowania przy 571nm . W przypadku rozpuszczalnika o najniższej polarności wynoszącej 2,4, obserwowana jest również wyraźna dominacja pasma monomeru. Emisja jest przesunięta najbardziej w kierunku czerwieni, wynosi dla pierwszego pasma 589nm oraz 617nm dla drugiego.

Dla wszystkich rozpuszczalników cała tendencja jest mniejsza niż w przypadku zastosowania barwnika **C2**, jednakże trzeba mieć na uwadze iż roztwory barwników są silnie dynamicznymi układami. Wiąże się to również z tym, że w przypadku barwnika **C3** próba otrzymania wzmocnionej emisji spontanicznej zakończyła się sukcesem oraz dodatkowo ASE zostało otrzymane z dwóch, osobnych form.

Przyglądając się samym wartościom długości emisji spontanicznej barwnika **C3** roztworzonego w rozpuszczalnikach o różnej polarności, możemy zaobserwować skracanie wartości długości fali emisji wraz ze wzrostem wartości polarności rozpuszczalnika. Dodatkowo taka sama zależność jest już widoczna dla fluorescencji (**Rysunek 6.1.6** , **Tabela 6.1.2**). Umożliwia to więc stosowanie barwnika **C3** jako wyznacznik polarności rozpuszczalnika poprzez wzbudzenie wiązką laserową. Zaletą barwnika cyjaninowego w takim zastosowaniu jest jego zdolność do rozpuszczalności w wielu rozpuszczalnikach organicznych oraz mała przestrajalność długości fali absorpcji wraz ze zmianą polarności, co umożliwia stosowanie jednej długości fali wzbudzenia.



Rysunek 6.4.6. Widma wzmacnionej emisji spontanicznej roztworów barwnika C3 w rozpuszczalnikach o różnej wartości polarności.

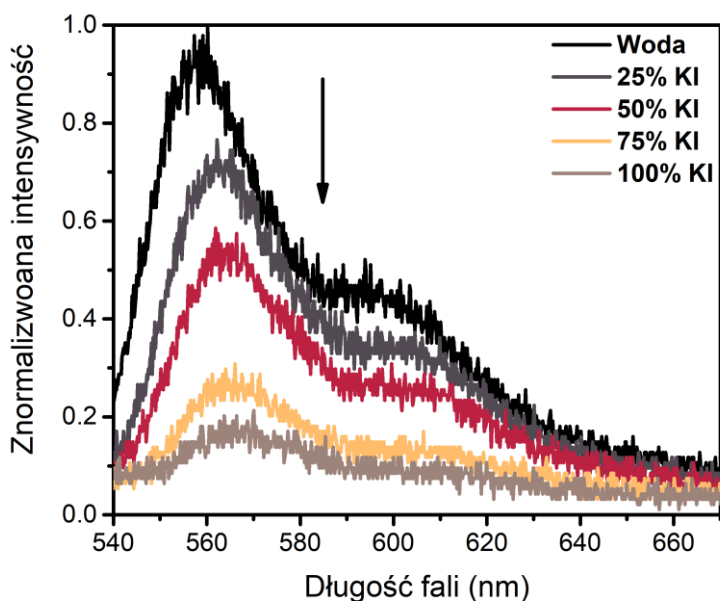
Jedną z metod oznaczania zawartości agregatu w próbce jest analizowanie całek z intensywności[186]. Pomimo potwierdzonej w literaturze skuteczności tej metody, dokładniejsza jest analiza intensywności poszczególnych pasm w widmie oraz ich szerokości połówkowych.

6.5 Pomiary zjawiska wzmocnienia światła w roztworach wodnych pochodnej jodkowej cyjanin C2 z dodatkiem KI

Obecność mostka polimetylowego powoduje relokację ładunku dodatniego za sprawą rezonansu pomiędzy atomami azotu. Obecność tego ładunku umożliwia podstawienie grup funkcyjnych o różnej długości lub atomów, które wpływają na fotostabilność cyjanin. Poprzez występowanie ładunku dodatniego możliwe było przyłączenie do cyjanin przeciwjonu I⁻. Obecność tego jonu umożliwiła sprawdzenie hipotezy, że możliwe jest wytrącanie agregatów za pomocą soli KI, ponieważ jest wtedy pewne, że nie wytrąca nam się inna sól potasowa. W

literaturze występuje liczne przedstawienie wytrącania agregatów barwnika za pomocą soli. W zależności od rodzaju zastosowanej soli możliwe jest obserwowanie wytrącania agregatów typu J lub typu H [5,188-189].

Dla barwników cyjaninowych jest możliwa obserwacja agregatów typu H emisyjnych, z przesunięciem hipsochromowym emisji [190-192]. H agregaty charakteryzują się również wygaszaniem fluorescencji, opisaną dokładnie w rozdziale 2. *Agregacja barwników organicznych 2.1 Rodzaje agregatów*. Eksperyment został przeprowadzony dla wzmacniania światła w roztworach. Do roztworów zawierających KI w odpowiednich stężeniach względem rozpuszczalności opisanych w **Tabeli 4.5.2** dodawano był stopniowo roztwór barwnika **C2** tak aby utrzymać w roztworze stałe stężenie wynoszące $1,5 \times 10^{-5}$ w/w. Długość fali wzbudzenia była zmieniana za pomocą OPO od 470nm do 550nm.



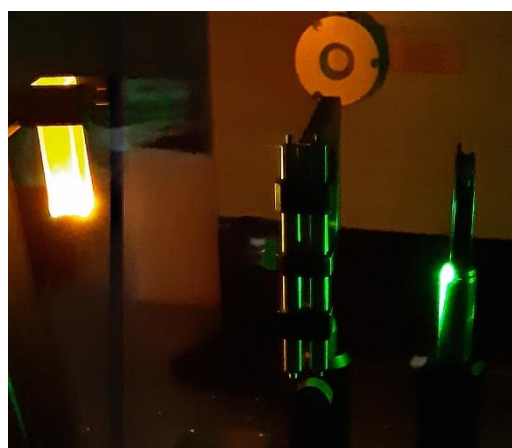
Rysunek 6.5.1. Widma emisji dla roztworów **C1** o zwiększającej się zawartości KI, długość fali wzbudzenia $\lambda=520\text{nm}$.

W trakcie eksperymentu można było zauważyć dla roztworu wodnego (czarny, **Rysunek 6.5.1**), zmierzonego bezpośrednio po przygotowaniu, bez dodatkowego czasu poświęconego na inkubację, przewagę formy monomerowej w widmie emisji z niewielką ilością formy zagregowanej w formie agregatu typu J. Zwiększając ilość dodawanej soli,

zaobserwowany został spadek intensywności pasma monomeru oraz agregatu typu J, prowadząc do całkowitego wygaszenia drugiego pasma.

Sugeruje to zmianę ułożenia się molekuł. Sprawdzając emisję po różnych długościach fali wzbudzenia, nie wykazano przesunięcia hipsokromowego ani batokromowego emisji. Można więc wysnuć hipotezę, iż udało się uformować nieemisyjne agregaty typu H, które jak zostało potwierdzone metodami obliczeniowymi, są zdolne do wytwarzania się w środowisku wodnym. Występowanie nieemisyjnych H agregatów jest znacznie częstsze [191] i zostało przyjęte za normę i opisane w literaturze [193-195].

Podsumowanie



Rysunek 6.1. Zdjęcie wzmacnionej emisji spontanicznej dla roztworu wodnego barwnika C3 po wzbudzeniu impulsem laserowym o długości fali 520nm.

Barwniki cyjaninowe z przeciwjonem jodkowym wykazują silną zdolność do agregacji. Trzy badane pochodne różniące się długością łańcucha podstawionego do atomów azotów, zawierających kolejno podstawniki: C1-metylowy, C2-etylowy i C3-butyłowy zostały zbadane pod kątem wzmacniania światła i generacji drugiej oraz trzeciej harmonicznej światła. Zjawiska były badane dla formy cienkich filmów polimerowych domieszkowanych zadanymi stężeniami barwników. Zmiana podstawnika poprzez wydłużenie go powodowała przesunięcie emisji światła w kierunku czerwieni oraz zwiększenie zdolności do samoagregacji, jak i agregacji wywołanej poprzez zmianę stężenia barwnika w matrycy. Poprzez zmianę ilości barwnika w PMMA, otrzymane zostało przestrajanie akcji laserowej z jednego pasma, do drugiego, z formą przejściową emisji na dwa pasma. Pojedyncze pasma odpowiadały formie monomerowej i zagregowanej barwnika. Poprzez zwiększanie stężenia materiału aktywnego w cienkim filmie, zaobserwowane zostało wytworzenie się agregatów typu J, co zostało potwierdzone poprzez przesunięcie batokromowe emisji. Zarejestrowany został sygnał generacji trzeciej harmonicznej światła dla próbek wykazujących formę zagregowaną w pomiarach wzmacniania światła. Zdolność nie tylko do wzmacniania światła, ale również wykazywanie nieliniowych właściwości optycznych powoduje zwiększoną możliwość potencjalnych zastosowań barwników cyjaninowych i ich stabilnych agregatów.

Zostało zaobserwowane zjawisko wzmocnionej emisji spontanicznej dla roztworów barwnika cyjaninowego **C3**, przedstawione poglądowo na zdjęciu na **Rysunku 6.1**. Badania obejmowały 3 rozpuszczalniki o wzrastającej wartości polarności: toluen, THF, woda. W przypadku roztworów barwnika **C1** nie można zaobserwować dokładnej liniowej zależności między długością fali emisji poszczególnych pasm, a polarnością rozpuszczalnika. Podobnie dzieje się w przypadku wartości szerokości połówkowych. Pierwsza analizowana pochodna nie wykazuje jednoznacznych zależności pomiędzy długością fali emisji, a zmianą polarności rozpuszczalnika. Przesunięcie emisji jest obserwowane biorąc pod uwagę dwie skrajne wartości polarności. W przypadku pochodnej **C2**, dokładna analiza pasm jest bardziej prawdopodobna, jednakże poprzez całkowite zagregowanie następuje wygaszenie pasma monomeru. W przypadku pochodnej z najdłuższym podstawnikiem, butylowym, przy atomie azotu widoczna jest zależność między długością fali emisji obu pasm wzmocnionej emisji spontanicznej oraz maksimum emisji fluorescencji. Wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie hipsokromowe, co jest znane jako negatywny efekt solwatochromowy. Pomiary fluorescencji i ASE z roztworu w układzie do wzmacniania światła jest kolejną metodą możliwą do wykorzystania do określania agregatów barwników. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wyniki otrzymane z pomiarów wzmacniania światła dla cienkich warstw polimerowych z PMMA z barwnikami cyjaninowymi oraz roztwory tych barwników w THF możemy zaobserwować pokrywanie się długości fal emisji z monomeru i agregatu (**Tabela 6.2.1** i **Tabela 6.4.1**).

7. Wyniki eksperymentalne dla pochodnych pirolo piroli

W poniższym rozdziale przedstawiono i zinterpretowano pomiary absorpcji i emisji spontanicznej oraz wzmacniania światła dla pochodnych pirolo-pirolu. Wyniki pomiarów opublikowane zostały w pracy:

M. Janeczko, P. Karpiński, J. Myśliwiec, K. Cyprych, *Deep-blue random lasing emission coming from the BN-heteroacenes derivatives Opt. Mater.*, t. 143, s. 114150, 2023

7.1 Pomiary absorpcji i emisji spontanicznej dla warstw polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi pirolo piroli

Widma emisji i absorpcji badanych pochodnych **BNPP1** i **BNPP2** w toluenie zostały opublikowane w pracy *Synthesis and Properties of Ladder-Type BN-Heteroacenes and Diazabenzoindoles Built on a Pyrrolopyrrole Scaffold* [177]. Stężenie badanych pochodnych wynosiło $(1-3) \times 10^{-6} \text{M}$. Wyniki pomiarów, przedstawionych w wyżej wymienionej pracy, zostały zaprezentowane w **Tabeli 7.1.1**.

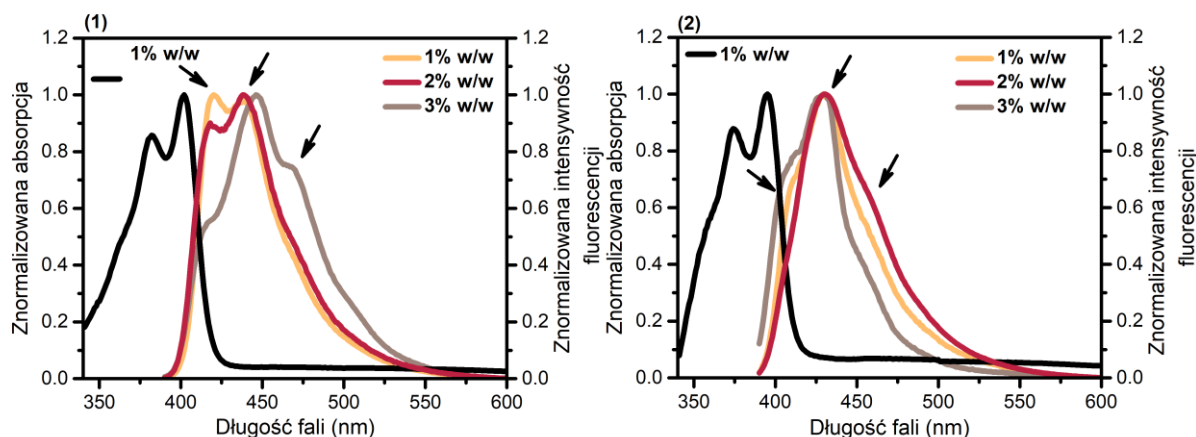
Tabela 7.1.1 Wartości długości fali absorpcji i emisji oraz wydajności kwantowej badanych pochodnych pirolo piroli.

| Pochodna | $\lambda_{\text{Abs 1max}}$ [nm] | $\lambda_{\text{Abs 2max}}$ [nm] | $\lambda_{\text{F 1max}}$ [nm] | $\lambda_{\text{F 2max}}$ [nm] | Φ_{F} [%] |
|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| BNPP1 | 382 | 402 | 413 | 434 | 78 |
| BNPP2 | 375 | 395 | 406 | 426 | 64 |

$\lambda_{\text{Abs 1max}}$, $\lambda_{\text{Abs 2max}}$ -długość fali kolejno pierwszego, drugiego pasma absorpcji, $\lambda_{\text{F 1max}}$, $\lambda_{\text{F 2max}}$ -długość fali kolejno pierwszego, drugiego pasma emisji, Φ_{F} -wydajność kwantowa

Obie badane pochodne pirolo piroli w formie cienkich warstw polimerowych z PMMA wykonanych metodą wylewania, posiadają złożone widma absorpcji i emisji wynikające z ich budowy oraz możliwości formowania agregatów. Można zaobserwować dwa maksima absorpcji dla obu pochodnych w zakresie światła niebieskiego, pierwsze o mniejszej intensywności i drugie bardziej intensywne. W trakcie pomiarów nie została zaobserwowana

znacząca zmiana w intensywności absorpcji oraz położeniu maksimum wraz ze zmianą stężenia barwnika w matrycy polimerowej, stąd też została zaprezentowana na wykresach poglądowych absorpcja dla warstw BNPP:PMMA w której stężenie wagowe barwnika wynosiło 1% (**Rysunek 7.1.1**, czarny). Znacząca zmiana wraz ze stężeniem barwnika w matrycy jest widoczna w przypadku pomiarów fluorescencji.



Rysunek 7.1.1. Widma absorpcji (czarne) i emisji dla pochodnej (1) **BNPP1** i (2) **BNPP2** w matrycy z PMMA ze zmiennym stężeniem barwnika wynoszącym: 1% (żółty), 2% (różowy) i 3% (brązowy). Czarne strzałki wskazują pasma emisji.

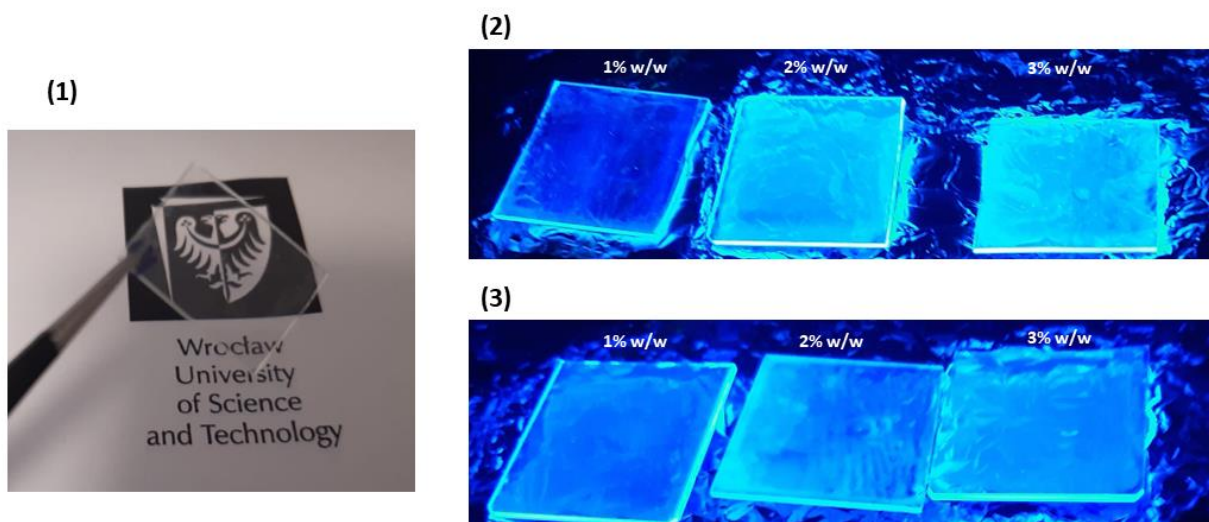
Zwiększająca się ilość barwnika **BNPP1** w cienkiej warstwie prowadzi do przesunięcia maksimum długości fali emisji z 420nm do 447nm (**Rysunek 7.1.1**, (1)). Dodatkowo występujące trzy pasma emisji mają różny wkład w emisję w zależności od stężenia warstwy. Obserwowane jest przesunięcie długości fali emisji w kierunku czerwieni oraz wystąpienie trzeciego pasma emisji związane jest z formowaniem się agregatu [171].

Druga pochodna, **BNPP2**, z samym fluorem jako podstawnikiem, ma odmienne zdolności do agregacji, zaprezentowane na widmie na **Rysunku 7.1.1** (2). Długość fali emisji była stała, wraz ze zmieniającą się ilością barwnika w warstwie i wynosiła 429nm. Różnica w emisji była zauważalna tylko w profilu spektrum, pojawiają się boczne pasma o małej intensywności. Ta pochodna w warstwie również charakteryzuje się 3 pasmami emisji ze stałą maksymalną długością fali. Analizując i porównując fluorescencję **BNPP1** i **BNPP2** możemy dojść do wniosku, że w przypadku drugiej pochodnej, jest mniej zależna od stężenia. Może to świadczyć o stabilnej formie agregatów. Jednocześnie warstwy z pochodną **BNPP1** z podstawnikiem trifluorometylowym wykazują się zależną od stężenia agregacją powodującą przesunięcie długości fali emisji o 30nm wraz ze wzrostem stężenia. Udział podstawnika

trifluorometylowego ma widoczny wpływ na agregację, oddziałują jednocześnie na chmurę elektronową w cząsteczkach w bliskiej odległości [196].

7.2 Pomiary wzmacniania światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi pirolo-pirolu

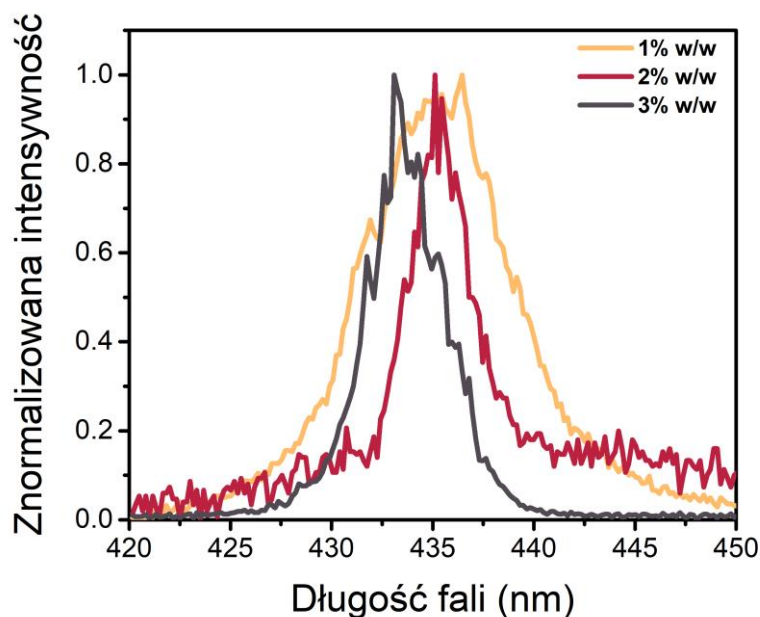
Warstwy wykonane z PMMA i barwników na bazie pirolo-pirolu: **BNPP1** i **BNPP2** są transparentne w zakresie światła widzialnego, co widać na **Rysunku 7.2.1 (1)**. Do wzbudzenia warstw została użyta trzecia harmoniczna lasera Nd:YAG o długości fali $\lambda=355\text{nm}$. Wszystkie próbki po umieszczeniu pod lampą UV wykazywały emisję światła niebieskiego (**Rysunek 7.2.1 (2,3)**).



Rysunek 7.2.1. (1) Zdjęcie transparentnej warstwy PMMA domieszkowanej 2% w/w BNPP1. (2) Zdjęcie cienkich warstw BNPP1:PMMA o stężeniu wagowym wynoszącym kolejno: 1%, 2%, 3% pod lampą UV. (3) Zdjęcie cienkich warstw BNPP2:PMMA o stężeniu wagowym wynoszącym kolejno: 1%, 2%, 3% pod lampą UV.

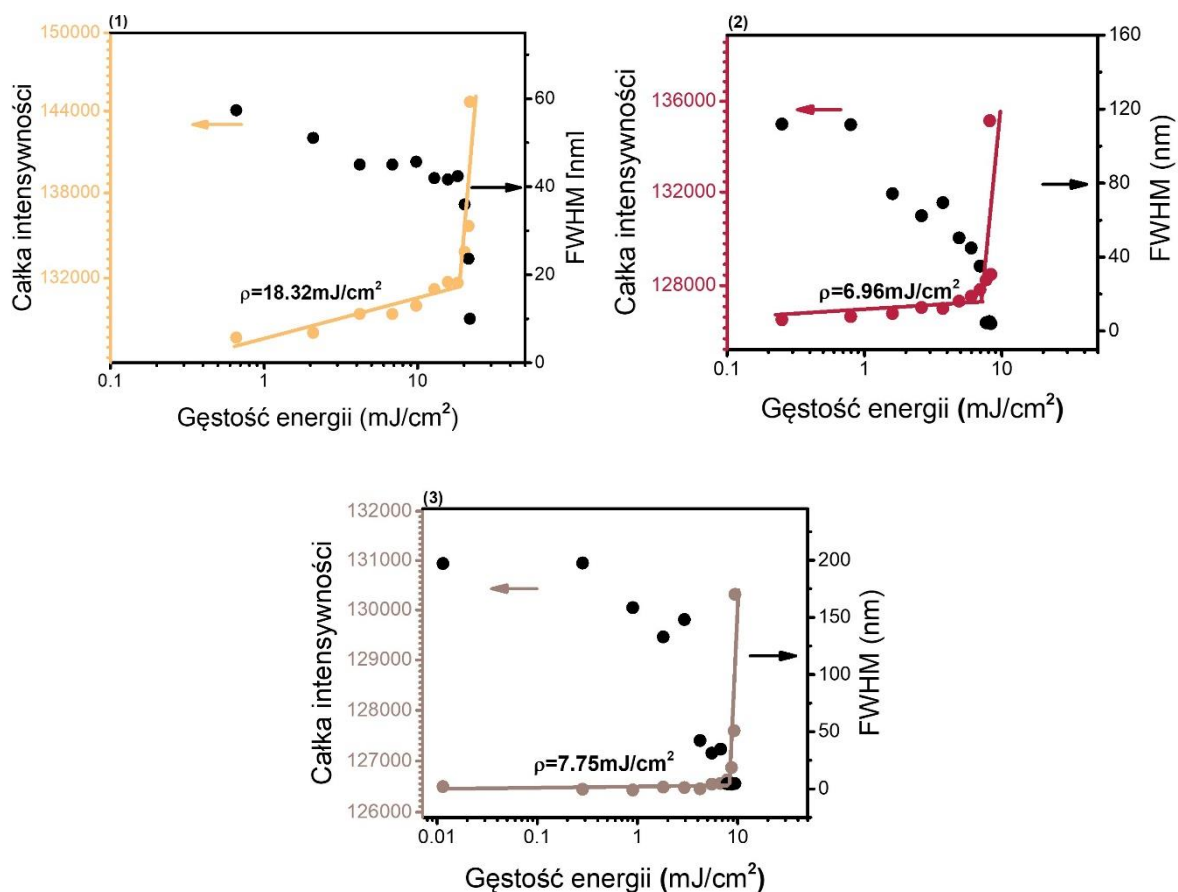
W badaniach przedstawionych w literaturze, dotyczących emisji światła niebieskiego w której dominują dobrze zdefiniowane rezonatory, takie jak: włókna [197], nanocząstki [198], kropki kwantowe [199], występuje natomiast niewielka ilość przykładów otrzymania emisji światła niebieskiego opartej na mechanizmie laserowania randomicznego. Wynika to ze zwiększonego rozpraszania w tym zakresie długości fal, co ma negatywny wpływ na

wzmocnienie światła i utrudnia wytwarzanie się dróg optycznych [75]. Barwników emitujących światło w zakresie niebieskiego jest wciąż mniej niż w innych zakresach spektralnych [200].



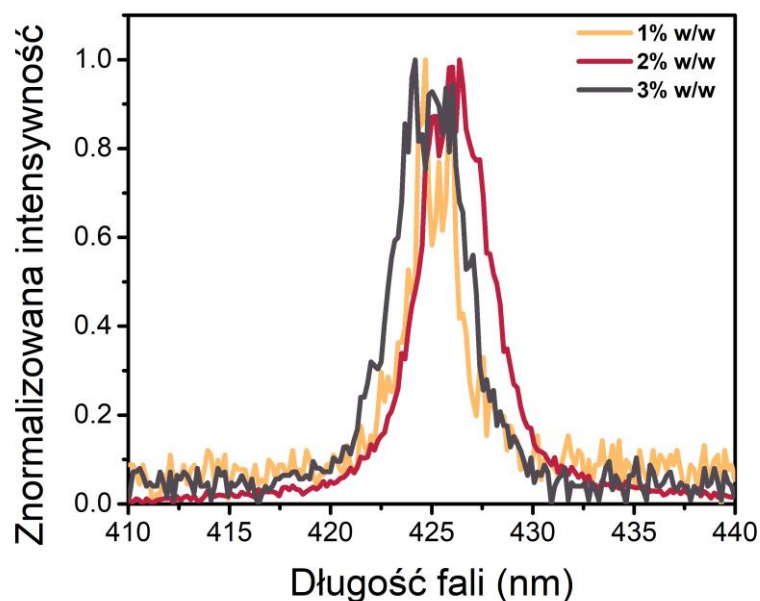
Rysunek 7.2.2. Widma laserowania randomicznego z warstw **BNPP1:PMMA** o zawartości barwnika: 1%w/w, 2%w/w i 3%w/w.

Badane cienkie warstwy domieszkowane pochodnymi pirolo piroli w PMMA wykazały po wzbudzeniu zjawisko laserowania randomicznego o niskich wartościach szerokości połówkowych w zakresie od 3 do 10 nm. Agregaty, występujące w warstwach i pojawiające się już przy najmniejszych stężeniach barwnika w polimerze, są odpowiedzialne za wystąpienie akcji laserowej, poprzez rozpraszanie światła.



Rysunek 7.2.3. Progi laserowania randomicznego oraz wartości szerokości połówkowych w funkcji gęstości energii dla warstw **BNPP1**:PMMA o zawartości barwnika: (1) 1%w/w, (2) 2%w/w i (3) 3%w/w.

Analizując widma pochodnej **BNPP1**, przedstawione na **Rysunku 7.2.2** można zaobserwować, że wraz ze wzrastającym stężeniem, zmniejsza się wartość szerokości połówkowych z 10nm do 4nm. Próg laserowania zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia barwnika w matrycy, co jest potwierdzeniem, że formowanie się agregatów (potwierdzone wynikami z fluorescencji) obniża próg laserowania (**Rysunek 7.2.3**). Dla warstwy zawierającej 1% barwnika **BNPP1** w PMMA próg wynosił $18,32 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, następnie obniżył się do $7,75 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ dla warstwy z 3% w/w.



Rysunek 7.2.4. Widma laserowania randomicznego z warstw **BNPP2:PMMA** o zawartości barwnika: 1%w/w, 2%w/w i 3%w/w.

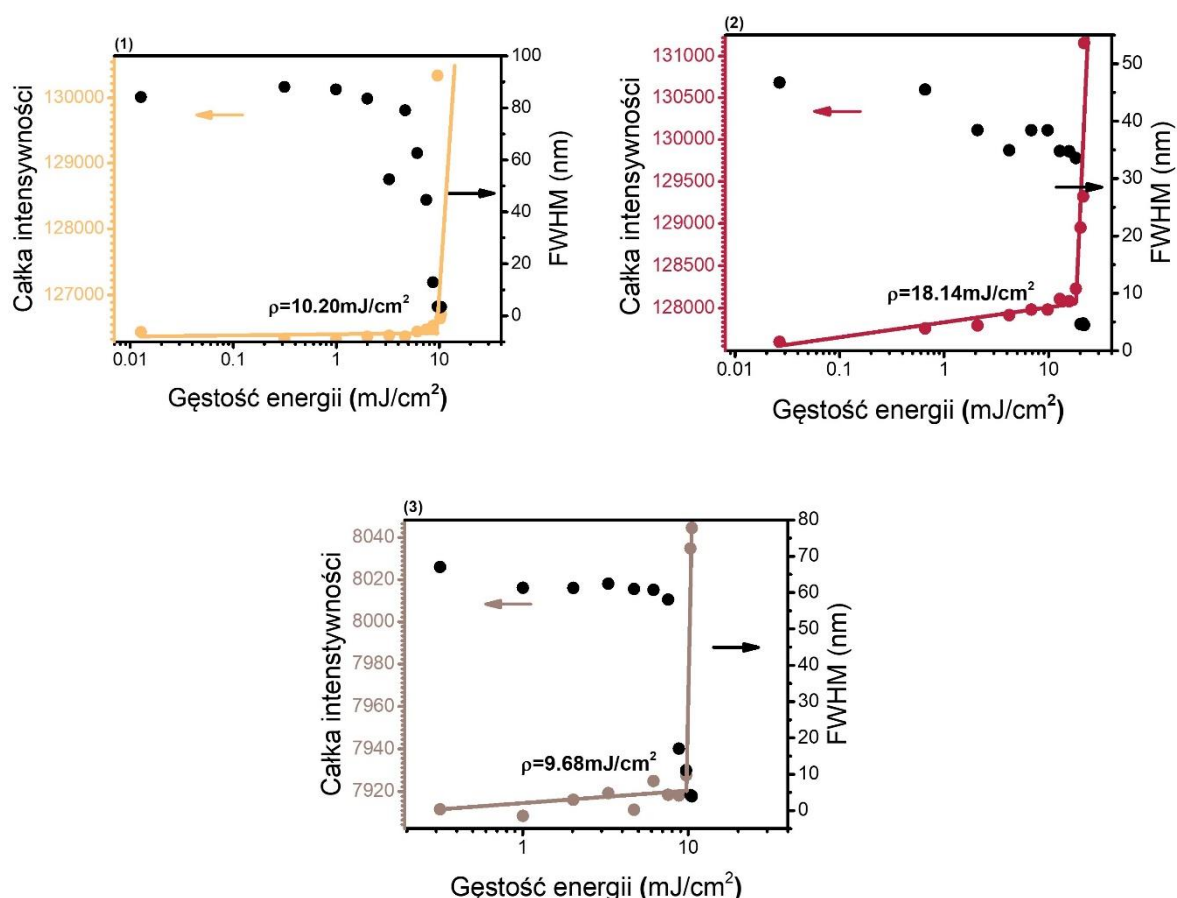
Tabela 6.2.3. Długości fali emisji i szerokości połówkowe dla cienkich warstw z PMMA domieszkowanych barwnikami **BNPP1**, **BNPP2** o procencie wagowym barwnika w matrycy wynoszącym 1%, 2%, 3%.

| Stężenie wagowe barwnik:PMMA (% w/w) | FWHM (nm) | λ_{Em} (nm) | Próg laserowania (mJ/cm ²) |
|--------------------------------------|-----------|---------------------|--|
| BNPP1 | | | |
| 1 | 10,02 | 436 | 18,32 |
| 2 | 4,06 | 435 | 6,96 |
| 3 | 4,11 | 433 | 7,75 |
| BNPP2 | | | |
| 1 | 3,26 | 424 | 10,20 |
| 2 | 4,47 | 426 | 18,14 |
| 3 | 3,95 | 424 | 9,68 |

FWHM-szerokość połówkowa, λ_{Em} -długość fali emisji

Związek **BNPP2**, który jako podstawnik posiada fluor, agreguje już od najniższych stężeń, co zostało potwierdzone poprzez badania spektroskopowe emisji spontanicznej (**Rysunek 7.2.4**). Długość fali emisji nie ulegała zmianie podczas pomiarów dla cienkich warstw o różnym stężeniu **BNPP2**. Dodatkowym potwierdzeniem występowania barwnika w stabilnej formie jest brak widocznej zmiany szerokości połówkowych, które są niewielkie i

wynoszą w przybliżeniu 4nm. Progi laserowania dla wszystkich próbek z pochodną fluorową pirolo piroli, zaprezentowane na **Rysunku 7.2.5**, są stosunkowo wysokie i nie wykazują znaczących tendencji malejących lub wzrastających.



Rysunek 7.2.5. Progi laserowania randomicznego oraz wartości szerokości połówkowych w funkcji gęstości energii dla warstw **BNPP2:PMMA** o zawartości barwnika: (1) 1%w/w, (2) 2%w/w i (3) 3%w/w.

Cienkie warstwy polimerowe z PMMA domieszkowane **BNPP1** i **BNPP2** można potraktować jako transparentne materiały aktywne do emisji światła niebieskiego. Dodatkowo wzbudzenie nie ma wpływu na przezroczystość warstwy. Cechy te powodują, że barwniki w powyżej opisanej formie są obiecujące z punktu widzenia praktycznych zastosowań [196].

Podsumowanie

Dwie pochodne BN-heteroaceniów na bazie z pirolo piroli zostały scharakteryzowane pod kątem zdolności do emisji światła niebieskiego na drodze laserowania randomicznego. Mechanizm emisji światła oparty jest na agregatach, występujących w próbkach i

potwierdzonych poprzez obserwację przesunięcia fluorescencji w kierunku czerwieni oraz powstawania dodatkowych bocznych pasm w widmie emisji [20]. Dodatkowo podczas charakterystyki zjawiska laserowania randomicznego zostało zaobserwowane zawężenie szerokości połówkowych wraz ze wzrostem stężenia oraz zmniejszanie się progów laserowania, również ze wzrostem stężenia, co jest charakterystyczne dla powstawania agregatów. W literaturze potwierdzono zdolność do agregacji tego typu związków na drodze sprzężenia typu π - π . Dodatkowo nie zostało zaobserwowane wygaszenie stężeniowe emisji [201-203]. Wyjątkowa cecha jest transparentność cienkich warstw polimerowych domieszkowanych **BNPP1** i **BNPP2**, która nie zmienia się wraz ze zmianą podstawnika, z grupy trifluorometylowej na fluor, oraz jego konformacji. Zmiana stężenia barwnika również nie powoduje zmętnienia próbek [196].

8. Aplikacje

Agregacja barwnika jest ciekawa z punktu widzenia badań i studiowania zależności procesu od czynników zewnętrznych, ale dodatkowo można je wykorzystać w praktyce. W poniższym rozdziale zostały opisane możliwe zastosowania agregatów fluoroforów. Na początku przedstawiono metodę detekcji rozpuszczalników poprzez formowanie się agregatów w roztworach oraz wzbudzanie ich światłem laserowym, otrzymując wzmocnioną emisję spontaniczną. Następnie opisano proces hodowli kryształów barwników z dodatkowymi stabilizatorami-cyklodekstrynami. Na koniec zostały przedstawione badania z otrzymanych rezonatorów kulistych działających jako rezonatory typu WGM ze zagregowaną formą barwnika wewnątrz.

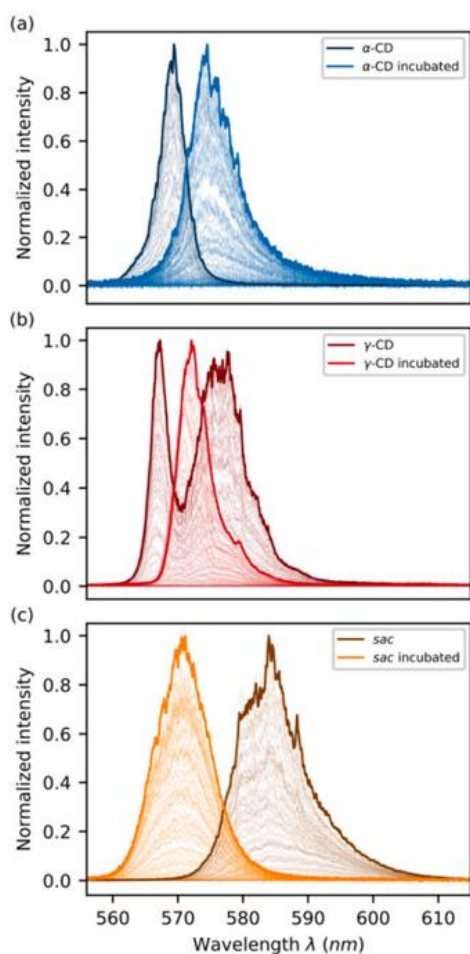
8.1 Mikrokryształy z barwnikami w formie zagregowanej

Część wyników przedstawionych w poniższym rozdziale zawartych jest w pracach:

M. Janeczko, K. Cyprych, M. Kozbial, i J. Mysliwiec *Analysis of organic luminescent dye aggregation forms embedded in cyclodextrins via random lasing*, *Org. Electron.*, t. 85, s. 105888, 2020

K. Cyprych, M. Janeczko, I. Rau, F. Kajzar, i J. Mysliwiec *Collagen network as the scaffold for spontaneously distributed optical resonators*, *Org. Electron.*, t. 39, s. 100–104, 2016.

Jednym z problemów wynikających z agregacji jest wygaszenie fluorescencji (ACQ). Zwiększając stężenie barwnika w danym ośrodku i chcąc wywołać formowanie się agregatów możemy spowodować spadek intensywności emisji światła. Kolejnym problemem przy zwiększaniu stężenia jest większe zużycie materiału, co wiąże się z większymi kosztami i jest nieekologicznym rozwiązaniem. Proces samoagregacji często utrudnia pracę z barwnikami. Otrzymywanie agregatów w formie pożądaných dimerów jest trudne, często wymaga stosowania dodatkowych metod, ponieważ molekuly barwnika organizują się w bardziej korzystny dla nich sposób. Biorąc po uwagę wszystkie wyżej wymienione problemy, kluczowym jest szukanie rozwiązań umożliwiających formowanie stabilnych agregatów, na drodze innej niż przykładowo zmiana stężenia.

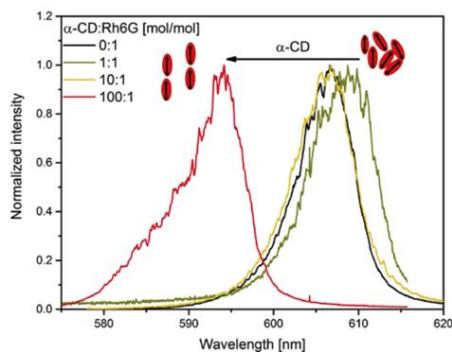


Rysunek 8.1.1. Widma emisji zagregowanej **Rh6G** skompleksowanej w α , γ -cyklodekstrynach oraz sacharozie.

Pomiary zostały wykonane dla roztworów wykonanych od razu oraz pozostawionych do inkubacji na 24 godz. [12].

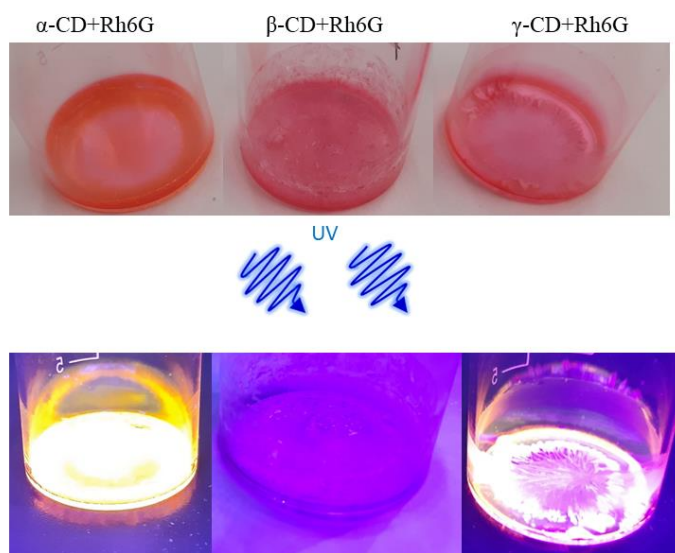
Formowanie stabilnych agregatów możliwe jest także za pomocą cyklodekstryn, czyli cyklicznych pochodnych cukrów, zbudowanych z powtarzalnych jednostek glukopiranoz., co zostanie przedstawione i opisane poniżej. Do badań wykorzystane zostały cyklodekstryny typu α , β , γ , które zbudowane są odpowiednio z 6, 7, 8 jednostek glukopiranoz. Poprzez swoją budowę pierścieniową, przypominającą ścięty stożek z wnęką wewnątrz możliwe jest kompleksowanie różnego rodzaju związku wewnątrz tych struktur. Cyklodekstryny znane są z zamykania wewnątrz między innymi aromatów w przemyśle spożywczym [179], w przemyśle farmaceutycznym [204]. Zaprezentowane wyniki udowadniają, że możliwe jest zamykanie wewnątrz podwójnych kapsuł z cyklodekstryn barwników w formie zagregowanej, tak aby je ustabilizować w formie określonego dimeru: H, J lub dimeru zależnego od kąta między momentami dipolowymi molekuł barwnika. Połączenie cyklodekstryn z **Rodaminą 6G**, czyli barwnikiem o dobrze znanej i scharakteryzowanej spektralnie agregacji, umożliwiło wyodrębnienie 3 typów agregatów. Zastosowanie α -cyklodekstryn spowodowało otrzymanie nieidealnego J-agregatu, γ -cyklodekstryny w połączeniu z **Rh6G** dała agregat typu J. Rozpuszczenie barwnika w roztworze β -cyklodekstryn umożliwiło otrzymanie nieemisyjnego H-agregatu (**Rysunek 8.1.1**). Badania wykazały, że tworzenie kompleksów barwnik:cyklodekstryna nie przebiega natychmiastowo, dobrze ustabilizowane agregaty wytwarzają się po 24 godzinnej inkubacji.

Cienkie warstwy wykonane metodą wylewania pozostały stabilne w bardzo długim czasie, a emisja była obserwowana w niezmienionej formie nawet po upływie roku. Zapoczątkowało to badania nad hodowlą kryształów **Rh6G** z cyklodekstrynami [205], dzięki której otrzymane zostaną mikrokrystality barwnika zamkniętego w CD, które nie ulegają rozpadowi i destabilizacji w czasie. Sproszkowane mikrokrystality zawierałyby dimery, o zadanej długości



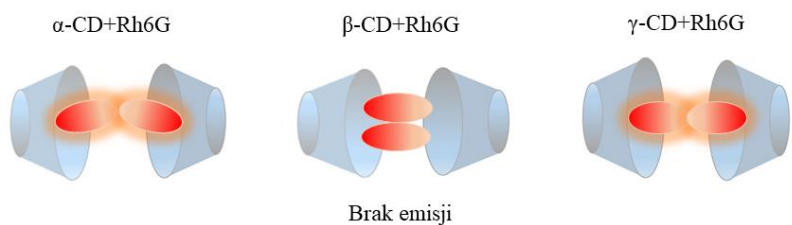
Rysunek 8.1.2. Widma emisji dla kompleksu α -CD:**Rh6G** w matrycy kolagenowej dla różnych stosunków molowych barwnika do cyklodekstryn [67].

fali emisji, co znacząco ułatwiało pracę z barwnikiem. Zagregowana forma w barwnika w CD, powoduje brak tworzenia większych skupisk molekuł barwnika i zapobiega wygaszeniu stężeniowemu oraz transferowi energii między molekułami fluoroforu. Badania opublikowane w pracy *Collagen network as the scaffold for spontaneously distributed optical resonators* potwierdzają, że rozpuszczenie barwnika w formie zagregowanej z cyklodekstrynami i zastosowanie go w innej matrycy, nie powoduje pojawienia się innej formy, a emisja nadal potwierdza występowanie agregatu (**Rysunek 8.1.2**). W przypadku badań opublikowanych w pracy jako matryca został zastosowany materiał biologiczny- kolagen. Kluczowym elementem jest wykorzystanie odpowiednich proporcji tak, aby barwnik cały pozostał zamknięty w kapsułach z cyklodekstryn. Dokładne warunki hodowli kryształów zostały opisane w rozdziale 5.5 *Hodowla kryształów*. Otrzymane kryształy po oświetleniu lampą UV wykazywały emisję przedstawioną na **Rysunku 8.1.3**. Zgodnie z przewidywaniami, zastosowanie α - i γ -cyklodekstryn umożliwiło otrzymanie emisyjnych proszków, β -CD, nieemisyjnych.



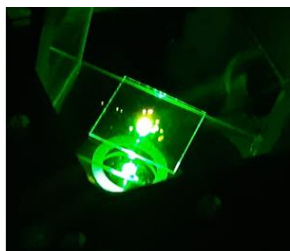
Rysunek 8.1.3. Wyhodowane kryształy z mieszanin **Rh6G** z α , β i γ -cyklodekstrynami oraz emisja z kryształów pod wpływem wzbudzenia lampą UV.

Dodatkowo na **Rysunku 8.1.4** przedstawiony został schematycznie sposób zamykania agregatów w cyklodekstrynach, poprzez łączenie się dwóch torusów ze sobą, wynika to ze zdolności do samoagregacji cyklodekstryn [206-208].



Rysunek 8.1.4. Wyhodowane kryształy z mieszanin **Rh6G** z α , β i γ -cyklodekstrynami oraz emisja z kryształów pod wpływem lampy UV.

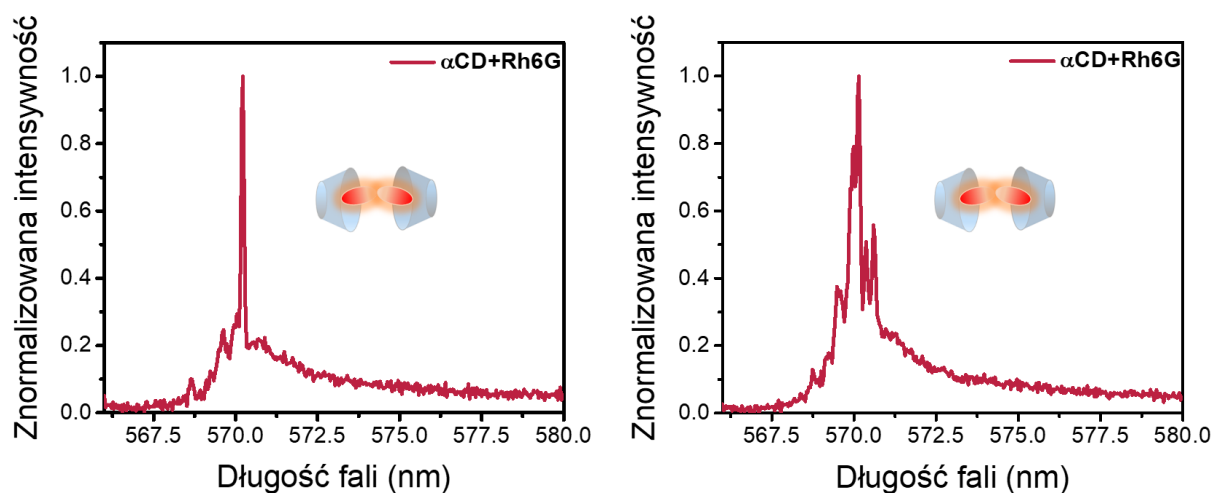
Po umieszczeniu proszków kryształów na szkiełku mikroskopowym, wzbudzane byłyby pojedyncze kryształy, za pomocą wiązki skupionej obiektywem mikroskopowym o powiększeniu x60 i aperturze numerycznej $NA=0,85$ (**Rysunek 8.1.5**). Jako źródło światła wzbudzającego stosowany był laser pikosekundowy o długości fali emisji $\lambda=532\text{nm}$ i energii impulsu $4,8\mu\text{J}$. Zebrane widma emisji umożliwiły potwierdzenie, że w wychodowanych kryształach zamknięte są agregaty **Rh6G**.



Rysunek 8.1.5. Zdjęcie emisji z kryształów.

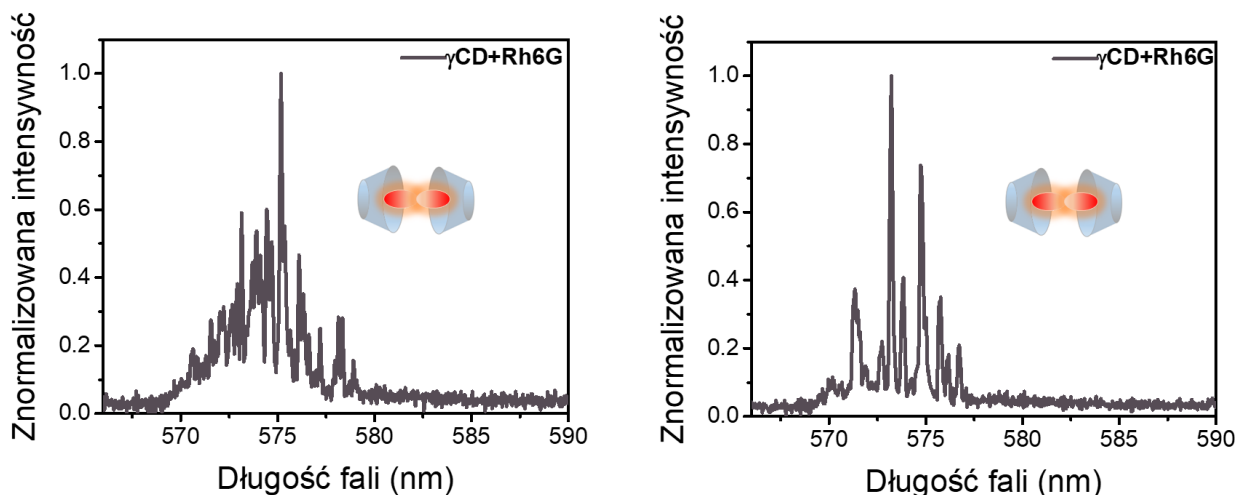
Zastosowanie jako czynnik kompleksujący α -CD umożliwiło otrzymanie po raz kolejny nieidealnych J-dimerów z których kąt między momentami dipolowymi poszczególnych molekuł $\theta \neq 180^\circ$ (**Rysunek 8.1.4**). Podczas wzbudzania kryształów możliwe do zaobserwowania, na **Rysunku 8.1.6**, emisji z maksimum wynoszącym

w przybliżeniu 570nm z dobrze widocznymi modami. Wzbudzone kryształy wykazywały się wydajną emisją światła, bez dodatkowego światłowodzenia w szkle, tak jak ma to miejsce w przypadku wzbudzania cienkich warstw [20]. Nie ulegały szybkiej degradacji pomimo braku matrycy, która odprowadzałaby ciepło wydzielane w trakcie wzbudzania.



Rysunek 8.1.6. Widma emisji sproszkowanych kryształów α -CD:**Rh6G** oraz schematyczne przedstawienie formy dimeru barwnika skompleksowanego z cyklodekstrynami.

Wzbudzanie pojedynczych kryształów γ -CD: **Rh6G** spowodowało emisję w szerszym zakresie spektralnym, o większej ilości pików z maksimum w 575nm (**Rysunek 8.1.7**). Umożliwia to wysnuć wniosków, że zostały wytworzone agregaty typu J. Różnice w zakresach spektralnych i ilości maksimum wynikają z faktu, że wzbudzone były kryształy w formie proszków, nie pojedyncze monokryształy, wpływa więc to na różnice w krzywej spektralnej.



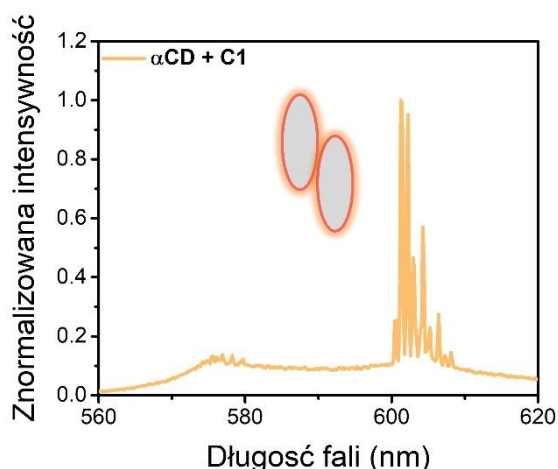
Rysunek 8.1.7. Widma emisji sproszkowanych kryształów γ -CD:Rh6G oraz schematyczne przedstawienie formy dimeru barwnika skompleksowanego z cyklodekstrynami.



Rysunek 8.1.8. Zdjęcie emisji z cienkiej warstwy α -CD:C1 wykonane z wykorzystaniem filtra w celu wycięcia wiązki zbudzającej.

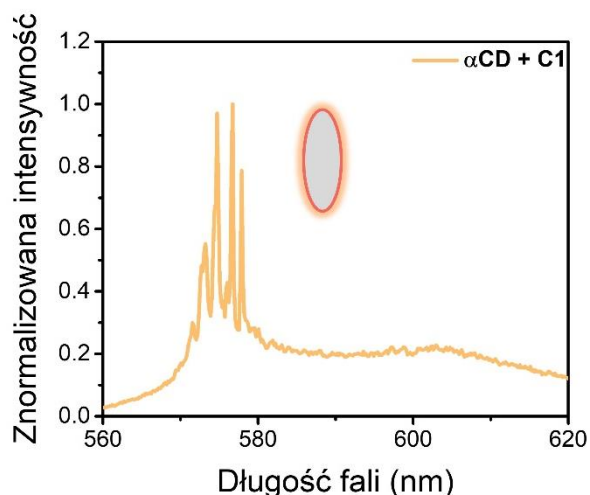
Połączenie β -CD z **Rh6G** umożliwiło hodowlę kryształów z H-agregatów barwnika, które są nieemisyjne.

Kolejnym etapem było sprawdzenie możliwości wyhodowania kryształów z innymi barwnikami w formie zagregowanej w cyklodekstrynach. W tym celu zastosowane zostały pochodne jodkowe barwników cyjaninowych. Początkowo wytworzone zostały cienkie warstwy z połączeń cyjanin i cyklodekstryn przedstawionych w **Tabeli 5.5.1**. Wyniki nie były tak jednoznaczne i satysfakcjonujące jak w



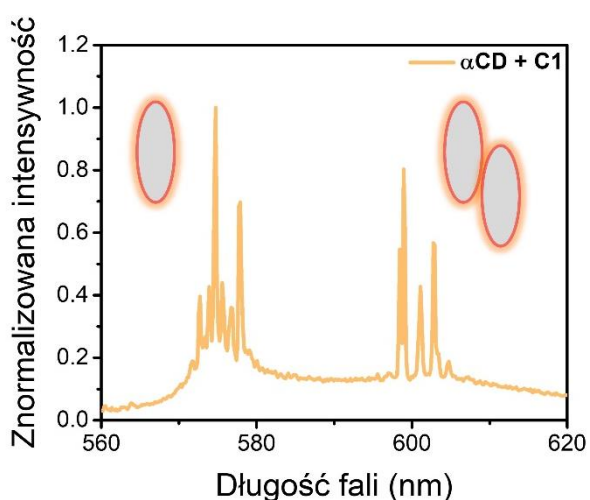
Rysunek 8.1.9. Widmo emisji cienkich warstw z α -CD:C1. Agregat przedstawiony schematycznie.

przypadku **Rh6G**. Większość próbek okazała się nieemisyjna, co może być związane z wytworzeniem się agregatów typu H. W przypadku próbek, które okazały się emisyjne, całość barwnika nie została zagregowana, część pozostała w formie monomeru, co jest możliwe do określenia poprzez analizę wyników przedstawionych w rozdziale 6.2 *Pomiary wzmacniania światła w cienkich warstwach polimerowych PMMA domieszkowanych pochodnymi*



Rysunek 8.1.10. Widmo emisji cienkich warstw z α -CD:C1. Monomer przedstawiony schematycznie.

rozpuszczalników można wywnioskować iż powstał wewnątrz kompleksu cyklodekstryn agregat typu J. Część barwnika została jednak w formie niezagregowanej, co jest widoczne na widmie emisji na **Rysunku 8.1.11**. Zmiana miejsca na próbce spowodowała znalezienie obszaru w którym występują jednocześnie dwie formy barwnika, zagregowaną i monomer. Wiąże się to z niedopasowaniem ilości barwnika względem CD, co powoduje brak całkowitej agregacji. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku **Rh6G** w matrycy kolagenowej, przedstawiona na **Rysunku 8.1.2**; nieodpowiednia ilość barwnika w stosunku molowym do cyklodekstryn powodowała wytwarzanie agregatów wyższego rzędu[67]. Dalsze skanowanie



Rysunek 8.1.11. Widmo emisji cienkich warstw z α -CD:C1. Monomer i agregat przedstawione schematycznie.

jodkowymi cyjanin. Najbardziej wydajną emisją charakteryzowały się cienkie warstwy z zastosowaniem jako barwnika **C1** w α -cyklodekstrynach (**Rysunek 8.1.8**). Jako źródło światła w pomiarach zastosowany został laser pikosekundowy o długości fali emisji $\lambda=532\text{nm}$. Energia impulsu stosowana w trakcie pomiarów wynosiła $6,4\mu\text{J}$. Na **Rysunku 8.1.9** przedstawione jest widmo laserowania randomicznego z formy zagregowanej barwnika **C1**. Mając na uwadze pomiary przedstawione w rozdziałach 6. *Wyniki eksperymentalne* i 7.1 *Detekcja*

próbki powodowało odnalezienie miejsc, w których dominującą formę zajmował monomer. Widmo emisji monomeru znajduje się na **Rysunku 8.1.10**. Pozostałe badane układy nie wykazywały emisji z warstw, przez co możemy wywnioskować, że zostały wytworzone agregaty typu H, jednakże jest to niepotwierdzona hipoteza. Roztwory wykorzystane do badań agregacji pod wpływem zastosowania cyklodekstryn zostały pozostawione w warunkach opisanych w rozdziale 5.5 *Hodowla kryształów* do wytworzenia kryształów. Przeprowadzona

procedura otrzymania proszków i prób wzbudzenia była taka sama jak w przypadku kryształów z **Rh6G**. Wszystkie proszki nie wykazywały emisji. Pomimo wcześniej zaobserwowanej emisji z warstwy, kryształy α -CD:**C1** były nieemisyjne. Może to świadczyć o wytworzeniu się agregatów typu H. Jest to możliwe, ponieważ już wcześniej zostało udowodnione, że formowanie się dimerów w roztworach cyklodekstryn jest procesem dynamicznym; agregaty potrzebują czasu do pełnego uformowania [12].

Podsumowanie

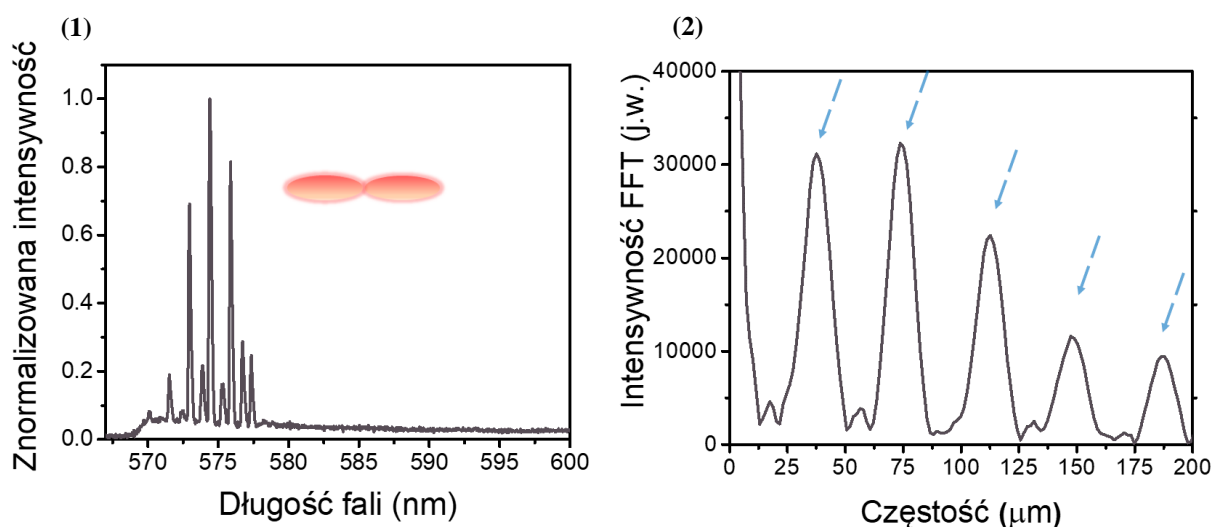
Próba wytworzenia stabilnych proszków barwników w formie zagregowanej powiodła się dla barwnika **Rh6G**. Możliwe jest wytworzenie takich struktur, które nie degradują w czasie i nie zmieniają swojego ułożenia podczas rozpuszczenia ich w zewnętrznej matrycy. Zwiększa to potencjalne rozszerzenie zastosowania barwników zapobiegając zjawisku wygaszenia stężeniowego, oddziaływaniom prowadzącym do formowania się agregatów wyższego rzędu. Agregaty znane są ze swoich unikatowych właściwości, opisanych w części teoretycznej tej rozprawy, ale przede wszystkim zmienia się emisja z takiej formy barwnika. Badania te umożliwiając więc potencjalne otrzymywanie gotowych agregatów barwnika bez zastosowania innych metod do ich wytworzenia. Metoda jest czuła na zmiany stosunków barwnik:cyklodekstryny i wymaga indywidualnego dopasowania ich ilości. Otwiera to temat do dalszych badań.

8.2 Mirolasery kuliste typu WGM z barwnikami w formie zagregowanej wewnątrz

Badanie zjawiska wzmocnienia światła jest ciągle rozwijającą się dziedziną nauki, która może posłużyć do rozwijania się innych metod, takich jak przykładowo obrazowanie. Ciekawe ze względu na nie tylko samo zjawisko, ale potencjalne zastosowania jest połączenie materiału aktywnego jakim jest barwnik z rezonatorami kulistymi, w których otrzymujemy wzmocnienie na drodze całkowitego wewnętrznego odbicia w rezonatorach typu WGM. Przykładowo, mikrodyski z krzemionki z dodatkiem nanocząstek Ag pokryte polimerem o właściwościach emisyjnych wykazywały współistnienie dwóch zjawisk po wzbudzeniu: RL i laserowania WGM [110]. Połączenie tych zjawisk miało miejsce również w materiałach biologicznych; syntetyczny biopolimer PVP z którego wytworzono dyski domieszkowano Rodaminą B i Rodaminą 6G, dzięki czemu otrzymano emisję światła laserowego [111]. Stosowanie w

badaniach materiałów biologicznych wpływa na zmniejszenie produkowanych odpadów, dodatkowo są tanie i łatwo dostępne. Występują materiały, które wykazują strukturę kulistą, co ułatwia ich zastosowanie, ponieważ nie trzeba wykonywać dodatkowej obróbki materiału. W przypadku roztworów struktury kuliste mogą być łatwo otrzymane poprzez zastosowanie surfaktantów w roztworach wodnych lub wykorzystując zjawisko napięcia powierzchniowego. Kierując się tą ideą w badaniach nad wzmacnianiem światła w rezonatorach typu WGM zastosowane zostały materiały naturalne: skrobia i olej słonecznikowy. Dodatkowym zadaniem w trakcie eksperymentu, było uzyskanie barwnika w formie zagregowanej i emisji z tej formy, wzmocnionej na drodze całkowitego wewnętrznego odbicia. Jako źródło światła posłużył laser pikosekundowy o długości fali emisji $\lambda=532\text{nm}$. Pomiar był możliwy dzięki skupieniu światła obiektywem mikroskopowym o powiększeniu $\times 60$ i aperturze numerycznej $NA=0,85$. Energia impulsu wynosiła $0,8\ \mu\text{J}$.

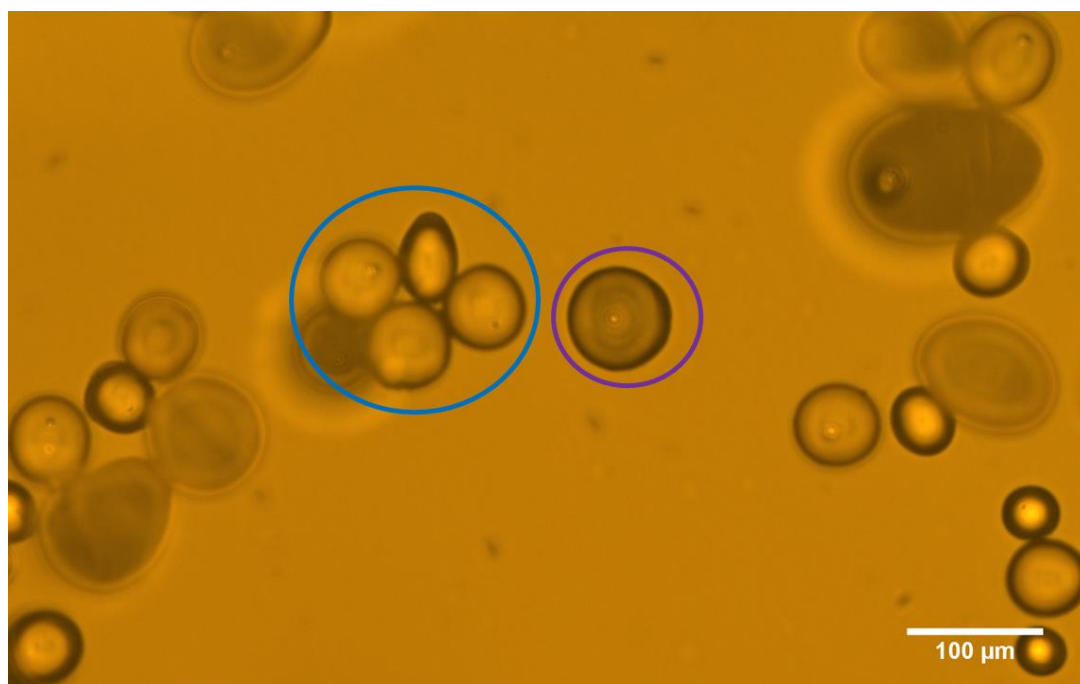
Jako pierwsza do badań posłużyła skrobia, nasączona roztworem **Rh6G**, która charakteryzuje się wysoką fotostabilnością, zdolnością do wzmacniania światła jako matryca domieszki barwnikiem oraz wykazująca nieliniowe właściwości optyczne [20].



Rysunek 8.2.1. Widmo emisji z pojedynczej granuli skrobi z **Rh6G** uformowaną w J-agregat, (1) przedstawiony schematycznie na wykresie.

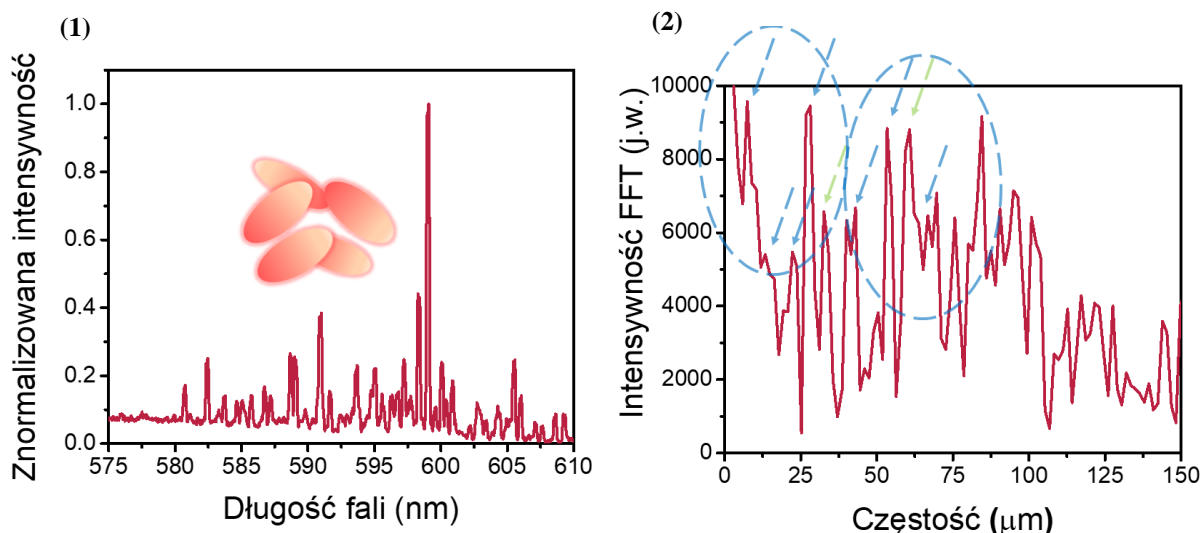
(2) Transformata Fouriera z widma. Niebieskie strzałki wskazują powtarzające się częstotliwości przestrzenne pochodzące z pojedynczej formy kulistej.

Podczas pomiarów dzięki obrazowaniu próbki w czasie rzeczywistym, możliwe było precyzyjne wzbudzenie poszczególnych granул skrobi lub klasterów (**Rysunek 8.2.5**). Wzbudzane były większe aglomeraty ze względu na zdolność do sprzęgania rezonatorów typu WGM [113,124]. Widmo emisji z pojedynczej kulki skrobi zostało przedstawione na **Rysunku 8.2.1**. Na krzywej spektralnej widoczne są piki charakterystyczne dla tego typu rezonatorów. Zakres emisji świadczy o wytworzeniu się agregatów typu J ($\lambda_{Em} \approx 575\text{nm}$). Struktura z której zebrane zostało widmo emisji została zaznaczona na **Rysunku 8.2.2** (fioletowy).

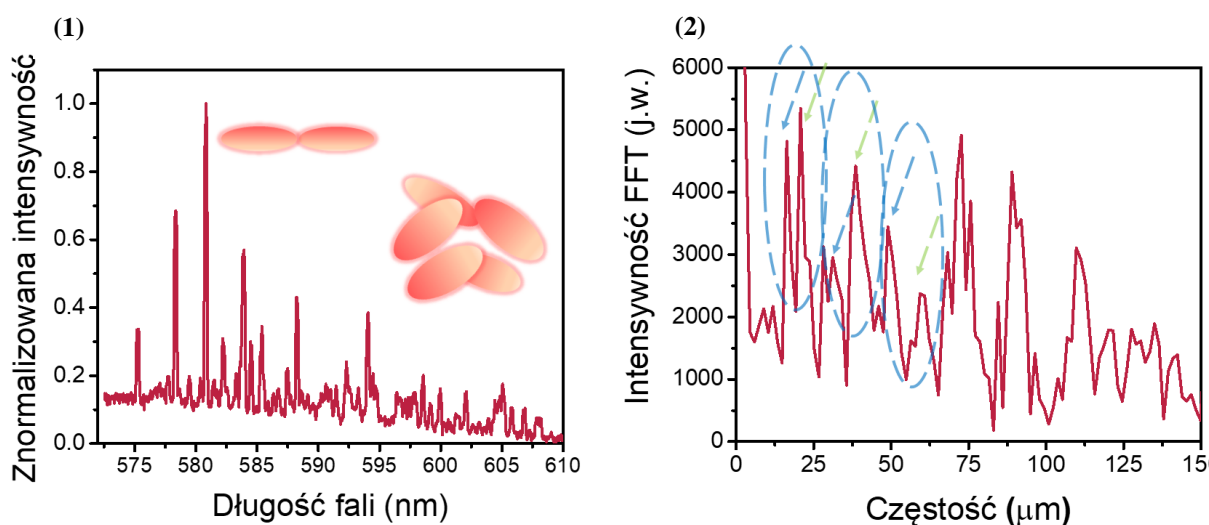


Rysunek 8.2.2. Zdjęcie mikroskopowe badanych granул skrobi. Niebieskim okręgiem zaznaczony jest wzbudzany klaster, fioletowym pojedyncza granula.

Poza agregatami typu J, udało się również otrzymać agregaty wyższego rzędu. Widoczne są na widmie na **Rysunku 8.2.3 (1)** jako emisja z klastra (**Rysunek 8.2.2**, niebieski) w zakresie $\lambda_{Em} \approx 600\text{nm}$. Przedstawione spektrum jest wynikiem sprzęgania się ze sobą emisji z poszczególnych kulek, co jest widoczne poprzez nakładanie się na siebie widm pochodzących od kilku struktur. W klasterze w pojedynczych granulach widoczna jest również forma J-dimerów, poza agregatami wyższego rzędu (**Rysunek 8.2.4 (2)**).



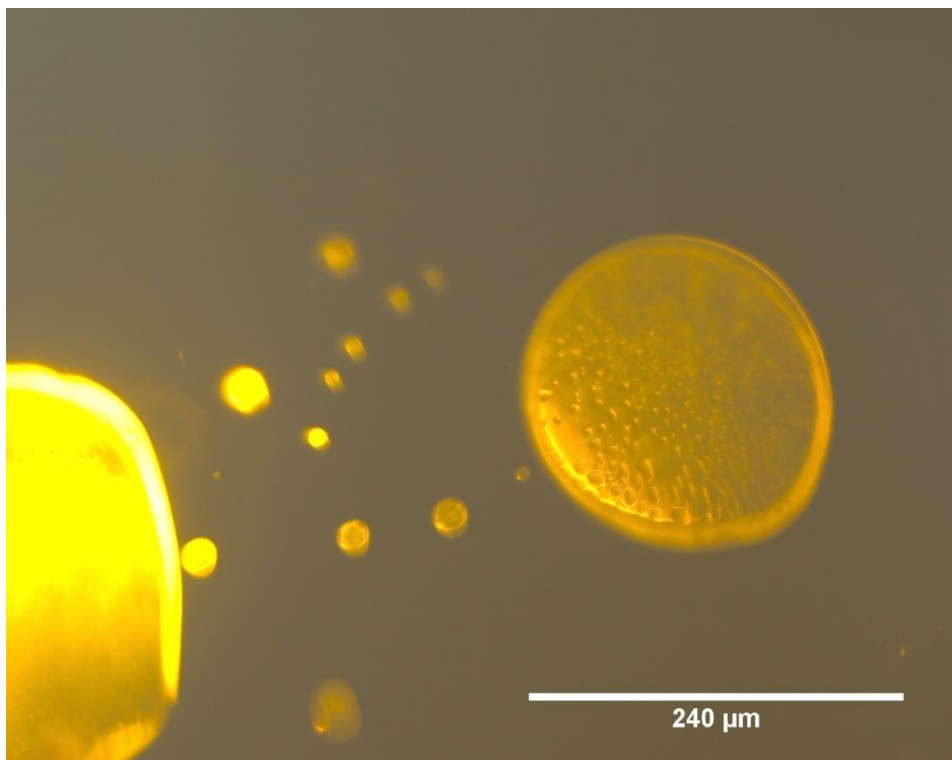
Rysunek 8.2.3. (1) Widmo emisji z klastera granул skrobi z **Rh6G** uformowaną w agregaty wyższego rzędu, schematycznie przedstawionymi na wykresie. (2) Transformata Fouriera z widma. Strzałki: zielona i niebieska wskazują powtarzające się częstotliwości pochodzące od różnych form kulistych. Niebieskie koła zaznaczają powtarzalność grupy częstotliwości.



Rysunek 8.2.4. (1) Widmo emisji z klastera granул skrobi z **Rh6G** uformowaną w J- agregaty oraz z agregatami wyższego rzędu, schematycznie przedstawionymi na wykresie. (2) Transformata Fouriera z widma. Strzałki: zielona i niebieska wskazują powtarzające się częstotliwości pochodzące od różnych form kulistych. Niebieskie koła zaznaczają powtarzalność grupy częstotliwości.

Sprzęganie fal emisji wychodzących ze sfer skrobi najlepiej jest widoczne poprzez analizę Transformat Fouriera z widma. Na **Rysunku 8.2.1 (2)** widoczne są powtarzające się częstotliwości rezonansowe dla jednej pojedynczej struktury, piki są oddalone od siebie w równych

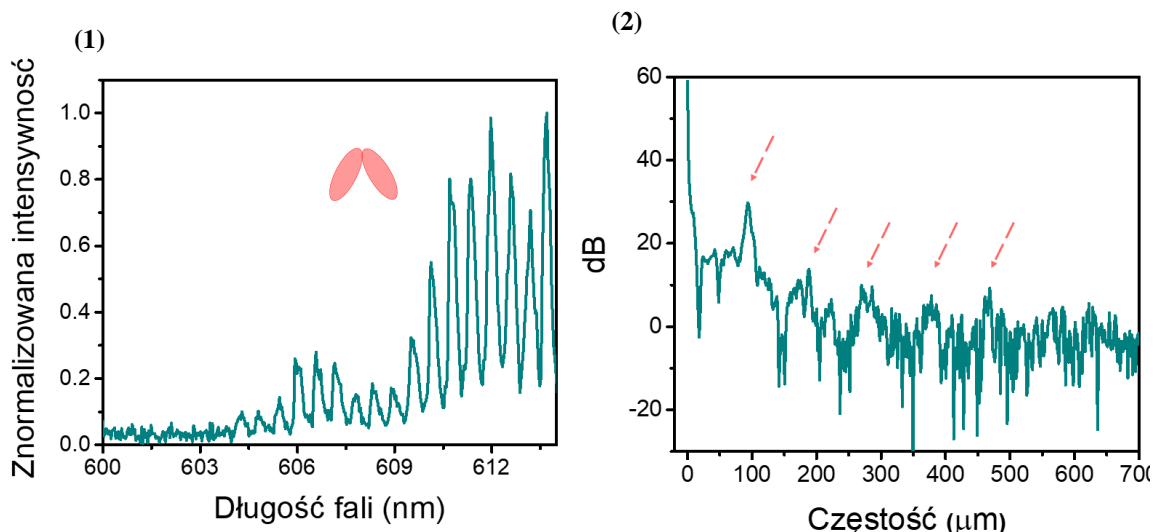
odległościach. Wynik FFT z widm przedstawionych na **Rysunku 8.2.3 (2)** i **Rysunku 8.2.4 (2)** zaznaczone są powtarzające się pakiety częstości rezonansowych (zielone i niebieskie strzałki) układające się w swoisty zakres częstości (niebieskie koła), który również jest powtarzalny. Wynika to z nakładania się częstości pochodzących z różnych struktur i ich sprzęgania, co jest widoczne jako zdudnienie na wykresie FFT.



Rysunek 8.2.5. Zdjęcie mikroskopowe badanych granул skrobi.

W celu wytworzenia kolejnych badanych rezonatorów wykorzystana została możliwość tworzenia się struktur kulistych oleju w wodzie z surfaktantem, co jest powszechnie znanym i najprostszym sposobem wytwarzania kulek z olejów [209]. Roztwór oleju z barwnikiem został powoli wkraplany na roztwór surfaktantu. Po wkropleniu roztwór nie został poddany homogenizacji w celu utrzymania rozmiarów kropli na poziomie 200μm, ponieważ zmniejszanie rozmiarów wiązałoby się z trudnościami w separacji kropli [210]. Wzbudzana kropla została przedstawiona na **Rysunku 8.2.6**. Widmo emisji wykazuje piki charakterystyczne dla rezonatorów typu WGM. We wzbudzonej kropli widać rozszczepienie widma, z powodu występowania dwóch stanów energetycznych jednocześnie, co może wskazywać na wystąpienie w dimerach kąta $\theta \neq 180^\circ$ między momentami dipolowymi w cząsteczce (**Rysunek 2.1.1**). Może to wpływać również przesunięcie w widmie emisji, w

porównaniu do dobrze zdefiniowanych agregatów. Maksima emisji są widoczne przy długościach fali $\lambda_{Em 1max} \approx 606\text{nm}$ i $\lambda_{Em 2max} \approx 611\text{nm}$. Na agregację barwników cyjaninowych ma wpływ lepkość otoczenia, wraz z jej wzrostem możemy zaobserwować zwiększoną zdolność do agregacji [153-158]. Otrzymana została emisja laserowa typu WGM.



Rysunek 8.2.6. (1) Widmo emisji z pojedynczej granuli skrobi z *CI* uformowaną w dimer, schematycznie przedstawiony na rysunku.

(2) Transformata Fouriera z widma. Czerwone strzałki przedstawiają kolejne powtarzalne częstości przestrzenne pochodzące z jednej formy kulistej.

Wykonanie FFT z widma emisji wskazuje na wytworzenie się wzmocnienia typu WGM, co widać w powtarzalnych częstościach (**Rysunek 8.2.6 (2)**, czerwone strzałki).

Podsumowanie

Otrzymano struktury kuliste z materiałów biologicznych (olej skrobia, olej słonecznikowy) domieszkowanych barwnikami laserowymi. Po wzbudzeniu laserem impulsowym, powstały widma emisji charakterystyczne dla laserowania typu WGM, z dobrze odseparowanymi modami. W rezonatorach otrzymano barwniki w formie zagregowanej w formie dimerów i agregatów wyższego rzędu. Dodatkowo potwierdzone zostało oddziaływanie między połączonymi rezonatorami kulistymi w klastry na drodze sprzężenia. Badania te pokazują, że można otrzymać wydajne wzmocnienie z kulistych rezonatorów biologicznych z barwnikiem w postaci agregatów.

9. Wnioski i perspektywy badań

Przeprowadzone badania umożliwiły potwierdzenie postawionej hipotezy.

Wykorzystując właściwości barwników organicznych możliwe jest kontrolowanie procesu ich agregacji za pomocą czynników zewnętrznych, takich jak zmiana stężenia, zmiana otoczenia lub wykorzystanie czynników kompleksujących.

W sposób kontrolowany otrzymano agregaty typu H, J i wyższego rzędu. W związkach cyjaninowych zostały uzyskane J-agregaty za pomocą zmiany stężenia barwnika w matrycy polimerowej. Niepełne agregaty typu głowa-ogon powstały w rezonatorach kulistych typu WGM, o czym świadczy rozdzielenie długości fali emisji. Wymuszono formowanie się H-agregatów poprzez dodatek soli KI. Dodatkowo agregację spowodowała zmiana polarności rozpuszczalnika, co umożliwia zastosowanie jako sensorów polarności. Zaobserwowany został ujemny efekt solwatochromowy. W przypadku Rodaminy 6G forma zagregowana została otrzymana poprzez zastosowanie czynników kompleksujących-cukrów z grupy cyklodekstryn oraz w granulach skrobi. Związki z grupy BNPP wykazują agregację poprzez zmianę ich stężenia w ciele stałym.

Zjawisko wzmacniania światła może zostać wykorzystane jako metoda charakteryzacji barwników pod kątem analizy ich zagregowanej formy.

Poprzez pomiary ASE, RL i WGM wyznaczone zostały z dużą dokładnością długości fali emisji poszczególnych form agregatów, możliwy był również do określenia udział formy zagregowanej w widmie emisji.

Wybrane agregaty barwników organicznych są zdolne do wzmacniania światła, a proces ich organizacji wpływa na właściwości emisyjne.

Potwierdzona została zdolność agregatów do wzmacniania światła i działania jako rezonatory. Zmiana konformacji barwnika skutkowałą przesunięciem długości fali emisji we wszystkich badanych przypadkach. Agregacja umożliwia przestrajanie akcji laserowej oraz uzyskanie emisji z dwóch pasm jednocześnie. Udowodniono, że układy z cyjaninami w formie J-agregatów są zdolne do generacji trzeciej harmonicznej światła.

W przypadku barwników cyjaninowych zaobserwowany został wpływ długości łańcucha podstawionego do atomów azotu na zdolność do agregacji poprzez zmianę stężenie oraz również poprzez zmianę polarności rozpuszczalnika. Skutkowało to zmianę długości fali emisji światła oraz zmianę wartości nieliniowej podatności trzeciego rzędu $\chi^{(3)}$. Podstawnik w barwnikach z grupy BNPP oraz jego położenie ma wpływ na zdolność do formowania agregatów. Otrzymana została forma zagregowana tych barwników już przy niskich stężeniach barwnika w PMMA ze zdolnością do emisji światła niebieskiego o wąskich szerokościach półwłokowych. Dodatkowym atutem cienkich filmów polimerowych z pochodnymi DPP była ich transparentność co pozytywnie wpływa na ich możliwości zastosowania. Przedstawione zostały potencjalne aplikacje agregatów barwników luminescencyjnych. Poza wspomnianą wcześniej sensoryką, możliwe jest otrzymanie stabilnych proszków barwników w formie zagregowanej za pomocą zastosowania cyklodekstryn do stworzenia kompleksów barwnik:CD.. Agregaty barwników mogą się również formować poprzez wzrost lepkości otoczenia, co zostało udowodnione w rezonatorach kulistych w oleju z barwnikiem cyjaninowym wewnątrz. Wykorzystując naturalne właściwości skrobi, zostały wytworzone agregaty w jej kulistych formach. Uzyskane zostało wzmocnienie w rezonatorach typu WGM oraz ich wzajemne sprzężenie. Ten rodzaj wzmocnienia został potwierdzony poprzez analizę widm metodą FFT.

Proces agregacji jest procesem dynamicznym i skomplikowanym. W perspektywie dalszych badań jest opis dynamiki procesu w czasie. Dodatkowo wartym sprawdzenia jest wpływ temperatury na formowanie się agregatów w warstwie oraz w roztworze w trakcie wykonywania pomiaru.. W grupie barwników cyjaninowych badane były same jedynie pochodne symetryczne. Wartym sprawdzenia w przyszłości będzie wpływ pochodnych asymetrycznych, pochodnych z dłuższymi łańcuchami podstawionymi oraz z zastosowaniem innych przeciwjonów. Otrzymanie zagregowanych form barwnika w formie proszków innych niż Rodamina 6G jest ciekawym celem dalszych badań, ponieważ umożliwia to szerokie zastosowania praktyczne agregatów. W przypadku strącania agregatów typu H za pomocą KI wytworzony został agregat nieemisyjny. Znane są cyjaniny ze zdolnością do formowania się emisyjnych agregatów typu H, co również jest warte zbadania dla innych pochodnych cyjanin. Potwierdzony został wpływ lepkości na formowanie się agregatów. Wartym uwagi jest przestudiowanie całego procesu pod kątem zastosowania do określania lepkości roztworu, co byłoby przydatne np. do określania przykładowo ilości glukozy. Emisja światła niebieskiego jest trudna do otrzymania, pochodne BNPP są więc bardzo interesującymi związkami do

dalszych badań, w celu zastosowania cienkich warstw z PMMA do pokryć innych obiektów, poprzez skorzystanie z ich transparentności. Dodatkowym aspektem do zbadania jest poprawa ich stabilności.

WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ

Artykuły w czasopismach naukowych

1. **M. Janeczko**, K. Cyprych, B. Sahraoui, J. Cybińska i J. Myśliwiec „Dual-band vibrational lasing emission from cyanine derivatives” 2023, w recenzji
2. **M. Janeczko**, P. Karpinski, J. Myśliwiec, i K. Cyprych, „Deep-blue random lasing emission coming from the BN-heteroacenes derivatives”, *Opt. Mater.*, t. 143, s. 114150, 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.114150.
3. **M. Janeczko**, K. Cyprych, M. Kozbial, i J. Myśliwiec, „Analysis of organic luminescent dye aggregation forms embedded in cyclodextrins via random lasing”, *Org. Electron.*, t. 85, s. 105888, 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105888.
4. K. Cyprych, **M. Janeczko**, I. Rau, F. Kajzar, i J. Myśliwiec, „Collagen network as the Scaffold for spontaneously distributed optical resonators”, *Org. Electron.*, t. 39, s. 100 104, 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.09.032

Konferencje naukowe

1. **M. Janeczko**, K. Cyprych, J. Myśliwiec „ Influence of cyclodextrines on rhodamine based random lasing phenomenon,”, 11th International Conference on Nanophotonics (ICNP), Wrocław, Polska, 2018-poster
2. **M. Janeczko**, K. Cyprych, J. Myśliwiec „ Lasing emission mapping” , OPTO 2021: Wrocław, Polska, 2021-prezentacja ustna

Udział w projektach badawczych

1. Wykonawca w grantie SONATA 12: *Wytwarzanie i badanie mikrofabrykowanych struktur fonicznych do wzmacniania światła z wykorzystaniem związków pochodzenia biologicznego*, NCN 2016/23/D/ST5/00278, temat opracowania: *Wytwarzanie cienkich warstwy biopolimerowych domieszkowanych barwnikami do wzmacniania światła zawierających naturalne barwniki*, termin realizacji: 2020, czas realizacji: 3 miesiące
2. Wykonawca w grantie POLONEZ 3: *Optical nanomanipulation: stochastic motion of a nanoparticle trapped by structured light*, NCN 2016/23/P/ST3/02156, temat

opracowania: *Pomiar i analiza ruch złotych nanoprętów spulapkowanych przy użyciu kołowo spolaryzowanej wiązki Laguerre'a-Gaussa.*, termin realizacji: 2020, czas realizacji: 3 miesiące

3. Wykonawca w grantie SONATA 12: *Wytwarzanie i badanie mikrofabrykowanych struktur fonicznych do wzmacniania światła z wykorzystaniem związków pochodzenia biologicznego*, NCN 2016/23/D/ST5/00278, temat opracowania: *Wytwarzanie biopolimerowych warstw do wzmacniania światła*, termin realizacji: 2021, czas realizacji: 3 miesiące
4. Kierownik w grantie Preludium 20: *Mikroskopowe obrazowanie zjawiska wzmacniania światła*, NCN 2021/41/N/ST4/03677; okres trwania grantu 24 miesiące; początek umowy 1.02.2022

Staż naukowe

1. Texas A&M University, Doha, Katar, 06-09.2019, opiekun stażu prof. Wiesław Królikowski
2. Université d'Angers , Francja, 02-03.2020, opiekun stażu prof. Bouchta Sahraoui
3. Université d'Angers , Francja, 10-11.2021, opiekun stażu prof. Bouchta Sahraoui

LITERATURA

- [1] V. R. Horowitz, L. A. Janowitz, A. L. Modic, P. A. Heiney, i P. J. Collings, „Aggregation behavior and chromonic liquid crystal properties of an anionic monoazo dye”, *Phys. Rev. E*, t. 72, nr 4, s. 041710, paź. 2005, doi: 10.1103/PhysRevE.72.041710.
- [2] S. Gadde, E. K. Batchelor, i A. E. Kaifer, „Controlling the Formation of Cyanine Dye H- and J-Aggregates with Cucurbituril Hosts in the Presence of Anionic Polyelectrolytes”, *Chem. - Eur. J.*, t. 15, nr 24, s. 6025–6031, cze. 2009, doi: 10.1002/chem.200802546.
- [3] H. van Amerongen, L. Valkunas, i R. V. Grondelle, *Photosynthetic excitons*. Singapore: World scientific, 2000.
- [4] N. Tamaoki, E. Van Keuren, H. Matsuda, K. Hasegawa, i T. Yamaoka, „Photoreversible optical nonlinearities of polymeric films containing spiropyran with long alkyl chains”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 69, nr 9, s. 1188–1190, sie. 1996, doi: 10.1063/1.117406.
- [5] I. A. Struganova, H. Lim, i S. A. Morgan, „The Influence of Inorganic Salts and Bases on the Formation of the J-band in the Absorption and Fluorescence Spectra of the Diluted Aqueous Solutions of TDBC”, *J. Phys. Chem. B*, t. 106, nr 42, s. 11047–11050, paź. 2002, doi: 10.1021/jp013511w.
- [6] S. Gadde, E. K. Batchelor, J. P. Weiss, Y. Ling, i A. E. Kaifer, „Control of H- and J-Aggregate Formation via Host–Guest Complexation using Cucurbituril Hosts”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 130, nr 50, s. 17114–17119, grudz. 2008, doi: 10.1021/ja807197c.
- [7] H. Bücher i H. Kuhn, „Scheibe aggregate formation of cyanine dyes in monolayers”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 6, nr 3, s. 183–185, sie. 1970, doi: 10.1016/0009-2614(70)80212-3.
- [8] R. A. Garoff, E. A. Litzinger, R. E. Connor, I. Fishman, i B. A. Armitage, „Helical Aggregation of Cyanine Dyes on DNA Templates: Effect of Dye Structure on Formation of Homo- and Heteroaggregates”, *Langmuir*, t. 18, nr 16, s. 6330–6337, sie. 2002, doi: 10.1021/la025742f.
- [9] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, i R. Wortmann, „Dimerization of Merocyanine Dyes. Structural and Energetic Characterization of Dipolar Dye Aggregates and Implications for Nonlinear Optical Materials”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 124, nr 32, s. 9431–9447, sie. 2002, doi: 10.1021/ja020168f.
- [10] Y. Ren, J. W. Y. Lam, Y. Dong, B. Z. Tang, i K. S. Wong, „Enhanced Emission Efficiency and Excited State Lifetime Due to Restricted Intramolecular Motion in Silole Aggregates”, *J. Phys. Chem. B*, t. 109, nr 3, s. 1135–1140, sty. 2005, doi: 10.1021/jp046659z.
- [11] J. Li, J. Xu, L. Yan, C. Lu, i H. Yan, „A “flexible” carborane-cored luminogen: variable emission behaviours in aggregates”, *Dalton Trans.*, t. 50, nr 23, s. 8029–8035, 2021, doi: 10.1039/D1DT00233C.
- [12] M. Janeczko, K. Cyprych, M. Kozbial, i J. Mysliwiec, „Analysis of organic luminescent dye aggregation forms embedded in cyclodextrins via random lasing”, *Org. Electron.*, t. 85, s. 105888, paź. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105888.
- [13] V. F. Kamalov, I. A. Struganova, i K. Yoshihara, „Temperature Dependent Radiative Lifetime of J-Aggregates”, *J. Phys. Chem.*, t. 100, nr 21, s. 8640–8644, sty. 1996, doi: 10.1021/jp9522472.
- [14] S. B. Anantharaman *i in.*, „Enhanced Room-Temperature Photoluminescence Quantum Yield in Morphology Controlled J-Aggregates”, *Adv. Sci.*, t. 8, nr 4, s. 1903080, luty 2021, doi: 10.1002/advs.201903080.
- [15] J. Massue, D. Jacquemin, i G. Ulrich, „Molecular Engineering of Excited-state Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Dual and Triple Emitters”, *Chem. Lett.*, t. 47, nr 9, s. 1083–1089, wrz. 2018, doi: 10.1246/cl.180495.

- [16] L. A. Rodríguez-Cortés, A. Navarro-Huerta, i B. Rodríguez-Molina, „One molecule to light it all: The era of dual-state emission”, *Matter*, t. 4, nr 8, s. 2622–2624, sie. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.06.023.
- [17] T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, i F. Würthner, „Supramolecular Construction of Fluorescent J-Aggregates Based on Hydrogen-Bonded Perylene Dyes”, *Angew. Chem.*, t. 119, nr 29, s. 5637–5640, lip. 2007, doi: 10.1002/ange.200701139.
- [18] X. Jiang, *The theory of random laser systems*. Iowa State University ProQuest Dissertations Publishing, 2001.
- [19] F. Regine, *Microscopic Theory of Random Lasing and Light Transport in Amplifying Disordered Media*. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2011.
- [20] K. Cyprych, L. Sznitko, i J. Mysliwiec, „Starch: Application of biopolymer in random lasing”, *Org. Electron.*, t. 15, nr 10, s. 2218–2222, paź. 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.06.027.
- [21] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, i R. Righini, „Localization of light in a disordered medium”, *Nature*, t. 390, nr 6661, s. 671–673, grudz. 1997, doi: 10.1038/37757.
- [22] R. Sapienza, „Determining random lasing action”, *Nat. Rev. Phys.*, t. 1, nr 11, s. 690–695, paź. 2019, doi: 10.1038/s42254-019-0113-8.
- [23] D. S. Wiersma, „The physics and applications of random lasers”, *Nat. Phys.*, t. 4, nr 5, s. 359–367, maj 2008, doi: 10.1038/nphys971.
- [24] H. Cao, „Lasing in random media”, *Waves Random Media*, t. 13, nr 3, s. R1–R39, lip. 2003, doi: 10.1088/0959-7174/13/3/201.
- [25] H. Taniguchi, T. Fujiwara, H. Yamada, S. Tanosaki, i M. Baba, „Whispering-gallery-mode dye lasers in blue, green, and orange regions using dye-doped, solid, small spheres”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 62, nr 18, s. 2155–2157, maj 1993, doi: 10.1063/1.109636.
- [26] Y. Wang, H. Li, L. Zhao, Y. Liu, S. Liu, i J. Yang, „Tunable whispering gallery modes lasing in dye-doped cholesteric liquid crystal microdroplets”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 109, nr 23, s. 231906, grudz. 2016, doi: 10.1063/1.4971973.
- [27] F. Kajzar i J. Messier, „Third-harmonic generation in liquids”, *Phys. Rev. A*, t. 32, nr 4, s. 2352–2363, paź. 1985, doi: 10.1103/PhysRevA.32.2352.
- [28] I. Alonso Calafell *i in.*, „Giant enhancement of third-harmonic generation in graphene–metal heterostructures”, *Nat. Nanotechnol.*, t. 16, nr 3, s. 318–324, mar. 2021, doi: 10.1038/s41565-020-00808-w.
- [29] J. F. Kinder, F. Cipura, i T. Halfmann, „Detection of HCl molecules by resonantly enhanced third-harmonic generation, driven by midinfrared laser pulses”, *Phys. Rev. A*, t. 103, nr 5, s. 052808, maj 2021, doi: 10.1103/PhysRevA.103.052808.
- [30] D. A. Akimov *i in.*, „J-aggregation visualized with two-photon-resonant third-harmonic generation”, *J. Raman Spectrosc.*, t. 34, nr 12, s. 1007–1012, grudz. 2003, doi: 10.1002/jrs.1086.
- [31] D. A. Akimov *i in.*, „Nonlinear-optical response of molecular J aggregates probed and time-resolved by third-harmonic generation”, *LASER Phys.-LAWRENCE*, t. 15(5), nr 700, 2005.
- [32] A. Jablonski, „Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes”, *Nature*, t. 131, nr 3319, s. 839–840, cze. 1933, doi: 10.1038/131839b0.
- [33] Pierre Bouguer, *Essai d’optique sur la gradation de la lumière*. Claude Jombert, 1729.
- [34] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Klett, 1760.
- [35] Beer, „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten”, *Ann. Phys. Chem.*, t. 162, nr 5, s. 78–88, 1852, doi: 10.1002/andp.18521620505.

- [36] G. N. Lewis i M. Kasha, „Phosphorescence and the Triplet State”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 66, nr 12, s. 2100–2116, grudz. 1944, doi: 10.1021/ja01240a030.
- [37] A. Hantzsch, „Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketchloride”, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, t. 55, nr 4, s. 953–979, kwi. 1922, doi: 10.1002/cber.19220550420.
- [38] R. Wizinger i H. Wenning, „Über intramolekulare Ionisation”, *Helv. Chim. Acta*, t. 23, nr 1, s. 247–271, 1940, doi: 10.1002/hlca.19400230133.
- [39] L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltin, G. H. Keyes, S. G. Dent, i E. J. Van Lare, „Spatial Configuration, Light Absorption, and Sensitizing Effects of Cyanine Dyes * †”, *J. Photogr. Sci.*, t. 1, nr 6, s. 173–183, lis. 1953, doi: 10.1080/03700240.1953.11736602.
- [40] J. Gronowska, *Podstawy fizykochemii barwników*, III. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, 1997.
- [41] J. R. Lakowicz, Red., „Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy”, w *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Boston, MA: Springer US, 2006, s. 27–61. doi: 10.1007/978-0-387-46312-4_2.
- [42] E. K. Wróblewska, J. A. Soroka, K. B. Soroka, i M. Gąsiorowska, „Solvatochromism of dyes. Part IV-Energetic characteristics of merocyanine derivatives of 1-phenyl-2-[2-(3-X-4-hydroxy-5-R-phenyl)ethenyl]-3,3-dimethyl-3 H -indolium cation: SOLVATOCHROMISM OF DYES”, *J. Phys. Org. Chem.*, t. 18, nr 4, s. 347–352, kwi. 2005, doi: 10.1002/poc.852.
- [43] E. Lippert, „Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. Zeitschrift für Elektrochemie”, *Berichte Bunsenges. Für Phys Chem.*, t. 61, s. 962–975, 1957.
- [44] N. Mataga, Y. Kaifu, i M. Koizumi, „Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, t. 29, nr 4, s. 465–470, kwi. 1956, doi: 10.1246/bcsj.29.465.
- [45] L. Onsager, „Electric Moments of Molecules in Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 58, nr 8, s. 1486–1493, sie. 1936, doi: 10.1021/ja01299a050.
- [46] M. Schröter *i in.*, „Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates”, *Phys. Rep.*, t. 567, s. 1–78, mar. 2015, doi: 10.1016/j.physrep.2014.12.001.
- [47] A. S. Davydov, „THE THEORY OF MOLECULAR EXCITONS”, *Sov. Phys. Uspekhi*, t. 7, nr 2, s. 145–178, luty 1964, doi: 10.1070/PU1964v007n02ABEH003659.
- [48] E. G. McRae i M. Kasha, „Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules”, *J. Chem. Phys.*, t. 28, nr 4, s. 721–722, kwi. 1958, doi: 10.1063/1.1744225.
- [49] M. Kasha, H. R. Rawls, i M. Ashraf El-Bayoumi, „The exciton model in molecular spectroscopy”, *Pure Appl. Chem.*, t. 11, nr 3–4, s. 371–392, sty. 1965, doi: 10.1351/pac196511030371.
- [50] M. Kasha, „Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates”, *Radiat. Res.*, t. 20, nr 1, s. 55, wrz. 1963, doi: 10.2307/3571331.
- [51] F. C. Spano, „Emission from aggregates of oligo-phenylene vinylenes: a recipe for superradiant H-aggregates”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 331, nr 1, s. 7–13, lis. 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)01153-2.
- [52] Y. Hong, J. W. Y. Lam, i B. Z. Tang, „Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications”, *Chem. Commun.*, nr 29, s. 4332, 2009, doi: 10.1039/b904665h.
- [53] W. Z. Yuan *i in.*, „Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light

- Emitters in the Solid State”, *Adv. Mater.*, t. 22, nr 19, s. 2159–2163, mar. 2010, doi: 10.1002/adma.200904056.
- [54] D. Toptygin, B. Z. Packard, i L. Brand, „Resolution of absorption spectra of rhodamine 6G aggregates in aqueous solution using the law of mass action”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 277, nr 5–6, s. 430–435, paź. 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00943-3.
- [55] K. Cyprych, Z. Kopczyńska, F. Kajzar, I. Rau, i J. Mysliwiec, „Tunable wavelength light emission and amplification in Rhodamine 6G aggregates”, *Adv. Device Mater.*, t. 1, nr 2, s. 69–73, kwi. 2015, doi: 10.1179/2055031615Y.0000000004.
- [56] W. West i S. Pearce, „The Dimeric State of Cyanine Dyes”, *J. Phys. Chem.*, t. 69, nr 6, s. 1894–1903, cze. 1965, doi: 10.1021/j100890a019.
- [57] F. Würthner, T. E. Kaiser, i C. R. Saha-Möller, „J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, t. 50, nr 15, s. 3376–3410, kwi. 2011, doi: 10.1002/anie.201002307.
- [58] I.-I. S. Lim *i in.*, „Adsorption of Cyanine Dyes on Gold Nanoparticles and Formation of J-Aggregates in the Nanoparticle Assembly”, *J. Phys. Chem. B*, t. 110, nr 13, s. 6673–6682, kwi. 2006, doi: 10.1021/jp057584h.
- [59] C. Sun *i in.*, „J -Aggregates of Cyanine Dye for NIR-II *in Vivo* Dynamic Vascular Imaging beyond 1500 nm”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 141, nr 49, s. 19221–19225, grudz. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b10043.
- [60] B. Neumann i P. Pollmann, „Investigation of two cyanine dyes at normal and high pressure by UV/Vis spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 2, nr 20, s. 4784–4792, 2000, doi: 10.1039/b004637j.
- [61] Z. Sainudeen i P. C. Ray, „Nonlinear Optical Properties of Zwitterionic Merocyanine Aggregates: Role of Intermolecular Interaction and Solvent Polarity”, *J. Phys. Chem. A*, t. 109, nr 40, s. 9095–9103, paź. 2005, doi: 10.1021/jp052820+.
- [62] H. Ikeda, T. Sakai, i K. Kawasaki, „Nonlinear optical properties of cyanine dyes”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 179, nr 5–6, s. 551–554, maj 1991, doi: 10.1016/0009-2614(91)87101-G.
- [63] F. M. Zehentbauer *i in.*, „Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, t. 121, s. 147–151, mar. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.10.062.
- [64] F. L. Arbeloa, I. L. Gonzalez, P. R. Ojeda, i I. L. Arbeloa, „Aggregate formation of rhodamine 6G in aqueous solution”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, t. 78, nr 7, s. 989, 1982, doi: 10.1039/f29827800989.
- [65] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori, i C. P. G. Vallabhan, „Studies of nonlinear absorption and aggregation in aqueous solutions of rhodamine 6G using a transient thermal lens technique”, *J. Phys. Appl. Phys.*, t. 32, nr 4, s. 407–411, luty 1999, doi: 10.1088/0022-3727/32/4/009.
- [66] P. Hanczyc, L. Sznitko, C. Zhong, i A. J. Heeger, „Stimulated Emission from Rhodamine 6G Aggregates Self-Assembled on Amyloid Protein Fibrils”, *ACS Photonics*, t. 2, nr 12, s. 1755–1762, grudz. 2015, doi: 10.1021/acsp Photonics.5b00458.
- [67] K. Cyprych, M. Janeczko, I. Rau, F. Kajzar, i J. Mysliwiec, „Collagen network as the scaffold for spontaneously distributed optical resonators”, *Org. Electron.*, t. 39, s. 100–104, grudz. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.09.032.
- [68] L. Malfatti, T. Kidchob, D. Aiello, R. Aiello, F. Testa, i P. Innocenzi, „Aggregation States of Rhodamine 6G in Mesostructured Silica Films”, *J. Phys. Chem. C*, t. 112, nr 42, s. 16225–16230, paź. 2008, doi: 10.1021/jp801392f.
- [69] T. Taguchi, S. Hirayama, i M. Okamoto, „New spectroscopic evidence for molecular aggregates of rhodamine 6G in aqueous solution at high pressure”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 231, nr 4–6, s. 561–568, grudz. 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)01274-1.

- [70] M. Shirakawa, T. Kobayashi, i E. Tokunaga, „Efficient Molecular Aggregation of Rhodamine 6G and Pseudoisocyanine by Light-Induced Force”, *Appl. Sci.*, t. 10, nr 10, s. 3563, maj 2020, doi: 10.3390/app10103563.
- [71] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, i I. López Arbeloa, „Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 1. Absorption Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 108, nr 52, s. 20030–20037, grudz. 2004, doi: 10.1021/jp047552e.
- [72] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, i I. López Arbeloa, „Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 2 Fluorescence Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, t. 109, nr 15, s. 7443–7450, kwi. 2005, doi: 10.1021/jp050440i.
- [73] L. Wang, L. Yang, i D. Cao, „Probes based on diketopyrrolopyrrole and anthracenone conjugates with aggregation-induced emission characteristics for pH and BSA sensing”, *Sens. Actuators B Chem.*, t. 221, s. 155–166, grudz. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.06.074.
- [74] Y. Jin *i in.*, „Synthesis of novel diketopyrrolopyrrole-based luminophores showing crystallization-induced emission enhancement properties”, *Dyes Pigments*, t. 90, nr 3, s. 311–318, wrz. 2011, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.01.005.
- [75] Y. Han *i in.*, „Deep-Blue Thiophene-Based Steric Oligomers as a Low-Threshold Laser Gain and Host Material”, *Adv. Opt. Mater.*, t. 8, nr 11, s. 1902163, cze. 2020, doi: 10.1002/adom.201902163.
- [76] M. Kaur i D. H. Choi, „Diketopyrrolopyrrole: brilliant red pigment dye-based fluorescent probes and their applications”, *Chem. Soc. Rev.*, t. 44, nr 1, s. 58–77, 2015, doi: 10.1039/C4CS00248B.
- [77] W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, i R. A. J. Janssen, „Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells”, *Acc. Chem. Res.*, t. 49, nr 1, s. 78–85, sty. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00334.
- [78] W. Li, L. Wang, H. Tang, i D. Cao, „Diketopyrrolopyrrole-based fluorescent probes for detection and bioimaging: Current progresses and perspectives”, *Dyes Pigments*, t. 162, s. 934–950, mar. 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.11.023.
- [79] P. W. Anderson, „Absence of Diffusion in Certain Random Lattices”, *Phys. Rev.*, t. 109, nr 5, s. 1492–1505, mar. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.109.1492.
- [80] J. T. Edwards i D. J. Thouless, „Numerical studies of localization in disordered systems”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, t. 5, nr 8, s. 807–820, kwi. 1972, doi: 10.1088/0022-3719/5/8/007.
- [81] P.-E. Wolf i G. Maret, „Weak Localization and Coherent Backscattering of Photons in Disordered Media”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 55, nr 24, s. 2696–2699, grudz. 1985, doi: 10.1103/PhysRevLett.55.2696.
- [82] E. Akkermans, P. E. Wolf, i R. Maynard, „Coherent Backscattering of Light by Disordered Media: Analysis of the Peak Line Shape”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 56, nr 14, s. 1471–1474, kwi. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.1471.
- [83] Lord Rayleigh, „XXXIV. *On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky*”, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, t. 47, nr 287, s. 375–384, kwi. 1899, doi: 10.1080/14786449908621276.
- [84] J. W. Strutt, „LVIII. *On the scattering of light by small particles*”, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, t. 41, nr 275, s. 447–454, cze. 1871, doi: 10.1080/14786447108640507.
- [85] J. W. Strutt, „XV. *On the light from the sky, its polarization and colour*”, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, t. 41, nr 271, s. 107–120, luty 1871, doi: 10.1080/14786447108640452.

- [86] G. Mie, „Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions”, luty 1976. Dostęp: 22 styczeń 2023. [Online]. Dostępne na: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1976cotm.rept..377M>
- [87] A. Einstein, *Quantum Theory of Radiation and Atomic Processes*, t. 1. 1966, s. 884. Dostęp: 22 styczeń 2023. [Online]. Dostępne na: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1966woat.book..884E>
- [88] A. E. Siegman, *Lasers*. University Science Books, 1986.
- [89] T. H. Maiman, „Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 4, nr 11, s. 564–566, cze. 1960, doi: 10.1103/PhysRevLett.4.564.
- [90] P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, 1. wyd. Wydawnictwo naukowe PWN, 2001.
- [91] K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna. Fizykochemia molekularna*. Warszawa: Wydawnictwo naukowe PWN, 1980.
- [92] G. I. Peters i L. Allen, „Amplified spontaneous emission I. The threshold condition”, *J. Phys. Gen. Phys.*, t. 4, nr 2, s. 238–243, mar. 1971, doi: 10.1088/0305-4470/4/2/009.
- [93] K.-J. Kim, „An analysis of self-amplified spontaneous emission”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, t. 250, nr 1–2, s. 396–403, wrz. 1986, doi: 10.1016/0168-9002(86)90916-2.
- [94] D. S. Wiersma i A. Lagendijk, „Light diffusion with gain and random lasers”, *Phys. Rev. E*, t. 54, nr 4, s. 4256–4265, paź. 1996, doi: 10.1103/PhysRevE.54.4256.
- [95] S. John i J. Wang, „Quantum optics of localized light in a photonic band gap”, *Phys. Rev. B*, t. 43, nr 16, s. 12772–12789, cze. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.12772.
- [96] L. Sznitko, A. Szukalski, K. Cyprych, P. Karpinski, A. Miniewicz, i J. Mysliwiec, „Surface roughness induced random lasing in bio-polymeric dye doped film”, *Chem. Phys. Lett.*, t. 576, s. 31–34, cze. 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.05.018.
- [97] S. Mujumdar, V. Türk, R. Torre, i D. S. Wiersma, „Chaotic behavior of a random laser with static disorder”, *Phys. Rev. A*, t. 76, nr 3, s. 033807, wrz. 2007, doi: 10.1103/PhysRevA.76.033807.
- [98] L. Sznitko, K. Kaliciak, A. Adamow, i J. Mysliwiec, „A random laser made of nematic liquid crystal doped with a laser dye”, *Opt. Mater.*, t. 56, s. 121–128, cze. 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2015.10.029.
- [99] D. S. Wiersma i S. Cavaliere, „A temperature-tunable random laser”, *Nature*, t. 414, nr 6865, s. 708–709, grudz. 2001, doi: 10.1038/414708a.
- [100] G. Strangi *i in.*, „Random lasing and weak localization of light in dye-doped nematic liquid crystals”, *Opt. Express*, t. 14, nr 17, s. 7737, 2006, doi: 10.1364/OE.14.007737.
- [101] A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, A. S. L. Gomes, A. J. Jesus-Silva, i C. B. de Araújo, „Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles”, *J. Appl. Phys.*, t. 108, nr 3, s. 033508, sie. 2010, doi: 10.1063/1.3462443.
- [102] L. W. Li, „Random lasing characteristics in dye-doped semiconductor CdS nanoparticles”, *Laser Phys. Lett.*, t. 13, nr 1, s. 015206, sty. 2016, doi: 10.1088/1612-2011/13/1/015206.
- [103] G. V. Ramesh, S. Porel, i T. P. Radhakrishnan, „Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles”, *Chem. Soc. Rev.*, t. 38, nr 9, s. 2646, 2009, doi: 10.1039/b815242j.
- [104] S. Ning *i in.*, „The enhanced random lasing from dye-doped polymer films with different-sized silver nanoparticles”, *Org. Electron.*, t. 30, s. 165–170, mar. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2015.12.021.
- [105] L. Sznitko, J. Mysliwiec, i A. Miniewicz, „The role of polymers in random lasing”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, t. 53, nr 14, s. 951–974, lip. 2015, doi: 10.1002/polb.23731.

- [106] L. Ye, Y. Wang, Y. Feng, C. Zhao, G. Hu, i Y. Cui, „Random lasing based on rough dye-doped polymer thin film”, *Opt. Quantum Electron.*, t. 48, nr 4, s. 253, kwi. 2016, doi: 10.1007/s11082-016-0529-7.
- [107] J. Massue *i in.*, „Natural Born Laser Dyes: Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Emitters and Their Use in Random Lasing Studies”, *Nanomaterials*, t. 9, nr 8, s. 1093, lip. 2019, doi: 10.3390/nano9081093.
- [108] J. Mysliwiec, K. Cyprych, L. Sznitko, i A. Miniewicz, „Biomaterials in light amplification”, *J. Opt.*, t. 19, nr 3, s. 033003, mar. 2017, doi: 10.1088/2040-8986/aa53fb.
- [109] R. C. Polson i Z. V. Vardeny, „Random lasing in human tissues”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 85, nr 7, s. 1289–1291, sie. 2004, doi: 10.1063/1.1782259.
- [110] Z. Xu, J. Tong, X. Shi, J. Deng, i T. Zhai, „Tailoring Whispering Gallery Lasing and Random Lasing in A Compound Cavity”, *Polymers*, t. 12, nr 3, s. 656, mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030656.
- [111] I. B. Dogru, R. Melikov, i S. Nizamoglu, „Biomaterial Disk Lasers by Suppressing the Coffee Ring Effect”, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, t. 4, nr 12, s. 4385–4390, grudz. 2018, doi: 10.1021/acsbomaterials.8b00917.
- [112] A. B. Matsko i V. S. Ilchenko, „Optical resonators with whispering-gallery modes-part I: basics”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, t. 12, nr 1, s. 3–14, 2006.
- [113] V. S. Ilchenko i A. B. Matsko, „Optical resonators with whispering-gallery modes-part II: applications”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, t. 12, nr 1, s. 15–32, sty. 2006, doi: 10.1109/JSTQE.2005.862943.
- [114] Lord Rayleigh, „CXII. *The problem of the whispering gallery*”, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, t. 20, nr 120, s. 1001–1004, grudz. 1910, doi: 10.1080/14786441008636993.
- [115] L. He, *Whispering Gallery Mode Microresonators for Lasing and Single Nanoparticle Detection*, t. 697. All Theses and Dissertations (ETDs), 2012.
- [116] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, i V. S. Ilchenko, „Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes”, *Phys. Lett. A*, t. 137, nr 7–8, s. 393–397, maj 1989, doi: 10.1016/0375-9601(89)90912-2.
- [117] M. L. Gorodetsky i V. S. Ilchenko, „Optical microsphere resonators: optimal coupling to high-Q whispering-gallery modes”, *J. Opt. Soc. Am. B*, t. 16, nr 1, s. 147, sty. 1999, doi: 10.1364/JOSAB.16.000147.
- [118] B. E. Little, J.-P. Laine, i H. A. Haus, „Analytic Theory of Coupling from Tapered Fibers and Half-Blocks into Microsphere Resonators”, *J. Light. Technol.*, t. 17, nr 704, 1999.
- [119] M. L. Gorodetsky, A. D. Pryamikov, i V. S. Ilchenko, „Rayleigh scattering in high-Q microspheres”, *J. Opt. Soc. Am. B*, t. 17, nr 6, s. 1051, cze. 2000, doi: 10.1364/JOSAB.17.001051.
- [120] S. M. Spillane, T. J. Kippenberg, K. J. Vahala, K. W. Goh, E. Wilcut, i H. J. Kimble, „Ultrahigh-Q toroidal microresonators for cavity quantum electrodynamics”, *Phys. Rev. A*, t. 71, nr 1, s. 013817, sty. 2005, doi: 10.1103/PhysRevA.71.013817.
- [121] O. Painter *i in.*, „Two-Dimensional Photonic Band-Gap Defect Mode Laser”, *Science*, t. 284, nr 5421, s. 1819–1821, cze. 1999, doi: 10.1126/science.284.5421.1819.
- [122] B. Maune, R. Lawson, C. Gunn, A. Scherer, i L. Dalton, „Electrically tunable ring resonators incorporating nematic liquid crystals as cladding layers”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 83, nr 23, s. 4689–4691, grudz. 2003, doi: 10.1063/1.1630370.
- [123] S. Schiller i R. L. Byer, „High-resolution spectroscopy of whispering gallery modes in large dielectric spheres”, *Opt. Lett.*, t. 16, nr 15, s. 1138, sie. 1991, doi: 10.1364/OL.16.001138.

- [124] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, i M. Grundmann, „Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 93, nr 10, s. 103903, wrz. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.103903.
- [125] W. Cao, A. Muñoz, P. Palffy-Muhoray, i B. Taheri, „Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II”, *Nat. Mater.*, t. 1, nr 2, s. 111–113, paź. 2002, doi: 10.1038/nmat727.
- [126] S. Nizamoglu, M. C. Gather, i S. H. Yun, „All-Biomaterial Laser Using Vitamin and Biopolymers”, *Adv. Mater.*, t. 25, nr 41, s. 5943–5947, lis. 2013, doi: 10.1002/adma.201300818.
- [127] P. P. Sorokin i J. R. Lankard, „Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine”, *IBM J. Res. Dev.*, t. 10, nr 2, s. 162–163, mar. 1966, doi: 10.1147/rd.102.0162.
- [128] P. P. Sorokin i J. R. Lankard, „Flashlamp Excitation of Organic Dye Lasers: A Short Communication”, *IBM J. Res. Dev.*, t. 11, nr 2, s. 148–148, mar. 1967, doi: 10.1147/rd.112.0148.
- [129] L. M. G. Abegão *i in.*, „Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel”, *Laser Phys. Lett.*, t. 14, nr 6, s. 065801, cze. 2017, doi: 10.1088/1612-202X/aa699b.
- [130] W. Z. W. Ismail, T. P. Vo, E. M. Goldys, i J. M. Dawes, „Plasmonic enhancement of Rhodamine dye random lasers”, *Laser Phys.*, t. 25, nr 8, s. 085001, sie. 2015, doi: 10.1088/1054-660X/25/8/085001.
- [131] S. Caixeiro, M. Gaio, B. Marelli, F. G. Omenetto, i R. Sapienza, „Silk-Based Biocompatible Random Lasing”, *Adv. Opt. Mater.*, t. 4, nr 7, s. 998–1003, lip. 2016, doi: 10.1002/adom.201600185.
- [132] J. Bingi, V. S. A. R. Warriar, i C. Vijayan, „Plasmonically Tunable Blue-Shifted Emission from Coumarin 153 in Ag Nanostructure Random Media: A Demonstration of Fast Dynamic Surface-Enhanced Fluorescence”, *Plasmonics*, t. 9, nr 2, s. 349–355, kwi. 2014, doi: 10.1007/s11468-013-9631-x.
- [133] M. Honda, N. Nakai, M. Fukuda, i Y. Kawabe, „Optical amplification and laser action in cyanine dyes doped in DNA complex”, zaprezentowano na NanoScience + Engineering, E. M. Heckman, T. B. Singh, i J. Yoshida, Red., San Diego, California, USA, wrz. 2007, s. 664609. doi: 10.1117/12.732238.
- [134] V. Dumarcher *i in.*, „Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers”, *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, t. 2, nr 4, s. 279–283, lip. 2000, doi: 10.1088/1464-4258/2/4/306.
- [135] L. Rocha, V. Dumarcher, C. Denis, P. Raimond, C. Fiorini, i J.-M. Nunzi, „Laser emission in periodically modulated polymer films”, *J. Appl. Phys.*, t. 89, nr 5, s. 3067–3069, mar. 2001, doi: 10.1063/1.1335636.
- [136] Ye Lihua, Wang Qiong, Xi Jun, Xu Deng, i Cui Yiping, „The effect of scattering particles on the photoluminescence of organic dye films”, w *2008 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference*, Shanghai, China: IEEE, 2008, s. 630–632. doi: 10.1109/INEC.2008.4585565.
- [137] D. Zhang, Y. Wang, i D. Ma, „ZnO Nanorods as Scatterers for Random Lasing Emission from Dye Doped Polymer Films”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, t. 9, nr 5, s. 3166–3170, maj 2009, doi: 10.1166/jnn.2009.024.
- [138] L. Sznitko, K. Cyprych, A. Szukalski, A. Miniewicz, i J. Mysliwiec, „Random lasing in liquid and solid solutions oversaturated with organic laser dye”, zaprezentowano na SPIE OPTO, C. E. Tabor, F. Kajzar, T. Kaino, i Y. Koike, Red., San Francisco, California, United States, mar. 2014, s. 89830V. doi: 10.1117/12.2041416.
- [139] D. He, W. Bao, L. Long, P. Zhang, M. Jiang, i D. Zhang, „Random lasing from dye-Ag nanoparticles in polymer films: Improved lasing performance by localized surface

- plasmon resonance”, *Opt. Laser Technol.*, t. 91, s. 193–196, cze. 2017, doi: 10.1016/j.optlastec.2016.12.036.
- [140] H. Zhang, G. Feng, H. Zhang, C. Yang, J. Yin, i S. Zhou, „Random laser based on Rhodamine 6G (Rh6G) doped poly(methyl methacrylate) (PMMA) films coating on ZnO nanorods synthesized by hydrothermal oxidation”, *Results Phys.*, t. 7, s. 2968–2972, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.07.072.
- [141] R. C. Polson i Z. V. Vardeny, „Random lasing in dye-TiO₂ solutions and π -conjugated polymer films”, *Phys. B Condens. Matter*, t. 338, nr 1–4, s. 219–223, paź. 2003, doi: 10.1016/j.physb.2003.08.029.
- [142] S. García-Revilla, M. Zayac, R. Balda, M. Al-Saleh, D. Levy, i J. Fernández, „Low threshold random lasing in dye-doped silica nano powders”, *Opt. Express*, t. 17, nr 15, s. 13202, lip. 2009, doi: 10.1364/OE.17.013202.
- [143] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, t. 1. Clarendon Press, 1873.
- [144] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism: pt. III. Magnetism. pt. IV. Electromagnetism*. Clarendon Press, 1881.
- [145] P. G. Huray, *Maxwell's Equations*. John Wiley & Sons, 2011.
- [146] O. Klein i Y. Nishina, „Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac”, *Z. Für Phys.*, t. 52, nr 11–12, s. 853–868, lis. 1929, doi: 10.1007/BF01366453.
- [147] A. Coillet i P. Grelu, „Third-harmonic generation in optical microfibers: From silica experiments to highly nonlinear glass prospects”, *Opt. Commun.*, t. 285, nr 16, s. 3493–3497, lip. 2012, doi: 10.1016/j.optcom.2012.04.020.
- [148] R. K. Chang i L. K. Galbraith, „Optical Third-Harmonic Generation in Dye Solutions”, *Phys. Rev.*, t. 171, nr 3, s. 993–996, lip. 1968, doi: 10.1103/PhysRev.171.993.
- [149] S. Matsumoto, K. Kubodera, T. Kurihara, i T. Kaino, „Third-order nonlinear optical properties of cyanine dyes and polymer films containing these dyes”, *Opt. Commun.*, t. 76, nr 2, s. 147–150, kwi. 1990, doi: 10.1016/0030-4018(90)90310-P.
- [150] M. Ivanov i P. Rochon, „Infrared-laser-induced periodic surface structure in azo-dye polymer”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 84, nr 22, s. 4511–4513, maj 2004, doi: 10.1063/1.1757640.
- [151] B. Kouissa, K. Bouchouit, S. Abed, Z. Essaidi, B. Derkowska, i B. Sahraoui, „Investigation study on the nonlinear optical properties of natural dyes: Chlorophyll a and b”, *Opt. Commun.*, t. 293, s. 75–79, kwi. 2013, doi: 10.1016/j.optcom.2012.12.009.
- [152] C. G. Williams, „XXVI.—*Researches on Chinoline and its Homologues*”, *Trans. R. Soc. Edinb.*, t. 21, nr 3, s. 377–401, 1857, doi: 10.1017/S0080456800032208.
- [153] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, i G. B. Behera, „Cyanines during the 1990s: A Review”, *Chem. Rev.*, t. 100, nr 6, s. 1973–2012, cze. 2000, doi: 10.1021/cr990402t.
- [154] L. D. Patsenker, A. L. Tatarskiy, i E. A. Terpetschnig, „Long-Wavelength Probes and Labels Based on Cyanines and Squaraines”, w *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*, t. 8, A. P. Demchenko, Red., w Springer Series on Fluorescence, vol. 8. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, s. 65–104. doi: 10.1007/978-3-642-04702-2_3.
- [155] R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, i A. S. Waggoner, „Cyanine dye labeling reagents: Sulfoindocyanine succinimidyl esters”, *Bioconjug. Chem.*, t. 4, nr 2, s. 105–111, mar. 1993, doi: 10.1021/bc00020a001.
- [156] H. A. Shindy, „Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review”, *Dyes Pigments*, t. 145, s. 505–513, paź. 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.06.029.
- [157] H. Mustroph, „Cyanine dyes”, *Phys. Sci. Rev.*, t. 5, nr 5, s. 20190145, maj 2020, doi: 10.1515/psr-2019-0145.

- [158] B. A. Armitage, „Cyanine Dye–DNA Interactions: Intercalation, Groove Binding, and Aggregation”, w *DNA Binders and Related Subjects*, t. 253, M. J. Waring i J. B. Chaires, Red., w *Topics in Current Chemistry*, vol. 253. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, s. 55–76. doi: 10.1007/b100442.
- [159] F. Rashid, V.-S. Raducanu, M. S. Zaher, M. Tehseen, S. Habuchi, i S. M. Hamdan, „Initial state of DNA-Dye complex sets the stage for protein induced fluorescence modulation”, *Nat. Commun.*, t. 10, nr 1, s. 2104, maj 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10137-9.
- [160] M. Mojzych i M. Henary, „Synthesis of Cyanine Dyes”, w *Heterocyclic Polymethine Dyes*, t. 14, L. Strekowski, Red., w *Topics in Heterocyclic Chemistry*, vol. 14. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, s. 1–9. doi: 10.1007/7081_2008_119.
- [161] G. L. Silva, V. Ediz, D. Yaron, i B. A. Armitage, „Experimental and Computational Investigation of Unsymmetrical Cyanine Dyes: Understanding Torsionally Responsive Fluorogenic Dyes”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 129, nr 17, s. 5710–5718, maj 2007, doi: 10.1021/ja070025z.
- [162] H. Ikeda, T. Sakai, i K. Kawasaki, „Third-order Optical Nonlinearities of Asymmetric Carbocyanine Dyes”, *Chem. Lett.*, t. 20, nr 7, s. 1075–1078, lip. 1991, doi: 10.1246/cl.1991.1075.
- [163] G. J. Smith *i in.*, „The effect of solvent on the excited vibronic states and first hyperpolarizability of “push–pull” merocyanines”, *Opt. Mater.*, t. 32, nr 9, s. 1237–1243, lip. 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.04.006.
- [164] A. Bréhier *i in.*, „Third Harmonic Generation measurements on organic semiconductor films”, w *AIP Conference Proceedings*, Vienna (Austria): AIP, 2007, s. 369–370. doi: 10.1063/1.2729920.
- [165] K. Kasatani, „Large electronic third-order optical nonlinearities of cyanine dyes measured by resonant femtosecond degenerate four-wave mixing”, *Opt. Mater.*, t. 21, nr 1–3, s. 93–97, sty. 2003, doi: 10.1016/S0925-3467(02)00120-9.
- [166] H. Ecker, „Das Absorptionsspektrum von reversiblen Polymerisaten aus Chinolinfarbstoffen”, *Kolloid-Z.*, t. 92, nr 1, s. 35–70, lip. 1940, doi: 10.1007/BF01501931.
- [167] S. Qu i H. Tian, „Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics”, *Chem. Commun.*, t. 48, nr 25, s. 3039, 2012, doi: 10.1039/c2cc17886a.
- [168] T. G. Hwang *i in.*, „Aggregation induced emission of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for highly fluorescent red films”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, t. 18, nr 5, s. 1064–1074, maj 2019, doi: 10.1039/c8pp00403j.
- [169] H. Huang *i in.*, „BN-embedded eleven-ring fused heteroaromatics: Synthesis, optoelectronic properties and fluoride susceptibility”, *Dyes Pigments*, t. 177, s. 108271, cze. 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108271.
- [170] T. Beyerlein, B. Tieke, S. Forero-Lenger, i W. Brütting, „Red electroluminescence from a 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP)-based conjugated polymer”, *Synth. Met.*, t. 130, nr 2, s. 115–119, wrz. 2002, doi: 10.1016/S0379-6779(02)00058-9.
- [171] S. Qu *i in.*, „New diketo-pyrrolo-pyrrole (DPP) sensitizer containing a furan moiety for efficient and stable dye-sensitized solar cells”, *Dyes Pigments*, t. 92, nr 3, s. 1384–1393, mar. 2012, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.09.009.
- [172] Y. Hang, J. Wang, T. Jiang, N. Lu, i J. Hua, „Diketopyrrolopyrrole-Based Ratiometric/Turn-on Fluorescent Chemosensors for Citrate Detection in the Near-Infrared Region by an Aggregation-Induced Emission Mechanism”, *Anal. Chem.*, t. 88, nr 3, s. 1696–1703, luty 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b03715.

- [173] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, i K. Mito, „Evaluation of new organic pigments as laser-active media for a solid-state dye laser”, *Dyes Pigments*, t. 63, nr 2, s. 115–125, lis. 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.02.002.
- [174] D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, i S. Liu, „Diketopyrrolopyrrole-Containing Polyfluorenes: Facile Method To Tune Emission Color and Improve Electron Affinity”, *Macromolecules*, t. 39, nr 24, s. 8347–8355, lis. 2006, doi: 10.1021/ma0615349.
- [175] C.-J. Sun, N. Wang, T. Peng, X. Yin, S. Wang, i P. Chen, „BN-Functionalized Benzotrithiophene-Based Azaborines: Synthesis, Structures, and Anion Binding Properties”, *Inorg. Chem.*, t. 58, nr 6, s. 3591–3595, mar. 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b03579.
- [176] W. Zhang *i in.*, „Angular BN-Heteroacenes with *syn* -Structure-Induced Promising Properties as Host Materials of Blue Organic Light-Emitting Diodes”, *Org. Lett.*, t. 18, nr 15, s. 3618–3621, sie. 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b01659.
- [177] M. Tasior i D. T. Gryko, „Synthesis and Properties of Ladder-Type BN-Heteroacenes and Diazabenzoindoles Built on a Pyrrolopyrrole Scaffold”, *J. Org. Chem.*, t. 81, nr 15, s. 6580–6586, sie. 2016, doi: 10.1021/acs.joc.6b01209.
- [178] W. Zhang *i in.*, „syn-BN-heteroacene cored conjugated oligomers with finely tuned blue-violet luminescent properties”, *Org. Biomol. Chem.*, t. 15, nr 34, s. 7106–7111, 2017, doi: 10.1039/C7OB01679D.
- [179] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*. Springer Science & Business Media, 1988.
- [180] R. P. Ellis *i in.*, „Starch Production and Industrial Use”, *J. Sci. Food Agric.*, nr 77, s. 289–311, 1998.
- [181] F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, i Z. Kafafi, „Second- and third-order non-linear optical properties of multilayered structures and composites of C60 with electron donors”, *Synth. Met.*, t. 117, nr 1–3, s. 189–193, luty 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(00)00498-7.
- [182] M. Matsui, S. Ando, M. Fukushima, T. Shibata, Y. Kubota, i K. Funabiki, „Fluorescence properties of indolenium carbocyanine dyes in solid state”, *Tetrahedron*, t. 71, nr 21, s. 3528–3534, maj 2015, doi: 10.1016/j.tet.2015.03.027.
- [183] G. B. Behera, P. K. Behera, i B. K. Mishra, „Cyanine dyes: self aggregation and behaviour in surfactants a review.”, *J. Surf. Sci. Technol.*, t. 23, nr 1–2, s. 1–31, 2007.
- [184] K. Kubodera i H. Kobayashi, „Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, t. 182, nr 1, s. 103–113, maj 1990, doi: 10.1080/00268949008047792.
- [185] R. C. Benson i H. A. Kues, „Absorption and fluorescence properties of cyanine dyes”, *J. Chem. Eng. Data*, t. 22, nr 4, s. 379–383, paź. 1977, doi: 10.1021/je60075a020.
- [186] K. C. Hannah i B. A. Armitage, „DNA-Templated Assembly of Helical Cyanine Dye Aggregates: A Supramolecular Chain Polymerization”, *Acc. Chem. Res.*, t. 37, nr 11, s. 845–853, lis. 2004, doi: 10.1021/ar030257c.
- [187] Y. Wang *i in.*, „Aqueous Nanoaggregation-Enhanced One- and Two-Photon Fluorescence, Crystalline J-Aggregation-Induced Red Shift, and Amplified Spontaneous Emission of 9,10-Bis(*p* -dimethylaminostyryl)anthracene”, *J. Phys. Chem. C*, t. 116, nr 29, s. 15576–15583, lip. 2012, doi: 10.1021/jp3031094.
- [188] Y. Zhang, J. Xiang, Y. Tang, G. Xu, i W. Yan, „Transition of H- and J-aggregate of a Cyanine Dye Based on Cation Embedded in Aggregation”, *Chem. Lett.*, t. 35, nr 11, s. 1316–1317, lis. 2006, doi: 10.1246/cl.2006.1316.
- [189] S. M. Mooi, S. N. Keller, i B. Heyne, „Forcing Aggregation of Cyanine Dyes with Salts: A Fine Line between Dimers and Higher Ordered Aggregates”, *Langmuir*, t. 30, nr 32, s. 9654–9662, sie. 2014, doi: 10.1021/la502124b.

- [190] V. Kumar, G. A. Baker, i S. Pandey, „Ionic liquid-controlled J- versus H-aggregation of cyanine dyes”, *Chem. Commun.*, t. 47, nr 16, s. 4730, 2011, doi: 10.1039/c1cc00080b.
- [191] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, i F. Würthner, „Fluorescent H-Aggregates of Merocyanine Dyes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, t. 45, nr 42, s. 7026–7030, paź. 2006, doi: 10.1002/anie.200602286.
- [192] N. Ryu *i in.*, „Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift”, *Chem. Commun.*, t. 53, nr 63, s. 8870–8873, 2017, doi: 10.1039/C7CC04484D.
- [193] E. Rabinowitch i L. F. Epstein, „Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue ¹”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 63, nr 1, s. 69–78, sty. 1941, doi: 10.1021/ja01846a011.
- [194] S. Kokot, K. Komatsu, U. Meyer, i H. Zollinger, „Migration and Distribution of Crosslinking Reagents in Cellulosic Substrates Part I: A. Semiquantitative Approach for Studying Crosslinking Reagent Distributions in Cellulose”, *Text. Res. J.*, t. 45, nr 9, s. 673–681, wrz. 1975, doi: 10.1177/004051757504500905.
- [195] S. Chakraborty, P. Debnath, D. Dey, D. Bhattacharjee, i S. A. Hussain, „Formation of fluorescent H-aggregates of a cyanine dye in ultrathin film and its effect on energy transfer”, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, t. 293, s. 57–64, lis. 2014, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.07.018.
- [196] M. Janeczko, P. Karpinski, J. Mysliwiec, i K. Cyprych, „Deep-blue random lasing emission coming from the BN-heteroacenes derivatives”, *Opt. Mater.*, t. 143, s. 114150, wrz. 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.114150.
- [197] A. Andreev *i in.*, „Coherent random lasing in the deep blue from self-assembled organic nanofibers”, *J. Appl. Phys.*, t. 99, nr 3, s. 034305, luty 2006, doi: 10.1063/1.2161803.
- [198] Q. Chang, X. Shi, X. Liu, J. Tong, D. Liu, i Z. Wang, „Broadband plasmonic silver nanoflowers for high-performance random lasing covering visible region”, *Nanophotonics*, t. 6, nr 5, s. 1151–1160, maj 2017, doi: 10.1515/nanoph-2017-0010.
- [199] X. Shi *i in.*, „Random Lasing with a High Quality Factor over the Whole Visible Range Based on Cascade Energy Transfer”, *Adv. Opt. Mater.*, t. 2, nr 1, s. 88–93, sty. 2014, doi: 10.1002/adom.201300299.
- [200] S. Kim, B. Kim, J. Lee, H. Shin, Y.-I. Park, i J. Park, „Design of fluorescent blue light-emitting materials based on analyses of chemical structures and their effects”, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, t. 99, s. 1–22, sty. 2016, doi: 10.1016/j.mser.2015.11.001.
- [201] M. Grzybowski i D. T. Gryko, „Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties”, *Adv. Opt. Mater.*, t. 3, nr 3, s. 280–320, mar. 2015, doi: 10.1002/adom.201400559.
- [202] M. Santra *i in.*, „Water-Soluble Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis, Luminescence and Two-Photon Cellular Imaging Properties”, *Asian J. Org. Chem.*, t. 6, nr 3, s. 278–281, mar. 2017, doi: 10.1002/ajoc.201600613.
- [203] B. Sadowski, K. Hassanein, B. Ventura, i D. T. Gryko, „Tetraphenylethylenepyrrolo[3,2-*b*]pyrrole Hybrids as Solid-State Emitters: The Role of Substitution Pattern”, *Org. Lett.*, t. 20, nr 11, s. 3183–3186, cze. 2018, doi: 10.1021/acs.orglett.8b01011.
- [204] K. Uekama, F. Hirayama, i T. Irie, „Cyclodextrin Drug Carrier Systems”, *Chem. Rev.*, t. 98, nr 5, s. 2045–2076, lip. 1998, doi: 10.1021/cr970025p.
- [205] D. Iohara *i in.*, „Cyclodextrin-Induced Change in Crystal Habit of Acetylsalicylic Acid in Aqueous Solution”, *Cryst. Growth Des.*, t. 12, nr 4, s. 1985–1991, kwi. 2012, doi: 10.1021/cg201691c.

- [206] Z. Bikádi, R. Kurdi, S. Balogh, J. Szemán, i E. Hazai, „Aggregation of Cyclodextrins as an Important Factor to Determine Their Complexation Behavior”, *Chem. Biodivers.*, t. 3, nr 11, s. 1266–1278, lis. 2006, doi: 10.1002/cbdv.200690129.
- [207] P. Jansook, M. D. Moya-Ortega, i T. Loftsson, „Effect of self-aggregation of γ -cyclodextrin on drug solubilization”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, t. 68, nr 1–2, s. 229–236, paź. 2010, doi: 10.1007/s10847-010-9779-3.
- [208] M. Messner, S. V. Kurkov, P. Jansook, i T. Loftsson, „Self-assembled cyclodextrin aggregates and nanoparticles”, *Int. J. Pharm.*, t. 387, nr 1–2, s. 199–208, mar. 2010, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.11.035.
- [209] R. R. Dagastine, R. Manica, S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, G. W. Stevens, i F. Grieser, „Dynamic Forces Between Two Deformable Oil Droplets in Water”, *Science*, t. 313, nr 5784, s. 210–213, lip. 2006, doi: 10.1126/science.1125527.
- [210] K. Li *i in.*, „Structured cone arrays for continuous and effective collection of micron-sized oil droplets from water”, *Nat. Commun.*, t. 4, nr 1, s. 2276, sie. 2013, doi: 10.1038/ncomms3276.