

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY
Faculty of Material Science and Applied Chemistry
Institute of Applied Chemistry

Kaspars TRASKOVSKIS
Doktora studiju programmas „Ķīmija” doktorants

**FOTONIKAS UN OPTOELEKTRONIKAS IERĪČU MATERIĀLIEM
PERSPEKTĪVU AMORFO ORGANISKO SAVIENOJUMU SINTĒZE
UN ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMORPHOUS ORGANIC
MATERIALS FOR POTENTIAL APPLICATIONS IN PHOTONICS
AND OPTOELECTRONICS**

Summary of Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs (Supervisor)
Dr. chem., profesors
V. KOKARS

RTU Izdevniecība
Rīga 2014

UDK 535.215(043.2)

Tr 193 f

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes RTU „P-01” 2014. gada 8. maija sēdes lēmumu,
protokols Nr. 6.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju
īstenošanai».



This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for
the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

ISBN 978-9934-10-577-7

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ĶĪMIJAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2014. gada 30. jūnijā plkst. 15:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, *Dr. habil. chem.* Andris ZICMANIS
Latvijas Universitāte

Asociētais profesors, *Dr. chem.*, Edgars SŪNA
Latvijas Organiskās sintēzes institūts

Vadošais pētnieks, *Dr. chem.*, Aivars KRAUZE
Latvijas Organiskās sintēzes institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Kaspars Traskovskis (Paraksts)

Datums:

Darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, un tā apjoms ir 153 lapaspuses. Tas satur 76 attēlus, 8 tabulas un 11 pielikumus. Darbā citēti 149 literatūras avoti.

SATURS

Promocijas darba vispārējs raksturojums	5
Tēmas aktualitāte.....	5
Pētījumu mērķis un uzdevumi.....	5
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti	6
Darba struktūra un apjoms	6
Darba aprobācija un publikācijas	6
Promocijas darba galvenie rezultāti	9
1. Molekulāro stiklu sintēze	9
1.1. Trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- fragmentus saturošu savienojumu sintēze.....	9
1.2. 1,1,1-Trifenilalkil- fragmentus saturošu savienojumu sintēze	14
2. Savienojumu gaismas absorbcijas īpašības	17
3. Savienojumu termoplastiskās īpašības	18
4. Savienojumu NLO īpašības.....	21
5. Savienojumu hologrāfiskā ieraksta īpašības	24
Galvenie Secinājumi	26
Pateicības.....	27

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Organisko savienojumu plašais ķīmisko struktūru klāsts un to neierobežotās modifikācijas iespējas ļauj iegūt fotonikas materiālus ar specifiskām vēlamajām īpašībām un augstu veiktspēju. Minētais pētījumu virziens ir piedzīvojis savu uzplaukumu tieši pēdējā desmitgadē un ir devis praktiski pielietojamus materiālus tādās sfērās kā gaismu emitējošās diodes (OLED)¹, hologrāfiskā ieraksta materiāli², nelineāri optiskie materiāli³ un saules enerģijas šūnas⁴. Vairums fotonikā lietoto organisko vielu ir pieskaitāmas polimērmateriālu klasei, kur praktiskajam pielietojumam nepieciešamā augstas optiskās kvalitātes stiklveida fāzes veidošanās tiek panākta, fotoaktīvo komponenti kovalenti saistot vai iejaucot lielmolekulāros savienojumos. Atšķirībā no polimērmateriāliem, molekulārajiem stikliem piemīt virkne priekšrocību: atvieglota attīrīšana un struktūras pierādīšana, viegli atkārojama sintēze bez iespējamām molmasas variācijām un atvieglota materiālu struktūras-optisko īpašību kopsakarību konstatēšana⁵. Tomēr praksē šī materiālu klase ir salīdzinoši maz izplatīta, kam par iemeslu minams fakts, ka stiklveida fāzes veidošanās mazmolekulāriem savienojumiem ir vāji izprasta, un šādu materiālu iegūšana lielā mērā balstās uz mēģinājumu un kļūdu metodi.

Pētījumu mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir jaunas, universālas molekulāro stiklu iegūšanas metodes izveide, kas balstīta uz stēriski apjomīgo un nepolāro trifenilmetil- un trifenilsilil- aizvietotāju kovalentu ievadīšanu fotoaktīvās molekulās. Šāda modulāra pieeja ļautu prognozējami iegūt amorfu fāzi veidojošus, mazmolekulārus, fotonikā pielietojamus savienojumus. Kā sintezēto materiālu praktiskā pielietojuma demonstrācijas virzieni paredzēti nelineāri optiskā (NLO) efekta un hologrāfiskā ieraksta pētījumi.

Darba uzdevumi:

1) Veikt tādu „donors- π elektronu tilts- akceptors” (D- π -A) tipa trifenilmetil- vai trifenilsilil- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēzi, kas ir piemēroti NLO un hologrāfiskā ieraksta pētījumu veikšanai.

¹ Walzer, K., Männig, B., Pfeiffer, M., Leo, K. *Chemical Reviews*. 2007 107, 1233-1271.

² Natansohn, A., Rochon, P. *Chemical Reviews*. 2002, 102, 4139-4175.

³ Dalton, L. R., Sullivan, P. A., Bale, D. H. *Chemical Reviews*. 2010, 110, 25-55.

⁴ Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S. *Chemical Reviews*. 2007, 107, 1324-1338.

⁵ Strohhriegel, P., Grazulevicius, J. V. *Advanced Materials*. 2002, 14, 1439-1452.

2) Analizēt iegūto savienojumu UV-VIS absorbcijas, termoplastisko, NLO un hologrāfiskā ieraksta īpašību atkarību no to struktūras.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Izstrādāta un izanalizēta jauna molekulāro stiklu iegūšanas metode, kas izmantojama dažādu struktūru polāriem organiskajiem hromoforiem. Savienojumu praktiskais pielietojums demonstrēts, iegūstot materiālus ar nelineāri optisko aktivitāti, un tajos sekmīgi veicot hologrāfisko ierakstu.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sastāv no trim nodaļām: literatūras apskata, rezultātu izvērtējuma un eksperimentālās daļas. Literatūras apskatā apkopoti organisku materiālu nelineāri optiskā efekta un hologrāfiskā ieraksta teorētiskie aspekti un fizikālo parametru-savienojumu struktūru kopsakarības. Apkopota informācija arī par molekulāro stiklu materiālu klasi. Rezultātu izvērtējuma daļā izklāstīta savienojumu iegūšana, to gaismas absorbcijas un termoplastiskās īpašības. Iztirzātas un analizētas materiālu NLO un hologrāfiskā ieraksta īpašības atkarībā no savienojumu strukturālās uzbūves. Eksperimentālajā daļā doti līdz šim literatūrā neaprašīti vielu sintēžu apraksti un veikto fizikālo eksperimentu metodika.

Darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, un tā apjoms ir 153 lapaspuses. Tas satur 76 attēlus, 8 tabulas, 149 literatūras avotus un 11 pielikumus.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti atspoguļoti 11 publikācijās. Visi publicētie darbi indeksēti zinātnisko rakstu bibliogrāfiskajā datubāzē SCOPUS.

Publicētie raksti:

1. Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Modular approach to obtaining organic glasses from low-molecular weight dyes using 1,1,1-triphenylpentane auxiliary groups: Nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*. 2013, 99(3), 1044-1050.
2. Ozols, A., Augustovs, P., Kokars, V., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of holographic grating period on its relaxation in a molecular glassy film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013, 49(1), art. no. 012043.

3. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.
4. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Saharov, D. Holographic studies of photoinduced anisotropy in molecular glassy films containing diphenylamine azochromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012011.
5. Tokmakovs, A., Rutkis, M., Traskovskis, K., Zarins, E., Laipniece, L., Kokars, V., Kampars, V. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by triphenyl modified chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012034.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2012, 8434, art. no. 84341P.
7. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of light polarization on holographic recording in glassy azocompounds and chalcogenides. *Central European Journal of Physics*. 2011, 9(2), 547-552.
8. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Kampars, V., Rutkis, M. Synthesis and nonlinear optical properties of novel N,N-dihydroxyethyl based molecular organic glasses using triaryl substitutes as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011, 8113, art. no. 81130Z.
9. Traskovskis, K., Kokars, V., Ozols, A., Augustovs, P. Synthesis and properties of new glassy molecular and oligomer azocompounds suitable for holographic recordings. *Advanced Materials Research*. 2011, 222, 267-270.
10. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50(1), 17-25.
11. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Green and red laser holographic recording in different glassy azocompounds. *Optical Materials*. 2010, 32(8), 811-817.

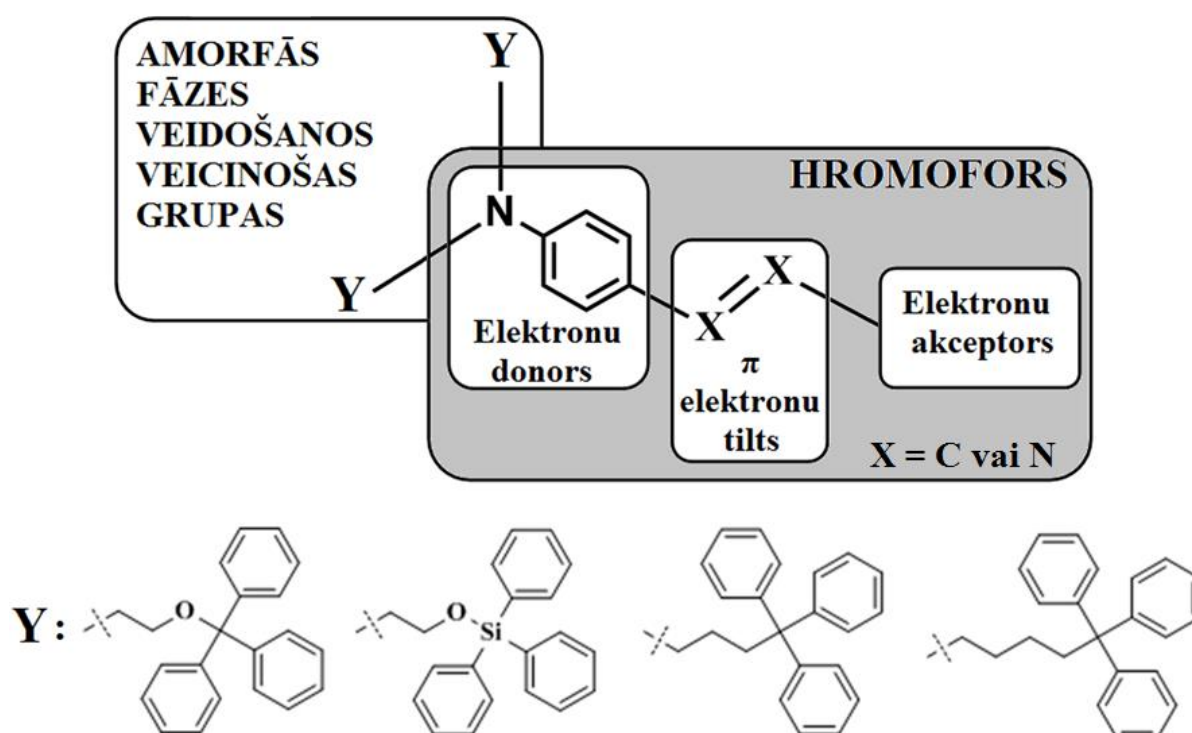
Promocijas darba rezultāti prezentēti 7 starptautiskajās zinātniskajās konferencēs:

1. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Dendrimeric and Molecular Approach Designing Triphenyl Groups Containing Organic Glass NLO Materials. 9th International Conference on Organic Electronics ICOE, Francija, Grenoble, 18.-20. jūnijs, 2013.
2. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenylpentane Substituents Containing Molecular Glasses with Nonlinear Optical Activity. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2013 (FM&NT 2013). Igaunija, Tartu, 21.-24. aprīlis, 2013.
3. Traskovskis, K., Kokars, V., Tokmakovs, A., Mihailovs, I., Rutkis, M. Use of Modular Approach to Obtain Molecular Glasses for Photonics: Triphenyl Moieties. Riga Technical University 53rd International Scientific. Latvija, Rīga, 11.-12. oktobris, 2012. 45-45.
4. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Rutkis M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. SPIE Photonics Europe. 2012, Brisele, Beļģija, 16.-19. aprīlis, 2012.
5. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Kampars V., Rutkis M. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Novel N,N-Dihydroxyethyl Based Molecular Organic Glasses Using Triaryl Substitutes as Amorphous Phase Formation Enhancers. SPIE Optics+Photonics 2011, Photonic Devices + Applications. Amerikas Savienotās Valstis, Sandjēgo, Kalifornija, 21.-25. augusts, 2011.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Small Molecular Azobenzene and Indanedione Based Chromophores as Potential Non Linear Optics Materials. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2011 (FM&NT). Latvija, Rīga, 5.-8. aprīlis, 2011.
7. Traskovskis, K., Kokars, V., Augustovs, P., Ozols, A. Synthesis and Properties of New Glassy Molecular and Oligomers Azocompounds Suitable for Holographic Recordings. The 9th International Conference on Global Research and Education. Latvija, Rīga, 9.-12. augusts, 2010.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

1. Molekulāro stiklu sintēze

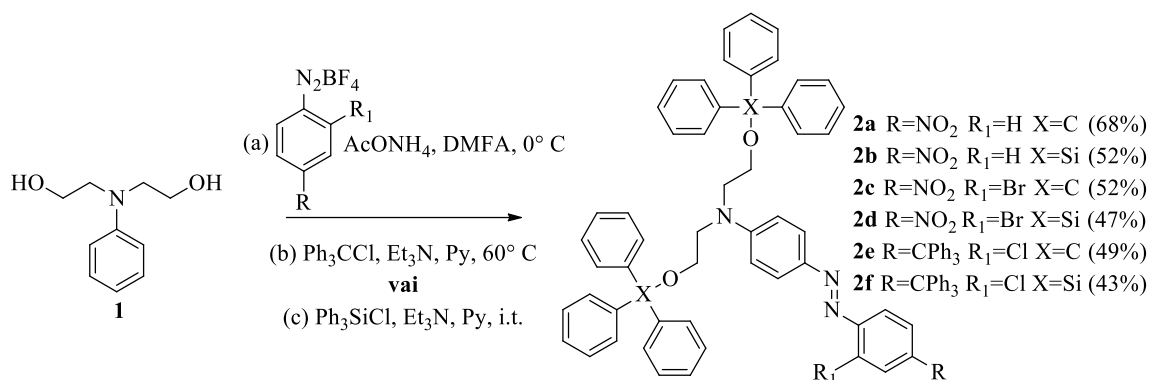
Mūsu darba grupas pētījumu gaitā konstatējām, ka trifenilmetilgrupas ievadīšana mazmolekulāru hromoforu molekulās veicina šādu savienojumu amorfās fāzes veidošanās spēju. Pamatojoties uz šo novērojumu, izvirzījām mērķi izvērtēt minētās strukturālās pieejas piemērotību fotonikas materiālu iegūšanai. Atbilstoši 1. attēlā dotajai vispārīgajai strukturālajai shēmai, sintezējām sēriju savienojumu, kuros variētas trifenilmetilgrupas un hromoforu struktūras. D- π -A tipa hromoforu izvēle tika balstīta uz to piemērotību NLO un hologrāfisko pētījumu vajadzībām.



1. att. Darbā demonstrētā modulārā pieeja hromoforus saturošu molekulāro stiklu iegūšanai.

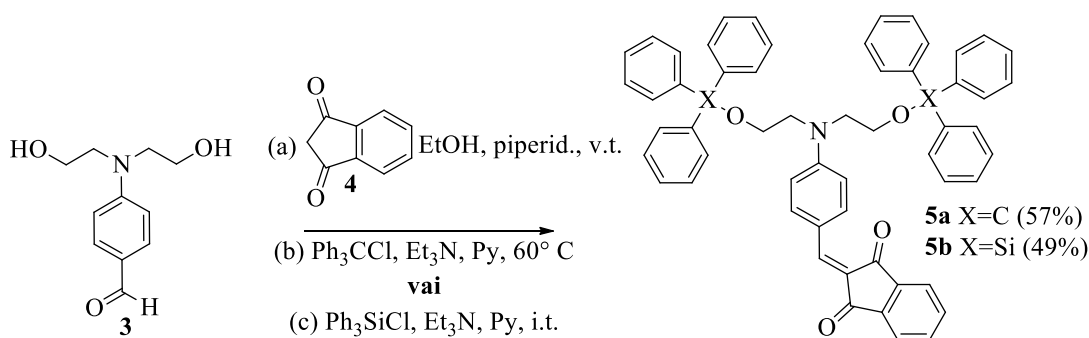
1.1. Trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- fragmentus saturošu savienojumu sintēze

Atbilstoši 2. attēlam, veicām azohromoforus saturošu molekulāro stiklu sintēzi, kas īstenojama 2 stadijās. Sākotnēji azosametinot anilīnu **1** ar akceptorus aizvietotajus saturošiem diazonija sāļiem, un tad alkilējot iegūtā starpprodukta brīvās hidroksilgrupas ar tritilhlorīdu vai trifenilsililhlorīdu, ieguvām mērķsavienojumus **2a-f**.



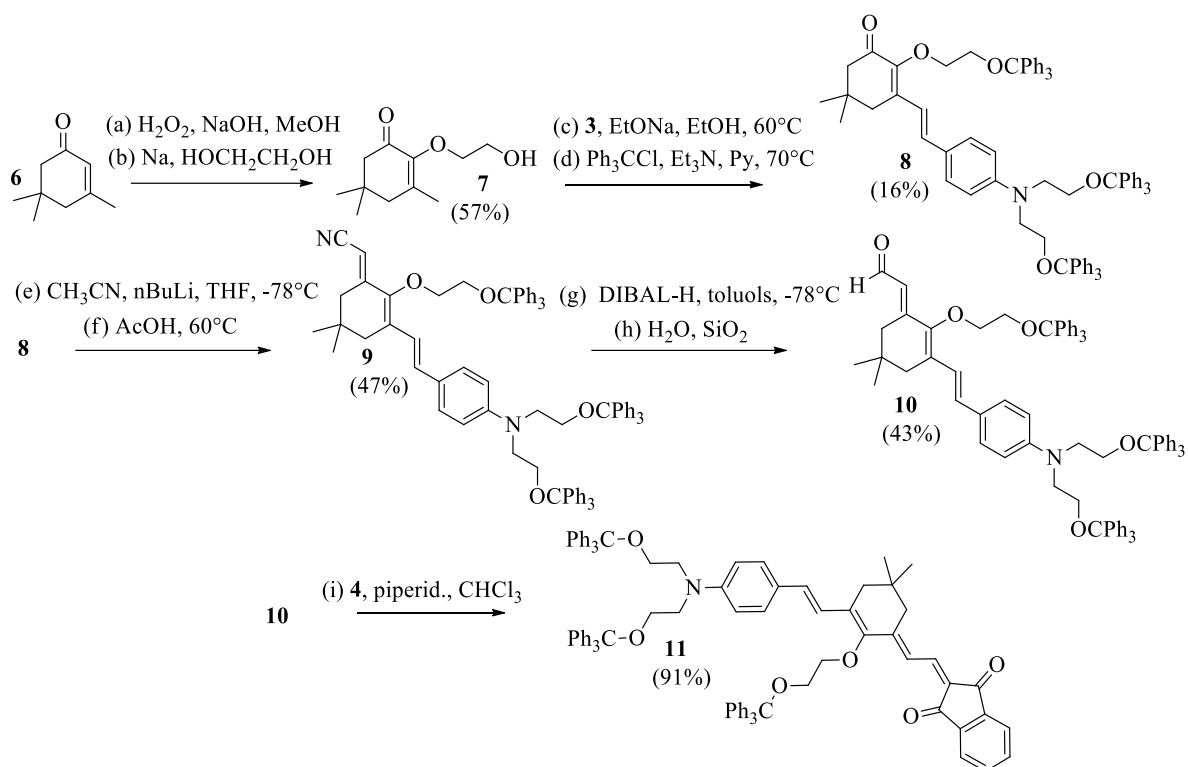
2. att. Trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- fragmentus saturošu azobenzolu sintēze.

Indāndiona akceptoru fragmentu saturošiem hromoforiem piemīt salīdzinoši zems dipola moments, bet augsta hiperpolarizējamības (β) vērtība, kas tos padara perspektīvus NLO pētījumiem. Benzilidēn-1,3-indāndionu **5a,b** sintēze īstenojama, sākotnēji veicot Knēvenāgela kondensāciju starp 1,3-indāndionu **4** un aldehīdu **3** un sekojoši ievadot molekulā trifenilaizvietotājus (3. attēls).



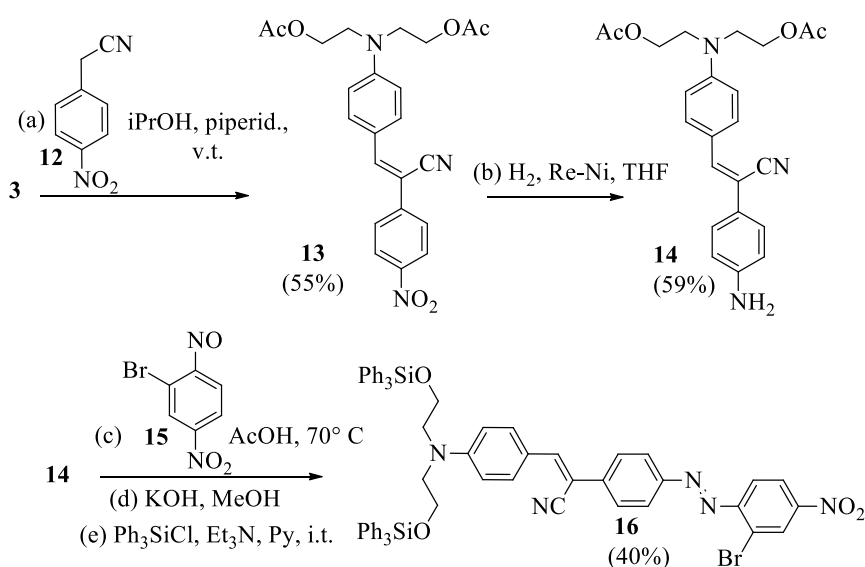
3. att. Trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- fragmentus saturošu benzilidēn-1,3-indāndionu sintēze.

Hromoforu β vērtības palielināšana panākama, pagarinot to konjugācijas ķēdes garumu. Ar šādu mērķi veicām poliēna **11** sintēzi (4. attēls), kā bāzes savienojumu izmantojot 2 pozīcijā 2-hidroksietoksi aizvietotāju saturošo izoforonu **7**. Pēc kondensācijas ar aldehīdu **3** un hidroksilgrupu tritilēšanas tika iegūts starpprodukts **8**. Stērisko efektu dēļ savienojuma karbonilgrupa ir raksturojama ar zemu reaģētspēju, tāpēc poliēna ķēdes garums tika pagarināts, karbonilgrupai pievienojot acetonitrilu, dehidratējot iegūto trešējo spirtu, reducējot nitrilgrupu līdz imīnam, tad to hidrolizējot. Aldehīda **10** kondensācijas reakcijā ar 1,3-indāndionu tika iegūts vēlamais produkts **11**.



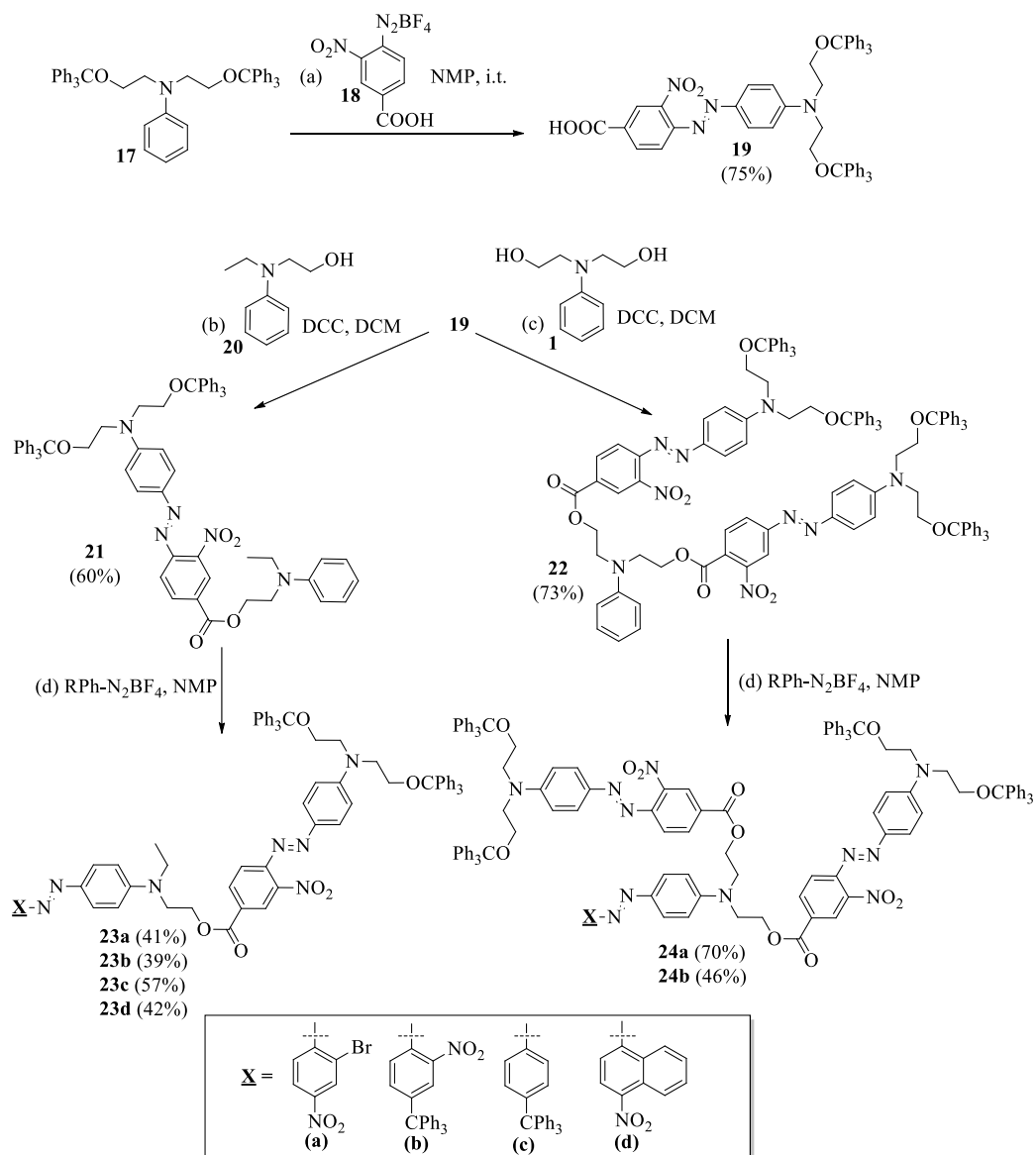
4. att. Poliēna **11** sintēzes shēma.

Veicām arī pagarinātas donoru un akceptoru saistošās konjugācijas ķēdes stilbēna-azobenzola tipa hromofora **16** sintēzi (5. attēls). Kondensējot aldehīdu **3** ar p-nitrobenzilcianīdu (**12**), tika iegūts stilbēns **13**, kura nitrogrupu tālāk reducējām līdz amīnam Reneja niķeļa klātbūtnē. Mērķa hromofors tika iegūts Milsa reakcijas rezultātā starp anilīnu **14** un nitrozosavienojumu **15**, pēc kā veicām acetilgrupu nošķelšanu un trifenilsililgrupas ievadīšanu.



5. att. Stilbēna-azobenzola tipa hromofora **16** sintēze.

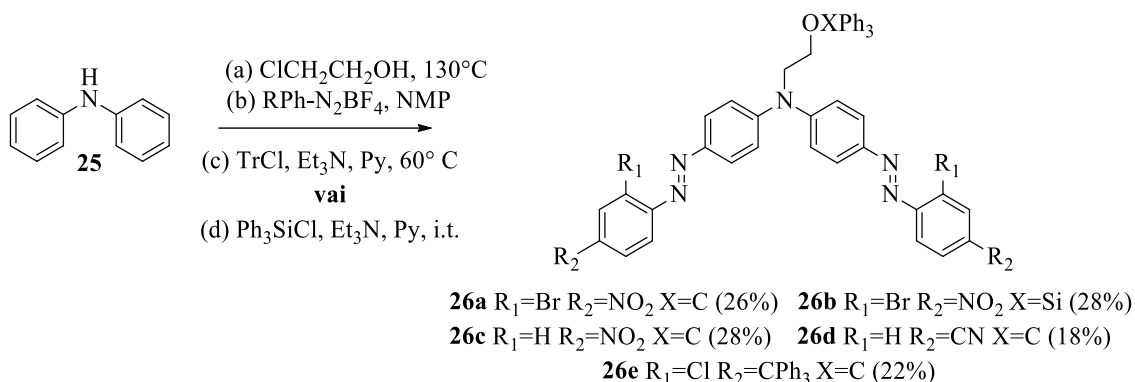
Organisko savienojumu spēju veidot amorfo fāzi veicina to struktūras sazarošana. Pēc 6. attēlā dotās metodikas tika iegūti amorfu fāzi veidojoši divus vai trīs azobenzolus saturošie sazarotas struktūras savienojumi **23a-d** un **24a,b**, kuros palielināta fotoaktīvā hromofora masas daļa un samazināts trifenilaizvietotāju skaits.



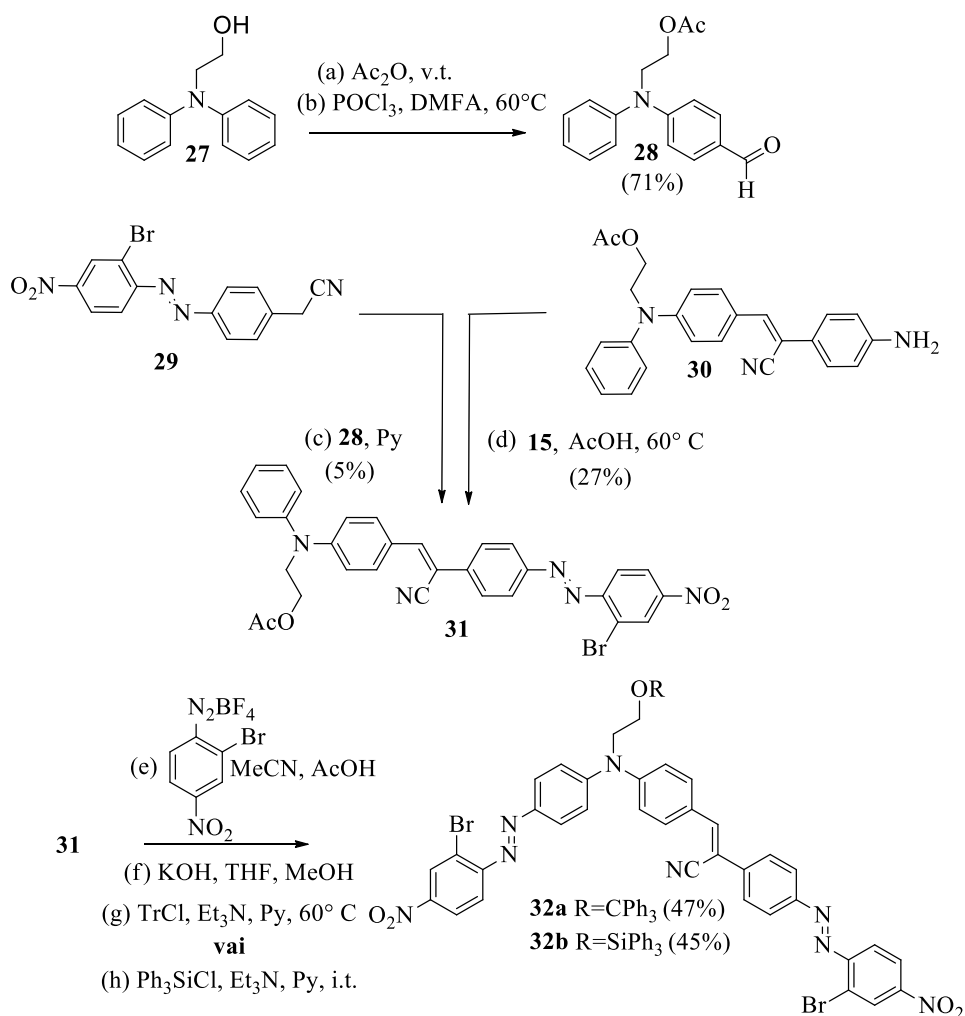
6. att. Sazarotas struktūras molekulāro stiklu **23a-d** un **24a-b** sintēze.

Pa abiem benzola gredzeniem funkcionalizēti, difenilamīna donoro fragmentu saturoši hromofori literatūrā līdz šim nav apskatīti. Šāda tipa amorfu fāzi veidojoši azobenoli iegūstami atbilstoši 7. attēlā dotajam sintēzes ceļam, alkilējot difenilamīnu ar 2-hloretanolu, veicot diazosametinašānu un ievadot molekulā trifenilmetil- vai trifenilsilil- aizvietotājus. Difenilamīna diazosametinašānas process raksturojams ar sākotnēji strauju reakciju pa vienu no difenilamīna gredzeniem, kamēr reakcija pa otru fenilgredzenu norit daudz lēnāk, ko

nosaka samazinātātais elektronegatīvais daļlādiņš uz difenilamīna slāpekļa atoma. Pilnīga azosametināšanās netika panākta pat vairākkārtīgā diazonija sāls pārākumā, un produkti tika izdalīti, hromatogrāfiski atdalot bis un mono azosavienojumu maisījumu.



7. att. Azobenzolu sintēze uz difenilamīna bāzes.

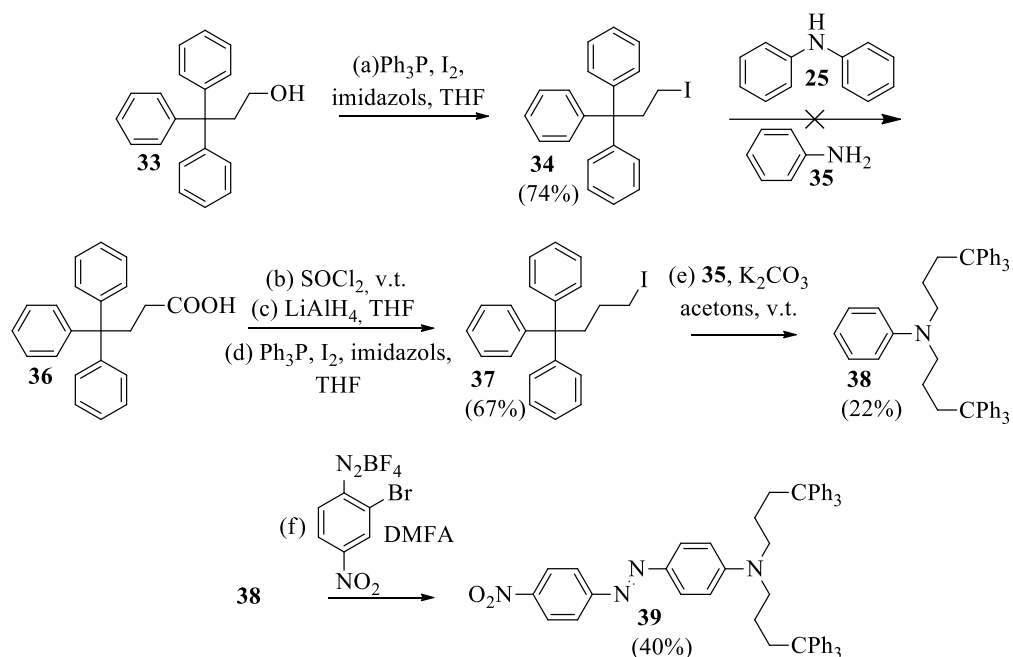


8. att. Nesimetrisku hromoforu sintēze uz difenilamīna bāzes.

Veicām arī nesimetrisko, uz difenilamīna bāzēto savienojumu **32a-b** sintēzi (8. attēls). Vienā no difenilamīna gredzeniem tika ievadīts hromofora **16** analogs, kamēr otrā vienkāršs azohromofors. Stilbēna-azobenzola sistēmu ieguvām ar divām metodēm, Milsa reakcijā starp anilīnu **29** un nitrozosavienojumu **15** vai kondensējot aktīvo metilēngrupu saturošo azobenzolu **30** ar aldehīdu **28**. Daudz augstāks sintēzes iznākums tika konstatēts pirmajā gadījumā. Sekojošā azosametnāšanas reakcija īstenojama vāji skābā vidē, acetonitrila-etiķskābes šķīdinātāju sistēmā.

1.2. 1,1,1-Trifenilalkil- fragmentus saturošu savienojumu sintēze

Kā trifenilmetoksi- grupas saturošo savienojumu potenciālo pielietojumu limitējošu faktoru ir jāmin tritilēteru zemā ķīmiskā stabilitāte skābā vidē. Šāda īpašība var apgrūtināt materiālu praktisko pielietojumu fotonikas iekārtās, ja to tehnoloģiskie ražošanas procesi vai ekspluatācijas apstākļi paredzētu materiālu pakļaušanu skābas vides iedarbībai. Turklāt tādejādi tiek ierobežoti arī iespējamie savienojumu sintēzes ceļi. Tādēļ izvirzījām mērķi iegūt amorfu fāzi veidojošus savienojumus, kur trifenilmetilgupa un hromofors būtu saistīti tikai ar ķīmiski izturīgo C-C saiti. Strukturālie meklējumi tika uzsākti atbilstoši 9. attēlam.

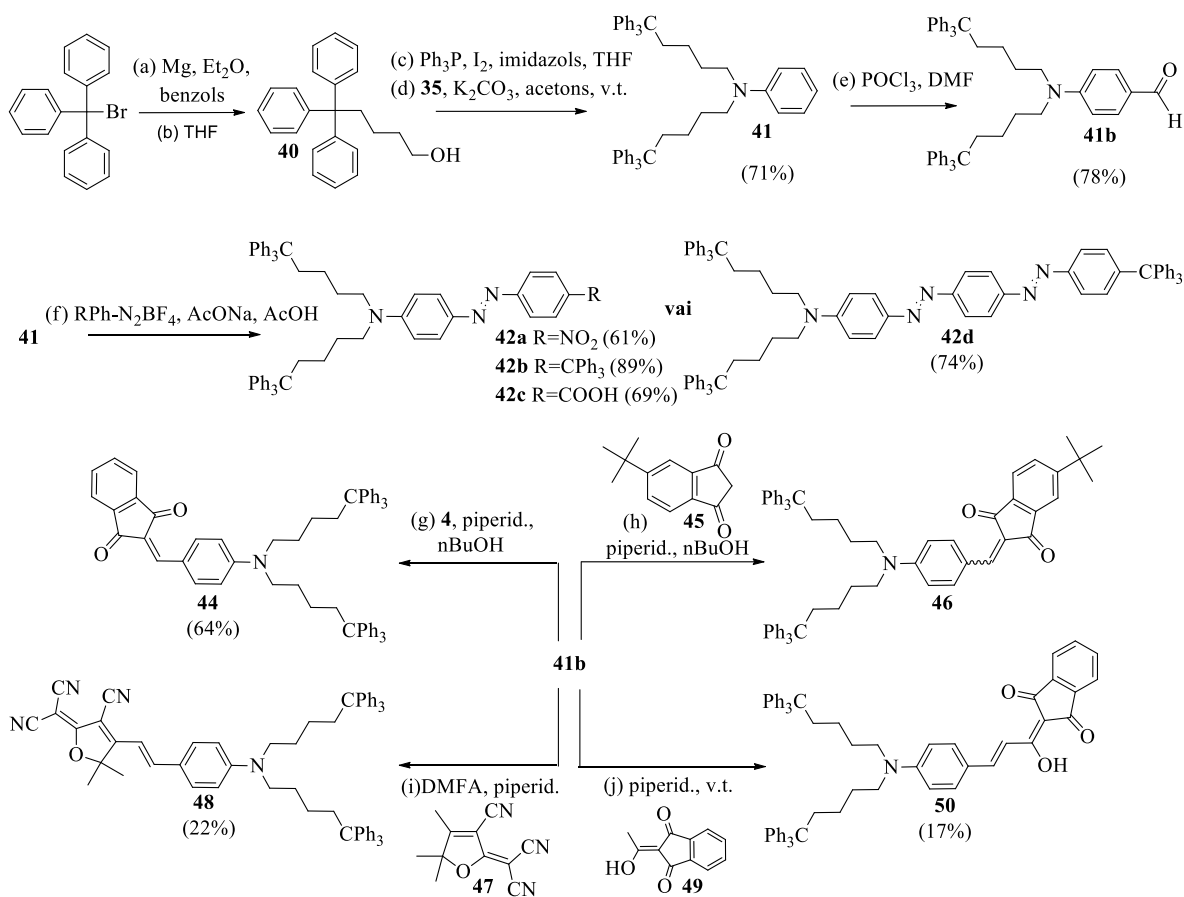


9. att. 1,1,1-Trifenilbutilfragmentu saturošā savienojuma **39** sintēze.

Tika konstatēts, ka sintezētais 1,1,1-trifenilpropil-3-jodīds nereaģē ar aromātiskajiem anilīniem, kas saistāms ar trifenilmetilgrupas radītiem stēriskiem traucējumiem. Pagarinot oglekļa ķēdi, savienojuma butil- analogs **37** spēja alkilēt anilīnu. Tomēr tālāk iegūtais

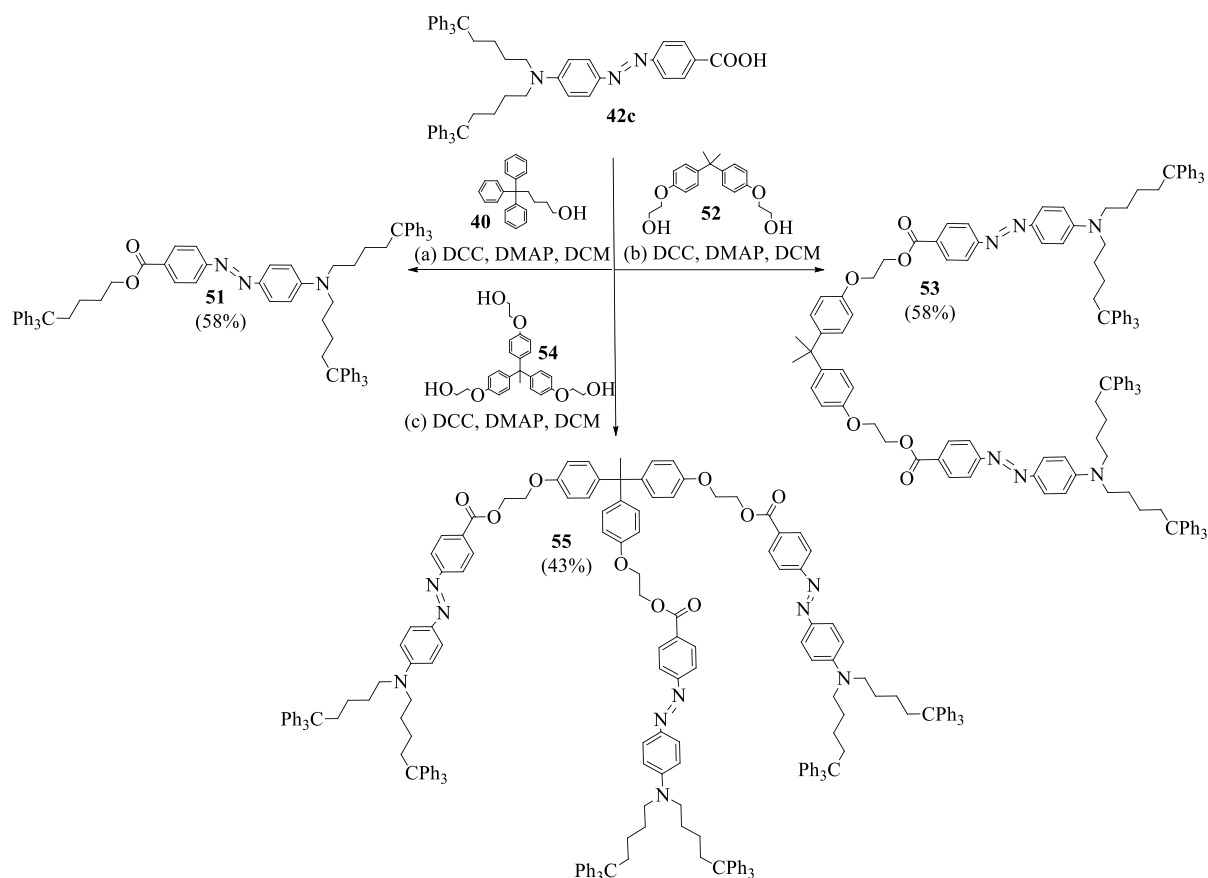
galaprodukts **39** uzrādīja neapmierinošu amorfās fāzes veidošanās spēju un šķīdību organiskajos šķīdinātājos.

Turpmākajos pētījumos konstatējām, ka molekulārie stikli veiksmīgi iegūstami, hromoforu molekulās ievadot vēl par vienu C atomu pagarināto 1,1,1-trifenilpentil- grupu. Savienojumi iegūti atbilstoši 10. attēlam, sākotnēji sintezējot anilīnu **41** un aldehīdu **41b**, un sekojošu azosametnāšanas vai kondensācijas reakciju rezultātā iegūstot vēlamos galaproduktus.



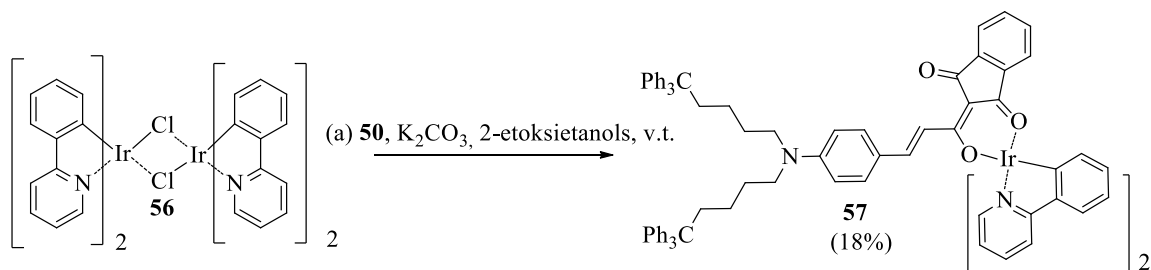
10. att. 1,1,1-Trifenilpentil- fragmentu saturošu molekulāro stiklu sintēze.

Lai labāk izprastu savienojumu struktūru ģeometriskās uzbūves ietekmi uz NLO īpašībām, atbilstoši 11. attēlam tika veikta vienādu hromoforu saturošu dažādas morfoloģijas dendrimēru un molekulāro savienojumu sintēze.



11. att. Molekulārā savienojuma **51** un dendrimēru **53**, **55** sintēze.

Plaši pielietota organisko fotonikas materiālu klase ir pārejas metālu kompleksi. Kā gaismu emitējošas komponentes OLED sistēmās bieži tiek izmantoti fenilpiridīna Ir(III) kompleksu strukturāli atvasinājumi. Ar mērķi demonstrēt mūsu izstrādātās molekulāro stiklu iegūšanas metodes pielietojumu arī šāda tipa savienojumiem, atbilstoši 12. attēlam tika veikta Ir(III) kompleksa **57** sintēze. No literatūrā zināmā starpprodukta **56** un diketona funkcionālo fragmentu saturošā cinnamoil-1,3-indāndiona atvasinājuma **50** bāzes klātbūtnē tika iegūts vēlamais produkts. Savienojums **57** raksturojams ar augstu šķīdību nepolāros šķīdinātājos un spēju veidot amorfu fāzi. Dotā tipa savienojumu plašāki pētījumi tiks attīstīti nākotnē.



12. att. Ir(III) kompleksa **57** sintēze.

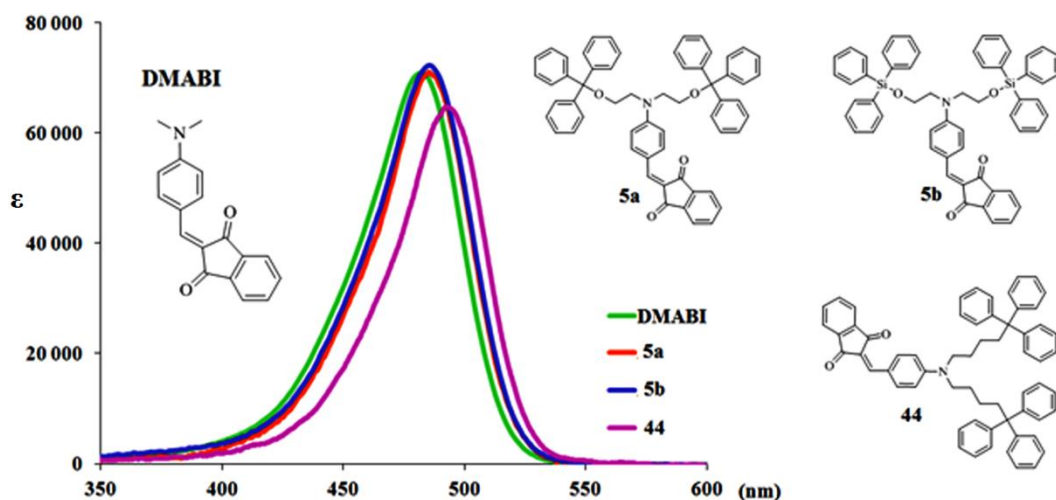
2. Savienojumu gaismas absorbcijas īpašības

Sintezēto savienojumu UV-VIS absorbcijas maksimumu vērtības metilēnchlorīda šķīdumā apkopotas 1. tabulā. Atkarībā no hromoforu akceptorā fragmenta spēka un konjugācijas tilta garuma maksimumu viļņa garumi ir robežās no 427 līdz 598 nm, un ir raksturojami ar vienu platu absorbcijas joslu spektra redzamajā daļā.

1. tabula. Absorbcijas joslu maksimumu viļņa garumu un ekstinkcijas koeficientu vērtības.

Savienojums	λ_{\max} , nm	Igε	Savienojums	λ_{\max} , nm	Igε
2a	486	4,53	26c	514 ^{DMFA}	4,60
2b	485	4,49	26d	484 ^{DMFA}	4,58
2c	507	4,54	26e	497 ^{DMFA}	4,59
2d	506	4,52	32a	504	4,71
2e	433	4,50	32b	504	4,71
2f	431	4,52	42a	494	4,46
5a	485	4,85	42b	427	4,37
5b	485	4,85	42c	462	4,39
11	598	4,78	42d	502	4,47
16	502	4,55	44	492	4,78
23a	491	4,82	46	490	4,86
23b	469	4,78	48	591	4,91
23c	453	4,68	50	518	4,96
23d	490	4,81	51	455	4,40
24a	485	4,99	53	454	4,47
24b	471	4,95	55	455	4,47
26a	534 ^{DMFA}	4,57	57	451	3,51
26b	534 ^{DMFA}	4,57		-	

Lai novērtētu elektronu donorajā fragmentā ievadīto trifenilaizvietotāju ietekmi uz hromoforu gaismas absorbciju, salīdzinājām sintezēto benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu un standartvielas **DMABI** UV-VIS absorbcijas līknes. (13. attēls). Starp trifenilaizvietotājus saturošajiem savienojumiem, ar trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi-grupām funkcionalizētās vielas **5a-b** uzrāda absorbcijas joslas hipsohromu nobīdi. To var skaidrot ar skābekļa atoma induktīvā efekta izsauktu nedaudz samazināto elektronu blīvumu uz slāpekļa. Ņemot vērā pie N atoma esošo aizvietotāju līdzīgos elektroniskos efektus, bija sagaidāms, ka savienojumu **DMABI** un **44** absorbcijas līknes pārklāsies. Tomēr ir novērojama ievērojama nobīde. Tas liecina, ka apjomīgās trifenilmetil grupas izraisa lokālu vides polaritātes maiņu hromofora telpiskā tuvumā un izsauc tā pozitīvu solvatochromismu.



13. att. Benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu gaismas absorbcija CH_2Cl_2 šķīdumā.

3. Savienojumu termoplastiskās īpašības

Amorfu fāzi veidojošu materiālu termoplastisko īpašību izplatītākā raksturošanas metode ir diferenciāli skenējošā kalorimetrija (DSC), kas ļauj konstatēt temperatūras izmaiņu rezultātā notiekošas fāžu pārejas. No tām būtiska materiālu praktiskā pielietojuma izvērtēšanai ir stiklošanās temperatūra (T_g), jo raksturo makroskopisku molekulu kustības procesu sākumpunktu. Ņemot vērā paredzētos pielietojuma virzienus, līdz ar T_g sasniegšanu notiek NLO efekta un hologrāfiskā ieraksta dzēšanās. Iegūtās savienojumu T_g un sadalīšanās temperatūru vērtības apkopotas 2. tabulā.

Konstatējām ievērojamas materiālu termoplastisko īpašību atšķirības atkarībā no izmantotā trifenilaizvietotāja tipa. Veicām kvantu ķīmiskos aprēķinus, kuru rezultātā ieguvām fenilgredzenu rotācijas potenciālās enerģijas līknes trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi-fragmentiem (14. attēls)⁶. Tās parāda, ka trifenilsilil- grupas fenilgredzeni ir konformacionāli daudz kustīgāki, kas saistāms ar silīcija atoma palielināto izmēru un pagarināto C-Si saiti. Savienojumu konformacionālās brīvības pieaugums saistāms ar molekulāro stiklu stabilitātes paaugstināšanos un stiklošanās temperatūras kritumu⁷, un šāda likumsakarība novērota arī mūsu sintezēto savienojumu gadījumā. Kā redzams 15. attēlā dotajā materiālu **5a-b** amorfās fāzes DSC līkņu salīdzinājumā, trifenilmetoksi- grupu saturošais savienojums **5a** sildīšanas rezultātā kristalizējas, kas liecina par amorfās fāzes zemāku stabilitāti. Līdzīgs secinājums izdarāms arī salīdzinot minēto materiālu plānu filmu mikroskopa attēlus pēc ilgstošas uzglabāšanas, kur savienojuma **5a** gadījumā novērojama kristalizācijas procesa sākšanās.

⁶ Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.

⁷ Naito, K., Miura, P. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97, 6240-6248.

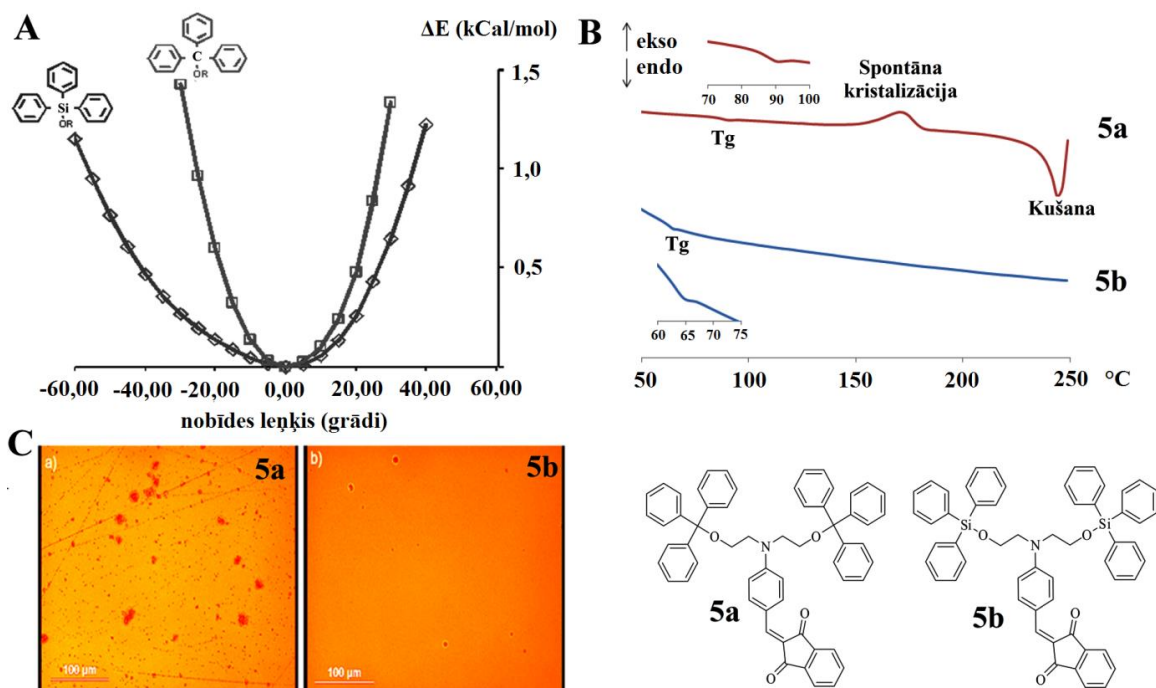
Vienādu hromoforus saturošos materiālos trifenilmetoksi- grupas nomaiņa uz trifenilsililoksi- grupu izsauc T_g vērtības krišanos 25-60° C robežās.

2. tabula. Materiālu T_g un sadalīšanās temperatūras.

Savienojums	T_g , °C	$T_{sadal.}$, °C	Savienojums	T_g , °C	$T_{sadal.}$, °C
2a	75	292	26c	101	248
2b	51	295	26d	103	245
2c	- ^a	- ^a	26e	109	245
2d	53	315	32a	- ^a	- ^a
2e	- ^b	300	32b	65	240
2f	71	330	42a	73	320
5a	88	330	42b	89	355
5b	62	340	42c	107	240
11	108	253	42d	93	331
16	67	295	44	81	298
23a	98	242	46	96	290
23b	112	248	48	108	279
23c	108	238	50	83	252
23d	100	240	51	67	267
24a	113	241	53	- ^b	295
24b	121	245	55	104	313
26a	110	250	57	127	294
26b	51	240		-	

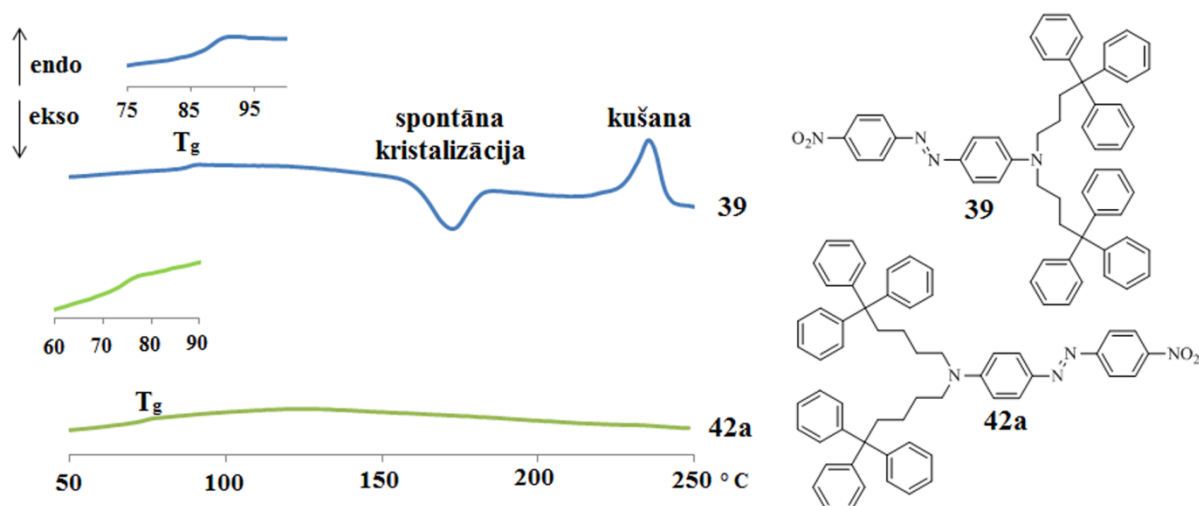
^aSavienojums amorfo fāzi neveido.

^bSavienojums amorfo fāzi veido, bet T_g signālu DSC termogrammā neizdevās konstatēt.



14. att. Trifenilmetoksi un trifenilsililoksi fragmentu atšķirīgās īpašības: kvantu ķīmiskie aprēķini (A), materiālu DSC līknes (B) un paraugu optiskā mikroskopa attēli (C).

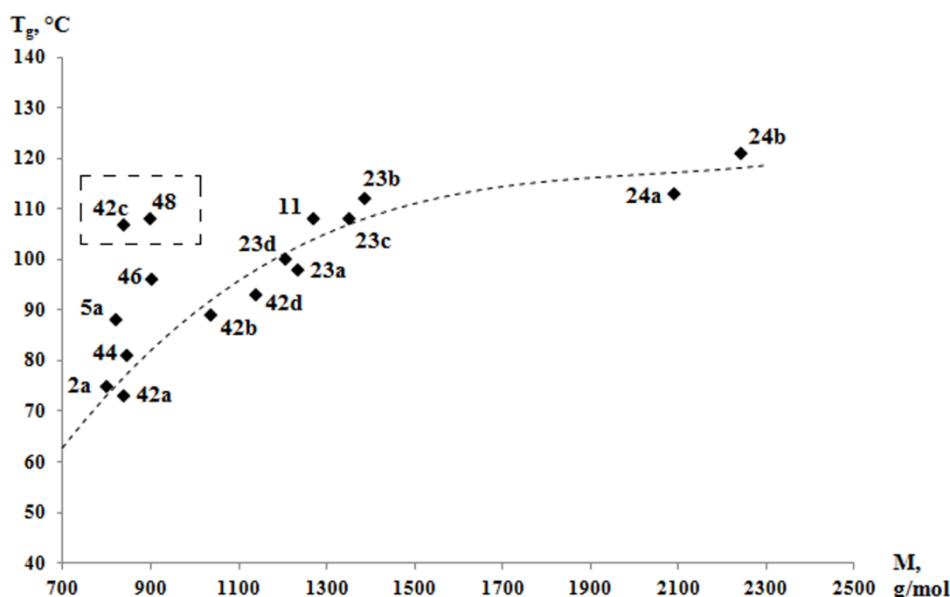
1,1,1-Trifenilalkil- modificējošo aizvietotāju gadījumā blakus trifenilgrupai atrodas sp^3 hibridizēts ogleklis, starp kura aizvietotājiem un fenilgrupām pastāv spēcīga stēriska mijiedarbība. Tās rezultātā fenilgredzenu rotācija ir ierobežota, un amorfās fāzes veidošanai nepieciešamo savienojumu konformacionālo brīvības pakāpi nodrošina lokanā hromoforu un trifenilmetilgrupu saistošā alkilķēde. No iegūtajiem datiem secināms, ka molekulārie stikli iegūstami, ja C-C ķēde sastāv no vismaz 4 oglekļa atomiem. 1,1,1-Trifenilbutilgrupas gadījumā tika iegūts savienojums ar zemu amorfās fāzes stabilitāti un šķīdību, kamēr 1,1,1-trifenilpentilgrupas ievadīšana šos trūkumus novērsa (15. attēls).



15. att. 1,1,1-Trifenilbutil- un 1,1,1-trifenilpentil- fragmentus saturošu materiālu amorfās fāzes DSC līknes.

Konstatējām, ka savienojumu T_g vērtība pieaug, līdz ar to molmasu. Novērotā sakarība uz anilīna bāzes sintezētajiem, trifenilmetoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- fragmentus saturošajiem savienojumiem grafiski dota 16. attēlā. Redzams, ka straujš T_g pieaugums novērojams savienojumu molmasu 800-1300 (g/mol) apgabalā, kamēr tālāka molekulu masas palielināšana T_g vērtību vairs būtiski nepalielina, un tā stabilizējas 120° C robežās. Atsevišķi savienojumi uzrāda savai relatīvi nelielajai molmasai netipiski augstu T_g (skat. **42c** un **48**), kas skaidrojams ar dotajām struktūrām specifisku starpmolekulāru agregātu veidošanos cietajā fāzē⁸.

⁸ Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. *Dyes and Pigments*. 2013, 99, 1044-1050.



16. att. Trifenilmetoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- grupas saturošo molekulāro stiklu molmasu un T_g vērtību sakarība

4. Savienojumu NLO īpašības

Veicām savienojumu NLO īpašību raksturošanu, ar kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem (Gaussian 09W programmatūras pakete) prognozējot molekulu hiperpolarizējamību (β) un dipola momentu (μ), kā arī eksperimentāli nosakot nelineāri optiskos koeficientus (d_{33}) elektriskajā laukā orientētās materiālu plānās kārtiņās (Maker fringe metodika)^{6,8}. Materiālu paraugi tika pagatavoti ar rotācijas pārklāšanas palīdzību no koncentrētiem hloroforma šķīdumiem. NLO efekta termisko noturību raksturojām ar parametru T_{SHI50} , kas atbilst temperatūrai, pie kuras sākotnējā otrās harmonikas ģenerācijas intensitāte ir kritusies par pusi. Minētie parametri apkopoti 3. tabulā.

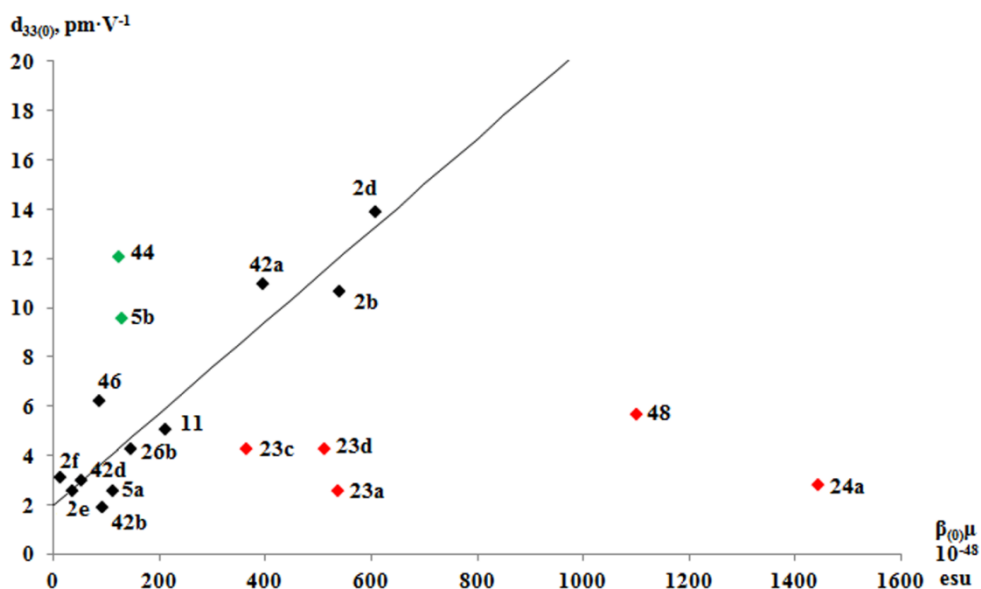
Veicām materiālu aprēķināto molekulāro parametru un to eksperimentāli noteiktās makroskopiskās NLO efektivitātes korelāciju (17. attēls). Vairumam materiālu novērojama lineāra sakarība starp molekulu raksturojošo parametru $\beta\mu$ (hiperpolarizējamības un dipola momenta reizinājums) un nelineāri optisko koeficientu d_{33} . Šāds novērojums sakrīt ar teoriju, kas paredz, ka materiāla NLO efektivitāte ir proporcionāla lielumam β un hromoforu polāro kārtību raksturojošajam parametram $\cos^3\theta$, kas, savukārt, ir proporcionāls lielums molekulu dipola momentam³. Grafikā ar iekrāsotajiem punktiem atzīmēti savienojumi, kas minētajai korelācijai neseko. Pazemināta d_{33} vērtība (17. attēls, sarkanā krāsa) konstatēta savienojumiem, kuros hromoforiem ir nepietiekama telpiskā izolācija vai paaugstināts dipola moments. Minētie parametri kavē orientēšanas procesu un samazina sasniedzamo materiālā

esošo hromoforu polāro kārtību. Paaugstināts rezultāts sasniegts benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **5b** un **44** gadījumā, un saistāms ar struktūru specifisku, polāri sakārtotu molekulu pakošanos cietajā fāzē.

3. tabula. Savienojumu molekulārie parametri un NLO raksturlielumi.

Savienojums	$\beta_{(0)}, 10^{-30}$ esu ^a	μ, D^a	$d_{33(0)},$ $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	$T_{SH150},$ $^{\circ}\text{C}$
2b	56,9	9,5	10,7	52
2d	64,7	9,4	13,9	53
2e	13,5	2,6	2,6	84
2f	6,0	2,1	3,1	56
5a	39,9	2,8	2,6	85
5b	41,4	3,1	9,6	56
11	63,9	3,3	5,1	76
26a	55,6	9,7	2,6	74
26c	47,4	7,7	4,3	101
26d	51,4	9,9	4,3	90
26a	89,6	15,9	2,8	99
26b	21,5	6,8	4,3	50
42a	40,3	9,8	11,0	66
42b	20,1	2,6	3,0	73
42d	32,7	2,8	1,9	92
44	31,0	4,0	12,1	74
46	27,7	3,1	6,2	75
48	60,1	18,3	5,7	86

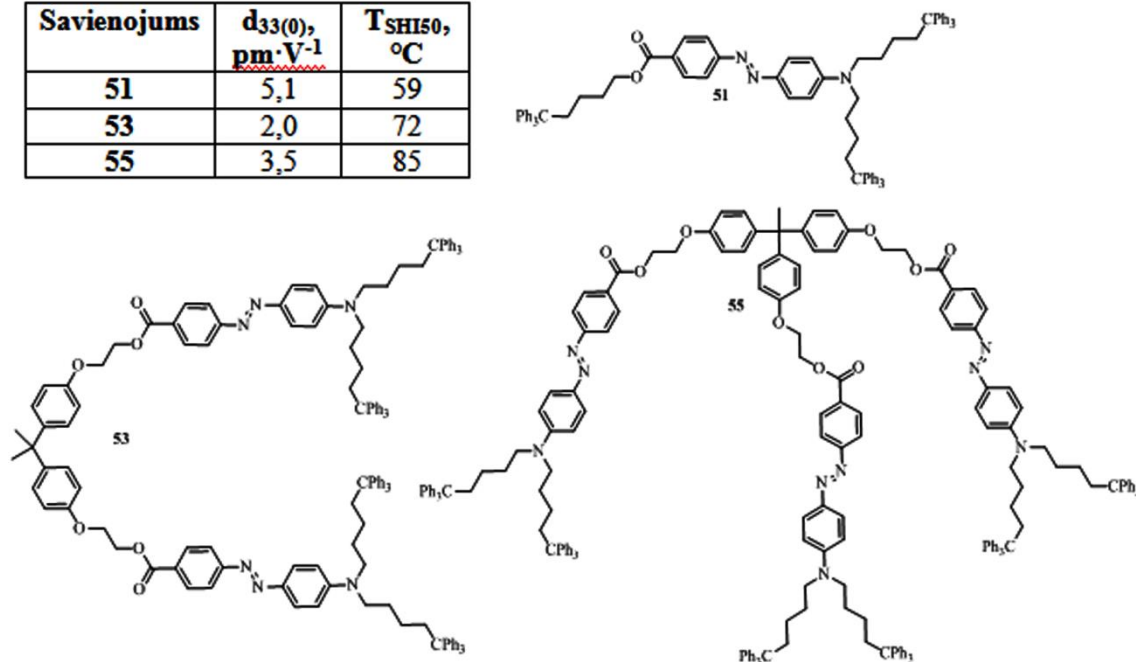
^aVērtības iegūtas, izmantojot kvantu ķīmiskos aprēķinus.



17. att. Materiālu molekulāro parametru un makroskopiskās NLO efektivitātes korelācija.

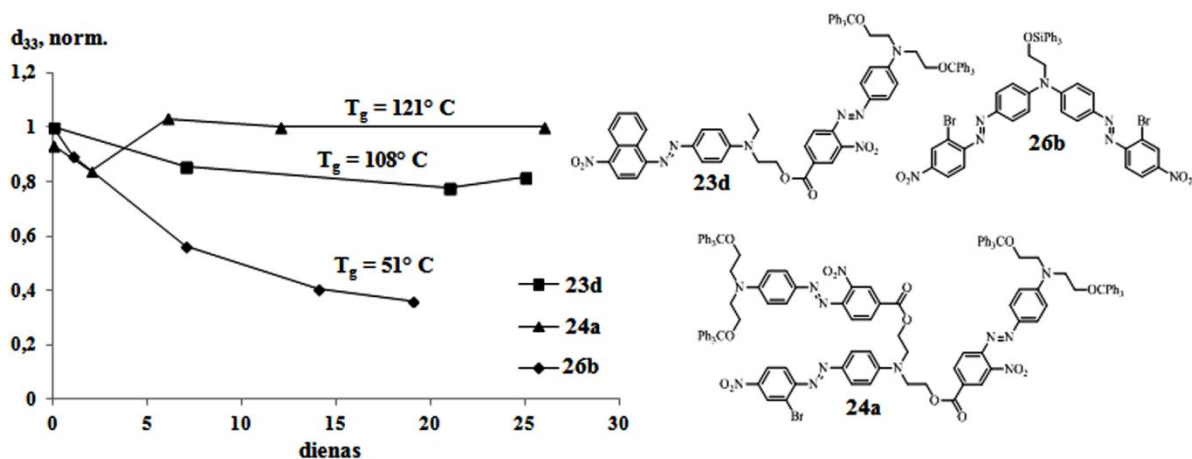
Salīdzinot vienādus hromoforus saturošā molekulārā savienojuma **51** un dendrimēra tipa materiālu **53**, **55** NLO efektivitāti, konstatējām, ka augstāka efektivitāte sasniedzama savienojuma **51** gadījumā (18. attēls). Tas skaidrojams ar augstāku hromoforu polāro kārtību minētā savienojuma orientētos paraugos. Sintezētajos dendrimēros orientēšanas procesa efektivitāti ierobežo molekulu ģeometrija, jo hromoforu savstarpējo novietojumu molekulā nosaka tetraedriskais centrālais sp^3 hibridizētais oglekļa atoms.

Savienojums	$d_{33(0)}$, $pm \cdot V^{-1}$	T_{SHI50} , $^{\circ}C$
51	5,1	59
53	2,0	72
55	3,5	85



18.att. Molekulārā savienojuma **51** un dendrimēra tipa materiālu **53**, **55** NLO parametri.

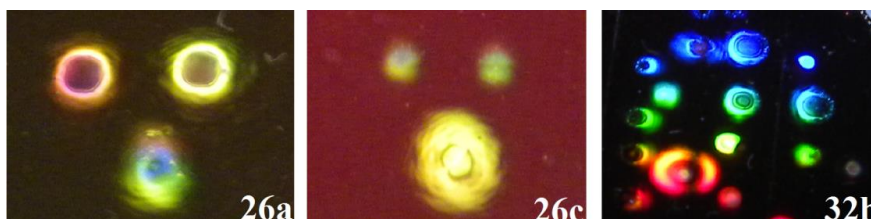
NLO efekta termiskā noturība ir atkarīga no T_g vērtības, jo līdz ar molekulu makroskopisko kustības procesu sākšanos notiek hromoforu polārās kārtības dzēšanās. Šādu likumsakarību novērojām sintezētajiem materiāliem, kur T_g pieaugums izsauc T_{SHI50} palielināšanos. Tomēr NLO efekta dzēšanās vairumam savienojumu notiek pie zemākām temperatūrām kā noteiktā T_g . Tas skaidrojams ar salīdzināmo amorfo fāzu termodinamisko vēsturi, jo T_g tika mērīta kausējumiem, kamēr T_{SHI50} no strauji iztvaicēta šķīduma iegūtam stiklam, kas neizslēdz šķīdinātāja molekulu klātbūtni cietajā fāzē. NLO aktivitātes saglabāšanās materiālu uzglabāšanas laikā atkarīga no T_g vērtības. Kā uzskatāmi redzams 19. attēlā, paraugi ar T_g vērtību virs $100^{\circ}C$, istabas temperatūrā savu efektivitāti gandrīz pilnībā saglabā, kamēr savienojums **26b**, kam T_g ir salīdzinoši tuva istabas temperatūrai, NLO efektivitāti strauji zaudē.



19. att. Istabas temperatūrā uzglabātu paraugu NLO efektivitātes izmaiņa.

5. Savienojumu hologrāfiskā ieraksta īpašības

Veicām hologrāfiskā ieraksta eksperimentus sintezēto azohromoforus saturošu materiālu plānās kārtiņās^{9,10}. Ieraksta efektivitāte tika raksturota ar parametru SDE (pašdifrakcijas efektivitāte), kas ir ierakstošā starojuma pirmās kārtas difragētā stara jaudas un krītošā starojuma jaudas attiecība. Kā papildus raksturojošais lielums tika ieviests parametrs REF (ieraksta efektivitātes faktors), kas ir SDE un ieraksta specifiskās enerģijas attiecība. Materiāliem ar augstāku jutību uz ierakstošo starojumu sagaidāma augstāka REF vērtība. Eksperimentāli iegūtie ierakstu raksturojošie parametri ir apkopoti 4. tabulā, savukārt atsevišķos materiālos veiktais hologrāfiskais ieraksts redzams 20. attēlā.



20. att. Paraugos **26a**, **26c** un **32b** veiktais hologrāfiskais ieraksts.

Mēģinot saistīt savienojumu strukturālās un hologrāfiskā ieraksta īpašības, secinājām, ka ieraksta raksturlielumi ir atkarīgi no izmantotā hromofora polaritātes. Kamēr SDE parametra sistemātiska variācija atkarībā no izmantoto hromoforu molekulārajiem parametriem nav novērojama, polārāku hromoforu gadījumā ievērojami pieaug maksimālās ieraksta efektivitātes sasniegšanai nepieciešamais laika periods. Tas saistāms ar aprūtināto

⁹ Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. *Optical Materials*. 2010, 32, 811-817.

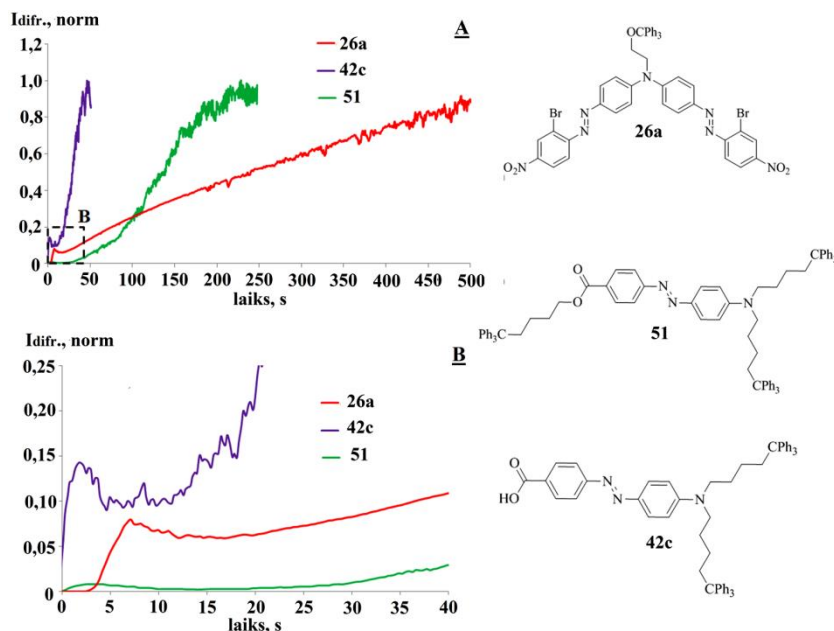
¹⁰ Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50, 17-25.

masas pārnesei ieraksta laikā, ko izsauc molekulu dipola-dipola sadarbība. Tās dēļ tiek kavēta fotoinducētā *cis-trans* izomerizācija un spiediena gradientu izsuktā molekulu kustība. Samazinātais ieraksta laiks ievērojami paaugstina mazpolāro savienojumu (**42b**, **42c** un **51**) REF parametru, līdz ar to tieši šie savienojumi jāuzskata par perspektīvākajiem praktiskajam pielietojumam.

4. tabula. Hologrāfisko ierakstu raksturojošie parametri.

Savienojums	SDE, %	REF, (%cm) ² /kJ	t _{max} , min ^a	λ _{ier.} ,nm (polarizācija)
2d	31,0	195	60	633 (p)
23b	0,02	6·10 ⁻⁵	80	532 (p)
26a	15,4	136	22	633 (p)
26b	0,8	0,3	24	633 (p)
26c	5,4	16,0	24	633 (p)
26d	8,4	18,7	48	633 (p)
26e	0,4	0,1	24	532 (p)
32b	8,9	257,5	4	633 (p)
42a	6,4	28,5	34	633 (p)
42b	20,0	1129	15	533 (p)
42c	2,2	524	1	533 (p)
42d	0,1	0,01	36	633 (p)
51	15,6	3088	4	533 (p)

^a Maksimālās ieraksta efektivitātes sasniegšanas laiks.



21. att. Atsevišķu savienojumu hologrāfiskā ieraksts dinamika. Ieraksta efektivitāte fiksēta, mērot ierakstošā caurejošā starojuma 1. kārtas difragētā stara intensitāti.

Atsevišķu savienojumu ieraksta dinamika dota 21. attēlā. Process raksturojams ar diviem etapiem, strauju laušanas koeficienta režģa rašanos materiāla tilpumā (B) un sekojošu makroskopisku masas pārnese procesu- virsmas reljefa režģa (SRG) veidošanos (A).

GALVENIE SECINĀJUMI

1. Trifenilmetoksi-, trifenilsililoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- aizvietotāju ievadīšana polāru hromoforu molekulās ļauj iegūt amorfu fāzi veidojošus, fotonikas materiāliem izmantojamus molekulāros savienojumus.
2. Trifenilsililoksi- aizvietotājus saturošie materiāli uzrāda augstāku amorfās fāzes stabilitāti kā trifenilmetoksi- grupu saturošie, kas skaidrojams ar pagarinātās C-Si saites dēļ palielināto fenilgrupu rotācijas brīvību. Šī paša iemesla dēļ trifenilmetoksi- grupas nomaina uz trifenilsililoksi- grupu izsauca materiālu T_g vērtības krišanos par 20-60° C.
3. Trifenilmetoksi- aizvietotājus saturošo savienojumu amorfās fāzes stabilitāte paaugstināma, palielinot trifenilmetoksi- grupu skaitu vai sazarojot to struktūru.
4. 1,1,1-Trifenilalkil- modificējošo grupu gadījumā materiālu amorfās fāzes veidošanās spēja ir atkarīga no hromoforu un trifenilmetilgrupu saistošā lokanā C-C tiltiņa garuma, jo trifenilmetil- grupai blakusesošais sp^3 hibridizētais C atoms ierobežo fenilgredzenu rotācijas brīvību. Amorfās fāzes veidošanai nepieciešamā C-C tiltiņa minimālais garums ir četri oglekļa atomi.
5. Trifenilmetoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- aizvietotājus saturošo amorfo materiālu gadījumā T_g vērtība pieaug līdz ar savienojumu molmasu 800-1500 g/mol apgabalā, bet tālāk stabilizējas pie 120° C atzīmes. Tas liecina, ka šis ir maksimāli sasniedzamais T_g lielums darbā apskatītajai materiālu klasei.
6. Vairumam sintezēto savienojumu novērojama lineāra pozitīva korelācija starp materiālu NLO makroskopisko efektivitāti un molekulu raksturojošo parametru $\beta\mu$ (hiperpolarizējamības un dipola momenta reizinājumu). Atsevišķi savienojumi uzrāda dotajai korelācijai neatbilstoši zemu NLO efektivitāti, kas skaidrojams ar to nepietiekamās telpiskās izolācijas vai molekulas paaugstinātā dipola momenta izsauktu cietās fāzes agregātu veidošanos.
7. Sintezētajos azohromoforus saturošajos materiālos hologrāfiskā ieraksta ātrums atkarīgs no hromoforu polaritātes, un ir daudz straujāks mazpolāru hromoforu gadījumā.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību promocijas darba vadītājam Dr. chem., profesoram Valdim Kokaram par ievadu saistošajā fotonikas pētījumā virzienā, kā arī sniegto atbalstu un radošo virzību bez kuras darba tapšana nebūtu iespējama.

Vēlētos pateikties arī RTU Lietišķās ķīmijas institūta kolēģēm Kristīnei Lazdovičai un Līgai Liepiņai par sintezēto materiālu termisko īpašību un gaismas absorbcijas mērījumu veikšanu.

Izsaku pateicību Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Fotonikas materiālu fizikas nodaļas Organisko materiālu laboratorijas darbiniekiem Andrejam Tokmakovam un Igoram Mihailovam par materiālu nelineāri optisko īpašību mērījumiem un kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem, kā arī Dr. phys. Mārtiņam Rutkim par eksperimentu plānošanu un vērtīgām idejām, kas palīdzēja iegūtos datus analizēt.

Pateicos arī Dr. habil. phys. profesoram Andrim Ozolam (RTU Tehniskās fizikas institūts, Starojuma inženierfizikas profesora grupa) par viņa vadībā veiktajiem hologrāfiskā ieraksta mērījumiem un vērtīgām konsultācijām hologrāfiskā ieraksta jautājumos.

TABLE OF CONTENTS

Introduction	29
Research objective and tasks	29
Scientific novelty and main results	30
The structure of doctoral thesis	30
Approbation and publications	30
Main Results.....	33
1. Synthesis of Molecular Glasses.....	33
1.1. Synthesis of Triphenylmethoxy- and Triphenylsilyloxy- Fragments Containing Compounds.....	33
1.2. Synthesis of 1,1,1-Triphenylalkyl Fragments Containing Compounds	38
2. Light Absorption Properties of Compounds	41
3. Thermoplastic Properties of Compounds	42
4. NLO Properties	45
5. Holographic recording properties.....	48
Conclusions	50
Acknowledgments	51

INTRODUCTION

A wide variety of possible structural modifications for organic compounds allows obtaining materials with specific properties and high performance parameters. The use of organic photonic materials has notably increased in the last decade, particularly for the applications in OLEDs¹, holographic recording², non-linear optics³ and solar energy cells⁴. A commonly used material class for these applications is polymeric compounds, where a photoactive component is covalently bound to or mixed in high molar weight molecules. Compared to polymers, molecular glasses have numerous advantages as an easier purification, characterization and in batch-to-batch reproducible synthesis without molecular weight fluctuations⁵. Nevertheless, the practical use of molecular glasses is limited because the material class is poorly understood and the synthesis of known structures is mostly based on the trial and error method.

Research objective and tasks

The objective of the thesis was development of a new structural design for synthesis of molecular glasses that would be based on the introduction of triphenylmethyl or triphenylsilyl groups in photoactive molecules. Such a modular approach would predictably allow obtaining amorphous phase forming low-molecular weight compounds. To demonstrate the practical applications for the obtained materials, non-linear optical (NLO) and holographic recording experiments were planned.

According to the objective the following tasks were set:

- 1) To synthesize “electron donor- π bridge-electron acceptor” (D- π -A) type triphenylmethyl or triphenylsilyl substituents containing molecular glasses suitable for NLO and holographic recording experiments.
- 2) To identify the relations between compounds UV-VIS absorption, thermoplastic, NLO and holographic recording properties and their structure.

¹ Walzer, K., Männig, B., Pfeiffer, M., Leo, K. *Chemical Reviews*. 2007 107, 1233-1271.

² Natansohn, A., Rochon, P. *Chemical Reviews*. 2002, 102, 4139-4175.

³ Dalton, L. R., Sullivan, P. A., Bale, D. H. *Chemical Reviews*. 2010, 110, 25-55.

⁴ Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S. *Chemical Reviews*. 2007, 107, 1324-1338.

⁵ Strohriegl, P., Grazulevics, J. V. *Advanced Materials*. 2002, 14, 1439-1452.

Scientific novelty and main results

A new structural design for molecular glass synthesis has been developed and is applicable for structurally different polar chromophores. The properties of materials have been analyzed. The practical applications of acquired materials are demonstrated by successful NLO and holographic recording experiments.

The structure of doctoral thesis

The doctoral thesis consists of three chapters: literature review, discussion and experimental part. The literature review summarizes theoretical aspects of nonlinear optics and holographic recordings focusing on the use of organic materials. The literature regarding molecular glass type materials is also reviewed. Discussion part consists of describing the compound synthesis, light absorption and thermoplastic properties. Taking compound structures into the consideration, NLO and holographic recording properties of materials are discussed. Experimental part describes synthetic procedures and methodology of physical measurements. The thesis is written in Latvian on 153 pages, contains 76 figures, 8 tables. 11 Supplements are given; 149 literature references are cited.

Approbation and publications

The research results summarized in the thesis are published in 11 publications. All articles are indexed in bibliographic database SCOPUS. Publication list:

1. Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Modular approach to obtaining organic glasses from low-molecular weight dyes using 1,1,1-triphenylpentane auxiliary groups: Nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*. 2013, 99(3), 1044-1050.
2. Ozols, A., Augustovs, P., Kokars, V., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of holographic grating period on its relaxation in a molecular glassy film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013, 49(1), art. no. 012043.
3. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.

4. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Saharov, D. Holographic studies of photoinduced anisotropy in molecular glassy films containing diphenylamine azochromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012011.
5. Tokmakovs, A., Rutkis, M., Traskovskis, K., Zarins, E., Laipniece, L., Kokars, V., Kampars, V. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by triphenyl modified chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012034.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2012, 8434, art. no. 84341P.
7. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of light polarization on holographic recording in glassy azocompounds and chalcogenides. *Central European Journal of Physics*. 2011, 9(2), 547-552.
8. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Kampars, V., Rutkis, M. Synthesis and nonlinear optical properties of novel N,N-dihydroxyethyl based molecular organic glasses using triaryl substitutes as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011, 8113, art. no. 81130Z.
9. Traskovskis, K., Kokars, V., Ozols, A., Augustovs, P. Synthesis and properties of new glassy molecular and oligomer azocompounds suitable for holographic recordings. *Advanced Materials Research*. 2011, 222, 267-270.
10. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50(1), 17-25.
11. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Green and red laser holographic recording in different glassy azocompounds. *Optical Materials*. 2010, 32(8), 811-817.

The results have also been presented in 7 international scientific conferences:

1. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Dendrimeric and Molecular Approach Designing Triphenyl Groups Containing Organic Glass NLO Materials. 9th International Conference on Organic Electronics ICOE, France, Grenoble, June 18-20, 2013.
2. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenylpentane Substituents Containing Molecular Glasses with Nonlinear Optical Activity. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2013 (FM&NT 2013). Estonia, Tartu, April 21-24, 2013.
3. Traskovskis, K., Kokars, V., Tokmakovs, A., Mihailovs, I., Rutkis, M. Use of Modular Approach to Obtain Molecular Glasses for Photonics: Triphenyl Moieties. Riga Technical University 53rd International Scientific. Latvia, Riga, October 11-12, 2012.
4. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Rutkis M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. SPIE Photonics Europe. 2012, Brussels, Belgium, April 16-19, 2012.
5. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Kampars V., Rutkis M. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Novel N,N-Dihydroxyethyl Based Molecular Organic Glasses Using Triaryl Substitutes as Amorphous Phase Formation Enhancers. SPIE Optics+Photonics 2011, Photonic Devices + Applications. USA, San Diego, California, August 21-25, 2011.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Small Molecular Azobenzene and Indanedione Based Chromophores as Potential Non Linear Optics Materials. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2011 (FM&NT). Latvia, Riga, April 5-8, 2011.
7. Traskovskis, K., Kokars, V., Augustovs, P., Ozols, A. Synthesis and Properties of New Glassy Molecular and Oligomers Azocompounds Suitable for Holographic Recordings. The 9th International Conference on Global Research and Education. Latvia, Riga, August 9-12, 2010.

MAIN RESULTS

1. Synthesis of Molecular Glasses

During our investigations we discovered that the functionalization of chromophores with triphenylmethyl groups allows obtaining amorphous phase forming compounds. Based on this finding we set an objective to investigate, is the mentioned structural design suitable for production of photonics materials. According to the general structural scheme (Figure 1) we synthesized the series of compounds where chromophore and triphenyl moiety structures were modified. The D- π -A chromophores were chosen based on suitability for NLO and holographic recording experiments.

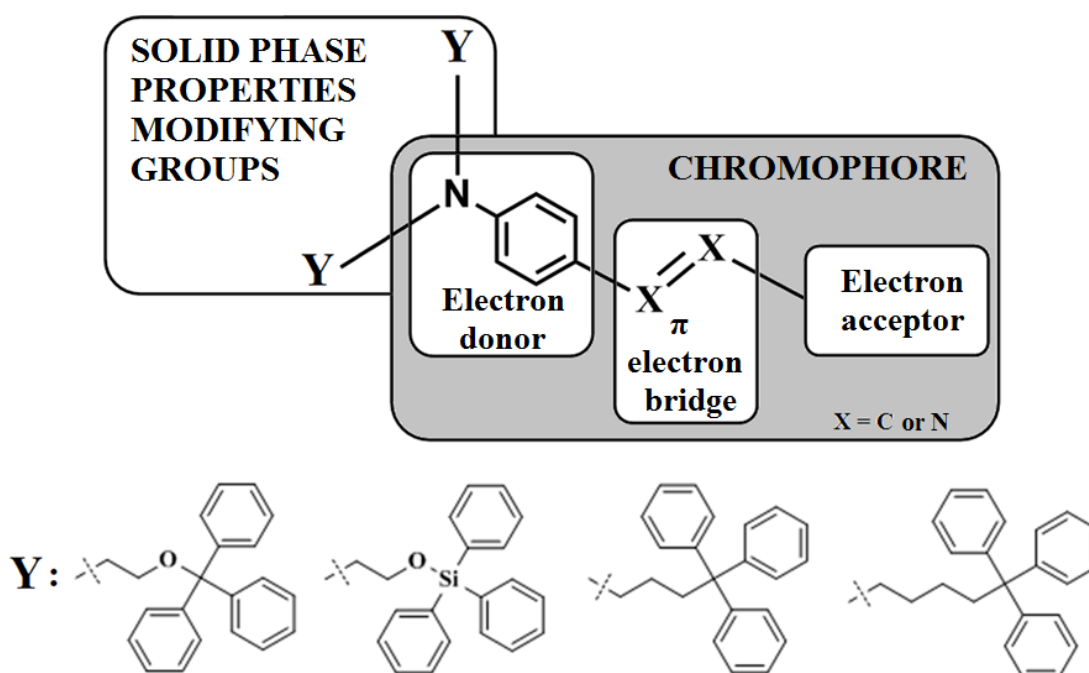


Figure 1. The demonstrated structural approach to molecular glass synthesis.

1.1. Synthesis of Triphenylmethoxy- and Triphenylsilyloxy- Fragments Containing Compounds

Azochromophore containing molecular glasses **2a-f** can be obtained in two-step synthesis (Figure 2) by carrying azocoupling reaction between aniline **1** and acceptor substituents containing diazonium salts and sequent alkylation of the free hydroxyl groups with triphenylmethyl chloride or triphenylsilyl chloride.

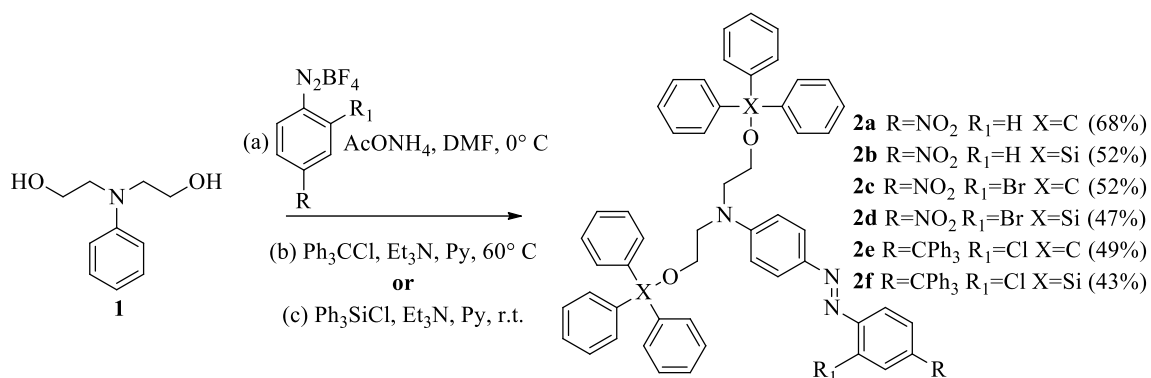


Figure 2. Synthesis of azochromophores containing molecular glasses **2a-f**.

Because of high hyperpolarizability (β) and low dipole moment values the indanedione acceptor fragment containing chromophores are perspective for NLO applications. The synthesis of benzylidene-1,3-indanediones **5a,b** can be realized by Knoevenagel condensation between 1,3-indanedione **4** and aldehyde **3** followed by introduction of triphenyl substituents (Figure 3).

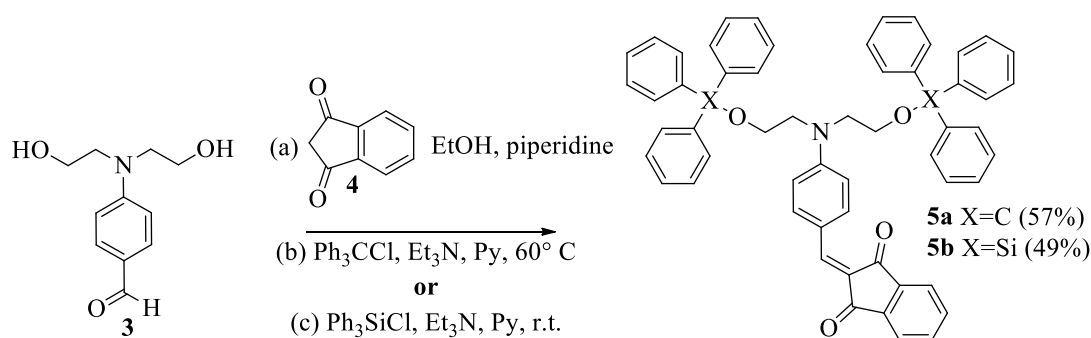


Figure 3. Synthesis of benzylidene-1,3-indanediones **5a,b**.

The β value of chromophores can be increased by lengthening their conjugation chain. With such a purpose we synthesized polyene **11** (Figure 4). As the base compound, in 2-position 2-hydroxyethoxy substituent containing isophorone **7**, was used. After the condensation with aldehyde **3** and tritylation of free hydroxyl groups, intermediate product **8** was obtained. The carbonyl group of compound **8** has low reactivity due to sterical hindrance. Because of this the chain length of polyene was increased by addition of acetonitrile fragment to carbonyl group, sequent dehydration of tertiary alcohol, reduction of cyano group to imine and following hydrolysis to aldehyde. The condensation of aldehyde **10** with 1,3-indanedione gave the desired product **11**.

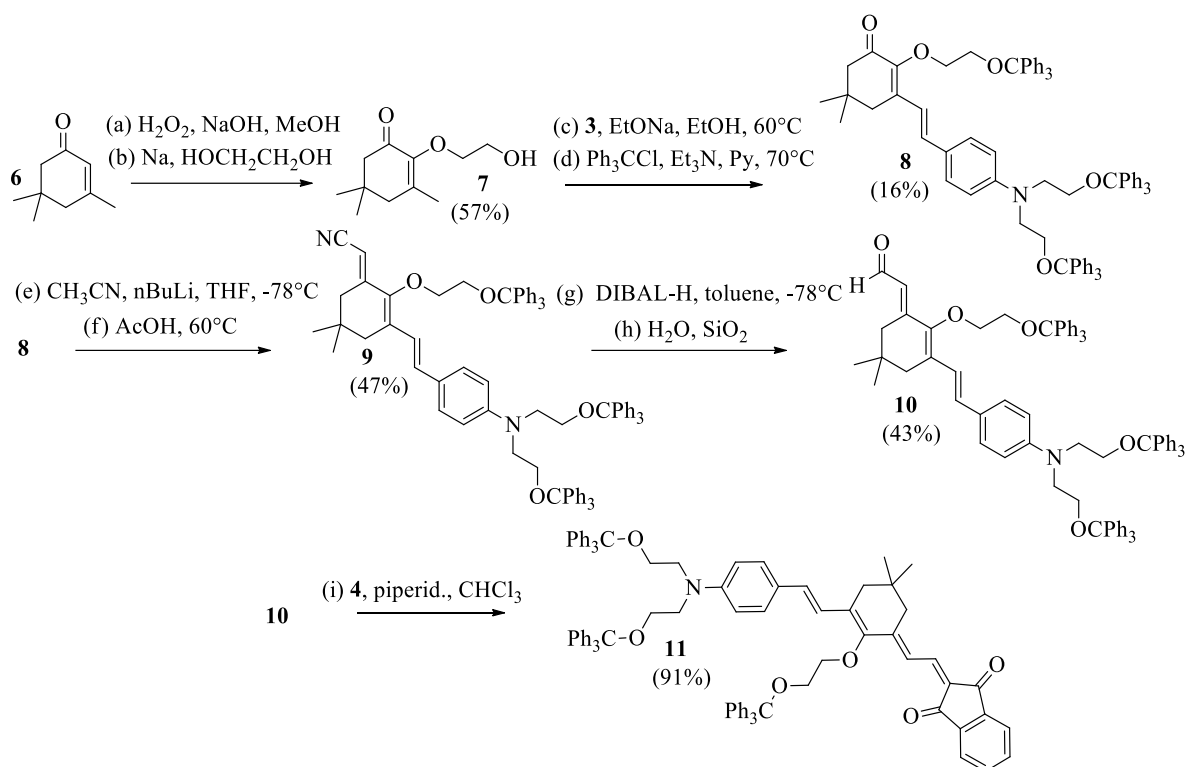


Figure 4. Synthesis of polyene **11**.

We also carried the synthesis of lengthened conjugation chain, stilbene-azobenzene type chromophore **16** (Figure 5). Stilbene **13** was obtained by carrying condensation reaction between aldehyde **3** and 4-nitrobenzylcyanide **12**. The nitro group was then reduced to amine in the presence of Raney nickel. The final product was obtained in Mills reaction between aniline **14** and nitroso compound **15** and sequent introduction of triphenylsilyl group.

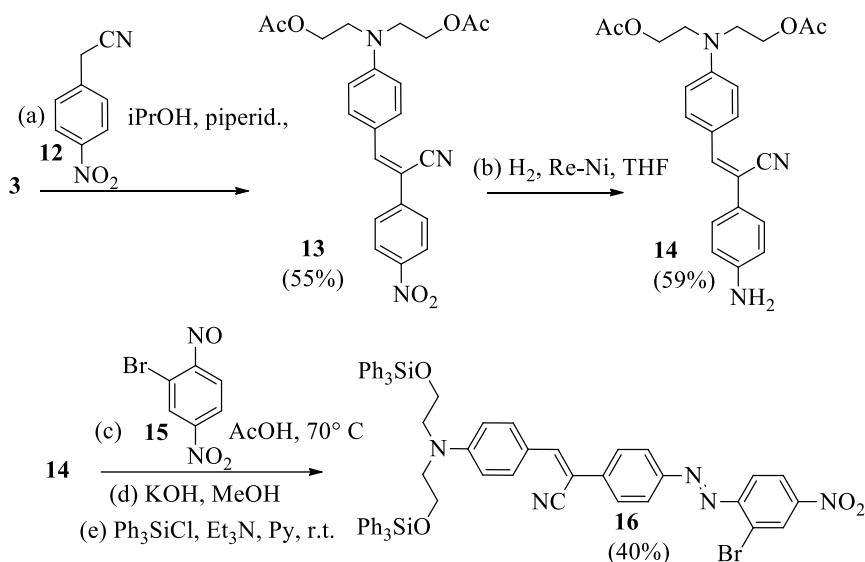


Figure 5. Synthesis of stilbene-azobenzene type chromophore **16**.

In organic compounds the ability to form amorphous phase can be improved by branching the geometric structure of molecules. According to Figure 6, two or three azochromophores containing compounds **23a-d** or **24a,b** were obtained. These materials have increased active chromophore weight content and reduced number of triphenyl substituents.

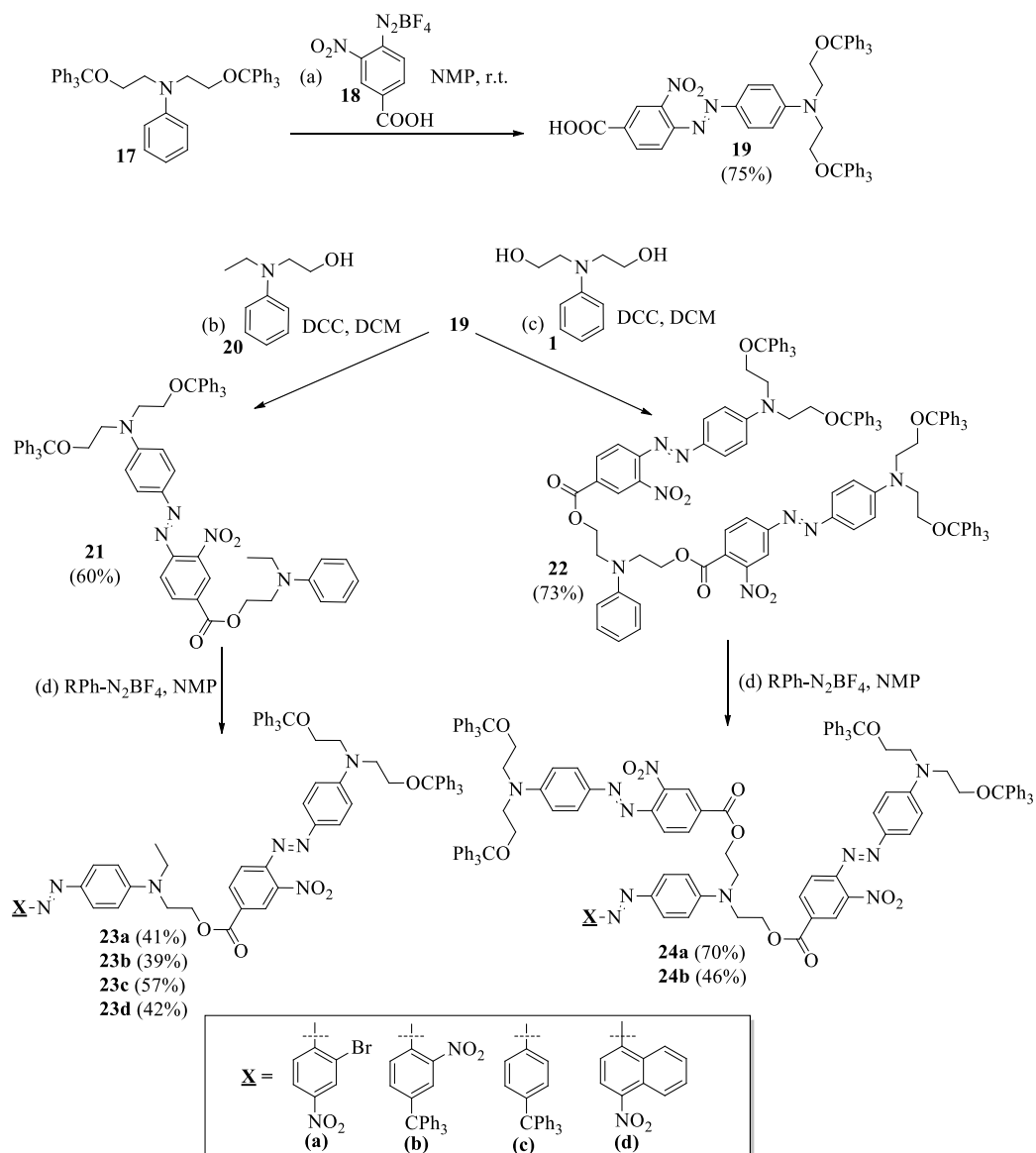


Figure 6. Synthesis of branched molecular glasses **23a-d** and **24 a,b**.

According to our knowledge, double functionalized diphenylamine core containing azobenzenes are not studied and characterized. Amorphous phase forming materials with such a structure can be obtained according to Figure 7 by alkylation of diphenylamine with 2-chloroethanol, azocoupling reaction and introduction of triphenyl substituents. Azocoupling reactions of diphenylamine can be characterized by fast reaction in one benzene ring, while double functionalization reaction is much slower due to reduced electron density on nitrogen. A full functionalization was not achieved even in a large excess of diazonium salt and the final product was obtained by chromatographic resolution of bis and mono azocoupling products.

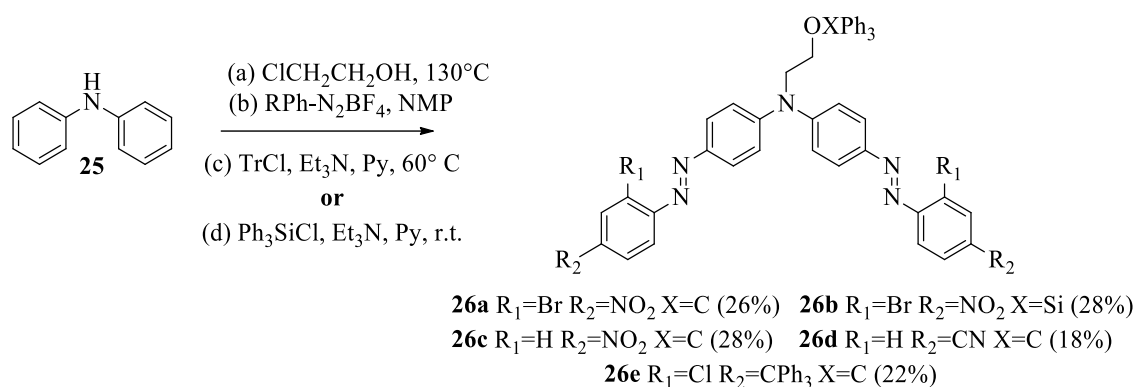


Figure 7. Synthesis of bis-functionalized diphenylamines **26a-e**.

A synthesis of non-symmetrical diphenylamine based compounds **32a-b** was carried (Figure 8). One diphenylamine ring was functionalized with stilbene-azobenzene **16** analogue while other with azobenzene type chromophore. Stilbene-azobenzene system was synthesized by two different approaches utilizing Mills reaction between aniline **29** and nitroso compound **15** or using condensation reaction between active methylene group containing azobenene **30** and aldehyde **28**. Much higher yield of the desired product **31** was achieved following the first approach. The following azocoupling reaction proceeds in lightly acidic conditions- acetic acid and acetonitrile solvent system.

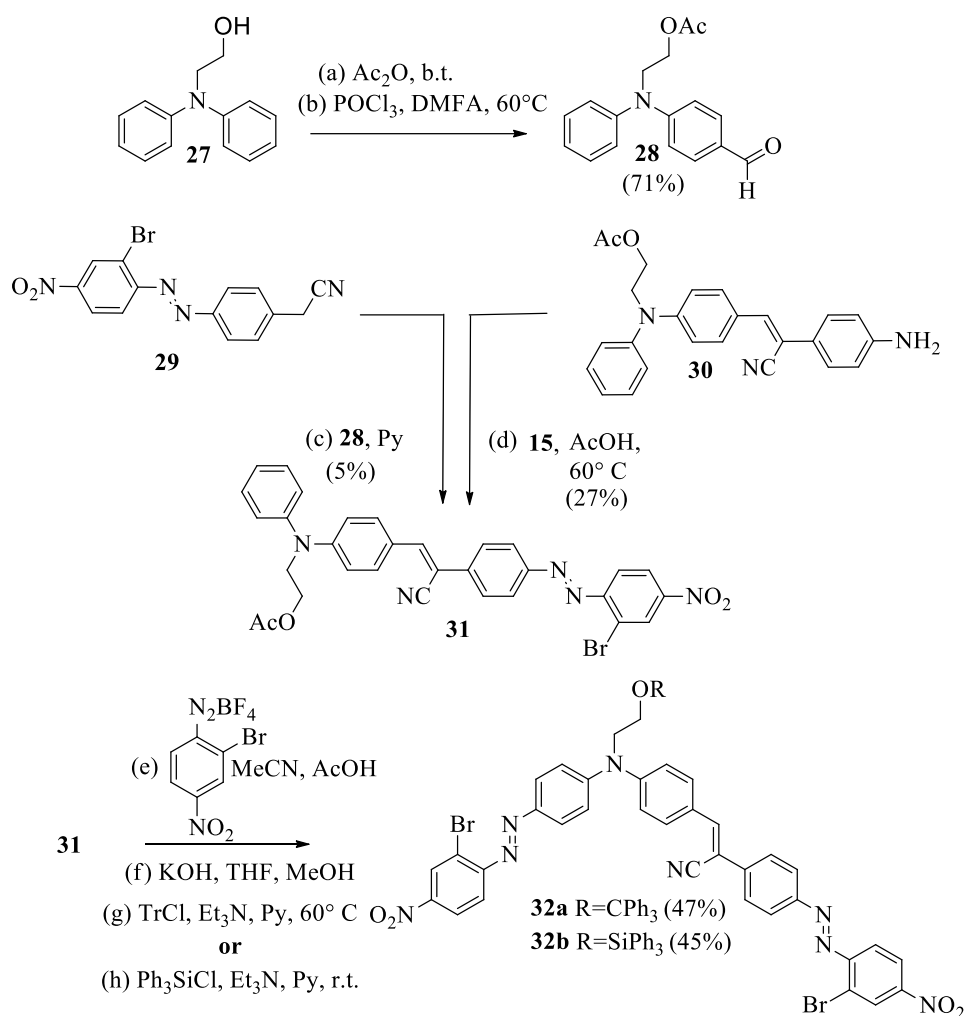


Figure 8. Synthesis of nonsymmetrical diphenylamine derivatives **32a,b**.

1.2. Synthesis of 1,1,1-Triphenylalkyl Fragments Containing Compounds

One of limiting factors for the practical use of triphenylmethoxy fragments containing compounds is their low chemical stability in acidic conditions. This property not only limits technological applications but also reduces the variety of synthetic approaches during the production of materials. To overcome this problem we set an objective to acquire amorphous phase forming materials where chromophore and triphenyl methyl moiety would be connected by chemically stable C-C bridge. Structural investigations were started according Figure 9.

We found that 1,1,1-triphenylpropyl-1-iodide does not react with aromatic amines what can be attributed to a sterical hindrance of triphenylmethyl group. After lengthening carbon chain, the acquired butyl analogue **37** was able to alkylate aniline. Unfortunately, in the further reactions obtained product **39** did not form stable amorphous phase and showed low solubility in organic solvents.

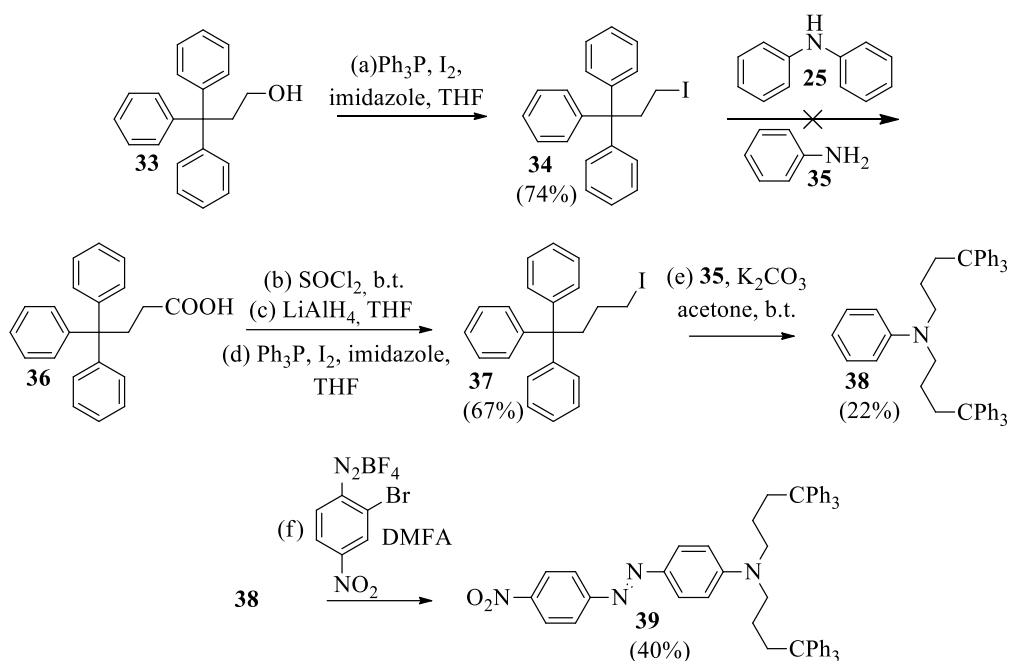


Figure 9. Synthesis of 1,1,1-triphenylbutyl fragment containing compound **39**.

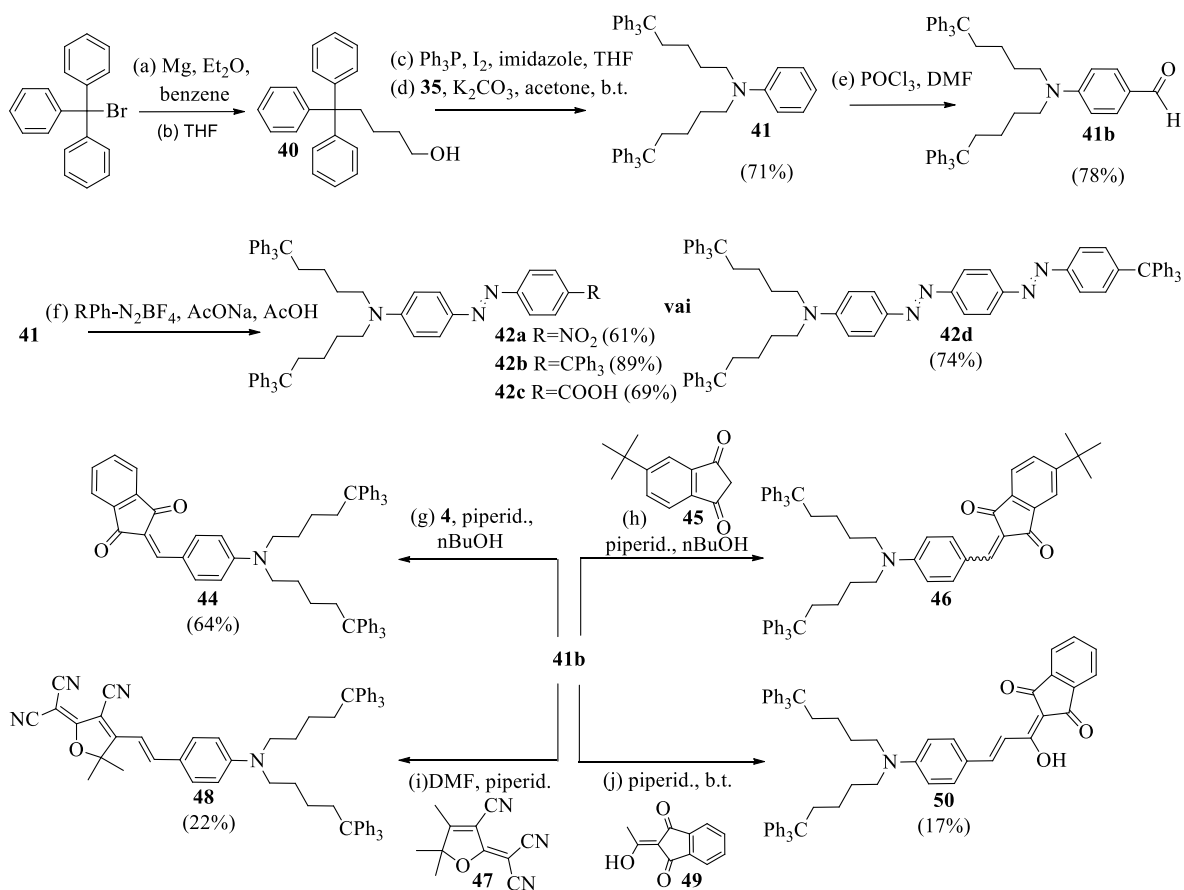


Figure 10. Synthesis of 1,1,1-triphenylpentyl fragment containing molecular glasses.

During the further research we found that molecular glasses can be successfully obtained by the use of 1,1,1-triphenylpentane functional fragment. The synthesis was carried according to Figure 10. The products were obtained from aniline **41** and aldehyde **41b** utilizing azocoupling and condensation reactions.

To better understand the impact of molecular geometry on materials NLO properties, the synthesis of morphologically different molecular and dendrimeric compounds bearing the same active chromophore were synthesized (Figure 11).

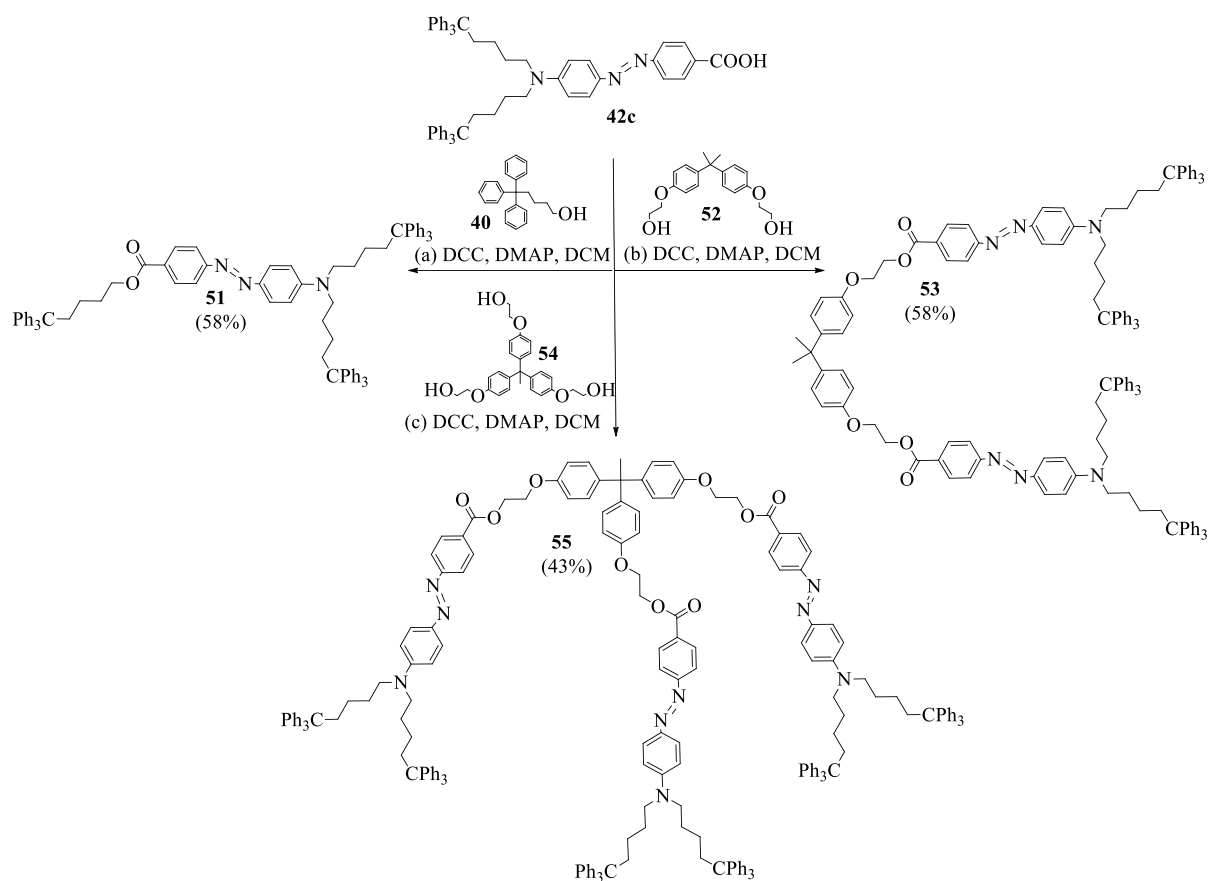


Figure 11. Synthesis of molecular compound **51** and dendrimers **53** and **55**.

A widely applied class of organic photonic materials is transition metal complexes. Different phenylpyridine Ir(III) complexes and their structural derivatives are used as emitting components in OLEDs. With an aim to demonstrate that our presented structural design for molecular glass synthesis is applicable in the case of such compounds, we carried the synthesis of Ir(III) complex **57** (Figure 12). The product was obtained from a known intermediate **56** and cinnamoyl-1,3-indanedione derivative **50** in the presence of a base. Compound **57** forms amorphous phase and has high solubility in non-polar organic solvents. Based on this, further in-depth research of given compound type materials are planned in the future.

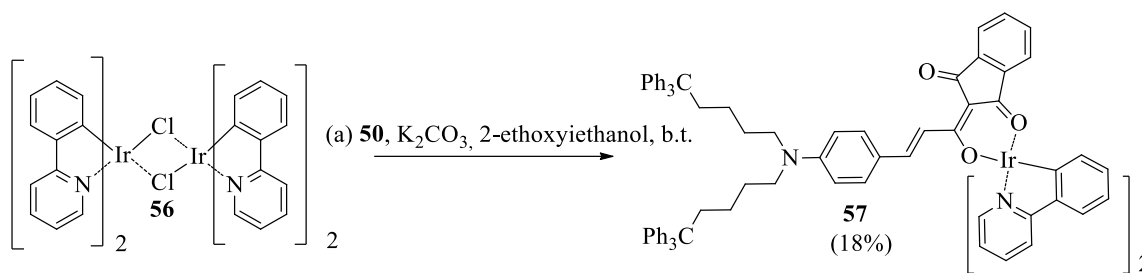


Figure 12. Synthesis of Ir(III) complex **57**.

2. Light Absorption Properties of Compounds

UV-VIS absorption maxima values for synthesized compounds in dichloromethane solutions are given in Table 1. The maxima values are in the range of 427-598 nm depending on the used electron acceptor fragments and conjugation chain length.

Table 1. Light absorption maxima and corresponding extinction coefficient values.

Compound	λ_{\max} , nm	$\lg\epsilon$	Compound	λ_{\max} , nm	$\lg\epsilon$
2a	486	4.53	26c	514 ^{DMF}	4.60
2b	485	4.49	26d	484 ^{DMF}	4.58
2c	507	4.54	26e	497 ^{DMF}	4.59
2d	506	4.52	32a	504	4.71
2e	433	4.50	32b	504	4.71
2f	431	4.52	42a	494	4.46
5a	485	4.85	42b	427	4.37
5b	485	4.85	42c	462	4.39
11	598	4.78	42d	502	4.47
16	502	4.55	44	492	4.78
23a	491	4.82	46	490	4.86
23b	469	4.78	48	591	4.91
23c	453	4.68	50	518	4.96
23d	490	4.81	51	455	4.40
24a	485	4.99	53	454	4.47
24b	471	4.95	55	455	4.47
26a	534 ^{DMF}	4.57	57	451	3.51
26b	534 ^{DMF}	4.57		-	

To evaluate the effect of used triphenyl modifying groups on the light absorption properties of compounds, we compared the absorption bands for standard compound **DMABI** and its modified benzylidene-1,3-indanedione derivatives (Figure 13). Between triphenyl functionalized materials, compounds **5a,b** show hypsochromic shift. That can be explained by the presence of an electronegative oxygen atom in the N-(2-hydroxyethyl) substituents and the resulting reduced electron density on nitrogen atom. Compounds **DMABI** and **44** have N substituents with similar electronic effects, so it was expected that absorption bands for given materials would overlay. The fact that notable shift between absorption bands is observed allows to assume that the presence of triphenyl substituent changes the local polarity near chromophore resulting in solvatochromic shift.

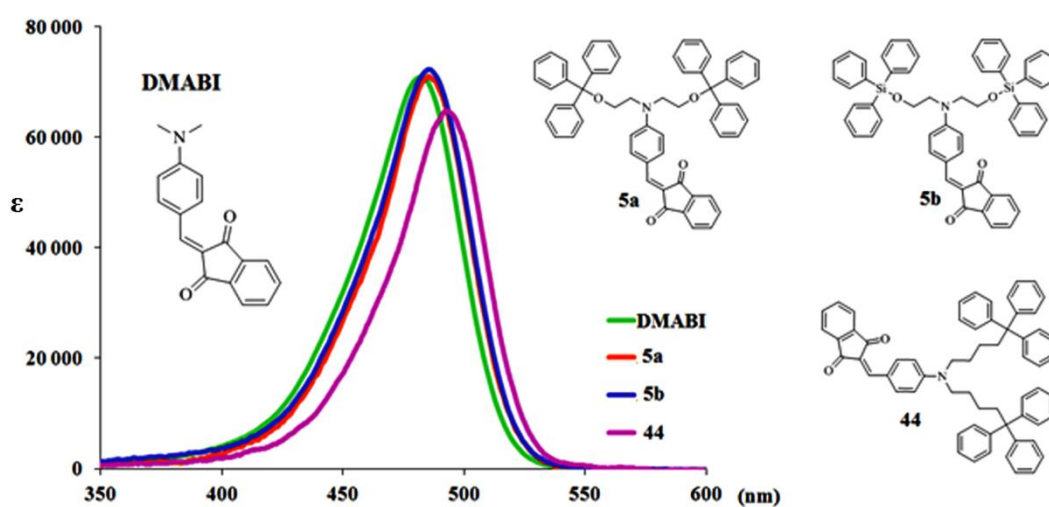


Figure 13. Absorption band of different benzylidene-1,3-indanedione derivatives in DCM solution.

3. Thermoplastic Properties of Compounds

Differential scanning calorimetry (DSC) allows obtaining phase transition temperatures for solid substances and is one of main procedures used in characterization of amorphous materials. Glass transition temperature (T_g) is an important property of glassy materials, because upon reaching it, macroscopic solid phase mass transport starts. Taking into the consideration the planned practical applications of the compounds, at T_g temperature the diminishing of NLO activity and erasure of holographic recordings are usually observed. The measured T_g values and destruction temperatures of materials are summarized in Table 2.

Table 2. T_g and destruction temperatures of synthesized materials.

Compound	T_g , °C	$T_{\text{sadal.}}$, °C	Compound	T_g , °C	$T_{\text{sadal.}}$, °C
2a	75	292	26c	101	248
2b	51	295	26d	103	245
2c	- ^a	- ^a	26e	109	245
2d	53	315	32a	- ^a	- ^a
2e	- ^b	300	32b	65	240
2f	71	330	42a	73	320
5a	88	330	42b	89	355
5b	62	340	42c	107	240
11	108	253	42d	93	331
16	67	295	44	81	298
23a	98	242	46	96	290
23b	112	248	48	108	279
23c	108	238	50	83	252
23d	100	240	51	67	267
24a	113	241	53	- ^b	295
24b	121	245	55	104	313
26a	110	250	57	127	294
26b	51	240		-	

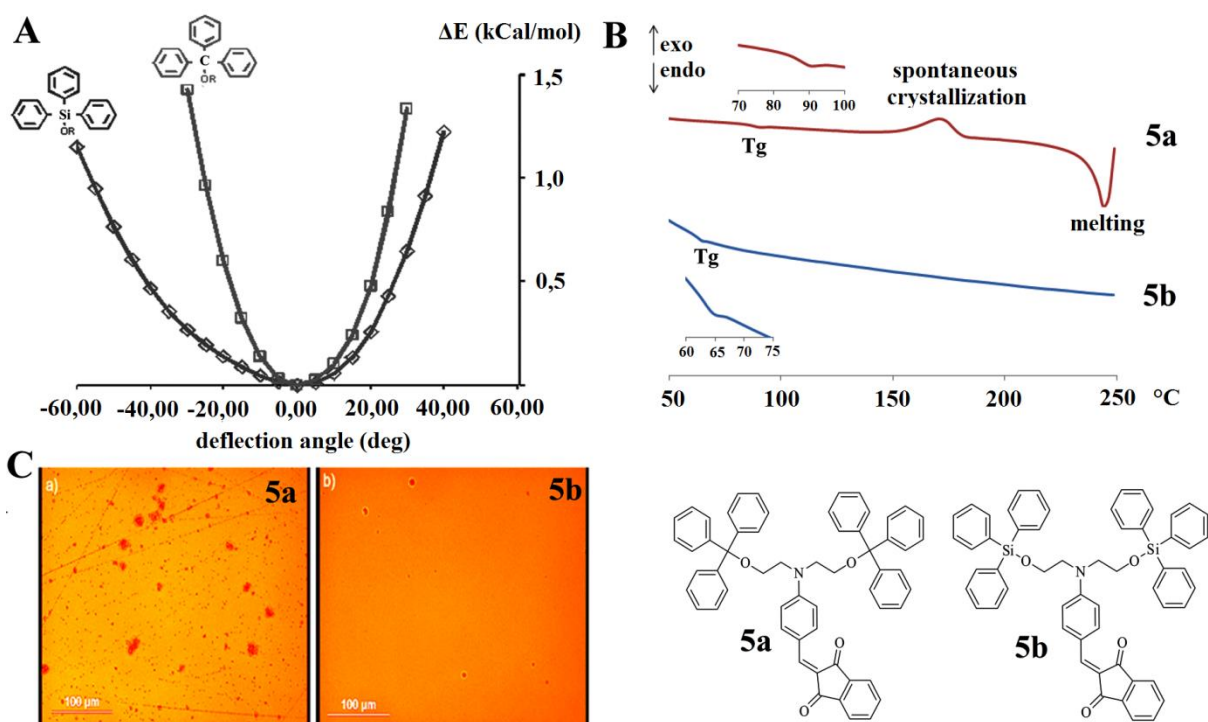


Figure 14. Different properties of triphenylmethoxy and triphenylsilyloxy substituents: (A) quantum chemical calculations, (B) DSC thermograms, (C) optical microscope images.

Depending on the used triphenyl substituent type, significant differences in thermoplastic properties of materials were observed. Phenyl ring rotational freedom in

triphenylmethoxy and triphenylsilyloxy molecular fragments was modeled using quantum chemical calculations (Figure 14)⁶. The results show that phenyl rings are more conformationally free in triphenylsilyloxy moiety. That can be attributed to increased Si atom size and lengthened C-Si bond. The increase of overall conformational freedom in organic compounds results in more stable amorphous phase and leads to decrease in T_g value⁷. This was also observed in the case of our compounds. Comparing DSC thermograms of amorphous samples **5a,b** (Figure 14), triphenylmethoxy substituents containing material **5a** showed spontaneous crystallization upon heating. The decreased stability of amorphous phase for compound **5a** is also observed during the storage of thin films, where samples show signs of the crystallization process. The substitution of triphenylmethoxy group with triphenylsilyloxy group in structurally comparable materials also results in the drop of T_g value by 25-60° C.

In the case of 1,1,1-triphenylalkyl modifying groups the conformational freedom of phenyl rings is restricted due to the presence of a sp^3 hybridized carbon atom near the triphenyl group. This restricted rotational freedom means that the molecular conformational freedom needed for amorphous phase formation is provided by a flexible alkyl chain connecting triphenylmethyl group and chromophore. From experimental data, it has been shown that alkyl chain must be at least four carbon atoms long. The presence of 1,1,1-triphenylbutyl modifying group leads to products with low amorphous phase stability and solubility. In the case of 1,1,1-triphenylpentyl group stable glassy materials can be obtained (Figure 15).

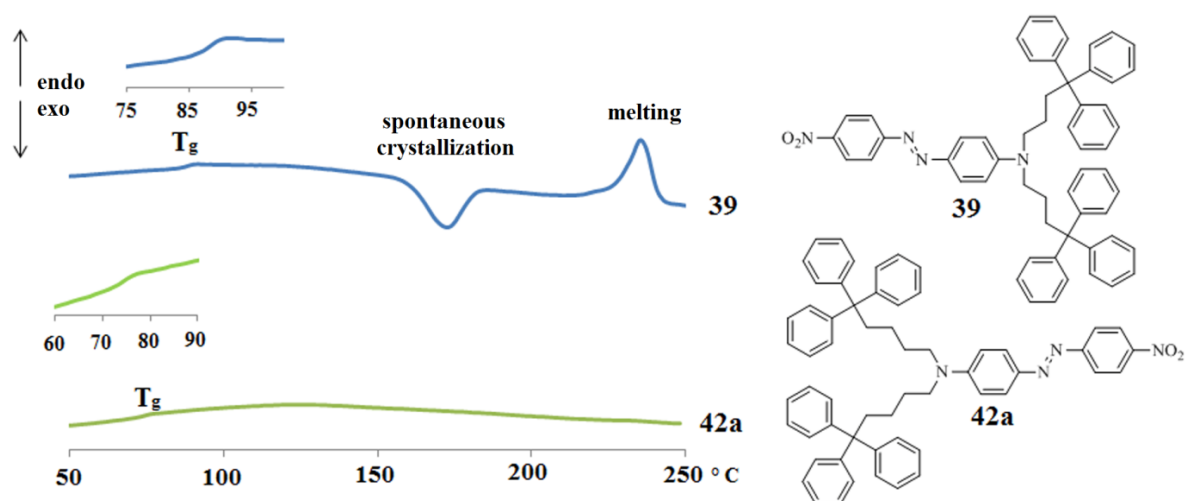


Figure 15. DSC thermograms for 1,1,1-triphenylbutyl and 1,1,1-triphenylpentyl derivatives.

⁶ Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.

⁷ Naito, K., Miura, P. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97, 6240-6248.

The observation was made that T_g value of molecular glasses increases with molecular weight. The correlation between mentioned parameters for triphenylmethoxy and triphenylsilyl groups containing compounds is given in Figure 16. As it can be seen, a steep increase of T_g is observed in 800-1300 (g/mol) molecular weight region while further increase of molecular mass does not notably impact T_g value, and it stabilizes at 120° C. Despite their low molecular weight, several compounds show unexpectedly high T_g (see **42c** and **48**). That can be explained by structure specific solid phase aggregate formation⁸.

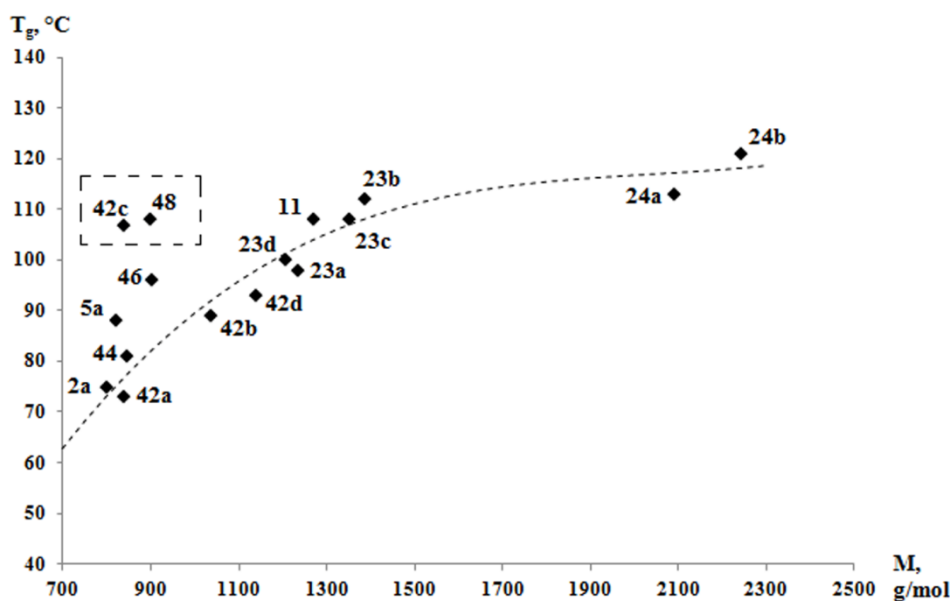


Figure 16. Correlation between T_g and molecular weight of materials.

4. NLO Properties

NLO properties of compounds were characterized by quantum chemical calculations (Gaussian 09W software package) to predict hyperpolarizability (β) and dipole moment (μ) values. NLO coefficients (d_{33}) of materials were determined experimentally in electric field polled glassy films (Maker fringe procedure)^{6,8}. The thin films were prepared by a spin coating procedure from chloroform solutions. The thermal sustainability of NLO effect was determined by heating NLO active samples and measuring the temperature at what the starting second harmonic generation intensity has been diminished by a half (T_{SHI50}). The mentioned parameters are given in Table 3.

⁸ Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. *Dyes and Pigments*. 2013, 99, 1044-1050.

Table 3. Molecular and macroscopic NLO properties of materials.

Compound	$\beta_{(0)}$, 10^{-30} esu ^a	μ , D ^a	$d_{33(0)}$, pm·V ⁻¹	T _{SH150} , °C
2b	56.9	9.5	10.7	52
2d	64.7	9.4	13.9	53
2e	13.5	2.6	2.6	84
2f	6.0	2.1	3.1	56
5a	39.9	2.8	2.6	85
5b	41.4	3.1	9.6	56
11	63.9	3.3	5.1	76
26a	55.6	9.7	2.6	74
26c	47.4	7.7	4.3	101
26d	51.4	9.9	4.3	90
26a	89.6	15.9	2.8	99
26b	21.5	6.8	4.3	50
42a	40.3	9.8	11.0	66
42b	20.1	2.6	3.0	73
42d	32.7	2.8	1.9	92
44	31.0	4.0	12.1	74
46	27.7	3.1	6.2	75
48	60.1	18.3	5.7	86

^aValues obtained by quantum chemical calculations.

The correlation between calculated molecular parameters and experimentally determined NLO coefficients was made (Figure 17). Most compounds follow positive linear relation between d_{33} coefficient and molecular parameter $\beta\mu$ (multiplication of hyperpolarizability by dipole moment). This observation is in an agreement with theory what predicts that the second order NLO activity of material is proportional to its hyperpolarizability value and polar order parameter $\cos^3\theta$, what, in order, is proportional to dipole moment³. In Figure 17 the compounds that do not follow the correlation are given in color. The red points have lower than expected d_{33} values due to insufficient chromophore isolation or large dipole moment values that results in a lowered poling procedure efficiency. Higher than expected values are observed for benzylidene-1,3-indanediones **5b** and **44** what is explained by structure specific ordered solid phase packing.

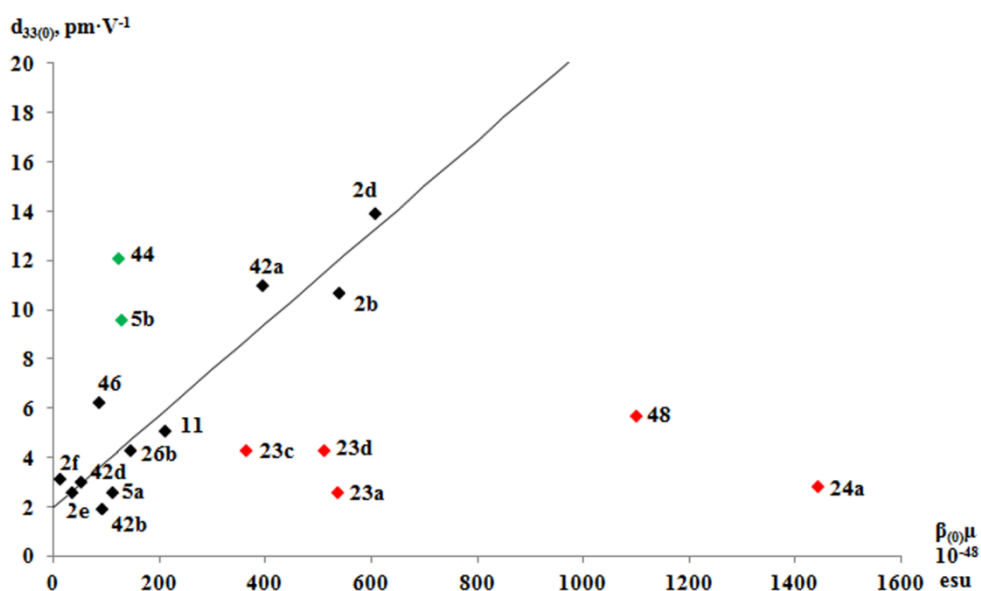


Figure 17. Correlation between molecular parameter $\beta\mu$ and macroscopic NLO efficiency of materials.

If compared, in the case of molecular compound **51** and dendrimeric materials **53**, **55**, a higher NLO efficiency can be achieved for compound **51** (Figure 18). That can be attributed to an increased polar order in the case of molecular compound. For the dendrimeric compounds the relative chromophore orientation in single molecule is determined by central sp^3 hybridized carbon atom thus limiting the efficiency of poling procedure.

Compound	$d_{33(0)}$, pm^3V^{-1}	T_{SH150} , $^{\circ}\text{C}$
51	5,1	59
53	2,0	72
55	3,5	85

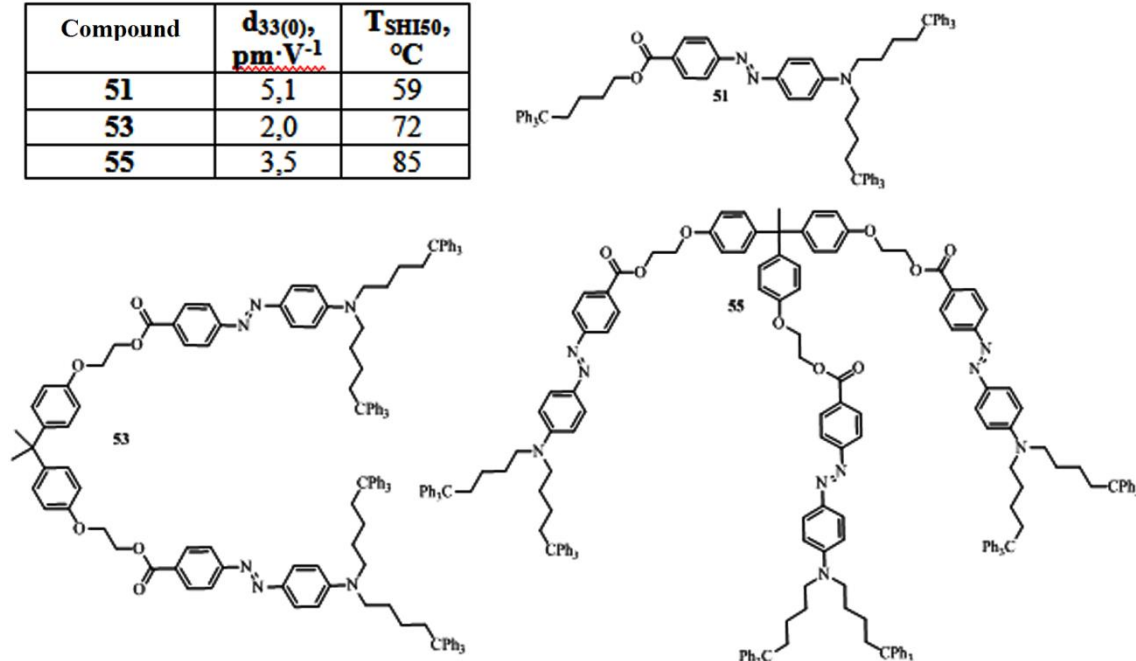


Figure 18. NLO parameters of molecular compound **51** and dendrimers **53** and **55**.

The thermal stability of NLO effect depends on T_g value of material. By reaching T_g the molecular motions starts and diminishes the polar order of chromophores. For synthesized materials clear correlation between T_g and T_{SH150} values were observed where the increase of glass transition temperature increased the stability of NLO effect. Nevertheless, T_{SH150} of materials were always lower than corresponding T_g values. It can be explained by different thermodynamic history of compared amorphous phases where T_g is measured in cooled melt while T_{SH150} in solution processed material. The possibility of trapped solvent molecules also cannot be excluded in the second case. The stability of NLO effect during the room temperature storage is dependent on T_g value. As it can be seen in Figure 19 the samples with T_g over 100°C show stable d_{33} value, while in the case of compound **26b**, with T_g close to room temperature, a steep decrease of NLO activity is observed.

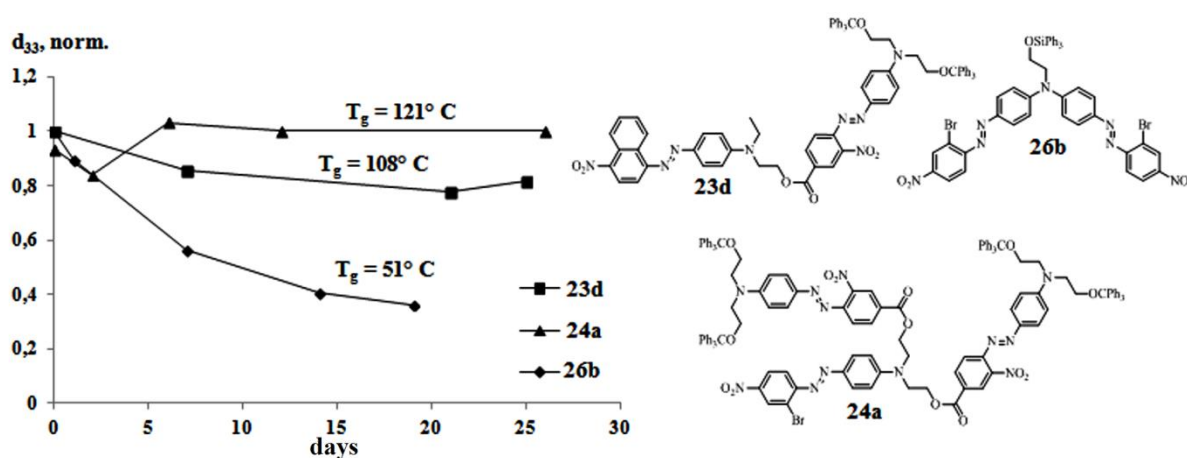


Figure 19. The NLO efficiency of samples stored at room temperature.

5. Holographic recording properties

Holographic recording experiments in several azochromophore containing material thin films were made^{9,10}. The efficiency of recordings were measured with parameter SDE (self diffraction efficiency)- the ratio of power of first order diffracted beam to the power of writing beam. Recording efficiency factor (REF) was introduced as an additional parameter and describes the ratio of SDE to specific recording energy. The materials with better response to writing radiation should have a higher REF value. Experimental data are given in Table 4 and several recordings can be seen in Figure 20.

⁹ Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. *Optical Materials*. 2010, 32, 811-817.

¹⁰ Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50, 17-25.

Table 4. Holographic recording parameters of several molecular glasses.

Compound	SDE, %	REF, (%cm) ² /kJ	t _{max} , min ^a	λ _{rec.} , nm (polarization)
2d	31,0	195	60	633 (p)
23b	0,02	6·10 ⁻⁵	80	532 (p)
26a	15,4	136	22	633 (p)
26b	0,8	0,3	24	633 (p)
26c	5,4	16,0	24	633 (p)
26d	8,4	18,7	48	633 (p)
26e	0,4	0,1	24	532 (p)
32b	8,9	257,5	4	633 (p)
42a	6,4	28,5	34	633 (p)
42b	20,0	1129	15	533 (p)
42c	2,2	524	1	533 (p)
42d	0,1	0,01	36	633 (p)
51	15,6	3088	4	533 (p)

^aTime period during what maximal recording efficiency was reached.

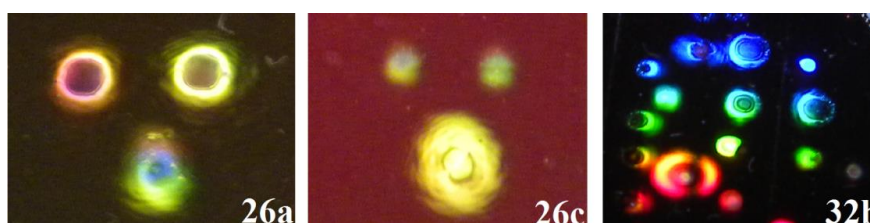


Figure 20. Holographic recordings in compounds **26a**, **26c** and **32b**.

In an attempt to connect the properties of materials with holographic recording parameters, we concluded that the polarity of used chromophores plays an important part in the recording process. While systematic SDE parameter variations depending on material structure was not observed, the time period needed for maximal recording efficiency is much higher for polar chromophores. That can be explained by a slowed mass transport process due to increased dipole-dipole interactions between molecules. During recording dipole interactions can obstruct *cis-trans* photoisomerization process as well as pressure gradient induced molecular movement process needed for surface relief grating formation (SRG). The reduced recording time greatly increases REF parameter for low-polarity materials (**42b**, **42c** and **51**) making those as the most promising for practical applications.

The recording dynamic for several compounds are given in Figure 21. The process can be divided in two phases. First, the rapid formation of volume refractive index grating takes place (B) after what a slower mass transport caused SRG formation can be observed (A).

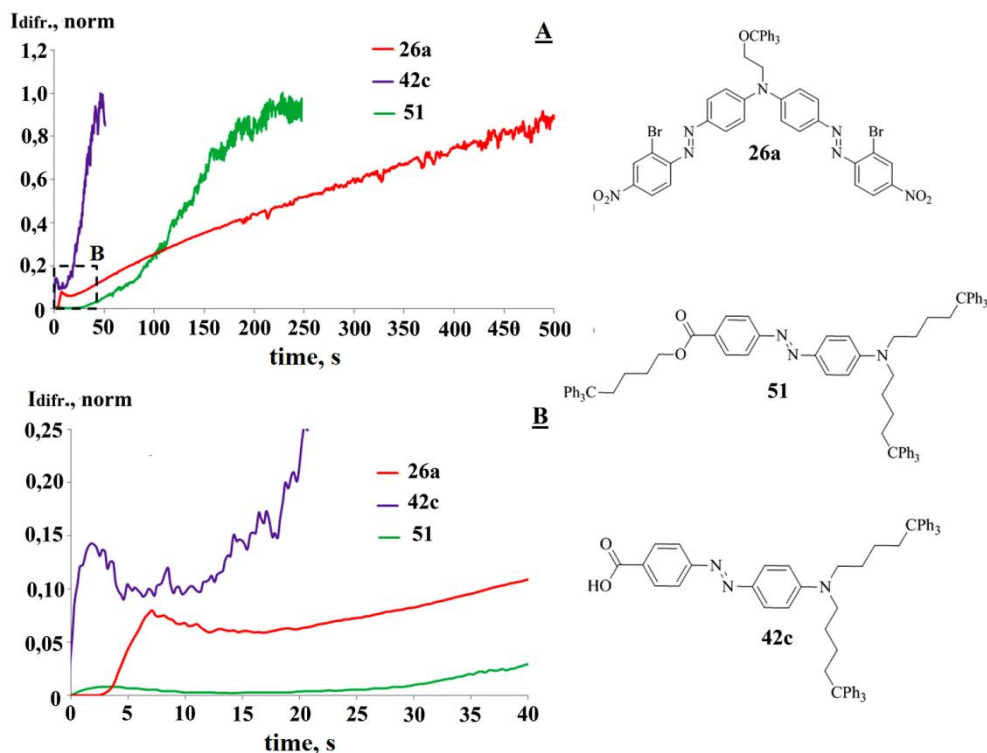


Figure 21. Holographic recording dynamic in several samples.

CONCLUSIONS

1. The modification of polar chromophores with triphenylmethoxy, triphenylsilyloxy and 1,1,1-triphenylpentyl moieties allows obtaining amorphous phase forming materials for applications in photonics.
2. The compounds containing triphenylsilyloxy modifying groups show higher amorphous phase stability than those containing triphenylmethoxy substituents due to increased rotational freedom of phenyl groups, caused by lengthened C-Si bond. The same effect causes a drop of T_g value for triphenylsilyloxy group containing materials by 20-60° C.
3. The stability of amorphous phase for triphenylmethoxy group containing materials can be improved by increasing the amount of triphenyl modifying groups or geometrically branching the structure of molecule.
4. In the case of 1,1,1-triphenylalkyl modifying groups the amorphous phase formation ability of materials depends on the length of flexible C-C alkyl chain connecting chromophore and triphenylmethyl fragment because the rotational freedom of phenyl groups is restricted by neighboring sp^3 hybridized carbon atom. The minimal length for the alkyl chain is four carbon atoms.

5. The rise of T_g value is observed by an increase of molecular weight in 800-1500 g/mol region for triphenylmethoxy and 1,1,1-triphenylpentyl groups containing materials. The further molecular weight increase does not notably affect T_g , and it stabilizes at 120° C. This can be considered as a glass transition value limit for given material class.
6. In most cases a positive linear correlation between macroscopic NLO activity and molecular parameter $\beta\mu$ (multiplication of hyperpolarizability by dipole moment) of material is observed. Several compounds show lower than expected NLO efficiency that can be attributed to dipole-dipole interactions between chromophores caused by inefficient sterical isolation or high dipole moment.
7. The speed of holographic recording process in azobenzene containing compounds depends on chromophore polarity, and much faster recordings can be achieved in the case of relatively low-polar compounds.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank my supervisor Dr. chem., professor Valdis Kokars for introducing me to thrilling field of photonics and for support and creative guiding without what this work would not be possible.

I would also like to thank the colleagues of RTU Institute of Applied Chemistry Kristine Lazdovica and Liga Liepina for measurements regarding compounds thermal and light absorption properties.

I am expressing thanks to Andrejs Tokmakovs and Igors Mihailovs for measuring non-linear optical properties of synthesized compounds and carrying quantum chemical calculations and to Dr. phys. Mārtins Rutkis for the planning of experiments and valuable ideas regarding the analysis of data (all from University of Latvia, Institute of Solid State Physics).

I am also showing gratitude to Dr. habil. phys. professor Andris Ozols (RTU Institute of Technical Physics) for holographic measurements and valuable consultations regarding this process.