



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Arturs Bundulis

KERRA EFEKTA IZCELSMES PĒTĪJUMI ORGANISKAJOS MATERIĀLOS: EKSPERIMENTĀLS NOVĒRTĒJUMS, IZMANTOJOT Z-SCAN METODI

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2020

Promocijas darbā prezentētie rezultāti tika izstrādāti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2016. gada līdz 2020. gadam.

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, nobeiguma, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys. Mārtiņš Rutkis*, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. habil. phys. Andris Ozols*, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 2) *Dr. phys. Jānis Alnis*, Atomfizikas un spektroskopijas institūts, Latvijas Universitāte;
- 3) *Prof. Jean-Michel Nunzi*, profesors, Queen's universitāte.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2020. gada 17. decembrī plkst. 17.00 Rīgā, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas

padomes priekšsēdētājs *Dr. habil. phys. Uldis Rogulis*

promocijas padomes sekretāre **Annija Stūrmane**

© Latvijas Universitāte, 2020

© Arturs Bundulis, 2020

ISBN 978-9934-18-619-6

Anotācija

Pieaugot pieprasījumam pēc platjoslas telekomunikāciju sistēmām, ir nepieciešamas jaunas tehnoloģiskās pieejas informācijas un komunikāciju sistēmām. Tā kā esošās elektrooptiskās sistēmas tuvojas savām izmantošanas robežām, liela uzmanība tiek pievērsta pilnīgi optiskajām sakaru sistēmām. Šādu sistēmu ieviešanai viens no būtiskākajiem aspektiem ir nelineāri optiskie (NLO) materiāli, kas var nodrošināt mijiedarbību starp fotoniem, izmantojot Kerra vai divfotonu absorbcijas (2FA) efektus.

Pašlaik piemērotāko materiālu atlase ir lielākais izaicinājums optisko telekomunikāciju sistēmu ieviešanai. Materiālu atlasi var veikt vai nu ar eksperimentāliem mērījumiem, vai ar kvantu ķīmijas aprēķiniem (KĶA). Tomēr abām šīm pieejām ir viena un tā pati pamatproblēma – rezultātu ticamība. Tā tiek sīkāk apskatīta šajā darbā, meklējot atbildes uz šādiem jautājumiem:

- Kā pareizi izmērīt Kerra un 2FA efektus organiskajos materiālos, atdalot šos efektus no citiem, kas materiālos uz gaismu izraisa līdzīgu efektu?
- Cik pareizi ir KĶA, un cik labi tie atbilst eksperimentālajiem mērījumiem?

Pirmais jautājums tika apskatīts, pētot materiālu nelineāri optiskās īpašības ar *Z-scan* metodi. Šim nolūkam hloroforms un divi organiskie savienojumi – DMABI un MeSBI – tika pētīti, izmantojot no polarizācijas atkarīgu *Z-scan* metodi ar mainīga impulsa atkārtotās frekvences pikosekunžu un nanosekunžu lāzeriem. Tas ļāva precīzi nedefinēt specifisku mērīšanas metodoloģiju, lai, izmantojot 30 ps lāzeru, noteiktu organiska savienojuma Kerra efekta elektronisko komponenti.

Savukārt, lai izpētītu KĶA ticamību, tika izmērīti 27 dažādu organisko savienojumu Kerra un 2FA efekti un iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar *Gaussian 09* KĶA prognozēm. Rezultāti parādīja, ka KĶA lineārās polarizējamības vērtības var izmantot, lai prognozētu Kerra efekta molekulārās pārorientācijas komponentes vērtību. Papildus Kerra koeficienta vērtības tika pārrēķinātas uz otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtībām un salīdzinātas ar KĶA rezultātiem, un tika novērotas divas atšķirīgas tendences. Materiāliem, kuriem eksperimentāli bija novērojams 2FA efekts, eksperimentālās vērtības un aprēķina rezultātu attiecība bija lineāri atkarīga no 2FA šķērsriezuma. Tas norāda, ka ar izmantoto aprēķinu metodi nepietiek, lai prognozētu divfotonu ietekmi uz Kerra efektu. Tajā pašā laikā molekulām, kurām nebija nozīmīga 2FA, tika iegūta lineāra sakarība starp KĶA rezultātiem un otrās kārtas hiperpolarizējamības eksperimentālajām vērtībām, kas norāda, ka izmantoto aprēķinu metodi var pielietot Kerra efekta raksturošanai.

Saturs

Anotācija	3
Ievads	5
1. Literatūras pārskats	8
1.1. Trešās kārtas dielektriskā uzņēmība	8
1.2. Intensitātes efekti	10
1.3. Nelineārais gaismas laušanas koeficients	11
1.4. Divfotonu absorbcija	13
2. Eksperimentālā sadaļa	14
2.1. Z-scan metode	14
2.2. Maha-Cendera interferometrs	16
2.3. Kvantu ķīmijas aprēķinu parametri	17
3. Rezultāti un diskusija	18
3.1. NLO mērījumu metožu novērtēšana	18
3.1.1. Z-scan	18
3.1.2. Maha-Cendera interferometrs	21
3.2. Organisko materiālu NLO īpašības	25
3.2.1. ABI atvasinājumi	25
3.2.2. Spektrālie mērījumu	27
3.2.3. TPA atvasinājumi	28
3.2.4. BIT atvasinājumi	29
3.3. Eksperimentālās vērtības salīdzinājums ar kvantu ķīmijas aprēķiniem	33
Secinājumi	37
Tēzes	39
Literatūras saraksts	40
Autora publikāciju saraksts	42
Konferenču tēzes	44
Pateicības	45

Ievads

Motivācija

Gadu gaitā konkrētas eksperimentālās metodes trešās kārtas nelineāro optisko īpašību raksturojumam ir izveidojušās kā materiālu pētniecības pamats. Divas no galvenajām materiālu pētniecības metodēm ir deģenerētās četru viļņu sajaukšanās¹ metode un *Z-scan*² metode. Mūsdienās *Z-scan* metode ir kļuvusi par populārāko, galvenokārt pateicoties vienkāršajai eksperimentālajai sistēmai un iespējai vienlaikus izmērīt Kerra un divfotonu absorbcijas efektus. Lai gan šī metode ir zināma kopš 1990. gada, jaunas publikācijas par *Z-scan* mērīšanas metodoloģiju ir iznākušas arī 2020. gadā, kurās tiek ziņots par mēģinājumiem izveidot vienotu metodi *Z-scan* mērījumu interpretēšanai.³ Galvenā problēma šeit ir saistīta ar to, ka Kerra efektu mēra, detektējot gaismas laušanas koeficienta izmaiņas. Tajā pašā laikā tas nav vienīgais efekts, kas var izraisīt šādas izmaiņas. Kerra efekts ir precīzi jāatdala no citiem gaismas ierosinātiem procesiem un galvenokārt no termooptiskā efekta. Problēma ar termooptisko efektu ir tā, ka tas var izraisīt gaismas laušanas koeficienta izmaiņas gan viena lāzera impulsa veidā, gan siltuma uzkrāšanās veidā, kas vēl vairāk sarežģī atdalīšanu. Arī Kerra efektu var iedalīt vairākās komponentēs, no kurām tikai elektroniskā ir pielietojama plašoslas optiskajās ierīcēs. Visiem iepriekšminētajiem procesiem ir dažādas atkarības no lāzera impulsa atkārtošanās frekvences, lāzera impulsa garuma un gaismas staru optiskās polarizācijas, šie dati apkopoti tabulā A. Literatūrā publicētajos rakstos nelineārās optiskās īpašības mērītas ar ļoti dažādiem lāzeriem – nepārtrauktā režīma lāzeriem, kā arī ns, ps un fs lāzeriem ar impulsa atkārtošanās frekvencēm no 1 līdz 40 000 Hz, kas apgrūtina pareizu dažādu zinātnisko grupu izpētīto materiālu salīdzināšanu. Cita pieeja šīs problēmas risināšanai varētu būt citas eksperimentālas pieejas atrašana Kerra efekta mērījumiem. Viena no alternatīvām varētu būt Maha-Cendera interferometriskā metode, ko plaši izmanto elektrooptisko efektu mērījumiem.⁴ Sakarā ar to, ka nav daudz publikāciju par Maha-Cendera interferometra izmantošanu Kerra efekta mērījumiem, ir nepieciešams veikt papildu pētījumus, lai pārbaudītu šīs metodes pielietojamību kā alternatīvu *Z-scan* metodei.

Vēl viena būtiska problēma ir efektīvu nelineāru optisko materiālu atlases ātrums. Lai gan ir publicēta virkne rakstu par organisko materiālu nelineāri optiskajām īpašībām, tā joprojām ir aktuāla zinātnes joma. Jaunu nelineāru optisko organisko materiālu atrašana, veicot sistemātiskus dažādu materiālu eksperimentālos mērījumus, ir ļoti laukietilpīga. Lai samazinātu eksperimentālā darba apjomu, zinātnieki jau sen strādā pie organisko molekulu struktūras un īpašību sakarību teorētisku vadlīniju izstrādes. Tas ietver Millera likuma otrās

A tabula. Termooptiskā un Kerra efekta atkarība no dažādiem lāzera parametriem. “Nav” norāda, ka efekts nav atkarīgs no šī parametra, “Ir” – ir atkarīgs no šī parametra

Efekts	Komponente	Impulsa atkārtotās frekvence	Impulsa ilgums	Gaismas polarizācija
Termooptiskais efekts	Viena impulsa	Nav	$10^{-9} - 10^{-8}$	Nav
	Uzkrājošais	Abi ir saistīti (40 kHz pie 150 fs, 500 Hz pie 15 ns)		Nav
Kerra efekts	Elektroniskais	Nav	10^{-15}	Ir
	Librācijas	Nav	10^{-13}	Ir
	Sadursmes	Nav	10^{-13}	Ir
	Pārorientācijas	Nav	$10^{-12} - 10^{-11}$	Ir

kārtas dielektriskās uzņēmības aprēķināšanas piemērošanu plašākam spektrālajam diapazonam⁵, likuma analītisku turpinājumu un eksperimentālu pārbaudi trešās kārtas dielektriskajai uzņēmībai⁶⁻⁸, kā arī Ducuinga novērojumu par π -konjugētu materiālu augsto trešās kārtas optisko efektivitāti⁹⁻¹¹ un citus. Kaut arī daudz rakstu ir publicēti par molekulu struktūras īpašību sakarībām¹²⁻¹⁶, vispārīgās zināšanas joprojām ir nepietiekamas, lai teorētiski izveidotu nelineāri optiskos hromoforus. Cits risinājums materiālu atlases laikietilpības risināšanai varētu būt kvantu ķīmijas aprēķinu pielietojums, lai prognozētu hipotētisku molekulu nelineāri optiskās īpašības. Tas ļautu lielāko daļu materiālu atlases procesa novirzīt no eksperimentālā darba uz teorētisko darbu. Lai gan molekulu lineāro optisko, kā arī nelineāro optisko īpašību aprēķināšanai tiek izmantotas dažādas kvantu ķīmijas aprēķinu metodes, organisko materiālu trešās kārtas nelineāro optisko īpašību aprēķinos joprojām nav izveidota vienota pieeja.

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba galvenais mērķis ir izveidot vienotu metodiku trešās kārtas nelineāru optisko efektu pētījumiem, izmantojot *Z-scan* metodi, un pārbaudīt, cik labi gaismas laušanas koeficientu izmaiņu vērtības, kas iegūtas, izmantojot kvantu ķīmijas aprēķinus, atbilst eksperimentāli iegūtajām vērtībām.

Lai sasniegtu šo mērķi, darbam tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- pētīt, kā *Z-scan* mērījumus ietekmē lāzera impulsa ilgums, impulsa atkārtotāšanās frekvence un polarizācija,
- salīdzināt *Z-scan* metodi ar Maha-Cendera interferometru, lai noteiktu, kurās situācijās katra no metodēm ir piemērotāka,
- veikt *Z-scan* mērījumus 27 organiskajiem savienojumiem, lai pētītu šo molekulu struktūras un īpašību sakarības,
- salīdzināt iegūtos eksperimentālos rezultātus ar kvantu ķīmijas aprēķinu rezultātiem.

Autora ieguldījums

Šajā darbā izmantotās eksperimentālās sistēmas galvenokārt konstruēja šī darba autors, izņemot individuāli izgatavotas elektroniskās detaļas, kuras veidoja kolēģis Jānis Busenbergs. Autors sagatavoja visus šajā darbā pētītos paraugus un veica materiālu optiskās absorbcijas mērījumus paraugu raksturošanai. Autors veica paraugu nelineāros optiskos mērījumus ar Maha-Cendera interferometru, kā arī ar *Z-scan* metodi. Kvantu ķīmijas aprēķinus molekulām veica kolēģis Igors Mihailovs.

Autors veica visu iegūto datu apstrādi, tostarp MatLab vai Python kodu rakstīšanu datu aproksimācijai un rezultātu interpretāciju.

Darba zinātniskā novitāte

Darbā ir sniegts izklāsts par optiskā starojuma radītu gaismas laušanas koeficienta izmaiņu interpretāciju. Tas ietver termooptiskā un Kerra efekta atdalīšanu, kā arī Kerra efekta sadalīšanu elektroniskajā un molekulārajā komponentē, izmantojot no polarizācijas atkarīgus *Z-scan* mērījumus.

Darbā ir izpētītas vairāku jaunu organisko materiālu nelineāri optiskās īpašības. Atsevišķām molekulām tika iegūtas lielas divfotonu absorbcijas vērtības, kas norāda uz to potenciālo pielietojamību optisko ierobežotāju tehnoloģijās.

Tika novērota korelācija starp divfotonu absorbcijas efektu organiskajos materiālos un Kerra efekta eksperimentālo vērtību atšķirību no veikto *Gaussian 09* kvantu ķīmijas aprēķinu rezultātiem. Darbā tika parādīts, ka šī korelācija nav atkarīga no organisko materiālu grupas.

1. Literatūras pārskats

1.1. Trešās kārtas dielektriskā uzņēmība

Materiāla polarizāciju var izteikt kā polinomiālu funkciju no ārējā uzliktā elektriskā lauka:

$$P(t) = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E(t) + \chi^{(2)} \cdot E^2(t) + \chi^{(3)} \cdot E^3(t) + \dots \quad (1.1)$$

kur trešās kārtas elements tiek izteikts kā

$$P^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \cdot (E \cdot \cos(\omega \cdot t))^3 = \frac{\chi^{(3)} \cdot E^3 \cdot \cos(3\omega \cdot t)}{4} + \frac{3 \cdot \chi^{(3)} \cdot E^3 \cdot \cos(\omega \cdot t)}{4} \quad (1.2)$$

No šī vienādojuma ir redzams, ka materiāls var mijiedarboties ar gaismu divos atšķirīgos veidos: i) materiāls reaģē ar frekvenci 3ω uz elektrisko lauku ar frekvenci ω ; ii) novērojama nelineāra reakcija ar tādu pašu frekvenci ω kā ārējam elektriskajam laukam. Apskatot gadījumu, kad materiāla atbildes reakcija ir ar frekvenci ω , polarizāciju var izteikt kā:

$$P(t) = \chi^{(1)} \cdot E \cdot \cos(\omega \cdot t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \cdot E^3 \cdot \cos(\omega \cdot t) = \chi_0 \cdot E \cdot \cos(\omega \cdot t), \text{ kur } \chi_0 = \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \cdot E^2 = \chi^{(1)} + \chi_{eff}^{(3)} \cdot I \quad (1.3)$$

kur I ir optiskā intensitāte. Vispārīgā gadījumā trešās kārtas dielektrisko uzņēmību izsaka kā ceturtais kārtas tenzoru:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (1.4)$$

kur i, j, k, l ir tenzora elementa indeksi, ω_1, ω_2 un ω_3 ir krītošā starojuma frekvences un ω_σ apraksta ierosināto efektu. Katru no iespējamajiem trīs fotonu mijiedarbības veidiem apraksta ar savu trešās kārtas dielektriskās uzņēmības tenzoru, kuru daži piemēri apkopoti 1.1. tabulā.

1.1. tabula. Trešās kārtas uzņēmības notācija dažādiem efektiem

Efeks	Trešās kārtas dielektriskās uzņēmības notācija
Trīs viļņu sajaukšanās	$\chi^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$
Trešās-Harmonikas ģenerācija	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$
Optiskais Kerra efekts	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$
DC Kerra efekts	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$

Trešās kārtas dielektriskā uzņēmība raksturo materiālu makroskopisko reakciju uz elektrisko lauku un nesniedz nekādu informāciju par šo mijiedarbību molekulārā vai atomārā mērogā. Šim nolūkam izmanto hiperpolarizējamību. Trešās kārtas uzņēmības raksturošanai izmanto otrās kārtas hiperpolarizējamību, ko iegūst, izmantojot sakarību¹⁷:

$$\chi^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_i, \omega_j, \omega_k) = \sum_p \sum_{i,j,k,\sigma} L_{i,j,k,\sigma}^{(p)}(\omega_\sigma; \omega_i, \omega_j, \omega_k) \cdot \langle \gamma_{i,j,k,\sigma}^{(p)} \rangle \quad (1.5)$$

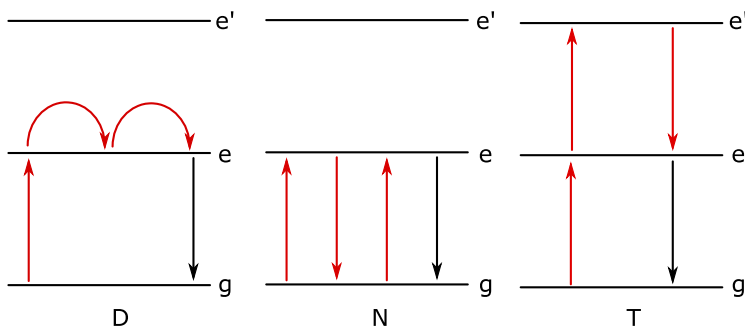
kur $\gamma_{i,j,k,\sigma}$ is otrās kārtas hiperpolarizējamība un $L_{i,j,k,\sigma}$ ir lokālā lauka faktors. Pirmā summa vienādojumā (1.5) attiecas uz visiem sistēmas mikroskopiskajiem elementiem (atomiem, molekulām, molekulārajām saitēm utt.). Otrā summa attiecas uz visām uzlikta elektriskā lauka frekvencēm.

Lai teorētiski raksturotu NLO īpašības, viena no populārākajām pieejām ir summas pa stāvokļiem (*sum-over-states*, *SOS*) kvantu teorija. Tālāk sniegtais apraksts būs balstīts uz literatūras darbiem, kas to apraksta^{18,19}. Šī teorija izmanto perturbācijas metodi, lai no dipola operatora matricas un Hamiltona enerģijas īpašvērtībām iegūtu nelineāro dielektrisko uzņēmību. Organisko molekulu raksturošanai visbiežāk izmanto divas pieejas – divu vai trīs līmeņu sistēmas. Divu līmeņu sistēmu var izmantot, lai aprakstītu molekulas ar pastāvīgu dipola momentu, savukārt centrosimetriskām molekulām jāizmanto trīs līmeņu sistēma. Īpašos gadījumos trīs līmeņu sistēma tiek paplašināta līdz piecu līmeņu sistēmai, atdalot ierosināto stāvokļu *singlet* un *triplet* līmeņus.

Realitātē materiālu raksturošanai tiek apvienotas divu un trīs līmeņu sistēmas. Organisko materiālu pētījumos visplašāk izmantotais modelis ir vienkāršots trīs elementu vienādojums²⁰:

$$\chi_{xxxx} \propto \frac{\mu_{ge}^2 \Delta \mu_{eg}^2}{E_{ge}^3} - \frac{\mu_{ge}^4}{E_{ge}^3} + \sum e' \frac{\mu_{ge}^2 \mu_{e'e}^2}{E_{ge}^2 E_{ge'}}, \quad (1.6)$$

kur pirmais elements ir D loceklis (dipolārais loceklis, kurš ir nulle centrosimetriskām sistēmām), otrais ir N loceklis (negatīvais loceklis zīmes dēļ) un trešais – T loceklis (divfotonu loceklis, kura apzīmējums nāk no angļu valodas) (skat. 1.1. attēlu).



1.1. attēls. Otrās kārtas hiperpolarizējamības locekļu ilustrācija – D (dipolārais loceklis), N (negatīvais loceklis) un T (divfotonu loceklis). Sarkanās bultiņas apzīmē fotonus, kas ietekmē materiālu, savukārt melnās līnijas – atbildes fonu, g norāda pamatstāvoklī, bet e un e' – ierosinātos stāvokļus

1.2. Intensitātes efekti

Tagad pievērsīsimies tam, kā sasaitīt trešās kārtas dielektrisko uzņēmību ar materiālu optisko īpašību izmaiņām. Vispirms apskatīsim gaismas laušanas koeficienta saistību ar trešās kārtas dielektrisko uzņēmību²¹:

$$\begin{cases} n_2 = n_{2;Re} + i \cdot \frac{\alpha_2 \cdot \lambda}{4\pi} \\ \chi^{(3)} = \chi_{Re}^{(3)} + i \cdot \chi_{Im}^{(3)} \rightarrow \begin{cases} \chi_{Re}^{(3)} = \frac{4 \cdot n_0^2 \cdot \epsilon_0 \cdot c}{3} \cdot n_2 \\ \chi_{Im}^{(3)} = \frac{n_0^2 \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot \lambda}{3 \cdot \lambda} \cdot \alpha_2 \end{cases} \\ n = n_0 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3),I}}{n_0^2 \cdot \epsilon_0 \cdot c} \end{cases} \quad (1.7)$$

kur λ ir viļņa garums, c ir gaismas ātrums, ϵ_0 ir vakuuma dielektriskā konstante, n_0 ir materiāla lineārais gaismas laušanas koeficients un n_2 ir nelineārais gaismas laušanas koeficients. Lai labāk aprakstītu nelineārās gaismas laušanas īpašības molekulārā mērogā, var izmantot nelineāro gaismas laušanas (tekstā var būt apzīmēts kā NLR, kas nāk no angļu valodas) šķērsriezumu²²:

$$\delta_{NLR} = \frac{\hbar \cdot \omega \cdot k \cdot n_2}{N} \cdot 10^{58}, \quad (1.8)$$

Šeit iegūtā lieluma mērvienība ir refrakcijas *Göppert-Mayer* (RGM) vienības. Izotropiskas vides gadījumā, kad arī visas mijiedarbības frekvences ir vienādas, trešās kārtas dielektriskās uzņēmības tenzors sastāv tikai no diviem neatkarīgiem elementiem χ_{1122} un χ_{1221} , un to var izteikt kā:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} \cdot (\delta_{ij} \cdot \delta_{kl} + \delta_{ik} \cdot \delta_{jl}) + \chi_{1221}^{(3)} \cdot \delta_{il} \cdot \delta_{jk} \quad (1.9)$$

kur δ ir Kronekera delta simbols. Apskatot patvaļīgas polarizācijas gaismas staru, var parādīt, ka NLO reakcija būs atkarīga no šī stara cirkulāro polarizāciju komponentu amplitūdām:

$$\begin{cases} \chi_{\pm}^{(3)} = A \cdot |E_{\pm}|^2 + (A + B) \cdot |E_{\mp}|^2 \\ n_{\pm} = n_0 + \frac{2\pi}{n_0} \cdot [A \cdot |E_{\pm}|^2 + (A + B) \cdot |E_{\mp}|^2] \end{cases} \quad (1.10)$$

kur “+” norāda uz labo cirkulāro polarizāciju un “-” norāda uz kreiso cirkulāro polarizāciju. Ierosinātās gaismas laušanas koeficienta izmaiņas tad tiek izteiktas kā:

$$\begin{cases} n_{2;lineārā} = \frac{2\pi}{n_0} \cdot \left(A + \frac{B}{2}\right) \cdot |E|^2 \\ n_{2;cirkulārā} = \frac{2\pi}{n_0} \cdot A \cdot |E|^2 \end{cases} \quad (1.11)$$

Zinot gaismas laušanas koeficienta izmaiņas abos šajos gadījumos, mēs varam aprēķināt koeficientus A un B un iegūt trešās kārtas dielektriskās uzņēmības tenzora elementu vērtības. Tas ir būtiski, jo koeficientu A un B attiecība var ļaut noteikt mehānismu, kas izraisa gaismas laušanas koeficienta izmaiņas (skat. 1.1. tabulu).²³

1.1. tabula. Parametru B/A attiecība un mehānismi, ka ierosina gaismas laušanas koeficienta izmaiņas

B/A	Ierosinošais efekts	Reakcijas laiks, s
6	Molekulārā pārorientācija	10^{-12}
1	Nerezonanses elektroniskā atbilde	10^{-15}
0	Elektrostrikcija, termooptiskais efekts	10^{-9}

1.3. Nelineārais gaismas laušanas koeficients

Visiem materiāliem piemīt nelineārais gaismas laušanas koeficients, kura vērtības var svārstīties robežās no 10^{-20} m²/W (ūdenim) līdz 10^{-4} m²/W (specifiskām organiskajām kārtiņām). Katram materiālam šo vērtību var sadalīt vairākās komponentēs, kuras atbilst dažādiem indukcijas mehānismiem elektroniskos, molekulārās pārorientācijas, elektrostrikcijas, termiskos un citos procesos. Šos efektus var eksperimentāli atdalīt pēc to laika konstantēm.

Elektroniskais efekts. Šis mehānisms ir balstīts uz molekulai saistīto elektronu reakciju uz krītošo optisko starojumu un ir galvenā Kerra efekta komponente. Salīdzinājumā ar citiem mehānismiem elektroniskais efekts ir salīdzinoši mazs, taču tas piemīt visiem dielektriskajiem materiāliem un tam ir mazākā laika konstante. Ir pierādīts, ka π elektronu delokalizācija var ievērojami palielināt elektroniskā efekta lielumu. Tā ieguldījumu var arī palielināt, izmantojot elektrisko lauku tuvu materiālu rezonanses frekvencei, lai gan tas noved pie lielākas optiskās absorbcijas, kas daudzos gadījumos var būt nevēlami.

Molekulārie efekti. Literatūras avotos molekulārie efekti aprakstīti kā librāciju, sadursmju un pārorientācijas procesi²⁴ (Reichert pieeja) vai vibrācijas un pārorientācijas¹⁸ procesi (Kuzyks pieeja). Vispirms apskatīsim Reichert pieeju:

- *Librācijas* – šo procesu bieži raksturo kā molekulu “šūpošanos” blakusmolekulu potenciālajā bedrē. Būtisks nosacījums šim procesam ir tas, ka ierosmes impulss ir īsāks par molekulu dzīves laiku šajā potenciālajā bedrē (parasti ap 150 fs). Šis efekts galvenokārt piemīt asimetriskām molekulām.
- *Sadursmes* – gan simetriskām, gan nesimetriskām molekulām dipola inducēta dipola mijiedarbība ietekmē blakus esošās molekulas^{24,25}. Šķīdumā molekulas atrodas samērā tuvu un dipola-dipola mijiedarbība galvenokārt izpaužas kā blakus esošu molekulu elektronu mākoņu

daļēja pārklāšanās. Šis efekts parasti ir mazs (<10%), salīdzinot ar kopējo NLO reakciju, un tā laika konstante ir ap 450 fs.

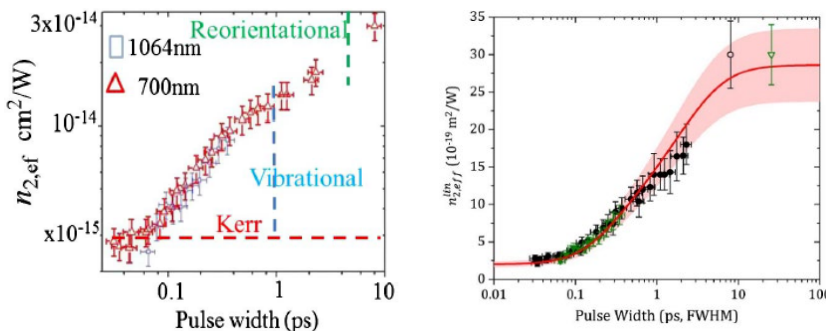
- *Difūzīvā pārorientācija* – pārorientāciju var uzskatīt par nākamo soli librāciju procesam, kad molekulu ierosina uz augstāku līmeni potenciālajā bedrē²⁶. Šī procesa laika konstante ir ap 1,5 ps. Šī komponente piemīt tikai anizotropiskām molekulām. Molekulām ar trim dažādām polarizējamības vērtībām pārorientācijas ieguldījuma vienādojumu izstrādāja D. H. Close un viņa grupa 1966. gada rakstā²⁷. Šī formula ir:

$$n_2 = \frac{\pi \cdot N}{45 \cdot n_0} \cdot \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^4 \frac{((\alpha_2 - \alpha_1)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 + (\alpha_3 - \alpha_2)^2)}{k_B T} \quad (1.12)$$

Vēl viena pieeja molekulāro efektu sadalīšanai ir to iedalījums vibrācijas un pārorientācijas komponentēs. Tā kā pārorientēšanās efekts jau ir apskatīts, pievērsīsim uzmanību vibrāciju mehānismam:

- *Vibrācijas* – molekulas iekšējās svārstības, kas saistītas ar infrasarkanā starojuma absorbciju. Vibrāciju efekta laika konstante parasti atbilst molekulas vibrāciju frekvencei un ir mazāka nekā pārorientācijas kustībām¹⁸. Parasti trešās kārtas NLO efektiem vibrāciju ieguldījums tiek sadalīts četrās daļās, kas apzīmētas kā $[\mu^4]$, $[\alpha^2]$, $[\alpha\mu^2]$ un $[\mu\beta]$, kur μ apzīmē dipola ieguldījumu, α apzīmē polarizējamības ieguldījumu un β – pirmās kārtas hiperpolarizējamības ieguldījumu²⁸. Sakarā ar līdzīgo atkarību no $[\alpha^2]$ šo efektu bieži apvieno ar pārorientācijas efektu.

Atšķirība starp abām pieejām ir redzama 1.2. attēlā.



A

B

1.2. attēls. Eksperimentālo datu dažādas interpretācijas. A – M. G. Kuzyks pieeja no Ref [33]. B – M. Reichert pieeja no Ref [43]. Abi grafiki ir ņemti no oriģinālajiem rakstiem. Ir redzamas skaidras atšķirības abos tuvinājumos.

Elektrostrikcijas efekts. Šis mehānisms apraksta molekulu pārvietošanos materiālā neviendabīgās optiskās intensitātes dēļ. Ja materiālā veidojas intensitātes sadalījums ar spilgtākiem un tumšākiem apgabaliem, uz molekulu dipoliem iedarbosies spēks, pārvietojot tos uz reģioniem ar lielāku optisko intensitāti.

Termiskie efekti. Vēl viens mehānisms, kas ierosina nelineārā gaismas laušanas koeficienta izmaiņas, ir termiskie efekti. Augstas intensitātes optiskais starojums var sākt sildīt vidi, izraisot blīvuma izmaiņas, tādējādi ierosinot gaismas laušanas koeficienta izmaiņas. Galvenokārt izdala trīs dažādus termisko efektu veidus:

- *Viena impulsa efekts* – ja optiskā starojuma impulsa ilgums ir lielāks par laiku, kurā vide var izkliedēt siltumu, viens lāzera impulss var ierosināt termooptisko efektu. Šis efekts ir atkarīgs no lāzera impulsa ilguma.
- *Uzkrājotais efekts* – ja laiks starp diviem secīgiem lāzera impulsiem ir pietiekami īss, absorbētā enerģija uzkrāsies un ierosinās termisko efektu. Tas atkarīgs no impulsa atkārtotās frekvences ar atšķirīgu kritisko atkārtotās frekvenci noteiktiem impulsu ilgumiem.
- *Termiskais līdzsvars* – vide tiek sasildīta līdz stāvoklim, kad absorbētais un izkliedētais siltums ir līdzsvarā. Šajā brīdī var apgalvot, ka vide “redz” lāzera impulsu kā nepārtrauktu starojumu.

1.4. Divfotonu absorbcija

Iepriekšējās nodaļās mēs secinājām, ka gaismas laušanas koeficients ir komplekss lielums ar imagināro daļu, kas raksturo optisko absorbciju. Var pierādīt, ka arī absorbcija līdzīgi nelineārajam gaismas laušanas koeficientam lineāri mainās no optiskās intensitātes trešās kārtas NLO efektu gadījumā:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 \cdot I \quad (1.13)$$

kur α_0 ir lineārā absorbcija un α_2 ir nelineārā absorbcija, saukta arī par divfotonu absorbcijas (2FA) koeficientu. Vienkāršs veids, kā izprast šo procesu, ir apskatīt to kā divu fotonu vienlaicīgu absorbciju. Kaut arī 2FA koeficients raksturo vides īpašības, bieži ir nepieciešams apskatīt vienas molekulas ieguldījumu absorbcijas izmaiņā. Šim tiek izmantots 2FA šķērsriezums, definēts kā:

$$\sigma_{2PA} = \frac{\hbar\omega}{N} \cdot \alpha_2 \quad (1.14)$$

kur $\hbar\omega$ ir fotona enerģija un N ir molekulu koncentrācija cm^3 . 2FA nav vienīgais nelineārās absorbcijas efekts, un ir būtiski nodalīt dažādus efektus. Absorbciju var ievērojami ietekmēt arī piesātinājuma absorbcija (SA), apgrieztā piesātinājuma absorbcija (RSA) un ierosinātā stāvokļa absorbcija (ESA)^{29–33}.

2. Eksperimentālā sadaļa

2.1. Z-scan metode

Z-scan metodi 1990. gadā ieviesa *Sheik-Bahae* ar savu grupu². Eksperimentālos mērījumus veic, fokusējot lāzera staru uz paraugu un mērot caurejošo gaismu, pārvietojot to paralēli optiskajai asij. Mērot šo gaismu, kamēr tiek izpildīts “tālā lauka” ($d \gg z_R$) nosacījums, novēro stara izmaiņas atkarībā no parauga pozīcijas pret fokusa punktu. Kerra efekta gadījumā tiek izraisītas stara izmēra izmaiņas, kuras var mērīt ar detektoru, kam priekšā nolikta apertūra ($S_{apertūra} \ll S_{stars}$), ko apzīmē kā “slēgtas apertūras” detektoru. 2FA efekts maina paraugu absorbciju kā funkciju no lāzera intensitātes. Tas noved pie caurejošās gaismas jaudas izmaiņām, kuru mērījumu apzīmē kā “atvērtās apertūras” mērījumu. Daudzos gadījumos paraugiem piemīt abi efekti – 2FA un Kerra efekts. Parasti tiek pieņemts, ka atvērtās apertūras mērījumus ietekmē tikai absorbcijas izmaiņas, savukārt slēgtās apertūras mērījumus ietekmē abi efekti. Lai atdalītu Kerra efektu no 2PA efekta, slēgtās apertūras dati tiek dalīti ar atvērtās apertūras datiem. Analītiski Z-scan eksperimentu var aprakstīt, izmantojot “plānā parauga” modeli, kur paraugu biezums ir mazāks vai salīdzināms ar releja garumu³⁴:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Atvērtā apertūra} \rightarrow T(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{q}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \right)^k}{(k+1)^{\frac{3}{2}}} \\ \text{Slēgtā apertūra} \rightarrow T(z) = 1 - \frac{4 \cdot \Delta\Phi \cdot \frac{z}{z_R}}{\left(\left(\frac{z}{z_R}\right)^2 + 9\right) \cdot \left(\left(\frac{z}{z_R}\right)^2 + 1\right)} \end{array} \right. \quad (2.1)$$

Parametri q un $\Delta\Phi$ tiek definēti kā:

$$\left\{ \begin{array}{l} q = \alpha_2 \cdot L_{eff} \cdot I_0 \\ \Delta\Phi = n_2 \cdot k \cdot L_{eff} \cdot I_0 \end{array} \right. \quad (2.2)$$

kur L_{eff} ir efektīvais garums un I_0 ir optiskā intensitāte fokusā. Šos vienādojumus var izmantot gadījumos, kad $|q| < 1$ un $|\Delta\Phi| < \pi$ (zināms arī kā vāju nelinearitāšu nosacījums).

Šajā darbā izmantotā eksperimentālā iekārta ir parādīta 2.1. attēlā. Lāzera stara jauda tika kontrolēta, izmantojot Freneļa rombu, kas tika ievietots rotējošā soļa motorā (SM 1), un Glāna-Tailora prizmu. E-staru no prizmas izmantoja mērījumiem, savukārt o-stars bija vērsts uz stara savācēju (SS). Neliela lāzera stara daļa tika novirzīta ar stara dalītāju (SD) un izmērīta, izmantojot references detektoru (Ref). Šajā gadījumā kā staru dalītājs tika izmantota stikla plāksnīte. Lāzera stars tika fokusēts, izmantojot lēcu ar 11 cm fokusa attālumu. Caurejošā

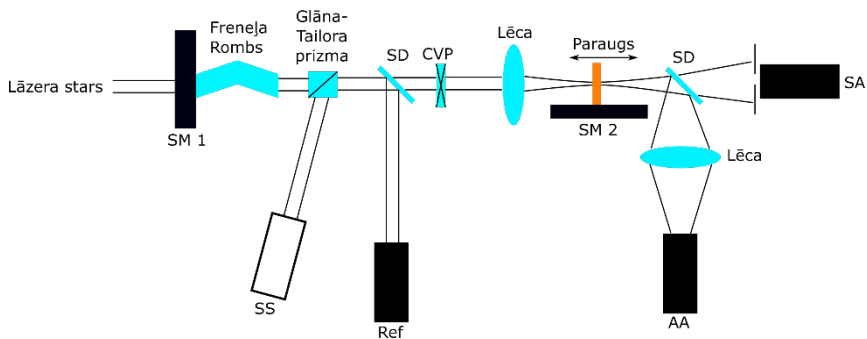
gaisma tika mērīta, izmantojot divus detektorus. Daļa caurizgājušā stara tika atdalīta ar stikla plāksnīti (SD) un mērīta ar atvērtās apertūras detektoru (AA), izmantojot lēcu ar 20 cm fokusa attālumu, lai izmērītu stara jaudu. Pārējais staru kūlis tika pārraidīts caur 1 mm diametra apertūru un mērīts ar slēgtās apertūras detektoru (SA). Tika noteikts, ka apertūras caurlaidība šajā sistēmā bija mazāka par 1%, kas ļoti labi atbilst “slēgtās apertūras” mērīšanas modelim. Paraugs tika novietots uz motorizēta turētāja (SM 2), kas pārvietojās paralēli lāzera staram. Abus motorus varēja kontrolēt, izmantojot datoru. Eksperimentālā iekārta tika uzbūvēta uz metāla plāksnes, lai pārvietotu iekārtu starp dažādiem lāzera avotiem. Tika ieviesta iespēja ievietot ceturtdaļviļņa plāksnīti (CVP), lai veiktu mērījumus ar cirkulāri polarizētu gaismu.

Lai izmantotu *Z-scan* metodi gaismas laušanas koeficienta izmaiņu ierosinošo efektu noteikšanai, var izmantot CVP plāksnīti gaismas polarizācijas mainīšanai^{35,36}. Vispārīgā gadījumā n_2 vērtību var izteikt kā funkciju no leņķa starp CVP plāksnītes lēno asi un krītošās gaismas polarizāciju, kas ļauj noteikt koeficientu A un B vērtības:

$$n_2 = \pi \cdot (2 \cdot A + B \cdot (\cos 2\theta)^2) \cdot \frac{|E|^2}{n_0} \quad (2.3)$$

Šajā darbā tika veikti šādi *Z-scan* mērījumi:

- 1) mērījumi ar ns lāzeru ar dažādām impulsu atkārtosšanās frekvencēm, lai izpētītu termooptisko efektu ietekmi,
- 2) mērījumi ar lineāri un cirkulāri polarizētu gaismu, izmantojot ns lāzeru, lai atdalītu termooptisko un Kerra efektus,
- 3) mērījumi ar ps lāzeru, lai izpētītu dažādu materiālu Kerra un 2FA efektus,



2.1. attēls. *Z-scan* eksperimentālā iekārta. SM – soļu motors; SS – stara savācējs; SD – stara dalītājs; CVP – ceturtdaļviļņa plāksnīte; Ref – references detektors; AA – atvērtās apertūras detektors; SA – slēgtās apertūras detektors.

- 4) ps mērījumi ar dažādām gaismas polarizācijām, lai pētītu Kerra efekta izcelsmi un iegūtu trešās kārtas dielektriskās uzņēmības tenzora elementu vērtības.

Mērījumi tika veikti ar ns lāzeru (tika izmantots Nd:YAG lāzers ar 8 ns impulsa ilgumu un mainīgu impulsa atkārtošanās frekvenci no 200 līdz 40 000 Hz (EKSPĻA NL 640)), 30 ps lāzeru (1064 nm un Nd:YAG lāzers ar 30 ps impulsa ilgumu un 10 Hz atkārtošanās frekvenci (EKSPĻA PL 2143A) un 15 ps pārskāņojamo lāzeru (mainīga impulsa atkārtošanās frekvence no 10 līdz 1000 Hz (EKSPĻA PL2210 Picosecond lāzers / PG400 optiskais parametru ģenerators)).

2.2. Maha-Cendera interferometrs

Maha-Cendera interferometra (MCI) eksperimentālā iekārta principiāli sastāv no diviem spoguļiem un diviem staru dalītājiem, kas sadala ienākošo staru divos un pēc tam tos atkal apvieno (skat. 2.2. attēlu), tādējādi radot interferences ainu, kas atkarīga no abu staru fāzes starpības:

$$I_{out} = \frac{I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\Delta\Phi)}{2} \quad (2.4)$$

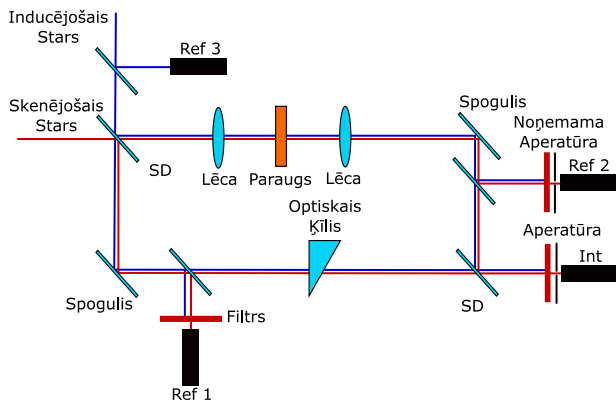
kur I_1 un I_2 ir abu staru intensitātes un $\Delta\Phi$ ir fāzes starpība starp šiem stariem. Ja abu staru fāzes ir vienādas ($\Delta\Phi = 0$), veidojas konstruktīva interference, bet fāžu starpība $\Delta\Phi = \pi/2$ noved pie destruktīvas interferences.

Svarīgs nosacījums stabilas interferences iegūšanai ar impulsa lāzera avotu ir, lai optiskā ceļa starpība starp abiem stariem būtu īsāka par lāzera koherences garumu. Koherences garumu var aprēķināt šādi:

$$L_C = \frac{\lambda^2}{n \cdot \Delta\lambda} \quad (2.5)$$

MCI mērījumi tika veikti divos veidos – viena lāzera un divu lāzeru sistēmās (skat. 2.2. attēlu). Abos gadījumos ienākošais stars, izmantojot staru dalītāju (SD), tika sadalīts divos – parauga un references starā. Pauga stars tika virzīts caur lēcu, kas fokusēja staru uz paraugu, un pēc tam caur kolimatora lēcu. Abām lēcām fokusa attālums bija 8 cm. Abu lēcu fokusa punktā tika ievietots motorizēts parauga turētājs. Lai atrastu fokusa punktu, tika veikti *Z-scan* tipa mērījumi, izmantojot references detektoru (Ref 2) slēgtas apertūras režīmā. Pauga novietošana fokusā nodrošināja to, ka Kerra efekta dēļ neradās stara lieluma izmaiņas. MCI mērījumu laikā slēgtas apertūras detektors (Ref 2) kalpoja diviem mērķiem: i) lai detektētu jaudas izmaiņas, kuras varētu izraisīt 2FA efekts; ii) lai identificētu staru lieluma izmaiņas Kerra efekta dēļ. References stara ceļā tika ievietots optiskais ķīlis, lai regulētu optiskā ceļa garuma atšķirību starp abiem stariem. Tas ļāva šo atšķirību iegūt mazāku par koherences garumu (ļoti svarīgi ps lāzera mērījumiem). Lai pārbaudītu lāzera jaudas stabilitāti,

neliela daļa references stara tika atdalīta, izmantojot stikla plāksnīti, un detektēta, izmantojot references detektoru (Ref 1). Abi stari tika virzīti uz otro SD, kur tie interferēja. Izejas signāls tika mērīts, izmantojot detektoru (Int). Divu lāzeru mērījumu gadījumā detektoru priekšā tika novietoti optiskie filtri, kas atdalīja skenējošo un inducējošo staru. Šajā gadījumā lāzera avota jaudas kontrolei netika veidota īpaša sistēma, jo tika izmantoti dažādi lāzери un tiem bija atšķirīgi lāzera jaudas regulēšanas veidi – dažiem bija iebūvēts jaudas kontrolieris, bet citiem tika izmantoti optiskie filtri.



2.2. attēls. MCI eksperimentālā iekārta. Viena stara gadījumā tika izmantots tikai skenējošais stars. Divu staru gadījumā tika izmantots gan inducējošais, gan skenējošais stars.

2.3. Kvantu ķīmijas aprēķinu parametri

Pirmais kvantu ķīmijas aprēķinu (KĶA) solis bija molekulāro struktūru iegūšana. Telpiskās molekulārās struktūras tika aprēķinātas vakuumā, izmantojot ω B97X-D blīvuma funkcionāli ar empīrisku atomistiskās dispersijas korekciju un 6-311G (d,p) Pople stila bāzes kopumu. Tālāk pirmās kārtas hiperpolarizējamība tiek aprēķināta analītiski, izmantojot *Gaussian 09* perturbēto Kohna-Šamas pieeju, un pēc tam skaitliski diferencēta, izmantojot noklusējuma iestatījumus, lai iegūtu otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtības. CAM-B3LYP blīvuma funkcionālis tika izmantots ar 6-311G (d, p) bāzes komplektu. Šī bāzes kopa nozīmē, ka iekšējās elektronu orbītas viļņu funkcijas tiek izteiktas kā sešas Gausa funkcijas ar fiksētiem parametriem, savukārt valences orbītas viļņu funkcijas ir izteiktas kā trīs Gausa funkcijas ar mainīgiem parametriem. Lai aprēķinātu šķīdinātāja ietekmi uz otrās kārtas hiperpolarizējamību, tiek izmantots CPCM nepārtrauktās vides modelis.

3. Rezultāti un diskusija

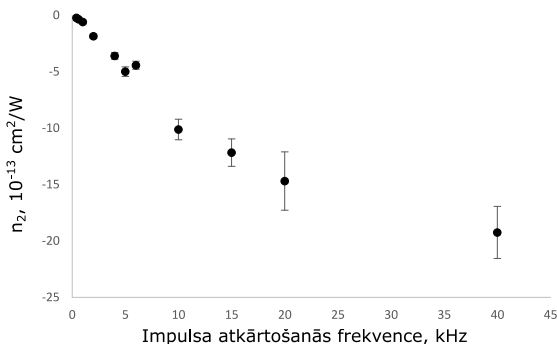
3.1. NLO mērījumu metožu novērtēšana

3.1.1. Z-scan

Kalibrācija. Lai kalibrētu *Z-scan* sistēmu, tika veikti eksperimentālie mērījumi hloroformam un CS₂ šķīdumiem ar 30 ps lāzeru. Hloroformam tika iegūta vērtība $n_2 = (2,01 \pm 0,14) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ un CS₂ – $n_2 = (3,10 \pm 0,25) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Abas vērtības atbilst literatūras avotos minētajām³⁷, norādot, ka izveidotā sistēma var tikt izmantota Kerra efekta novērtēšanai.

Impulsa ilguma ietekme. Tika veikta mērījumu salīdzināšana 8 ns un 30 ps lāzeriem, izmantojot hloroformu kā references paraugu. Vispirms paraugs tika izmērīts, izmantojot 8 ns lāzeru ar atkārtosnās frekvenci 4 kHz, un, salīdzinot ar 30 ps mērījumiem, tika novērots, ka eksperimentālās līknes ir inversas. Aprēķinot n_2 vērtības abiem gadījumiem, tika iegūts, ka ps mērījumiem $n_2 = (2,01 \pm 0,14) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, bet ns mērījumiem $n_2 = (-4,47 \pm 0,23) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$, kam ir pretēja zīme un daudz lielāka vērtība nekā hloroforma Kerra koeficientam. Šī neatbilstība ir izskaidrojama ar termisko efektu klātbūtni. Hloroformam siltuma izkliedes laiks $\tau_S = 15 \text{ ns}$ un frekvence, pie kuras uzkrājošie termiskie efekti kļūst nozīmīgi, ir 500 Hz, norādot uz abu efektu klātbūtni.

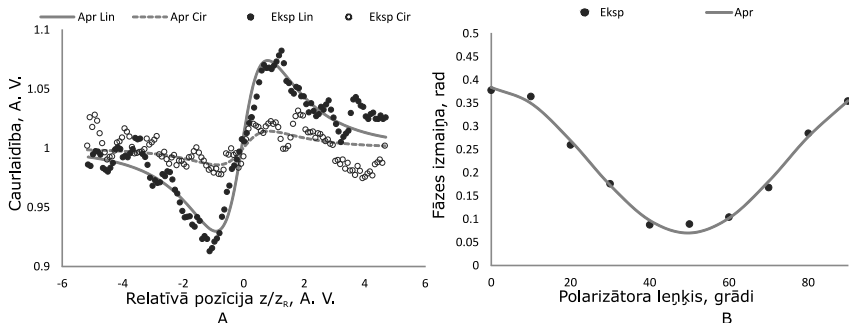
Impulsa atkārtosnās frekvences ietekme. Lai šo tālāk izpētītu, tika veikti eksperimentālie mērījumi ar ns lāzeru ar dažādām impulsa atkārtosnās frekvencēm. Iegūtās n_2 vērtības ir parādītas 3.1. attēlā. Lai gan eksperimentālie dati tuvojas konstantai vērtībai gadījumos ar mazām lāzera impulsa atkārtosnās frekvencēm, kā paredzēts, šai vērtībai joprojām ir negatīva zīme, kas neatbilst literatūrā norādītajām vērtībām, norādot uz viena impulsa ietekmi. Atkarība no frekvences norāda, ka šajos mērījumos termiskais līdzsvars netika sasniegts.



3.1. attēls

Hloroforma nelineārais gaismas laušanas koeficients dažādām impulsa atkārtosnās frekvencēm.

Polarizācijas mērījumi. Lai pētītu nelineārā gaismas laušanas koeficienta izmaiņu izcelsmi hloroformā, tika veikti mērījumi dažādu gaismas polarizāciju gadījumos – mainoties no cirkulāras līdz lineārai, izmantojot 30 ps lāzeru (sk. 3.2. attēlu). No iegūtajiem rezultātiem tika iegūta B/A attiecība ar vērtību 6,09. Tas norāda, ka tīram hloroformam šis efekts ir saistīts tikai ar molekulu pārorientēšanos.



3.2. attēls. Eksperimentālie mērījumi dažādās polarizācijās. *A* – caurlaidības līkne krasi mainās, salīdzinot lineārās un cirkulāras polarizācijas mērījumus. *B* – lai noteiktu B/A attiecību, fāžu izmaiņas tika skatītas kā funkcija no polarizatora leņķa un aproksimēta ar vienādojumu (2.3).

Līdzīgi mērījumi tika veikti arī, izmantojot ns lāzeru ar dažādām impulsa atkārošanās frekvencēm, lai nošķirtu Kerra un termooptisko ietekmi uz gaismas laušanas koeficienta izmaiņām, pateicoties abu efektu atšķirīgajām atkarībām no polarizācijas. Eksperimentālie mērījumi tika veikti ar ns lāzeru ar 200 Hz impulsa atkārošanās frekvenci. Lai nodalītu abus efektus, tika pieņemts, ka termooptiskajam efektam $B/A = 0$ un Kerra efektam $B/A = 6$. Tas nozīmē, ka jebkuras atšķirības mērījumos starp lineāru un cirkulāru polarizāciju ir saistītas tikai ar Kerra efektu. Izmantojot šo pieņēmumu, tika aprēķināts, ka termooptiskā efekta ieguldījums ir $n_{2;TO} = (-7,56 \pm 0,65) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ un Kerra efekta $n_{2;Kerr} = (1,84 \pm 0,31) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$. Iegūta Kerra vērtība ir tuva ps mērījumu vērtībai, apstiprinot, ka abus efektus var nošķirt ar polarizācijas atkarīgiem mērījumiem. Bet šo metodi ierobežo lāzera atkārošanās frekvence. Palielinot lāzera impulsa atkārošanās frekvenci līdz 1000 Hz, spēcīgās termooptiskās iedarbības dēļ pazuda jebkāda atkarība no polarizācijas.

Organisko vielu pētījumi. Šajā sadaļā dotas vadlīnijas rezultātu analīzei paraugiem, kas sastāv no šķīdinātājā izšķīdināta organiskā hromofora. Tika izvēlēti divi organiskie savienojumi – DMABI un MeSBI (strukturālās formulas parādītas 3.7. attēlā). Šīs molekulas tika izvēlētas, jo to absorbcija pie 532 nm

nav ņemama vērā un 2FA efektam nevajadzētu ietekmēt eksperimentālos mērījumus (šo savienojumu absorbcijas īpašības tiks apskatītas organisko molekulu NLO īpašību sadaļā).

Pirmkārt, *Z-scan* mērījumi šiem savienojumiem tika veikti, izmantojot 30 ps lāzeru, lai noteiktu Kerra koeficientu. Iegūtās vērtības bija $n_2 = (2,49 \pm 0,22) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ priekš DMABI un $n_2 = (2,52 \pm 0,62) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ priekš MeSBI. DMABI tika veikti arī no polarizācijas atkarīgi *Z-scan* mērījumi ar 30 ps. Šajā gadījumā $B/A = 4,39$. Pieņemot, ka tīram hloroformam $B/A = 6,09$, DMABI molekulas attiecība tika aprēķināta $B/A = 2,85$. Tas tika iegūts, atrisinot šādu vienādojumu:

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{B}{A}\right)_{(\text{Exp})} + 1 = \frac{n_{2;(C)} + n_{2;(\text{Organic Dye})}}{\frac{1}{\frac{1}{2}\left(\frac{B}{A}\right)_{(C)} + 1} n_{2;(C)} + \frac{1}{\frac{1}{2}A+1} n_{2;\text{lin}(\text{Organic Dye})}} \rightarrow$$

$$\left[\begin{array}{l} \left(\frac{B}{A}\right)_{(\text{Exp})} = 4,39 \\ \left(\frac{B}{A}\right)_{(C)} = 6,09 \end{array} \right] \rightarrow 3,95 = \frac{n_{2;(C)} + n_{2;(\text{Organic Dye})}}{\frac{1}{4,045} n_{2;(C)} + \frac{1}{\frac{1}{2}A+1} n_{2;\text{lin}(\text{Organic Dye})}} \quad (3.1)$$

Turpmākai rezultātu analīzei tiek pieņemts, ka tikai molekulārās pārorientācijas un elektroniskās komponentes ietekmē DMABI gaismas laušanas koeficienta izmaiņas molekulārajai pārorientācijai ar $B/A = 6$ un elektroniskajai reakcijai $B/A = 1$. Izmantojot šos pieņēmumus, nomērītā n_2 vērtība tika sadalīta abās komponentēs ar atbilstošām vērtībām $n_{2;MR} = (1,525 \pm 0,034) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ un $n_{2;E} = (9,71 \pm 0,22) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Šīs vērtības turpmāk tiks izmantotas salīdzinājumā ar KĶA rezultātiem, lai novērtētu, cik precīzi aprēķini var paredzēt eksperimentālos rezultātus.

Kļūdas organisko hromoforu mērījumos ar ns lāzeru. Galvenā problēma ar NLO mērījumiem, izmantojot ns lāzeru, ir termooptiskā efekta novērtēšana, ko rada viena vai divu fotonu absorbcija. Tas nozīmē, ka materiāliem, kuriem ir nenozīmīga absorbcija, ja krītošā viļņu garums ir λ un $\lambda/2$, ar ns lāzeru jābūt iespējamiem korekti nomērīt Kerra efektu. Lai to pārbaudītu, DMABI un MeSBI šķīdumi tika pētīti ar ns lāzeru. Pirmkārt, MeSBI tika mērīts ar ns lāzeru ar 40 kHz atkārtosšanās frekvenci. MeSBI gadījumā aprēķinātās gaismas laušanas koeficienta izmaiņas bija $n_2 = (-2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$, kas ir par pāris kārtām augstāk nekā ar ps lāzeru izmērītā vērtība. Mērot n_2 atkarību no polarizācijas, netika novērotas nelineārā gaismas laušanas koeficienta vērtības izmaiņas. Tika veikti arī eksperimenti dažādās impulsa atkārtosšanās frekvencēs un novērots, ka nelineārā gaismas laušanas koeficienta vērtība samazinājās ar atkārtosšanās frekvenci. Tas skaidri norāda, ka šīs izmaiņas rodas tikai termisko efektu dēļ, kaut arī MeSBI nav būtiskas absorbcijas pie 1064 nm vai 532 nm. Tas parāda svarīgu NLO mērījumu aspektu – pat materiāliem ar nenozīmīgu absorbciju krītošā viļņa garumā un pusē no tā NLO īpašības var galvenokārt ietekmēt termooptiskie efekti. DMABI ns mērījumi deva pozitīvu vērtību

$n_2 = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$, kas ir aptuveni trīs kārtas lielāka nekā vērtība, kas iegūta ar 30 ps lāzeru. No polarizācijas atkarīgie mērījumi deva $B/A = 1,18$, liecinot, ka gaismas laušanas koeficientu galvenokārt ietekmē elektroniskais efekts. Tas tiks analizēts turpmākajās sadaļās, meklējot atbildi uz jautājumu – kāpēc Kerra efekta elektroniskais efekts DMABI pieaug ar impulsa ilgumu?

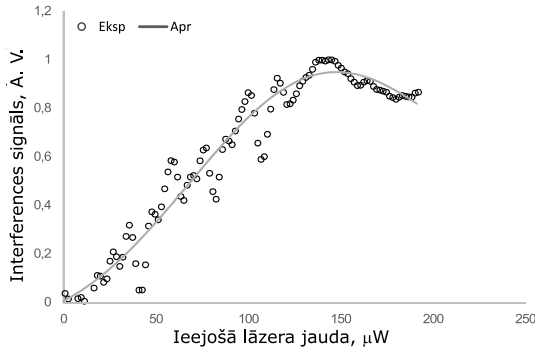
Apkopojums. Kopumā tika veikti dažādu tipu mērījumi, lai pārbaudītu *Z-scan* metodes robežas Kerra efekta mērīšanai šķīdumos. Galvenie secinājumi no šīs sadaļas ir:

1. Lai gan ns lāzera impulsa ilgumam nevajadzētu būt tik lielam, lai ierosinātu šķīdumā termiskos efektus, ar lielāku atkārtotās frekvenci tas notiek uzkrāšanās termooptiskā efekta dēļ un pārmāc Kerra efektu. Tas var novest pie Kerra efekta pārvērtēšanas, ja abi efekti netiek pareizi atdalīti.
2. Lai gan dažos gadījumos Kerra efektu var atdalīt no termooptiskā, izmantojot no polarizācijas atkarīgus *Z-scan* mērījumus, šai pieejai ir savi ierobežojumi. 8 ns impulsa ilguma lāzeram abus efektus varēja atdalīt tikai līdz 1 kHz atkārtotās frekvencei.
3. No polarizācijas atkarīgus *Z-scan* mērījumus var izmantot, lai noteiktu molekulāro un elektronisko efektu attiecību Kerra efektam līdz zināmam mēram. Teorija liecina, ka sadursmes un elektronisko efektu B/A attiecība ir 1, bet librāciju un difūzās pārorientēšanās B/A attiecība ir 6. Lai gan sadursmes efekti šķīdumos ir ļoti izteikti, noteiktu organisko savienojumu no laika atkarīgie mērījumi ir parādījuši, ka pašiem organiskajiem hromoforiem, kas izšķīdināti šķīdumos, nenovēro sadursmju efektu³⁸. To var pieņemt tikai attiecībā uz zemas koncentrācijas šķīdumiem un kur organiskajai krāsvielai ir daudz lielāks Kerra efekts nekā šķīdinātajam. Sarežģītāks aspekts ir librāciju atdalīšana no difūzās pārorientācijas, un tam būtu nepieciešami mērījumi, kas atkarīgi no impulsa.
4. Mērot hloroformā izšķīdinātu organisko savienojumu šķīdumus ar ns lāzeru, nav tiešas atbildes, vai reakcija ir saistīta ar termooptisko vai Kerra efektu. Mērījumi parādīja, ka tas nekorelē ar lineāro absorbciju krītošā viļņa garumā vai ar 2FA efektu.

3.1.2. Maha-Cendera interferometrs

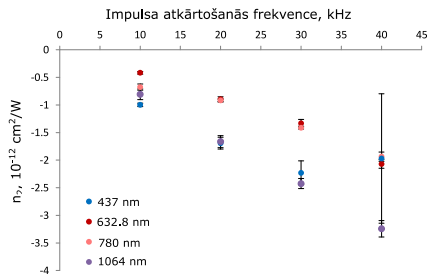
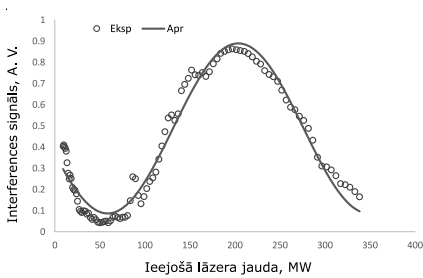
Hloroformam tika veikti viena stara MCI mērījumi, izmantojot trīs dažādus lāzerus – 30 ps lāzeru, ns lāzeru un 473 nm nepārtrauktā režīma lāzeru. *Ps mērījumi.* Mērījumi ar ps lāzeru tika veikti, lai apstiprinātu, ka šo metodi var izmantot Kerra efekta pētīšanai. Eksperimentālo mērījumu laikā bija grūtības iegūt stabilu interferences ainu tsā koherences garuma ($l = 1,47 \text{ mm}$) dēļ. Lai to pārvarētu, eksperimentālā iekārta tika izveidota tā, lai abu plecu garumi būtu pēc

iespējas vienādi, un kvarca kivetes ieviestās optiskā ceļa atšķirības kompensēšanai tika izmantots optiskais ķīlis. Eksperimentālo datu piemērs ir redzams 3.3. attēlā. Iegūtā Kerra koeficienta vērtība bija $n_2 = (2,09 \pm 0,18) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, kas ir tuvu literatūras avotos norādītajai vērtībai.



3.3. attēls. MCI eksperimentālais mērījums ar 30 ps lāzeru.

Ns mērījumi. Eksperimentālo mērījumu piemērs ir redzams 3.4. A attēlā. Šeit tika novērota fāzes izmaiņa, kas lielāka par 4π . Mērījumi tika veikti ar dažādām lāzera atkārtotās frekvencēm. Iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar *Z-scan* rezultātiem, lai pārbaudītu to ticamību. No 3.4. B attēla redzams, ka abu metožu rezultāti ļoti labi sakrīt.

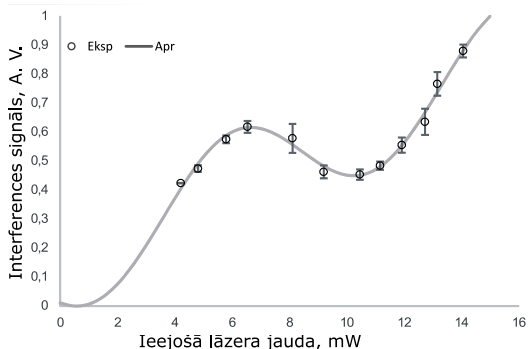


A

B

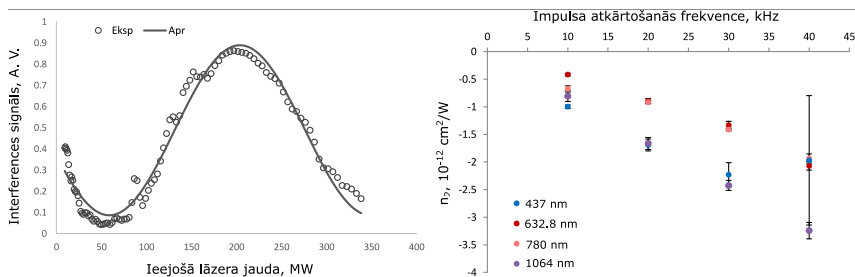
3.4. attēls. *A* – hloroforma eksperimentālais mērījums, izmantojot viena lāzera MCI sistēmu. Punkti attēlo eksperimentālos mērījumus, bet līnija – analītisko atbilstību. *B* – impulsa atkārtotās frekvences mērījumu salīdzinājumi MCI un *Z-scan* metodēm.

Nepārtrauktā režīma mērījumi. Turpmākie termiskā līdzsvara efekta pētījumi tika veikti, izmantojot 437 nm nepārtrauktā režīma lāzeru. Eksperimentālo mērījumu piemērs ir redzams 3.5. attēlā. Nepārtrauktā režīma gadījumā var pieņemt, ka paraugs ir sasniedzis termisko līdzsvaru, un mēs varam aprēķināt nelineāro gaismas laušanas koeficientu, izmantojot hloroforma termooptisko koeficientu un lineārās absorbcijas vērtības, kas norādītas literatūrā^{39,40}. Analītiskā vērtība tika iegūta ar kārtu $n_2 = -1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$. Eksperimentāli noteiktā vērtība bija $n_2 = (-5,06 \pm 0,32) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, kam sakrīt kārtā ar analītisko vērtību.



3.5. attēls. MCI mērījumi ar 437 nm nepārtrauktā režīma lāzeru.

MCI eksperimentu otrajā daļā tika izmantoti divi lāzери, lai demonstrētu pilnīgi optisko pārslēgšanos, izmantojot divus starus – inducējošo un skenējošo. Ns lāzers tika izmantots kā inducējošais lāzers, bet dažādi nepārtrauktā režīma lāzери ar viļņu garumiem 437, 632,8 vai 780 nm – kā skenējošie lāzери. Eksperimentālo datu piemērs 780 nm skenējošajam lāzeram un ns lāzeram ar 30 kHz impulsa atkārtosnās frekvenci ir parādīts 3.6. A attēlā.



A

B

3.6. attēls. A – eksperimentālie dati divu staru MCI mērījumiem, izmantojot 780 nm lāzeru kā skenējošo un ns lāzeru ar impulsa atkārtosnās frekvenci 30 kHz kā inducējošo staru. B – gaismas laušanas koeficienta izmaiņas pie dažādiem ierosinošiem lāzeriem.

Eksperimentālie mērījumi tika veikti ar dažādu atkārtotās frekvenci visiem lāzeriem, un rezultātus var redzēt 3.6. B attēlā. No eksperimentālajiem rezultātiem ir skaidrs, ka dati ar 437 nm skenējošo lāzeru ir līdzīgi viena lāzera (ns lāzera) rezultātiem, savukārt 632,8 un 780 nm lāzeri sniedza mazākas n_2 vērtības. Tas var būt saistīts ar vairākiem faktoriem: i) statistiska kļūda datu apstrādē, ii) visiem lāzeriem bija atšķirīgs stara izmērs fokusa punktā, iii) cik precīzi abi stari bija salāgoti viens ar otru un cik labi tie pārklājās. 3.6. B attēlā ir attēlota tikai statistiskās kļūdas daļa. Runājot par otro aspektu, visiem skenējošajiem stariem fokusa punktā bija mazāki staru izmēri nekā inducējošajam staram.

Izmērīto nelineāro gaismas laušanas koeficientu vērtību apkopojums dažādiem impulsa ilgumiem ir parādīts 3.1. tabulā. Principā šo sistēmu var izmantot, lai pētītu Kerra efekta izraisītu pilnīgu optisko pārslēgšanos starp diviem dažādiem lāzera stariem un lai noteiktu $\chi(\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)$, lai gan būtu nepieciešams ps lāzers ar zemu atkārtotās frekvenci un tā sinhronizācija ar ātriem detektoriem.

3.1. tabula. Nelineārās gaismas laušanas koeficienta vērtības

Lāzers	Noteicošais efekts	Vērtība
Nepārtrauktā režīma lāzers	Termiskā līdzsvara sasniegšana	$-5,06 \pm 0,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$
ns lāzers	Uzkrājošais termooptiskais efekts	Atkarīga no lāzera impulsa atkārtotās frekvences ($-0,0185 \dots - 3,24 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$)
ps lāzers	Kerra efekts	$2,09 \pm 0,18 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$

Kopsavilkums. MCI metode tika pārbaudīta kā alternatīva *Z-scan* metodei NLO mērījumiem. Tika izdarīti šādi secinājumi:

1. MCI mērījumu laikā ierosinātās fāzes izmaiņas pārsniedza 4π . Salīdzinot ar *Z-scan* metodi, kurai ir sarežģītāki analītiskie modeļi, lai apstrādātu mērījumus ar lielām fāzes izmaiņām ($>\pi/2$), MCI var izmantot to pašu analītisko modeli plašā fāžu izmaiņu diapazonā, un to ierobežo tikai parauga pozīcijas maiņa, kurā nekādas staru izmēra izmaiņas netiek izraisītas (parauga novietojums pret fokusa punktu). Šī ir priekšrocība salīdzinājumā ar *Z-scan* metodi.
2. Izmantojot īsa impulsa lāzerus (ps diapazons), koherences garums kļūst par ierobežojošu aspektu MCI mērījumos. Lai gan 30 ps lāzeram bija iespējams pielāgot abu MCI plecu optisko garumu ar optiskā ķīla palīdzību, tas varētu kļūt sarežģītāk, ja mērījumus veic ar femtosekunžu lāzeru. No otras puses, *Z-scan* nav šādu ierobežojumu.

3.2. Organisko materiālu NLO īpašības

Z-scan mērījumi tika veikti trim materiālu grupām: i) aminobenzilidēn-1,3-indandiona (ABI) atvasinājumiem (13 savienojumi). Sakarā ar plašo atvasinājumu klāstu, šie materiāli varētu sniegt ieskatu Kerra un 2FA efektu struktūru un īpašību sakarībās, un galvenā uzmanība būtu jāpievērš dažādām donoru un akceptoru grupām; ii) trifenilamīna (TPA) atvasinājumi (8 savienojumi). Šajā grupā ietilpst materiāli ar nelielām strukturālām izmaiņām, kas noderīgi, lai izpētītu, kā dažādu molekulāro grupu leņķiskās pozīcijas ietekmē NLO īpašības; iii) 2,6-bis(4-aminobenzilidēn)-s-indacēn-1,3,5,7-tetraonu (BIT) atvasinājumi (6 savienojumi). Šiem materiāliem piemīt spēcīgs 2FA efekts, un tie varētu būt piemēroti optisko ierobežotāju pielietojumiem.

3.2.1. ABI atvasinājumi

Vielas. Pētīto ABI atvasinājumu molekulārās struktūras, nosaukumu saīsinājumi un absorbcijas spektri parādīti 3.7. attēlā. Galvenās strukturālās variācijas starp izvēlētajiem savienojumiem var apkopot šādi: i) molekulas ar indandiona akceptoru grupu, bet ar dažādām donoru grupām (DMABI-Ju, DAMBI-dph, DMABI, MeOBI, MeSBI, DMABI-OH, DMABI-Ph6); ii) molekulas ar atšķirīgu indandiona akceptoru grupu skaitu, kas piesaisītas trifenilamīno donoru grupai (TPA – 0, DMABI-dph – 1; DiDMABI – 2; TriDMABI – 3). Tā kā TPA redzamajā spektrā neuzrādīja nekādu ievērojamu absorbciju, dati par šo savienojumu netiek uzrādīti. Kaut arī nevienam no savienojumiem nav būtiskas lineārās absorbcijas pie 1064 nm, dažas molekulas absorbē 532 nm, kas varētu ietekmēt 2FA īpašības. Tā kā šajā gadījumā vienīgās molekulas, kurām nav nozīmīgas absorbcijas pie 532 nm, ir DMABI, DMABI-OH, MeOBI un MeSBI, paredzams, ka šīm molekulām nebūs 2FA efekta pie 1064 nm.

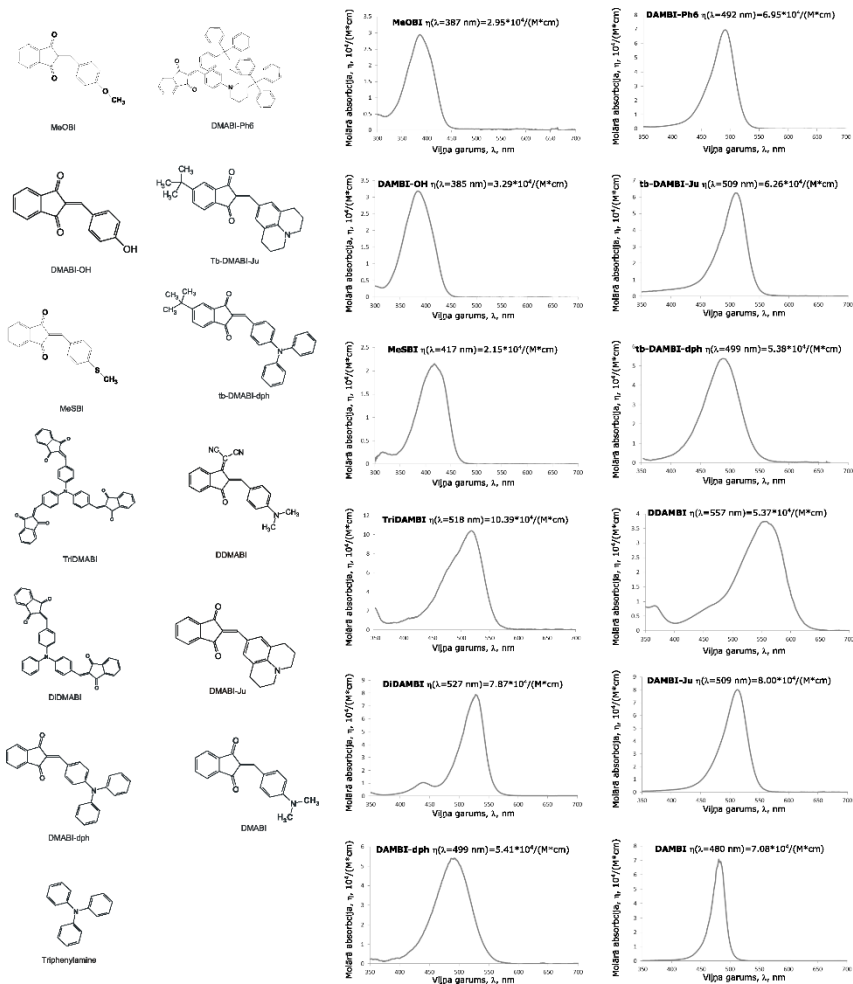
NLO rezultāti. Šo savienojumu NLO īpašības tika pētītas, izmantojot 30 ps lāzeru. Lai izprastu impulsa garuma ietekmi uz 2FA, dažus savienojumus ar visizteiktākajām 2FA īpašībām mērija arī ar ns lāzeru. Šajā gadījumā tika pētīti tikai atvērtās apertūras dati, jo slēgtās apertūras datus spēcīgi ietekmēja absorbcijas izraisītie termooptiskie efekti. Lineārās optiskās īpašības pie 532 nm un iegūtās NLO vērtības ar ps un ns lāzeļiem ir apkopotas 3.2. tabulā.

Novērojums Nr. 1. Pirmais šo rezultātu galvenais secinājums ir par 2FA efekta korelāciju ar lineāro absorbciju pie 532 nm. Var redzēt lineāru tendenci starp abiem parametriem (skat. 3.8. attēlu).

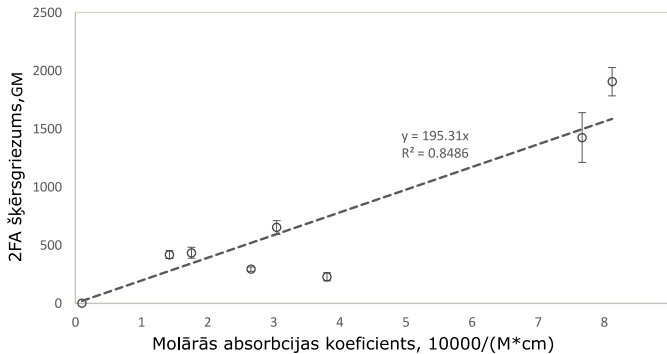
Novērojums Nr. 2. Tālāk mēs aplūkosim TPA, DMABI-dph, DiDMABI un TriDMABI molekulu grupu. Gan 2FA, gan nelineārais gaismas laušanas šķērsgriezums ir attēlots kā funkcija no ABI grupu skaita 3.9. attēlā. Šie dati parāda, ka 2FA šķērsgriezums lineāri pieaug ar ABI grupu skaitu, bet nelineārais gaismas laušanas šķērsgriezums palielinās kvadrātiski. Šis novērojums varētu

būt saistīts gan ar ABI grupu skaitu, kas palielina dipolāro ietekmi uz Kerra efektu, gan ar 2FA, kas palielina divu fotonu ietekmi uz Kerra efektu

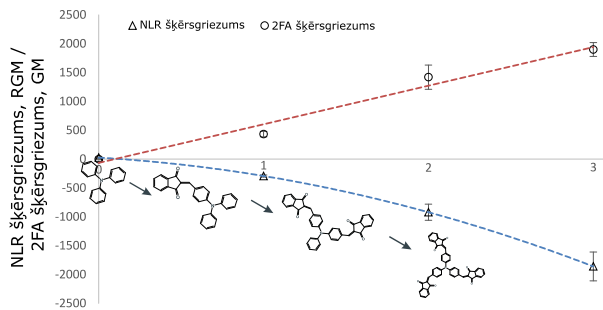
Novērojums Nr. 3. Visbeidzot, salīdzinot ns un ps rezultātus 2FA, ir skaidrs, ka ns vērtības ir daudz lielākas (skat. 3.2. tabulu). Aplūkojot atšķirību starp abām vērtībām, tā ir aptuveni 10^3 , kas ir tuvu lāzera impulsa ilgumu atšķirībai. Tas



3.7. attēls. ABI atvasinājumu molekulārās struktūras, nosaukumu saīsinājumi un absorbcijas spektri.



3.8. attēls.
Divfotonu absorbcijas šķērsgriezums pie 1064 nm kā funkcija no molārā ekstinkcijas koeficienta pie 532 nm.



Indane-1;3-dione grupu skaits

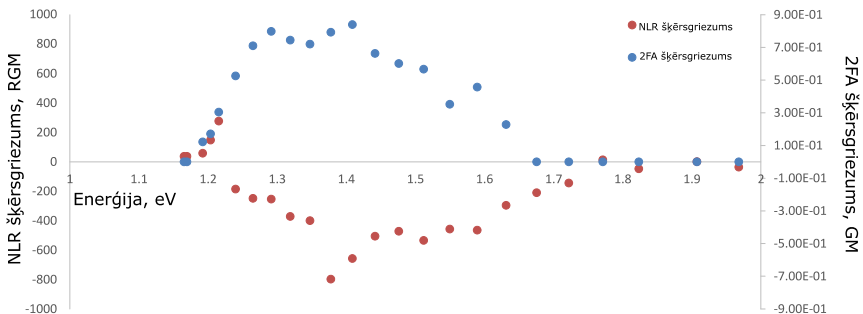
3.9. attēls.
Nelineārā gaismas laušanas šķērsgriezums un divfotonu absorbcijas šķērsgriezums kā funkcijas no ABI grupu skaita.

norāda, ka 2FA pieaug ar impulsa ilgumu. *Z-scan* kalibrēšanas laikā tika novērots, ka Kerra vērtība DMABI palielinās, salīdzinot ns un ps mērījumus. Tā kā gan dažādu organisko savienojumu 2FA vērtības, gan DMABI Kerra efekts palielinājās proporcionāli impulsa ilgumam (trīs lieluma pakāpes), tas varētu norādīt uz divu fotonu Kerra efekta komponentes pieaugumu DMABI molekulai. To atbalsta arī polarizācijas mērījumi, kas liecina, ka ns mērījumu laikā Kerra efektu veido galvenokārt elektroniskais efekts. Tas tālāk tika pētīts, veicot 2FA un Kerra efekta spektrālos mērījumus DMABI.

3.2.2. Spektrālie mērījumi

Lai labāk izprastu impulsa ilguma ietekmi uz Kerra efektu un pārbaudītu hipotēzi, ka DMABI 2FA ieguldījums ir Kerra efekta palielināšanās iemesls impulsa garumu dēļ, tika veikti papildu spektrālie mērījumi. Tas tika darīts, izmantojot 15 ps pārskanojamo lāzeru. DMABI 2FA šķērsgriezuma un nelineārā gaismas laušanas šķērsgriezuma vērtības ir parādītas 3.10. attēlā. Var redzēt, ka Kerra efekts maina savu zīmi, tuvojoties spektra diapazonam, kur var novērot 2FA efektu – līdzīgi kā lielākajai daļai ABI atvasinājumu. 2FAGala daļa dod

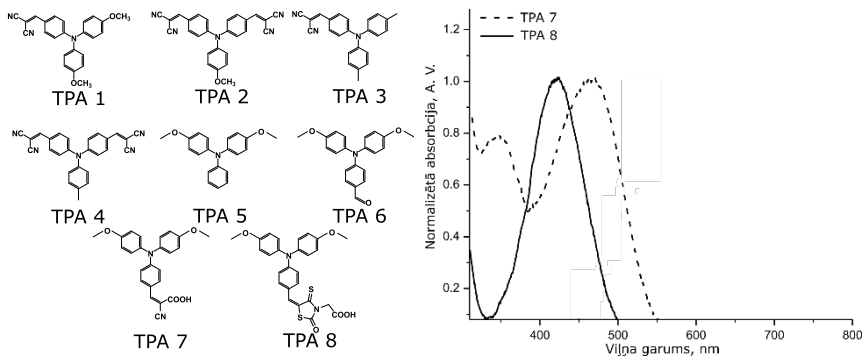
pozitīvu ieguldījumu Kerra efektā mērījumos ar lielākiem viļņu garumiem, izskaidrojot Kerra efekta pieaugumu ar impulsa ilgumu.



3.10. attēls. DMABI nelineārās gaismas laušanas un divfotonu absorbcijas šķērsgrīzumu īpašību spektrālā izkliede.

3.2.3. TPA atvasinājumi

Vielas. Nākamā šajā darbā pētītā materiālu grupa bija dažādi TPA atvasinājumi. Tas ietvēra materiālus ar mazākām vai lielākām molekulārajām grupām, kas piesaistītas TPA grupai. Strukturālās formas, kā arī pētīto materiālu nosaukumu saīsinājumi parādīti 3.11. attēlā. Tikai diviem no šiem savienojumiem bija ievērojama absorbcija redzamajā diapazonā – TPA 7 un TPA 8 ar maksimālo vērtību TPA 7 – 24000 1/(M·cm) pie 424 nm; TPA 8 – 18000 1/(M·cm) pie 466 nm. Tikai TPA 7 bija nozīmīga absorbcija pie 532 nm.



3.11 attēls. TPA atvasinājumu strukturālās formulas un nosaukumu saīsinājumi, kā arī TPA 7 un TPA 8 absorbcijas spektri.

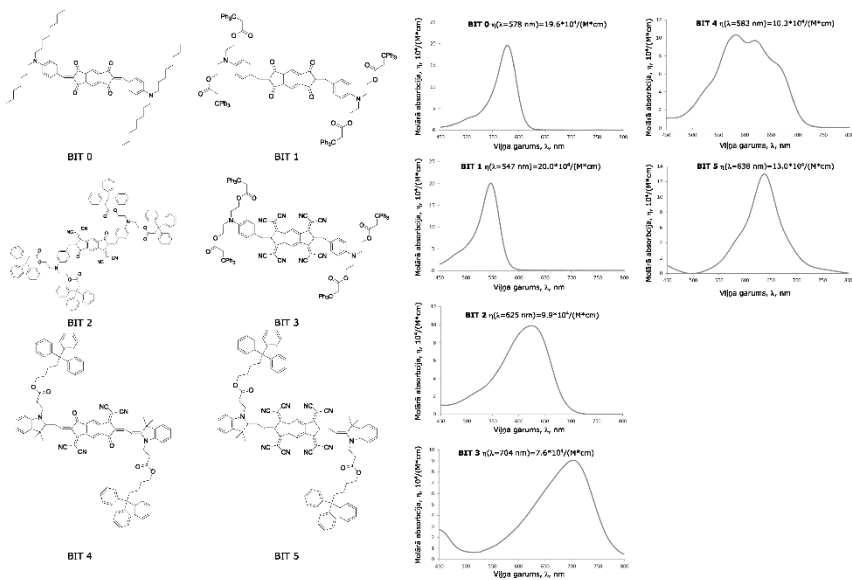
NLO rezultāti. Izmērītās NLO vērtības ar 30 ps lāzeru visiem savienojumiem ir apkopotas 3.2. tabulā. Tikai TPA 7 bija nozīmīgs 2PA efekts ar lielumu $\alpha_2 = 7,10 \pm 0,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$, kas atbilst $\sigma_{2PA} = 592 \pm 72 \text{ GM}$.

Novērojums Nr. 1. Lai sīkāk izpētītu šos rezultātus, tika aplūkoti molekulu telpisko struktūru KĶA rezultāti. Būtiskā atšķirība bija leņķī starp metilgrupām (TPA 3) vai metoksigrupām (TPA 1) pret centrālo NC_3 grupu. TPA 1 leņķis bija 68° , bet TPA 3 – 63° . Tas liecina, ka konkrētais leņķis ir galvenais Kerra efekta atšķirību iemesls, ietekmējot elektronu plūsmu starp molekulārajām grupām. No otras puses, KĶA rezultāti TPA 2 un TPA 4 (izpildījās noteikums, ka molekulai ar spēcīgāku donoru grupu bija lielāka Kerra efekta vērtība) molekulu struktūrām parādīja, ka neviens no fenilgredzeniem neatradās tuvu vienā plaknē ar centrālo grupu. Tas norāda, ka leņķi starp molekulārajām grupām ietekmē grupu konjugāciju, un to, cik ļoti atsevišķu molekulu grupu stiprums ietekmē vispārējās molekulārās īpašības.

3.2.4. BIT atvasinājumi

Vielas. Pēdējā šajā darbā pētītā molekulu grupa bija 2,6-bis(4-aminobenzilidēn)-s-indacēn-1,3,5,7-tetraonu (BIT) atvasinājumi. Pirmie pētījumi par šādu materiālu NLO īpašībām meklējami R. D. Breukera grupas darbā⁴¹, kas prezentēja jaunu materiālu NLO lietojumam ar augstu 2FA optisko ierobežotāju vajadzībām. Šajā darbā tika pētīti specifiski šī bāzes savienojuma atvasinājumi, kuriem bija spēcīgākas akceptoru grupas (dicianometilēns), kā arī 3-okso-3-(2,2,2-trifenilalkoksi)propil grupas, kas ļauj veidot augstākas koncentrācijas viendabīgas tā sauktās *guest-host* plānās kārtiņas. Šīm molekulām ir D-A-D centrosimetriska struktūra. Pētīto savienojumu struktūras, nosaukumu saīsinājumus un spektrus var redzēt 3.12. attēlā. BIT 0 apzīmē sākotnējo savienojumu, ko pētīja R. D. Breukera grupa. NLO rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

Novērojums Nr. 1. Aplūkojot iegūtās vērtības, molekulas var sadalīt divās grupās – molekulas ar negatīvu Kerra koeficientu (BIT 0, BIT 1, BIT 3 un BIT 5) un ar pozitīvu Kerra koeficientu (BIT 2 un BIT 4). No strukturālā viedokļa galvenā atšķirība starp šīm molekulām ir centrālajā akceptoru grupā. Kaut arī visas molekulas ir centrosimetriskas, molekulām ar negatīvu Kerra koeficientu ir centrālā akceptoru grupa ar spoguļa simetriju, savukārt pozitīvām molekulām šīs simetrijas trūkst. Tas norāda uz to, ka trešās kārtas NLO īpašības šīm molekulām ietekmē ne tikai visas molekulas dipolārās īpašības, bet arī atsevišķu grupu – šajā gadījumā centrālās akceptora grupas – dipolārās un kvadrīpolās īpašības.



3.12. attēls. *Pētīto BIT atvasinājumu struktūras, nosaukumu saīsinājumi un absorbcijas spektri.*

Ir divi galvenie veidi, kā pieiet šiem rezultātiem, pamatojoties uz trīs līmeņu modeli:

1. Pieņemt, ka zīme norāda, kurā pusē no divfotonu rezonanses tika veikti mērījumi. Tas nozīmētu, ka BIT 0, BIT 1, BIT 3 un BIT 5 2FA rezonanse ir garākā viļņa garumā, savukārt BIT 2 un BIT 4 rezonanse ir īsākā viļņa garumā. Šo secinājumu var izdarīt, ja pieņemam, ka vienfotona ieguldījums ir nenozīmīgs.
2. No otras puses, Kerra efekta zīme centrosimetriskai molekulai norāda, kurš ieguldījums – viena vai divu fotonu – ir dominējošs Kerra efektam.

Realitātē abi šie apgalvojumi ir patiesi, un turpmākai analīzei ir nepieciešama papildu informācija par 2FA spektrālo izkledi.

3.2. tabula. NLO vērtības

Vielas	$\beta_{2,ps}, \text{ cm/W} \cdot 10^{-7}$	$\sigma_{2FA,ps}, \text{ GM}$	$\beta_{2,ns}, \text{ cm/W} \cdot 10^{-4}$	$\sigma_{2FA,ns}, \text{ GM} \cdot 10^6$
Hloroforms	–	–	–	–
DMABI	–	–	–	–
Trifenilamīns	–	–	–	–
DMABI-dph	0,519±0,056	434±47	–	–
DiDMABI	1,23±0,18	1420±210	1,044±0,090	3,23±0,28
TriDMABI	1,281±0,081	1900±120	1,74±0,16	5,41±0,51
tb-DMABI-dph	0,438±0,059	417±59	–	–
DMABI-Ju	0,332±0,054	228±37	–	–
tb-DMABI-Ju	0,365±0,024	293±19	0,480±0,029	1,491±0,090
DMABIOH	–	–	–	–
DDMABI	0,962±0,089	652±60	–	–
DMABI-Ph6	–	–	–	–
MeSBI	–	–	–	–
MeOBI	–	–	–	–
TPA 1	–	–	–	–
TPA 2	–	–	–	–
TPA 3	–	–	–	–
TPA 4	–	–	–	–
TPA 5	–	–	–	–
TPA 6	–	–	–	–
TPA 7	0,710±0,086	592±72	–	–
TPA 8	–	–	–	–
BIT 0	3,66±0,95	6629±1721	–	–
BIT 1	1,07±0,14	3846±523	–	–
BIT 2	2,99±0,31	11378±1182	–	–
BIT 3	1,09±0,17	4330±678	–	–
BIT 4	2,53±0,24	7320±700	–	–
BIT 5	1,09±0,10	3372±314	–	–

$n_2, \text{cm}^2/\text{W} \cdot 10^{-13}$	$\delta_{\text{NLR}}, \text{RGM}$	$\gamma_{\text{KKA}}, 10^{-36}$ esu	$\delta_{\text{NLR}}/\gamma_{\text{KKA}},$ 10^{36}RGM/esu	$\gamma_{\text{E}}/\gamma_{\text{KKA}}$
0,0201±0,0014	0,294±0,021	2,4	0,1226±0,0085	0,80±0,06
2,49±0,22	84,9±7,5	292,73	0,290±0,026	2,67±0,24
0,86±0,29	25,9±8,7	57,17	0,45±0,15	2,9±1,0
-5,94±0,36	-293±18	726,34	0,404±0,024	3,72±0,22
-13,5±2,0	-920±140	1701,67	0,544±0,080	5,00±0,74
-21,2±2,8	-1860±250	2562,50	0,726±0,095	6,67±0,88
-4,93±0,66	-277±37	765,66	0,362±0,048	3,34±0,44
-6,7±1,0	-271±41	346,18	0,78±0,12	5,11±0,76
-2,61±0,36	-123±17	387,31	0,319±0,044	3,59±0,50
27,5±3,4	840±110	136,93	6,18±0,76	–
3,39±0,43	135±21	466,82	0,289±0,045	2,68±0,41
-1,05±0,11	-109±11	–	–	–
2,52±0,62	96±24	–	–	–
2,20±0,54	80±20	–	–	–
1,119±0,095	52,5±4,5	520	0,1009±0,0085	4,25±0,36
1,97±0,30	104±16	1040	0,099±0,015	3,53±0,54
2,13±0,21	91,5±9,0	980	0,0934±0,0092	4,08±0,40
1,34±0,18	67,8±9,1	460	0,147±0,020	4,4±0,59
1,06±0,23	39,8±8,6	109	0,365±0,079	3,43±0,74
2,49±0,35	102±14	203	0,503±0,071	4,73±0,66
-18,7±2,2	-920±110	547	1,68±0,20	–
-19,3±2,0	-1200±120	1084	1,11±0,11	–
-19,5±2,3	-2090±250	1973,22	1,06±0,12	14,6±1,7
-4,41±0,51	-940±110	1843,47	0,510±0,059	7,09±0,82
19,47±0,73	4380±1600	2507,21	1,75±0,065	24,30±0,91
-8,4±1,1	-1980±260	2998,73	0,659±0,086	9,12±1,2
12,5±1,9	2140±320	1626,06	1,31±0,20	18,2±2,7
-5,4±1,4	990±260	1814,43	0,54±0,14	7,5±1,9

3.3. Eksperimentālo vērtību salīdzinājums ar kvantu ķīmijas aprēķiniem

Eksperimentālo un KĶA vērtību salīdzināšana tika veikta divējādi:

- izmantojot ar KĶA iegūtās lineārās polarizējamības vērtības, tika izrēķinātas molekulārās pārorientācijas ieguldījumi konkrētajām molekulām un salīdzināti ar eksperimentu rezultātiem;
- Kerra koeficienta eksperimentālās vērtības tika pārveidotas par otrās kārtas hiperpolarizējamību un salīdzinātas ar KĶA rezultātiem.

Lineārā pārorientācijas komponentu atdalīšanas, eksperimentālā vērtība molekulārās pārorientācijas *polarizējamība*. Vispirms apskatīsim hloroforma rezultātus. KĶA deva šādas lineārās polarizējamības vērtības hloroformam $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 56 \text{ Bohr}^3$, $\alpha_{zz} = 29 \text{ Bohr}^3$. Šeit jāuzsver, ka *Gaussian 09* izdod vērtības CGS sistēmā, kur polarizējamības mērvienība ir cm^3 . Sistēma šīs vērtības pārrēķina uz Bohr^3 , kur Bohr apzīmē Bora rādiusu un tiek izteikta kā $1 \text{ Bohr} = 5,29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$. Izmantojot vienādojumu (1.12), tika aprēķināts, ka molekulārās pārorientācijas ieguldījums ir $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, kas ir tuvu eksperimentālajai vērtībai. Tā kā no polarizācijas atkarīgie mērījumi parādīja, ka tīra hloroforma gaismas laušanas koeficienta izmaiņas galvenokārt ir saistītas ar pārorientācijas procesu, tas bija sagaidāms un apstiprina KĶA precizitāti hloroforma gadījumā. DMABI lineārajai polarizējamībai katrā virzienā bija atšķirīgas vērtības, kurām KĶA rezultāti bija $\alpha_{xx} = 609 \text{ Bohr}^3$, $\alpha_{yy} = 277 \text{ Bohr}^3$ un $\alpha_{zz} = 111 \text{ Bohr}^3$. Iegūtais molekulārās pārorientācijas ieguldījums bija $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Pēc elektroniskās un molekulārās ieguldījumam gaismas laušanas koeficienta izmaiņas pie 30 ps bija $n_2 = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Šī vērtība ir mazāka nekā KĶA rezultāts. Tas varētu būt saistīts ar diviem faktoriem: i) KĶA nesniedz pareizas lineārās polarizējamības vērtības; ii) molekulārās pārorientācijas efektam ir lielāka laika konstante nekā 30 ps, un pārorientācija nav sasniegusi līdzsvara stāvokli.

Otrās kārtas hiperpolarizējamība. Otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtības, nelineārais gaismas laušanas koeficients, 2FA šķērsgriezums un nelineārais gaismas laušanas šķērsgriezuma attiecība pret otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtībām atlasītajām molekulām ir apkopota 3.2. tabulā. Apskatot attiecības $\delta_{\text{NLR}}/\gamma_{\text{KĶA}}$ vērtības, tās variē no 0,12 līdz 1,74 ar DMABI-OH kā vienīgo izņēmumu ar vērtību 6,18. Viens no šīs lielās novirzes cēloņiem varētu būt fotoķīmiskie procesi mērījumu laikā. Viens no skaidrojumiem varētu būt, ka –OH grupu ir iespējams viegli jonizēt ar lāzera starojumu, atdalot protonu.

Lai labāk izprastu šos rezultātus, sīkāk tiks aplūkota otrās kārtas hiperpolarizējamības eksperimentālo un KĶA vērtību attiecība. Pirmkārt, apskatīsim hloroformu un DMABI. 3.3. tabulā ir parādītas otrās kārtas hiperpolarizējamības eksperimentālās, KĶA dotās vērtības un KĶA vērtības, kas

konvertētas no IV konvencijas (aprēķina vērtību sistēma) uz I (eksperimentālā vērtību sistēma).

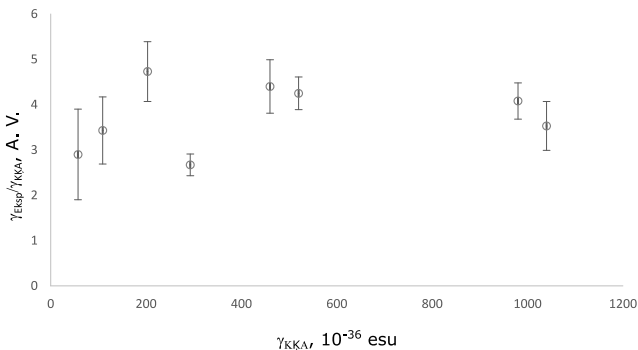
3.3. tabula. Hloroforma un DMABI otrās kārtas hiperpolarizējamība. Vērtības IV (definīcija, kas izmantota aprēķinos) un I (eksperimentālā definīcija) atbilst dažādām otrās kārtas hiperpolarizējamības definīcijām

Vielā	$\gamma_E, \text{esu} \cdot 10^{-36}$	$\gamma_{A,IV}, \text{esu} \cdot 10^{-36}$	$\gamma_{A,I}, \text{esu} \cdot 10^{-36}$
Hloroforms	1,92±0,10	2,45	0,41
DMABI	3,07±0,69	2,97	0,495

Citi literatūras darbi, kuros pētīts hloroforma Kerra efekts fs diapazonā, lai noteiktu elektronisko komponenti, sniedz vērtības diapazonā no 0,52 līdz $0,89 \cdot 10^{-34}$ esu, norādot lielākas vērtības nekā KĶA vērtības. Tas arī ir nedaudz pretrunā ar eksperimentālajiem rezultātiem, kas norāda uz pārorientācijas ieguldījumu kā galveno procesu gaismas laušanas koeficienta izmaiņās. Viens no iemesliem varētu būt, ka, aprakstot eksperimentu rezultātus gan šajā darbā, gan literatūrā, tiek izdarīti divi pieņēmumi:

1. Šķīdums ir izotropisks, kas norāda uz specifisku analītisko modeli trešās kārtas uzņēmības izrēķināšanai.
2. Ierosinātais efekts ir momentāns, salīdzinot ar lāzera impulsa garumu.

Tālāk apskatīsim DMABI rezultātus sīkāk. Nelineārā gaismas laušanas koeficienta un otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtības DMABI ir apkopotas 3.3. tabulā. DMABI otrās kārtas hiperpolarizējamības vērtības ir tuvas cita citai, bet, mainot konvenciju, vērtībām parādās kārtas atšķirība. Gan hloroforms, gan DMABI liecina, ka ir ļoti sarežģīti korekti analizēt attiecību starp eksperimentālajiem un aprēķinu rezultātiem, un visa turpmākā analīze tiks veikta, tikai salīdzinot dažādas molekulas savā starpā.

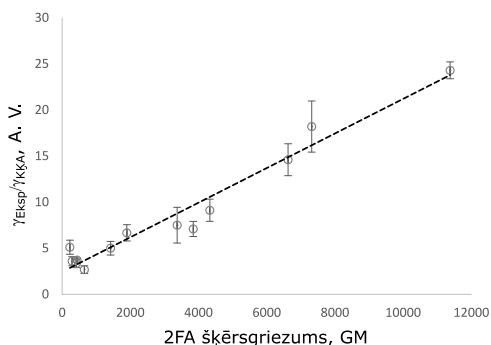


3.13. attēls.

Eksperimentālo un KĶA vērtību otrās kārtas hiperpolarizējamības attiecība kā funkcija no KĶA vērtībām.

Tagad salīdzināsim pārējo organisko molekulu rezultātus. Pirmkārt, tiks veikts otrās kārtas hiperpolarizējamības salīdzinājums molekulām, kurām nebija nozīmīgas 2FA un viena fotona absorbcija pusviļņa garumā. Šajā gadījumā iegūtā vērtība ir tuvāka nerezonanses gadījumam. Šīm molekulām attiecība starp eksperimentālajiem un KĶA rezultātiem ir aptuveni 2,6–4,7 un ir neatkarīga no otrās kārtas hiperpolarizējamības absolūtajām vērtībām (skat. 3.13. attēlu). Tas parāda, ka šo molekulu KĶA vērtības var izmantot, lai novērtētu, kurām molekulām būs lielākas Kerra efekta vērtības.

Tālāk apskatīsim molekulas ar 2FA efektu un viena fotona absorbciju pusviļņa garumā. Šajā gadījumā lielāka uzmanība pievērsta attiecības salīdzinājumam starp eksperimentālajiem un KĶA rezultātiem (attiecība $\gamma_E/\gamma_{K\dot{K}A}$) ar 2FA šķērsriezuma vērtībām. Šīs korelācijas ir parādītas 3.14. attēlā. Šeit TPA 7 un TPA 8 tika izslēgti, jo tie neatbilst lineārajai tendencei un tiem ir daudz augstākas attiecību vērtības. Tas varētu būt saistīts ar agregācijas efektiem, jo tie var izraisīt Kerra efekta palielināšanos. Iepriekš literatūrā ir aprakstīti novērojumi, ka agregācija var izraisīt Kerra efekta palielināšanos apmēram 2 līdz 3 reizes⁴², kas korelē ar novērotajiem rezultātiem. No šī grafika ir skaidrs, ka molekulām ar spēcīgu 2FA tiek novērota korelācija starp attiecību $\gamma_E/\gamma_{K\dot{K}A}$ un 2FA šķērsriezuma vērtībām.



3.14. attēls. Eksperimentālo un KĶA otrās kārtas hiperpolarizējamību attiecība kā funkcija no 2FA šķērsriezuma vērtībām.

Salīdzinot abas molekulu grupas, var novērot izteiktas atšķirības:

- molekulām, kurām krītošā viļņa garumā nav gan 2FA, gan lineārās absorbcijas pusviļņa garumā, ir lineāra korelācija starp KĶA un eksperimentālajām vērtībām, un abu vērtību attiecība ir ap $3,6 \pm 1,0$;
- molekulām, kurām krītošā viļņa garumā var novērot 2FA efektu un/vai lineāro absorbciju pusviļņa garumā, ir lineāra korelācija starp eksperimentālo un KĶA vērtību attiecību un 2FA šķērsriezumu.

Šos secinājumus var izmantot, lai vēl vairāk pielāgotu KĶA metodes, labāk prognozētu eksperimentu rezultātus un virzītos uz materiālu atlasī, izmantojot

KĶA. Ir svarīgi vēlreiz uzsvērt, ka šeit eksperimentālo vērtību veido gan molekulārā pārorientācija, gan elektroniskās komponentes. Dažiem savienojumiem molekulārā pārorientēšanās tika novērtēta, izmantojot KĶA rezultātus lineārajai polarizējamībai. Rezultāti šīm molekulām ir apkopoti 3.4. tabulā. Kaut arī molekulu pārorientācijas ieguldījums ir diezgan ievērojams molekulām ar mazām Kerra vērtībām (ABI savienojumi, izņemot DiDMABI un TriDMABI), molekulām ar lielākām vērtībām tas kļūst nenozīmīgs. Salīdzinot to, kā mainās vidējā $\gamma_E/\gamma_{K\dot{K}A}$ attiecību vērtība un tās kļūda molekulām ar mazām Kerra vērtībām, ņemot vērā molekulāro pārorientāciju, var novērot nobīdi no $4,52\pm 1,3$ uz $5,7\pm 1,0$. Jāuzsver, kas šis skaitlis nav saistīts ar iepriekš doto vērtību molekulām, kurām nav novērojams 2FA efekts, jo apskatīto molekulu klāsts atšķiras. Kopumā šis ir svarīgi tikai molekulām ar zemākām Kerra vērtībām un neizskaidro kopējo lineāro tendenci 3.14. attēlā.

3.4. tabula. *KĶA rezultāti molekulārās pārorientācijas ieguldījumam gaismas laušanas koeficienta izmaiņās*

Molekula	$n_{2;K\dot{K}A/MR},$ $\text{cm}^2/\text{W} \cdot 10^{-12}$	$n_{2;E_{\text{Ksp}}},$ $\text{cm}^2/\text{W} \cdot 10^{-12}$	$n_{2;K\dot{K}A/MR}/n_{2;E_{\text{Ksp}}}$
DMABI-Ju	0,191	-0,67±0,10	0,29
DMABI-dPh	0,154	-0,594±0,036	0,26
DiDMABI	0,21	-1,35±0,20	0,15
TriDMABI	0,17	-2,12±0,28	0,08
DDMABI	0,254	0,339±0,043	0,75
tB-DMABI-Ju	0,169	-0,261±0,036	0,34
tB-DMABI-dPh	0,143	-0,493±0,066	0,55

Secinājumi

Šeit ir apkopoti šī darba galvenie secinājumi, kas sadalīti trīs daļās – NLO mērīšanas metodes, organisko materiālu NLO īpašības un eksperimentālo rezultātu salīdzinājums ar KĶA.

Metode. Attiecībā uz trešās kārtas NLO mērīšanas metodēm šajā darbā tika apskatītas divas dažādas metodes – *Z-scan* un MCI. Abas metodes tika pārbaudītas ar 8 ns un 30 ps 1064 nm lāzeriem. Salīdzinot metodes, tika izdarīti šādi secinājumi:

- *Z-scan* – metode piemērota vispārējiem NLO mērījumiem. Galvenais *Z-scan* metodes ierobežojums ir saistīts ar lielu inducēto fāžu izmaiņu mērīšanu. Tas nav aktuāli vispārīgiem materiālu pētījumiem, jo visbiežāk tiek pētīti zemas koncentrācijas paraugi ar vājiem NLO signāliem.
- *MCI* – galvenā MCI priekšrocība ir vienkāršs analītiskais modelis datu apstrādei, ko var izmantot gan nelielu, gan lielu fāžu izmaiņu (ap 3π) gadījumā. Fāzes izmaiņām, kas lielākas par 3π , staru izmēra variācija sāk ietekmēt rezultātus. MCI ir grūti eksperimentāli īstenot, ja tiek izmantoti īsa impulsa lāzeri (ps skala). Tāpēc MCI nav labākā metode Kerra efekta pētījumiem, kur priekšroka tiek dota īsa impulsa lāzeriem, taču to var izmantot ns reģiona mērījumos lielu fāžu izmaiņu gadījumā, piemēram, fotoizomerizācijai plānās kārtiņās⁴³.

Tika veikti padziļinātāki *Z-scan* metodes pētījumi, lai sniegtu vispārīgas vadlīnijas pareizai Kerra efekta novērtēšanai, galveno uzmanību pievēršot molekulu pārorientācijas ieguldījuma atdalīšanai no organisko savienojumu elektroniskās komponentes. Šīs sadaļas galvenie secinājumi bija šādi:

- Parasti ns lāzera impulsa ilgumam nevajadzētu ierosināt termiskos efektus šķīdumos, kuriem nav būtiskas lineāras absorbcijas vai 2FA efekta. Bet ar augstāku impulsa atkārtosšanās frekvenci tas var notikt uzkrājošā termooptiskā efekta dēļ, kas pārmāc Kerra efektu. Šo var novērot gan tīriem organiskajiem šķīdinātājiem, gan organiskajiem hromoforiem, kas izšķīdināti šķīdinātājos. Lai pārliecinātos, vai organisko hromoforu mērītās gaismas laušanas koeficienta izmaiņas ir saistītas ar Kerra vai termooptisko efektu, ir jāizmanto no gaismas polarizācijas atkarīgi *Z-scan* mērījumi, īpaši ns vai garāku impulsu lāzeriem.
- No polarizācijas atkarīgus *Z-scan* mērījumus var izmantot, lai noteiktu Kerra efekta molekulāro un elektronisko ieguldījumu attiecību. Šī ir vienkāršāka pieeja, nekā Kerra efekta mērīšana ar dažādu impulsu

ilguma starojumiem. Lai gan elektronisko komponenti var atdalīt šādā veidā, sarežģīts aspekts ir molekulārās daļas sadalīšana librāciju un pārorientācijas komponentēs, ko korekti var veikt tikai ar mērījumiem, kas atkarīgi no impulsa ilguma.

Materiāli. Tālāk ir sniegts īss pārskats par organisko materiālu mērījumu secinājumiem.

- ABI atvasinājumi: i) tika novērota korelācija starp lineāro absorbciju un 2FA šķērsgriezumu, norādot, ka virtuālais stāvoklis 2FA pārejai un pirmais ierosinātais stāvoklis atrodas tuvu viens otram; ii) 2FA efekts palielinās, izmantojot lāzerus ar garākiem impulsiem, un pieaug proporcionāli impulsa ilgumam. Līdzīgs efekts tika novērots attiecībā uz Kerra efektu DMABI gadījumā, ko varēja izraisīt Kerra efekta divu fotonu komponentes palielināšanās; iii) palielinot ABI grupu skaitu, kas piesaistītas TPA grupai, 2FA efekts palielinājās lineāri, savukārt Kerra efekts palielinājās kvadrātiski. Tas ir tāpēc, ka gan dipolārā, gan divu fotonu ieguldījumi Kerra efektam palielinājās līdz ar ABI grupu skaitu.
- TPA atvasinājumi – leņķis starp metilgrupām vai metoksigrupām un centrālo NC_3 grupu būtiski ietekmē Kerra koeficienta vērtību. Mazāks leņķis noved pie lielāka Kerra efekta.
- BIT atvasinājumi – šiem materiāliem ir liels 2FA šķērsgriezums, kas norāda, ka tos varētu izmantot optisko ierobežotāju pielietojumiem infrasarkanajā reģionā.

Eksperimentālo datu salīdzinājums ar KĶA. Salīdzinot eksperimentālās NLO vērtības ar KĶA, galvenie secinājumi par organiskajiem materiāliem bija šādi:

- Molekulām, kurām izmantotajā viļņa garumā nav izteikts 2FA efekts un lineārā absorbcija pusviļņa garumā, ir lineāra korelācija starp attiecības koeficientu (starp eksperimentālajām un KĶA vērtībām) un KĶA vērtībām. Slīpuma koeficients šai atkarībai ir $3,6 \pm 1,0$.
- Molekulām, kurām piemīt 2FA apstarošanas viļņa garumā un/vai lineārā absorbcija pusviļņa garumā, attiecības koeficients pieaug proporcionāli 2FA šķērsgriezumam.
- KĶA rezultāti molekulārajai pārorientācijai parāda, ka šis ieguldījums ir nozīmīgs tikai molekulai ar mazām Kerra vērtībām ($\approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$).

Tēzes

- Kerra un termooptisko efektu ietekmi uz gaismas laušanas koeficienta izmaiņām var nošķirt, izmantojot no polarizācijas un impulsa atkārtotās frekvences atkarīgus *Z-scan* mērījumus. Tas var ļaut pētīt Kerra efektu, izmantojot līdz pat ns impulsa ilguma lāzerus.
- Lai pareizi nošķirtu elektronisko un molekulāro efektu uz Kerra koeficientu šķīdinātājā ieviešot organiskajiem hromoforiem, jāizmanto no polarizācijas atkarīgi mērījumi.
- Izmantojot kvantu ķīmijas aprēķinus organisko hromoforu Kerra efekta vērtību noteikšanai, molekulāro pārorientācijas ieguldījumu var precīzi aprēķināt no lineārās polarizējamības vērtībām, savukārt ievērojama kļūda elektroniskā ieguldījuma novērtējumā rodas divfotonu ieguldījuma neievērošanas dēļ.

Literatūras saraksts

1. Samoc, M. *et al. Journal of the Optical Society of America B*, **15**, 817 (1998).
2. Sheik-Bahae, M. *et al. IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760–769 (1990).
3. Melhado, M. S. *et al. Optics Express*, **28**, 3352 (2020).
4. Nitiss, E. *et al. physica status solidi (a) applications and materials science*, **212**, 1867–1879 (2015).
5. Miller, R. C. *Applied Physics Letters*, **5**, 17–19 (1964).
6. Mizrahi, V. *et al. Physical Review Letters*, **55**, 696–699 (1985).
7. Wynne, J. J. *Physical Review*, **178**, 1295–1303 (1969).
8. Wynne, J. J. *et al. Applied Physics Letters*, **12**, 191–192 (1968).
9. Rustagi, K. C. *et al. Optics Communications*, **10**, 258–261 (1974).
10. Hermann, J. P. *et al. Applied Physics Letters*, **23**, 178–180 (1973).
11. Hermann, J. P. *et al. Journal of Applied Physics*, **45**, 5100–5102 (1974).
12. Gorman, C. B. *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **90**, 11297–11301 (1993).
13. Zojer, E. *The Journal of Chemical Physics*, **116**, 3646 (2002).
14. Webster, S. *et al. Chemical Physics*, **348**, 143–151 (2008).
15. Fu, J. *et al. Journal of the Optical Society of America B*, **24**, 67 (2007).
16. Padilha, L. A. *et al. Journal of Materials Chemistry*, **19**, 7503 (2009).
17. Karna, S. P. *et al. ACS Symposium Series*, **1**, 1–22 (1996).
18. Kuzyk, M. G. *et al. Advances in Optics and Photonics*, **5**, 4 (2013).
19. Stegeman, G. *et al. Optics Express*, **19**, 22486 (2011).
20. Meyers, F. *et al. Journal of the American Chemical Society*, **116**, 10703–10714 (1994).
21. del Coso, R. *et al. Journal of the Optical Society of America B* **21**, 640 (2004).
22. Ferdinandus, M. R. *et al. Optical Materials Express*, **2**, 1776 (2012).
23. Boyd, R. W. *Elsevier/Academic Press*, 2008
24. Reichert, M. *et al. Optica*, **1**, 436 (2014).
25. Bucaro, J. A. *et al. The Journal of Chemical Physics*, **54**, 3846–3853 (1971).
26. Cubeddu, R. *et al. Physical Review A*, **2**, 1955–1963 (1970).
27. Close, D. H. *et al. IEEE Journal of Quantum Electronics*, **2**, 553–557 (1966).
28. Bishop, D. M. *et al. The Journal of Chemical Physics*, **108**, 10013–10017 (1998).
29. Udayakumar, D. *et al. Chemical Physics*, **331**, 125–130 (2006).
30. Tutt, L. W. *et al. Progress in Quantum Electronics*, **17**, 299–338 (1993).
31. Shetty, T. C. S. *et al. Materials Technology*, **32**, 140–147 (2017).

32. Quan, C. *et al. Applied Surface Science*, **457**, 115–120 (2018).
33. Saad, N. A. *et al. Journal of Materials Science*, **54**, 188–199 (2019).
34. Chapple, P. B. *et al. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, **06**, 251–293 (1997).
35. Liu, Z.-B. *et al. Optics Express* **15**, 13351 (2007).
36. Yan, X.-Q. *et al. Optics Express* **17**, 6397 (2009).
37. Ganeev, R. A. *et al. Applied Physics B*, **78**, 433–438 (2004).
38. Zhao, P. *et al. Optica* **5**, 583 (2018).
39. Samoc, A. *Journal of Applied Physics*, **94**, 6167–6174 (2003).
40. Cabrera *et al. Condensed Matter Physics*. **9**, 385 (2006).
41. Liang, J. *et al. Journal of Applied Physics*, **101**, 013106 (2007).
42. Breukers, R. D. *et al. Optical Processes in Organic Materials and Nanostructures II*, **8827**, 88270N (2013).
43. Yang, L. *et al. Dyes and Pigments* **102**, 251–256 (2014).

Autora publikāciju saraksts

Iekļautas šajā darbā:

1. **A. Bundulis**, E. Nitišs, I. Mihailovs, J. Busenbergs, M. Rutkis, *Study of Structure–Third-Order Susceptibility Relation of Indandione Derivatives*, The Journal of Physical Chemistry C, **120**, 27515–27522, 2016.
2. D. Gudeika, **A. Bundulis**, I. Mihailovs, D. Volyniuk, M. Rutkis, J. V. Grazulevicius, *Donor and acceptor substituted triphenylamines exhibiting bipolar charge-transporting and NLO properties*, Dyes and Pigments, **140**, 431–440, 2017.
3. **A. Bundulis**, I. Mihailovs, E. Nitišs, J. Busenbergs, M. Rutkis, *Determination of Kerr and two-photon absorption coefficients of indandione derivatives*, Proceedings SPIE, Nonlinear Optics and Applications, **10228**, 1022804, 2017.
4. **A. Bundulis**, E. Nitišs, J. Busenbergs, M. Rutkis, *Mach–Zehnder interferometer implementation for thermo-optical and Kerr effect study*, Applied Physics B, **124**, 56, 2018.
5. **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, *Determination of Kerr and two-photon absorption coefficients of ABI thin films*, Proceedings SPIE, Nonlinear Optics and Applications, **10684**, 1068426, 2018.
6. **A. Bundulis**, M. Rutkis, *Determination of Third-order Nonlinear Optical Properties of ABI Derivatives*, Sensors & Transducers Journal, **233**, 46–50, 2019.
7. D. Gudeika, **A. Bundulis**, S. Benhattab, M. Ben Manaa, N. Berton, J. Bouclé, F. Tran Van, B. Schmaltz, D. Volyniuk, M. Rutkis, J. V. Grazulevicius, *Multifunctional derivatives of dimethoxy-substituted triphenylamine containing different acceptor moieties*, SN Applied Sciences, **2**, 327, 2020.
8. **A. Bundulis**, I. Mihailovs, M. Rutkis, *Origin of the Kerr effect: investigation of solutions by polarization-dependent Z-scan*, Journal of the Optical Society of America B, **37**, 1806–1811, 2020.

Citas publikācijas:

- E. Nitišs, **A. Bundulis**, A. Tokmakov, J. Busenbergs, E. Linina, M. Rutkis, *Review and comparison of experimental techniques used for determination of thin film electro-optic coefficients*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, **212**, 1867–1879, 2015.

- E. Linina, **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, *Poling dynamics of an EO active material using parallel-plate electrodes*, Proceedings SPIE, Nonlinear Optics and Applications, **10228**, 1022816 2017.
- K. Traskovskis, **A. Bundulis**, I. Mihailovs, *Unusual response to environmental polarity in a nonlinear-optical benzylidene-type chromophore containing a 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane acceptor fragment*, Physical Chemistry Chemical Physics, **20**, 404–413, 2018.
- E. Nitišs, **A. Bundulis**, A. Tokmakov, J. Busenbergs, M. Rutkis, *All-Organic Waveguide Sensor for Volatile Solvent Sensing*, **9**, 356–366 Photonic Sensors, 2019.

Konferenču tēzes

- 1) **A. Bundulis**, E. Nitišs, J. Busenbergs, M. Rutkis, CFI 32. Zinātniskā Konference, Rīga, Latvija, 17.–19. februāris, 2016, 31. lapa.
- 2) **A. Bundulis**, E. Nitišs, J. Busenbergs, M. Rutkis, DOC 2014, Rīga, Latvija, 9.–12. aprīlis, 27. lapa.
- 3) **A. Bundulis**, E. Nitišs, J. Busenbergs, M. Rutkis, DOC 2016, Rīga, Latvija, 21.–23. marts, 10. lapa.
- 4) **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, CFI 33. Zinātniskā Konference, Rīga, Latvija, 22.–24. februāris, 2017, 6. lapa.
- 5) **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, DOC 2017, Rīga, Latvija, 6.–7. aprīlis, 7. lapa.
- 6) **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, I. Mihailovs, SPIE Optics + Optoelectronics, Prāga, Čehija, 24.–27. aprīlis, 2017, 15. lapa.
- 7) **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, DOC 2018, Rīga, Latvija, 12.–13. aprīlis, 40. lapa.
- 8) **A. Bundulis**, E. Nitišs, M. Rutkis, I. Mihailovs, SPIE Photonics Europe, Strasbūra, Francija, 22.–26. aprīlis, 2018, 123 lapa.
- 9) **A. Bundulis**, 10th Optoelektronikas un fotonikas ziemas skola, Andālo, Itālija, 20.–26. janvāris, 2019.
- 10) **A. Bundulis**, M. Rutkis, 2nd OPAL' 2019, Amsterdama, Nīderlande, 24.–26. aprīlis, 2019, 34–35 lapas.
- 11) **A. Bundulis**, M. Rutkis, CFI 36. Zinātniskā Konference, Rīga, Latvija, 11.–13. februāris, 2020, 25. lapa.

Pateicības

Es vēlos pateikties savam vadītājam Dr. Mārtiņam Rutkim par konsultācijām un norādījumiem četrus gadus laikā, izstrādājot šo promocijas darbu. Paldies Igoram Mihailovam par atbalstu, veicot kvantu ķīmijas aprēķinus, un padomiem, interpretējot šajos aprēķinos iegūtos rezultātus. Kā arī Jānim Busenbergam par palīdzību eksperimentālo iekārtu elektronisko komponentu izveidē.

Īpašu pateicību vēlos izteikt Edgaram Nitišam par atbalstu, padomiem un norādījumiem, kas palīdzēja pārvarēt izaicinājumus un risināt šī darba izstrādes laikā radušās problēmas.

Vēlos pateikties visiem LU CFI Organisko materiālu laboratorijas kolēģiem par padomiem un doto iedvesmu, īpaši reizēs, kad tas visvairāk bija nepieciešams.

Es vēlos pateikties LU CFI par doto iespēju izstrādāt savu promocijas darbu šeit institūtā, kā arī kolēģiem no Rīgas Tehniskās universitātes par šajā darbā pētīto jauno organisko materiālu sintezēšanu.

Un visbeidzot es vēlos pateikties visiem tiem pārējiem, kas palīdzēja šī darba tapšanā.

Promocijas darbs īstenošana tika nodrošināta ar šādu projektu finansiālo atbalstu:

- LU CFI Studentu un jauno zinātnieku projekts Nr. SJZ2015/16,
- Valsts pētījumu programmas IMIS2 projekts “Fotonika un materiāli priekš fotonikas”,
- LU CFI Studentu un jauno zinātnieku projekts Nr. SJZ/2016/10,
- ERAF 1.1.1.1. aktivitātes projekts Nr. 1.1.1.1/16/A/046 “Oriģinālu organisko materiālu iespēju demonstrēšana fotonisko ierīču prototipos”.