University of Groningen

Energy Transfer and its Regulation in Supramolecular Systems

Hania, Pieter Ralph

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2005

Link to publication in University of Groningen/UMCG research database

Citation for published version (APA):
Hania, P. R. (2005). Energy Transfer and its Regulation in Supramolecular Systems s.n.

Copyright
Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): http://www.rug.nl/research/portal. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Download date: 10-02-2018

Energy Transfer and its Regulation in Supramolecular Systems

MSC PhD thesis series 2005-15
ISSN 1570-1530

Printed by
Febodruk b.v., Enschede
Cover Photo
Jaap van der Velde & Ralph Hania

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

Energy Transfer and its Regulation in Supramolecular Systems

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus, dr. F. Zwarts,
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 9 december 2005
om 16.15 uur

door

Pieter Ralph Hania

geboren op 30 juni 1976
te Waalwijk

Promotor:

Prof. dr. K. Duppen

Beoordelingscommissie:

Dr. J.H. van Esch
Prof. dr. J. Knoester
Prof. dr. D.A. Wiersma

Voorwoord

Na meer dan vijf jaar is het leed dan toch geleden: mijn deel in het onderzoek naar energietransport en moleculaire schakelaars is afgerond en opgeschreven. Misschien wordt het tijd voor een nieuwe hobby. Ondertussen is het in dit proefschrift beschreven onderzoek uitgevoerd door veel verschillende mensen in verscheidene groepen. Daarom zal ik me hoeden me teveel op de borst te kloppen. Ik wil hier dan ook een aantal mensen bedanken.

Als eerste ben ik veel verschuldigd aan Audrius Pugžlys, mijn begeleider. Hij heeft niet alleen mijn opvoeding in het lab verzorgd, maar was ook de drijvende kracht achter het onderzoek dat in dit boek wordt beschreven; zonder hem zou ik waarschijnlijk in niet-relevante details zijn blijven steken. Ook wil ik Koos Duppen bedanken voor de mogelijkheid om in zijn groep onderzoek te kunnen doen, en daarnaast natuurlijk voor zijn 'ongebreidelde peptalks'*.

De technische ondersteuning van Ben Hesp en Foppe de Haan was zo efficient dat ik nu nóg niets van elektronica, programmeren en lasers weet. Deze mensen waren aan het eind van de week ook nog eens te vinden in de (nu toch wel legendarische) Paddepoel Bar, voor het traditionele vrijdagmiddagbiertje. Wat daar overigens aan wetenschap en wijsheid werd verkondigd was gelukkig op maandag alweer vergeten. De rest van het onderzoeksleed werd verzacht door discussies en andere tijdverspilling met mijn keldergenoten, zoals daar zijn Eric Potma, Esther Vertelman, Jan Kotlarski-san, Maaike Milder, Thom Lummens en Thomas Cohen-Stuart, maar vooral ook Dan 'the macroman' Cringus en Sergei Eremenko.

De goede interdisciplinaire samenwerking in MSC$^+$-verband heeft mij een fantastisch gevoel gegeven. Het is gewoon extreem handig om met een heleboel specialisaties onder één dak te zitten, en zoals ik in Lund wel heb gemerkt is dat niet altijd het geval. Zo was dit onderzoek niet mogelijk geweest zonder de brouwsels van mijn 'leveranciers' de organici: Jaap de Jong, Jan van Esch, Joost Hurenkamp, Linda Lucas, Tibor Kudernac en Tim Bowden. Vaak heb ik bij deze mensen gebedeld om meer 'milligrammen'. Daarom nomineer ik hen allen voor de titel 'employee of the month' ;) Ik reken Marc Stuart, die mij van elektronenmicroscoopplaatjes heeft voorzien, meteen ook maar onder hen.

Een tweede groep mensen die mij regelmatig heeft zien langskomen werd gevormd door de theoretici, die ik hier voor het gemak ook maar onder één kam scheer: Catalin Didraga, Dirk-Jan Heijs, Harry Jonkman, Jaap Snijders†, Jasper Knoester en Rosanna Telesca. Zonder hun reken- en modelleerwerk was mijn proefschrift een hoop minder interessant geweest (maar wel dunner). Kijk, als je met zoveel mensen samenwerkt mag het een wonder heten dat je proefschrift na vijf jaar klaar is!

*Ik citeer R.W.J. Zijlstra

De heren Van Esch en Knoester hadden naast Douwe Wiersma ook plaats in de beoordelingscommissie, die het proefschrift nauwkeurig heeft gelezen en het daardoor van de nodige blunders heeft ontdaan.

Tenslotte wil ik Jantina bedanken voor haar steun en vertrouwen. Na meer dan 4 jaar laat thuiskomen is ze er nog steeds.

Contents

Voorwoord **v**

1 Introduction **1**

2 Experiments **5**

2.1 Experimental setups 5

2.1.1 Sources of femtosecond laser pulses 5

2.1.2 Linear dichroism 7

2.1.3 Pump-probe 7

2.1.4 Fluorescence upconversion 8

2.1.5 Streak camera time-resolved fluorescence 8

2.1.6 Absorption/fluorescence spectrometers 10

2.1.7 General sample handling 10

2.2 Time-resolved pump-probe spectroscopy 10

2.2.1 The wave equation 12

2.3 Anisotropic signals 14

2.3.1 Linear dichroism 14

2.3.2 Fluorescence and pump-probe anisotropy 16

2.4 Appendix 18

2.4.1 Time-dependent perturbation theory 19

2.4.2 Linear absorption and fluorescence 20

2.4.3 Pump-probe 23

3 Energy Transfer **27**

3.1 The molecular dimer 27

3.1.1 the strong coupling case 29

3.1.2 the weak coupling case 31

3.2 Strong coupling in molecular J-aggregates . . . 32
3.3 Vibrational modes . . . 39
3.3.1 Förster transfer: donor-acceptor complexes . . . 39
3.3.2 vibrations in J-aggregates . . . 42

4 Cylindrical Aggregates **45**
4.1 Introduction . . . 45
4.2 Linear absorption . . . 48
4.2.1 Linear dichroism . . . 48
4.2.2 Surface interactions . . . 51
4.2.3 Frenkel exciton model . . . 55
4.3 Fluorescence . . . 61
4.4 Time-resolved pump-probe studies . . . 63
4.4.1 Exciton population dynamics . . . 64
4.4.2 Exciton annihilation . . . 67
4.5 Experimental . . . 69
4.5.1 sample preparation . . . 69
4.5.2 steady-state fluorescence . . . 70
4.5.3 flow system . . . 71
4.5.4 time-resolved fluorescence . . . 72
4.5.5 pump-probe and ld . . . 72
4.6 Conclusions . . . 73

5 Energy Transfer in PC_4 **77**
5.1 Introduction . . . 78
5.2 Description of the system . . . 79
5.3 Energy transfer in PC_4 . . . 81
5.3.1 Energy transfer rate . . . 81
5.3.2 Intensity dependent effects . . . 84
5.4 Model calculation and discussion . . . 87
5.4.1 Energy level diagram . . . 87
5.4.2 Theoretical model . . . 87
5.5 Conclusions . . . 94
5.6 Experimental . . . 95

6 Photochromic Switches **101**
6.1 Introduction . . . 102
6.2 Linear optical properties and photoconversion pathways . . . 107
6.3 Ultrafast dynamics . . . 110
6.3.1 Pre-switching dynamics . . . 110
6.3.2 Formation of the closed form . . . 114
6.3.3 Post-switching dynamics . . . 115

6.3.4 Streak camera fluorescence 116
6.3.5 Orientational dynamics 117
6.3.6 Ring opening 120
6.3.7 Summary and conclusions from experiment 121
6.4 Theoretical considerations 122
6.4.1 A TD-DFT description of the reaction 122
6.4.2 Comparison with other calculations 126
6.5 Perfluorination 127
6.5.1 Linear optical properties and photoconversion 128
6.5.2 Pump-probe dynamics 128
6.5.3 Discussion 132
6.5.4 Conclusions 134
6.6 Experimental 134

Samenvatting **139**

Publications **144**