

Samenvatting

Moleculen in vloeistoffen kunnen zich zeer snel ten opzichte van elkaar verplaatsen. Deze grote beweeglijkheid van vloeistoffen op moleculaire schaal is bijvoorbeeld de oorzaak van hun vloeibaarheid. Het doel van veel chemisch-fysici is de aard van de bewegingen van vloeistofmoleculen beter te begrijpen. Deze bewegingen vinden plaats ten gevolge van onderlinge botsingen. Deze botsingen bepalen ook in belangrijke mate de uitkomst van chemische reacties in oplossing. Vergroting van de kennis van **vloeistofdynamica** moet dus leiden tot een beter begrip van chemische reacties. De droom van elke chemisch-fysicus is immers om met behulp van deze kennis reacties op een beheersbare manier te sturen.

Vloeistofdynamica kan goed bestudeerd worden met behulp van een in een vloeistof opgelost bepaald **testmolecule**. Een dergelijk testmolecule ziet zijn omgeving zeer snel fluctueren. Deze nabije omgeving bestaat uit lagen oplosmiddelmoleculen, die meestal de **oplosmiddelschillen** genoemd worden. Deze situatie kan men vergelijken met het volgende voorbeeld dat zich in het alledaagse leven kan afspelen: een schoolplein gevuld met kinderen tijdens het speelkwartier. De kinderen, die kriskras door elkaar bewegen, stellen de oplosmiddelmoleculen voor. Het gedrag van die kinderen kan bestudeerd worden door een schooljuf temidden van de kinderen te plaatsen. De aandacht van de schooljuf (de testmolecule) zal immers continu veranderen door de snel om haar heen krioelende kinderen. De bewegingen van de vloeistofmoleculen zijn wel veel sneller dan die van de kinderen. De kinderen verroeren zich namelijk binnen enkele seconden, terwijl de **vloeistoffluctuaties** plaatsvinden op een femtoseconde tijdschaal (één femtoseconde = 10^{-15} seconde = 0,000000000000001 seconde).

Een manier om de invloed van de omgeving (de kinderen; de oplosmiddelmoleculen) te meten is het testsysteem (de schooljuf; de testmolecule) in een niet-evenwichtstoestand te prepareren en daarna de **relaxatie** (het terugkeren naar de evenwichtstoestand) in de tijd te bepalen. In de voorbeeldsituatie kan men bijvoorbeeld na een startsignaal (muziek) de schooljuf laten dansen. Men kan de invloed van de kinderen op haar bepalen door haar dansgedrag te bestuderen. Haar manier van dansen zal immers beïnvloed worden doordat de kinderen haar aandacht blijven trekken. In dit proefschrift wordt de invloed van fluctuaties van de vloeibare omgeving op **electronische toestanden** van bepaalde testmoleculen onderzocht. In het bijzonder wordt het **tijdsafhankelijke gedrag van overgangen** tussen electronische toestanden in de testmoleculen bestudeerd. De hiervoor benodigde electromagnetische straling heeft golflengten die het zichtbare en het nabije ultraviolette deel van het electromagnetische spectrum omvatten. Het promotieonderwerp kan derhalve

aangeduid worden als onderzoek aan femtoseconde **optische dynamica** in de vloeibare fase.

Bij een moderne grote scholengemeenschap zullen er tijdens het speelkwartier meerdere schooljuffen aanwezig zijn op het schoolplein. Het experiment van het laten dansen na een bepaald signaal zal dus op een verzameling schooljuffen plaatsvinden. In het begin zullen ze allen synchroon dansen omdat ze zich nog aan de maat houden. Na verloop van tijd zullen zij echter ieder een eigen manier van dansen hebben, omdat hun maatgevoel beïnvloed wordt door een verschillende mate van aandacht die de kinderen opeisen. De schooljuffen zullen zich niet meer tegelijk op en neer bewegen op de muziek. Dit betekent dat het **faseverband** tussen de dansende schooljuffen verloren gaat. Daarnaast zullen ook de kinderen gaan reageren op de dansende schooljuffen. De kinderen kunnen bijvoorbeeld dichterbij de schooljuffen gaan staan om niets te missen van het dansspektakel. Hierdoor kunnen ze de schooljuffen hinderen in hun dansbewegingen. Ze kunnen ook op hun eigen manier mee gaan dansen.

De in dit proefschrift beschreven experimenten worden uitgevoerd aan een grote verzameling (een zgn. ensemble) van organische kleurstofmoleculen (ca. 10^{11} deeltjes) in oplossing. De experimenten kunnen beschreven worden door de elektronische overgangen van de testmoleculen als oscillatoren voor te stellen, die door de omgeving in hun evolutie verstoord worden. De optische overgangsfrequentie is gelijk aan de frequentie van die oscillatoren (oftewel de maat van het dansen). De precieze waarde van de oscillatorfrequentie is echter tijdsafhankelijk, omdat de fluctuaties door de omliggende vloeistofmoleculen daarin kleine snelle variaties veroorzaken. Het maatgevoel van de testmoleculen wordt dus door de omringende oplosmiddelmoleculen beïnvloed. Nadat het ensemble van testmoleculen een interactie met een aangelegd lichtveld is aangegaan (dit startsignaal om te gaan dansen wordt **optische excitatie** genoemd), zal deze **frequentiemodulatie** leiden tot een verlies van het faseverband tussen de elektronische oscillatoren. Dit proces van faserelaxatie na een optische excitatie wordt **defasering** genoemd. Net zoals de kinderen om de dansende schooljuf gaan staan, kunnen na een optische excitatie van de testmoleculen de nabije oplosmiddelmoleculen zich zodanig verplaatsen, dat een energetisch gunstiger configuratie wordt bereikt. Dit leidt tot zgn. **solvatatie** van de tijdens de excitatie gecreëerde ladingsverdeling in de testmoleculen.

Als de kinderen alleen maar kleine korte duwtjes tegen de schooljuffen geven, zal de mate waarin de schooljuffen gelijktijdig op en neer dansen in de loop van de tijd afnemen. Het conventionele dynamische **Bloch model** kan dan voor de beschrijving van dit gedrag gebruikt worden. In dit model wordt exponentieel verval voorspeld. Ingewikkelder wordt het als de kinderen ieder voor zich even lang duwen en trekken aan de schooljuffen, als waarin de mate van eensgezind dansen door de schooljuffen in

Samenvatting

grootte afneemt. Dit betekent dat de **tijdschaal** van het gedrag van de schooljuffen en die van de kinderen vergelijkbaar zijn. Een soortgelijk aspect kan verwacht worden bij optische dynamica in vloeistoffen omdat de tijdschalen van optische defasering en solvatatie van de testmoleculen van dezelfde orde van grootte kunnen zijn als die van de oplosmiddelfluctuaties. Defasering veroorzaakt dan niet noodzakelijkerwijs een exponentieel verval. In dit geval moeten meer geavanceerde modellen gebruikt worden. In het **stochastische model** wordt de sterkte en de tijdschaal van de frequentie-modulatie expliciet meegenomen. De sterkte en de duur van het geduw en getrek van de kinderen worden dus uitvoeriger beschouwd dan in het Bloch model. Het kan belangrijk zijn het gedrag van de kinderen op een nauwkeuriger manier in rekening te brengen dan alleen door de sterkte en de duur van de hinderingen van de kinderen te beschouwen. De kinderen kunnen zich bijvoorbeeld in cirkels rond de schooljuffen geplaatst hebben. Het is ook goed mogelijk dat de dichtstbijzijnde kinderen zich vasthouden aan de vingers van de schooljuf. Als de schooljuf gaat dansen, gaan die kinderen met haar meedansen. Het dansgedrag van deze dichtstbijzijnde kinderen kan op zijn beurt beïnvloed worden door kinderen die dicht bij hen staan. Op zo'n manier kan het dansgedrag van de schooljuffen kring voor kring een effect op de kinderen hebben. Bij oplossingen worden de testmoleculen ook omringd door meerdere lagen van oplosmiddelmoleculen. Het **Brownse-oscillatormodel** beschrijft het effect van die oplosmiddelschillen op de testmoleculen aan de hand van effectieve kernvibraties. De Bloch, stochastische en Brownse oscillatormodellen vormen door de gemaakte benaderingen een hiërarchie. Het verschil tussen deze modellen is de toepasbaarheid bij verklaringen van de geobserveerde verschijnselen.

Zowel het dansgedrag van de schooljuffen als de optische dynamica van de testmoleculen zullen in het algemeen een complex gedrag in de tijd vertonen waarin wellicht meerdere processen met verschillende tijdschalen een rol kunnen spelen. Er zijn verschillende technieken beschikbaar, die vaak de dynamica op hoofdzakelijk één bepaalde tijdschaal meten. Deze technieken vallen in twee categorieën uiteen.

Allereerst zou men de muziek, waarop de schooljuffen dansen, continu aan kunnen laten staan. De schooljuffen dansen, terwijl ze gehinderd worden door de kinderen. Hierbij zou men een fototoestel kunnen richten op een bepaalde schooljuf. Iedere keer als de maat van de muziek bijvoorbeeld bij de vierde tel is, kan men hetzelfde filmpje belichten. Als de schooljuf niet gehinderd wordt zal een duidelijke foto worden verkregen, omdat ze dan steeds bij de vierde tel dezelfde houding heeft. Door een bepaalde mate van de hindering zal echter haar houding variëren. Ze kan niet goed maat houden en de resulterende foto zal minder scherp zijn. Hoe vager de foto, des te meer hindering. In **frequentiedomeinspectroscopie** wordt de respons van de testmoleculen gemeten als functie van de frequentie van een lichtveld. Bij **absorptie-**

spectroscopie wordt de afname van de intensiteit van een inkomend lichtveld gemeten als functie van de frequentie. **Emissiespectroscopie** levert informatie over de frequentieafhankelijkheid van een door de testmoleculen uitgezonden lichtveld. De verkregen informatie over de overgangen wordt dan weergegeven in een **spectrum**. De dynamische processen leiden tot een **lijnverbreding** van de overgangen. Net zoals de vaagheid van de foto bij de schooljuf een indicatie is van de mate van hindering door de kinderen, is hier de grootte van lijnverbreding een aanwijzing van de efficiëntie van de vloeistoffluctuaties. Hoe sneller de defasering van de testmolecule, des te breder de overgangslijn in een optisch spectrum.

Men zou ook de muziek voor een korte tijd aan kunnen zetten, zodat de schooljuffen gaan dansen. Daarna wordt de muziek weer uitgezet, maar de schooljuffen blijven doordansen. Na verloop van tijd wordt van iedere schooljuf een foto gemaakt, waarna die over elkaar gelegd worden. Als de tijd tussen het uitzetten van de muziek en het maken van de foto's kort is, zal de resulterende foto scherp zijn. Dit komt doordat de schooljuffen allen nog synchroon met de maat meedansen, ook al is de muziek uitgezet. Wanneer de tijd tussen het uitzetten van de muziek en het maken van de foto's groter is, zullen de hinderingen door de kinderen ervoor zorgen dat de schooljuffen niet meer geheel synchroon dansen. Het resulterende plaatje wordt dan vager. Men kan de gelijktijdigheid van het dansen van de schooljuffen dus direct in de tijd bepalen door de vaagheid van het resulterende plaatje te bepalen. Door nu een reeks van foto's te maken als functie van het tijdsinterval tussen het uitzetten van de muziek en het maken van de foto's, kan informatie verkregen worden over de processen die tot de vaagheid van de foto's leiden. Het karakteriseren van de snelle dynamische processen in de tijd wordt **tijdsdomeinspectroscopie** genoemd. Om ultrasnelle meetmethoden voor de bestudering van vloeistoffen mogelijk te maken is een laseropstelling geconstrueerd, die het mogelijk maakt optische pulsen te genereren met golflengten van ca. 620 nanometers (rood licht) en een tijdsduur van ca. 9 femtoseconden. Dit betekent dat slechts 4 à 5 optische cycli voltooid worden in dergelijke pulsen. Als voorbeeld kan het **twee-puls-foton-echo experiment** genoemd worden, waarin twee van dergelijke lichtflitsjes worden samengebracht in een dunne krachtige vloeistofstraal van de te onderzoeken oplossingen. Door de niet-lineaire respons van de kleurstofmoleculen op deze lichtpulsen wordt een lichtsignaal gegenereerd in een goed bepaalde richting. Het verval van dit lichtsignaal als functie van het tijdsverschil tussen de twee pulsen geeft informatie over defasering ten gevolge van de snelste elektronische fluctuaties.

De elektronische overgangen van de aromatische moleculen **anthraceen** en **azuleen** in **apolaire vloeistoffen** zijn bekeken met behulp van frequentiedomeintechnieken. Een molecule is apolair als er geen ruimtelijke scheiding tussen een positieve en een negatieve lading in de molecule aanwezig is. Bij deze vloeistof-

Samenvatting

moleculen spelen alleen **geïnduceerde dipoolinteracties** een rol. Men zou dit kunnen vergelijken met een situatie waarbij de kinderen alleen oog hebben voor de schooljuf, terwijl ze elkaar slechts kunnen horen. Bij de kleurstofoplossingen van **resorufine** in het **aprotisch polaire dimethylsulfoxide** en van **pinacyanol** in het **protisch polaire ethyleenglycol** zijn de elektronische overgangen zowel met tijdsdomein- als met frequentiedomeintechnieken bekeken. Polaire oplosmiddelmoleculen kunnen ook **electrostatistische dipool-dipool-interacties** vertonen. Dit kan men omschrijven met een situatie waarbij de kinderen niet alleen de schooljuf, maar ook elkaar zien. Bij protische vloeistoffen zullen daarnaast ook **waterstofbruggen** tussen de moleculen voor een sterkere onderlinge interactie zorgen. Dit houdt een situatie in waarin de kinderen niet alleen elkaar kunnen zien, maar elkaar ook hand bij hand kunnen vasthouden.

Het verrassende resultaat van het in dit proefschrift gepresenteerde werk is dat de optische dynamica gedomineerd blijkt te zijn door processen die plaatsvinden op een tijdschaal die korter is dan 100 femtoseconden. Vergelijkend met de voorbeeldsituatie betekent dit dat de kinderen de schooljuffen heel effectief afleiden van het dansen: binnen 50 maten dansen de schooljuffen in het geheel niet meer synchroon. Het toepassen van de meer geavanceerde theoretische modellen is dus noodzakelijk bij de interpretatie van de experimentele resultaten. De aard van het oplosmiddel heeft geen invloed op de component van de optische dynamica, die zich op de kortste tijdschaal afspeelt. Vooral in de gevallen van de eerste elektronische overgangen van azuleen in alkanen en in tetrachloormethaan en die van resorufine in dimethylsulfoxide blijkt deze initiële component de dynamica zodanig te overheersen, dat resultaten consistent beschreven kunnen worden met behulp van alleen deze ultrasnelle component. De optische dynamica vertoont een complexer gedrag op meerdere tijdschalen, als er sprake is van meer directe interacties tussen de moleculen. Dit is bijvoorbeeld het geval bij azuleen in toluen en bij pinacyanol in ethyleenglycol. In het eerste geval kan er een directe wisselwerking zijn tussen de π -electronen van azuleen en toluen. Bij het tweede genoemde voorbeeld is het getoonde gedrag wellicht een gevolg van de waterstofbruggen tussen de ethyleenglycolmoleculen. Toekomstig onderzoek dient zich dan ook enerzijds te richten op de aard van de snelle component, terwijl het complexere gedrag bij oplosmiddelen met specifiekere interacties ook aandacht verdient. Belangrijk hierbij is de vooruitgang die bij moleculaire dynamica-simulaties van optische defasering en solvatatie geboekt wordt. Het moet mogelijk zijn om een duidelijk verband te leggen tussen de experimentele resultaten, zoals die in dit proefschrift gepresenteerd zijn, en de moleculaire dynamica-simulaties. In dat geval kan namelijk een duidelijk microscopisch beeld van de ultrasnelle optische dynamica verkregen worden.

Stellingen

behorende bij het proefschrift

Femtosecond Optical Dynamics in Liquids

van

Erik Theodorus Johannes Nibbering

1. Although the title of the article by Vandembout *et al.* suggests the first report of a Raman echo in a liquid, the presented experimental results show that the earlier drawn conclusion of Müller *et al.* remains valid for neat liquids.

D. Vandembout, L.J. Muller and M. Berg: *Ultrafast Raman Echoes in Liquid Acetonitrile*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3700 (1991).

M. Müller, K. Wynne and J.D.W. van Voorst: *No Raman Echo in Liquid Nitrogen*, Chem. Phys. **128**,549 (1988).

2. The title *Optical Control of Molecular Dynamics: Liouville-Space Theory* is misleading, since it suggests that the discipline Molecular Dynamics can be controlled, even though this is impossible for any field of science.

Y.J. Yan, R.E. Gillilan, R. M. Whitnell, K.R. Wilson and S. Mukamel, J. Phys. Chem. **97**, 2320 (1993).

3. The characteristics of solvation effects of excitations in clusters can only be fully comprehended, if both absorption and emission properties are studied.

A. Penner, A. Amirav, J. Jortner, A. Nitzan and J. Gersten, J. Chem. Phys. **93**, 147 (1990).

Q.Y. Shang, P.O. Moreno, S. Li and E.R. Bernstein, J. Chem. Phys **98**, 1876 (1993).

4. With three pulse chirped four-wave-mixing one can determine the frequencies of optically active vibrations in the electronic ground and excited states unambiguously.

5. In view of the simulations of Yan *et al.* and the work presented in this thesis it seems unlikely that optical control of chemical reaction dynamics in real liquids is feasible.

Y.J. Yan, R.E. Gillilan, R. M. Whitnell, K.R. Wilson and S. Mukamel, J. Phys. Chem. **97**, 2320 (1993).

6. If scientists only operate within their own scientific field, the fundamentals of experimental methods will constantly be reinvented.

Y.S. Bai and T.W. Mossberg, Appl. Phys. Lett. **45**,1269 (1984).

V.L. Ermakov and G. Bodenhausen, Chem. Phys. Lett. **204**, 375 (1993).

7. The discovery of a major ultrafast component in solvation dynamics would not have been surprising if Rosenthal *et al.* had compared previously reported results of time-resolved fluorescence measurements with the steady-state Stokes shift.

S.J. Rosenthal, X. Xie, M. Du and G.R. Fleming, *J. Chem. Phys* **95**, 4715 (1991).
E.W. Castner, Jr., M. Maroncelli and G.R. Fleming, *J. Chem. Phys* **86**, 1090 (1987).

8. The incorrect statement of Shemetulskis and Loring that the classical Franck-Condon limit implies a static line broadening, is due to a confusing interchange of the time scale of an optical excitation and that of a photon echo experiment.

N.E. Shemetulskis and R.F. Loring, *J. Chem. Phys* **97**, 1217 (1992).

9. Na de affaires Leon de Winter / Propria Cures en Anne Frank / Nait Soez'n kan men het gevaar van racistische tendensen alleen nog bagatelliseren door te beweren dat voetbalsupporters bezig zijn te infiltreren in alle regionen van de samenleving.
10. Het ontbreken van een reglement voor de Stellingen is een voorbode van een toekomstige afschaffing van dit onderdeel van promoties bij de Rijksuniversiteit Groningen.
11. Spectroscopische experimenten, in het bijzonder die waarbij de eigenschappen van excitatiepulsen gevarieerd worden, kunnen uitgelegd worden aan de hand van het voorbeeld van een House-party, met de experimentalist in de rol van disc-jockey.
12. Het ontbreken van politieke consequenties ten aanzien van het non-beleid, dat de ministers van buitenlandse zaken van de landen van de Europese Gemeenschap in de afgelopen twee jaar hebben getoond in de kwestie Joegoslavië, is eens te meer een indicatie van de erosie van de ethiek in de politiek.
- 13a. Crimineel gedrag van minderjarigen is in de eerste plaats te wijten aan hun opvoeders.
- 13b. De recente belangstelling in de politiek om de toenemende jeugdcriminaliteit te onderdrukken met behulp van instituten als heropvoedingsinstellingen, "kampementen", en het leger, is een teken dat de politieke vertegenwoordigers menen dat hun achterban (de baby-boom generatie) nog steeds niet toe is aan het dragen van verantwoordelijkheid.