

University of Groningen

Collective optical response of molecular aggregates

Fidder, Hendrik

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:

1993

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Fidder, H. (1993). *Collective optical response of molecular aggregates*. 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).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

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.

SAMENVATTING

KOLLEKTIEVE OPTISCHE RESPONS VAN MOLEKULAIRE AGGREGATEN

Alle voorwerpen in onze omgeving zijn opgebouwd uit hele kleine deeltjes, die molekulen genoemd worden. De grootte van de meeste soorten molekulen is in de orde van circa 1 nanometer (=0,000000001 meter). De eigenschappen van een voorwerp (bijvoorbeeld of het stroom geleidt en of het erg breekbaar is) worden bepaald door de soorten molekulen waaruit het voorwerp bestaat en door interacties of koppelingen tussen die molekulen. De molekulen kunnen elkaar beïnvloeden en een groot aantal molekulen kan zich zelfs gedragen als een kollektief, een eenheid. Zowel geïsoleerde molekulen als grote brokstukken, opgebouwd uit één soort molekuul, zijn in het verleden veelvuldig bestudeerd. Over hele kleine stukjes materiaal, die niet met het blote oog zichtbaar zijn (zeg met een doorsnede van minder dan 500 nm), is minder bekend. Het gedrag van deze kleine stukjes verschilt zowel van één enkel molekuul als van een groot brokstuk. Het bestuderen van deze kleine stukjes levert informatie over de veranderingen in gedrag, gaande van één molekuul naar grote (macroscopische) brokstukken. Tevens blijkt dat zulke kleine stukjes nieuwe interessante eigenschappen bezitten, die onderzoek aan deze deeltjes zeer de moeite waard maakt. Het in dit proefschrift beschreven onderzoek had tot doel de optische eigenschappen van minuscule draadjes van molekulen te bepalen en te verklaren. Deze draadjes worden molekulaire aggregaten genoemd, en ontstaan in geconcentreerde oplossingen van sommige kleurstofmolekulen. Wij bestuderen deze aggregaten in een glas (d.w.z. een bevroren vloeistof) en bij heel lage temperaturen: tussen $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ (hetgeen slechts één graad boven het absolute nulpunt is) en $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bij $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ is de invloed van bewegingen van het aggregaat en het glas op de optische eigenschappen van het aggregaat verwaarloosbaar. Door de temperatuur te variëren tussen $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, kan het effect van thermische bewegingen op deze eigenschappen afzonderlijk worden bepaald.

Optische eigenschappen worden bepaald door (elektro-magnetische) interacties tussen licht en molekulen, en interacties tussen molekulen onderling. Licht bestaat uit deeltjes, zgn. fotonen, met een trillend elektro-magnetisch veld. De trillingsfrequentie en kleur van een foton zijn gerelateerd aan zijn energie. Elektronen in molekulen reageren op het elektro-magnetische veld van fotonen. Als de foton-energie overeenkomt met het energieverschil tussen twee toegestane

bewegingsmogelijkheden van een elektron in het molekuul, dan kan het molekuul de foton-energie opnemen (dit proces wordt absorptie genoemd). Het molekuul komt dan in een "geëxciteerde" toestand (het bezit dan een excitatie). Het geëxciteerde molekuul genereert zelf ook een elektro-magnetisch veld, wat ertoe kan leiden dat de excitatie (de foton-energie) doorgegeven wordt aan andere molekulen. Of dit gebeurt hangt o.a. af van de afstand tussen de molekulen en de tijd dat het molekuul in de geëxciteerde toestand blijft. Na verloop van tijd zal het molekuul nl. terugvallen naar zijn oorspronkelijke toestand. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren onder het uitstralen van het geabsorbeerde foton (fluorescentie). In moleculaire aggregaten van het molekuul pseudo-isocyanine (PIC) wordt de excitatie, als gevolg van interacties tussen de molekulen, uiteindelijk verdeeld over circa 50 molekulen: de excitatie is gedelocaliseerd. Zo'n gedelocaliseerde excitatie wordt een exciton genoemd. Delocalisatie van optische excitaties is de bron van de speciale eigenschappen van aggregaten.

Het ontstaan van gedelocaliseerde toestanden valt te illustreren met een uitvoering van een muziekwerk door een aantal, bijvoorbeeld 50, violisten (molekulen). Alle violisten kunnen hetzelfde thema (de excitatie) spelen. We zetten de violisten op één lijn, zoals de molekulen in het aggregaat. Eén van de violisten krijgt een teken van de dirigent (het foton) en begint te spelen. Zodra de andere violisten het thema horen weten zij dat zij mee moeten spelen. Als de afstand tussen de diverse violisten erg groot is, zeg bijvoorbeeld een kilometer, dan zullen de anderen niet horen dat één van hen speelt. Zij spelen dan dus niet mee: de interactie tussen de violisten (door geluidsgolven c.q. het elektro-magnetische veld) is nu te zwak en het thema blijft gelocaliseerd op één "molekuul". Is de afstand tussen de violisten daarentegen klein, dan verstrijkt er vrijwel geen tijd tussen de inzet van die ene violist en het meespelen van de anderen. Het zal dan lijken alsof alle violisten gelijktijdig het thema (de excitatie) beginnen te spelen; dit is vergelijkbaar met een gedelocaliseerde excitatie. Feitelijk correspondeert de echte situatie, waarin alle violisten het teken van de dirigent vrijwel gelijktijdig zien, precies met het exciteren van een aggregaat: door de hoge snelheid van licht zien ook alle molekulen, waarover de excitatie gedelocaliseerd wordt, het foton vrijwel gelijktijdig.

Zoals een muziekstuk nooit op exact dezelfde wijze wordt uitgevoerd, zo zijn ook alle aggregaten een beetje verschillend. De directe omgeving van de molekulen in de aggregaten blijkt voor elk molekuul verschillend te zijn, waardoor elk molekuul een foton met een iets andere energie wil absorberen (energetische wanorde). Dit werkt de delocalisatie van de excitatie tegen: het foton past immers niet meer op alle molekulen en daardoor wordt het doorgeven van de excitatie moeilijker. Ook kan er een variatie zijn in de afstanden tussen de molekulen, hetgeen invloed heeft op de sterkte van de interactie of koppeling

tussen de molekulen. Beide soorten wanorde kunnen localisatie van de excitatie op een deel van de draden bewerkstelligen. Dit betekent dat de optische eigenschappen niet meer afhangen van de lengte van de aggregaten, zodra deze langer zijn dan de lengte van de delen waarop de excitaties gelocaliseerd zijn. Met (theoretische) berekeningen hebben wij onderzocht hoe deze delocalisatie-lengte afhangt van de verhouding tussen de grootte van de wanorde en de sterkte van de intermoleculaire koppelingen. Uit onze berekeningen blijkt dat de delocalisatie-lengte voor het aggregaat van PIC ca. 50 molekulen is. De wanorde/koppeling verhouding bepaalt ook de breedte van het exciton-absorptiespectrum (hoe de mate waarin aggregaten fotonen kunnen absorberen afhangt van de energie van deze fotonen). Tevens kan de vorm van het absorptiespectrum van het PIC aggregaat, dat overigens 6 keer smaller is dan wanneer de PIC molekulen niet geaggregeerd zouden zijn, beschreven worden met het "wanordelijk aggregaat" model. Het versmallen van het spectrum wordt veroorzaakt doordat de gedelocaliseerde excitatie een middeling uitvoert over de wanorde van de molekulen waarover zij gedelocaliseerd is.

Energetische wanorde valt te vergelijken met het niet helemaal zuiver spelen door violisten. De toonhoogte die de violist produceert hangt af van hoe nauwkeurig hij/zij zijn/haar vinger plaatst op de snaar. De meeste violisten zullen normaal gesproken een net iets hogere of lagere toon spelen dan is voorgeschreven. Ook hier treedt een uitmiddelingseffect op als gevolg van delocalisatie: een groep strijkers lijkt namelijk veel zuiverder te spelen dan één willekeurig gekozen violist. Als de violisten geregeld sterk afwijken van de te spelen noten, dan zal een aantal violisten niet meer in staat zijn het thema te herkennen en dus niet meespelen. Een extreme situatie van wanorde ontstaat wanneer enkele violisten in de rij besluiten een ander thema te gaan spelen. De violisten aan weerszijden van één zo'n "indringer" horen elkaar niet goed meer en het oorspronkelijke thema zal niet voorbij deze indringer gaan. Evenwel, als de violisten in een vierkant zijn opgesteld dan kan het thema de indringer omzeilen. Door dus "indringers" op te nemen in een aggregaat wordt informatie verkregen over de vorm van het aggregaat, dus of het een draad, een vierkant of een kubus is. Een dergelijk experiment hebben wij gedaan met PIC aggregaten. Wij hebben aggregaten gemaakt van PIC waarin een aantal molekulen vervangen is door molekulen met dezelfde structuur, die evenwel blauw licht in plaats van groen licht (PIC) absorberen. Door de verandering in het absorptiespectrum van de PIC aggregaten te meten, als functie van het aantal "indringer" molekulen, en door dit te vergelijken met berekeningen, hebben wij kunnen aantonen dat PIC aggregaten werkelijk draadvormig zijn.

Een opmerkelijk aspect van aggregaten is dat zij vaak een heel andere kleur licht absorberen dan losse, ongekoppelde molekulen. Koppeling van molekulen leidt tot de vorming van nieuwe gedelocaliseerde toestanden. Absorptie van een

foton door één molekuul uit een verzameling ongekoppelde molekulen levert dezelfde energie-inhoud op voor de verzameling molekulen, ongeacht welk molekuul geëxciteerd is. Bij een aggregaat, daarentegen, is de energie verschillend voor elk van de nieuwe toestanden, die ontstaan door de koppeling. Deze toestanden, waarbij het aggregaat één excitatie bezit, liggen verspreid rond de excitatie-energie van een geïsoleerd molekuul; zij vormen een één-exciton-band. Het energieverschil tussen de laagste en hoogste toestand van deze band is ca. 4 keer de koppelings-energie tussen twee naast elkaar liggende molekulen, onafhankelijk van het aantal gekoppelde molekulen. In tegenstelling tot de bandbreedte, hangt het aantal toestanden in de band wel af van het aantal gekoppelde molekulen. Voor een aggregaat van 50 molekulen bestaat de band uit 50 toestanden; immers, over 50 losse molekulen kan één excitatie ook op 50 manieren verdeeld worden. Op vergelijkbare wijze bestaan er ook banden gecentreerd rond tweemaal (driemaal, etc.) de excitatie-energie van een geïsoleerd molekuul; dit zijn toestanden waarin dus twee (drie, etc.) excitaties gedelocaliseerd zijn over één en hetzelfde aggregaat; deze toestanden worden twee-excitonen (drie-, etc.) genoemd. Wij zijn de eersten geweest die het bestaan van twee-exciton toestanden experimenteel hebben aangetoond.

Vrijwel alle gedelocaliseerde (band-)toestanden kunnen niet door absorptie van licht bevolkt worden. Niet alleen kunnen deze toestanden geen licht absorberen, zij kunnen ook geen fotonen uitstralen (fluoresceren); daarom noemen wij deze toestanden donker. (Fluorescentie is het omgekeerde proces van absorptie. Een sterk absorberend deeltje kan ook sterk fluoresceren.) Het is een natuurwet dat het vermogen om licht te absorberen behouden blijft. Voor een aggregaat met een delocalisatie-lengte van 50 molekulen, zoals PIC aggregaten, is slechts één van de 50 toestanden van de één-exciton-band door absorptie van licht te bevolken. De licht absorberende toestand van PIC die wij bestuderen, is de laagste toestand van de exciton-band, en absorbeert daarom een veel lagere foton-energie dan een ongekoppeld molekuul. Deze toestand zal 50 keer beter licht absorberen dan geïsoleerde molekulen. Het omgekeerde proces, het uitstralen van een foton, gebeurt ook 50 keer sneller dan voor ongekoppelde molekulen. Dit verschijnsel wordt superstraling genoemd en is één van de bijzondere eigenschappen van aggregaten. Superstraling is een voorbeeld van kollektief optisch gedrag. Ook bij onze violisten treedt een kollektief effect op: het thema klinkt namelijk veel luider wanneer alle violisten gelijktijdig spelen.

Het feit dat exciton-toestanden in banden voorkomen is van belang voor twee andere verschijnselen die een belangrijk onderwerp van dit proefschrift vormen: de defasering van excitonen en het afzwakken van superstralend gedrag bij hoge temperaturen. Deze dynamische verschijnselen worden gemeten aan een grote verzameling aggregaten: het zijn gemiddelde eigenschappen van een

ensemble. Beide effecten blijken gerelateerd te zijn aan verstoringen door thermische trillingen van het glas (fononen) en de aggregaat-molekullen (vibraties). Als we (door absorptie van licht) de laagste toestand van het aggregaat bevolkt hebben, dan kan het aggregaat in een andere, donkere, toestand terecht komen door energie van fononen of vibraties op te nemen. Het verdwijnen van superstraling bij hoge temperaturen is nu ook makkelijk te begrijpen. Alleen vanuit de laagste exciton-toestand kan het foton worden uitgestraald. Bij hogere temperaturen bevindt een aggregaat zich vaker in donkere toestanden. Daardoor zal het gemiddeld langer duren voordat het foton weer uitgestraald wordt; het superstralende gedrag verdwijnt dus.

Defasering van excitonen door fononen kan als volgt worden voorgesteld: we laten de violisten het thema spelen voor een publiek (het glas; de omgeving). Meestal zitten er in het publiek een aantal mensen (glas-molekullen) die af en toe gezellig kuchen (een fonon/trilling). Dit valt vooral op in zachte passages. Stel dat onze violisten zich daar flink aan storen, dan houden zij misschien even geïrriteerd op met spelen om vervolgens weer verder te gaan. Wordt er heel veel gekucht dan komen zij zelfs niet eens meer aan spelen toe. Als wij nu opnames zouden maken van heel veel uitvoeringen van het thema door de violisten en alle opnames tegelijk afspelen, dan zullen door de korte onderbrekingen, veroorzaakt door het willekeurig kuchen van het publiek, de verschillende opnames uit de pas gaan lopen. Na verloop van tijd zal er alleen nog chaos klinken waaruit het thema niet meer te herkennen is: het ensemble van uitvoeringen is dan gedefaseerd. In een defaserings-experiment exciteert een lichtpuls gelijktijdig een ensemble van aggregaten. In eerste instantie zullen alle door de aggregaten weer uitgestraalde fotonen in dezelfde richting als de lichtpuls gaan. Door interacties met fononen (kuchjes) verliezen de diverse aggregaten op verschillende tijdstippen deze voorkeursrichting voor het uitstralen van fotonen: het ensemble van aggregaten defaseert dus. Met het verstrijken van de tijd ziet een waarnemer dan steeds minder licht in de richting van de lichtpuls, precies zoals het publiek het thema uiteindelijk niet meer hoort. Wij hebben experimenteel aangetoond dat in de aggregaten die wij bestudeerd hebben, fononen de exciton defasering veroorzaken.

Tot slot nog iets over het maatschappelijk belang van dit onderzoek. Aggregaat-onderzoek is belangrijk voor het begrijpen van de werking van fotosynthetische systemen, en het ontwikkelen van efficiënte optische schakelaars.

Fotosynthese is het proces waarbij o.a. door planten licht-energie wordt opgeslagen. Zonder dit proces zou er geen dagelijks brood zijn. Aggregaten vormen een belangrijk onderdeel van fotosynthetische systemen. Zij zorgen voor de invang (absorptie) van licht, en het transport van dit licht (in de vorm van een excitatie) naar het fotosynthetische reactiecentrum, dat de opslag van de

energie verzorgt. Het begrijpen van de dynamische werking van aggregaten is dus bijvoorbeeld nuttig voor het ontwikkelen van efficiënte zonnecellen, voor het winnen van zonne-energie.

Het is mogelijk om aggregaten in optische schakelaars te gebruiken vanwege hun kollektief optisch gedrag. Een optische schakelaar is een doosje dat een materiaal bevat waardoor het een lichtpuls kan tegenhouden of doorlaten, dit afhankelijk van de intensiteit van de lichtpuls die erin gestuurd wordt. Door middel van optische schakelaars zouden computers nog veel sneller kunnen rekenen. Technologisch staan optische schakelaars nog steeds in de kinderschoenen. Als we hoge lichtintensiteiten door materialen sturen treden er soms vreemde effecten op. Wanneer wij rood licht door een materiaal sturen dan kan er bijvoorbeeld, naast een heleboel rood licht, een heel klein beetje blauw licht uitkomen. De hoeveelheid gevormd blauw licht hangt kwadratisch af van de gebruikte rood-lichtintensiteit. Zo zijn er nog veel meer verschijnselen die niet-lineair afhangen van de intensiteit van het gebruikte licht. Ook de snelheid van licht door een materiaal blijkt af te hangen van de lichtintensiteit. Dit effect kan gebruikt worden voor optische schakelaars. Het blijkt nu dat niet-lineaire effecten versterkt kunnen worden door de delocalisatie van optische excitaties: hoe groter de delocalisatie-lengte des te sterker het niet-lineaire effect. Aggregaten maken het daarom mogelijk om optische schakelaars te fabriceren die veel minder licht(-energie) nodig hebben voor het schakelen.