

University of Groningen

Exciton dynamics in self-assembled molecular nanotubes

Kriete, Björn

DOI:
[10.33612/diss.123832795](https://doi.org/10.33612/diss.123832795)

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:
2020

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

Citation for published version (APA):

Kriete, B. (2020). *Exciton dynamics in self-assembled molecular nanotubes*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.123832795>

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

Fotosynthetische systemen die voorkomen in planten, algen en sommige bacteriën, zijn de krachtcentrales van de aarde door gebruik te maken van de meest voorkomende bron van energie: het zonlicht. Een van hun belangrijkste elementen om dit te bereiken is een functionele nano-machinerie, die typisch opgebouwd is uit vele duizenden zelf-geassembleerde moleculen. Veel van deze kleine structuurtjes vormen een dicht en onderling verbonden netwerk – de zogenaamde licht-oogstende antennes – die de lichtabsorptie maximaliseren, de energie met minimaal verlies naar de bestemming transporteren (het reactiecentrum) en uiteindelijk de fotosynthetische reactie van brandstof voorzien. In miljarden jaren van evolutie heeft de natuur deze systemen ontwikkeld om hun werk te doen onder fysiologische condities (warm en vochtig), die als ongewenst beschouwd zouden worden voor laboratoriumtoepassingen. Om gebruik te kunnen maken van het ontwerp van de natuur voor licht-oogstende antennes voor potentiële toepassingen, zoals bijv. in het gestaag groeiende gebied van organische fotonische cellen of voor het maken van zonne-brandstoffen, moeten hun essentiële functionele elementen worden geïdentificeerd en hun werkingsprincipes worden begrepen.

Geïnspireerd door het succes van natuurlijke licht-oogstende complexen hebben in het lab gemaakte moleculaire aggregaten, zoals micellen, blaasjes, dubbellaags vellen, nanovezels en nanobuisjes, de laatste tijd veel aandacht gekregen. Deze systemen worden typisch gebouwd middels moleculaire zelf-assemblage, d.w.z. door een spontane organisatie van individuele moleculen, dicht bij een thermodynamisch evenwicht, tot goed gedefinieerde en stabiele structuren door non-covalente interactie, zonder menselijk interventie. De interesse in deze systemen is nog verder gegroeid, omdat sommige van hen qua structuur sterk lijken op hun natuurlijke tegenhangers, maar een aantal van hun nadelen niet hebben. Deze synthetische analogen hebben een hoge graad van interne homogeniteit (verschillende systemen zijn opvallend gelijk). Ze zijn ook gemakkelijker te maken, te controleren en te veranderen dan hun natuurlijke tegenhangers, door het *herprogrammeren* van hun bouwstenen (d.w.z. de moleculen). De moleculaire stapeling in deze aggregaten maakt een sterke intermoleculaire koppeling mogelijk en zo de vorming van zogenaamde excitonen als een foton wordt geabsorbeerd. Met de term 'exciton' wordt een collectieve elektronisch aangeslagen toestand bedoeld, die zich uitstrekt over vele moleculen. Het strekt zich dus ruimtelijk uit over een aanzienlijk deel van het aggregaat en dit wordt beschouwd als een essentieel element voor efficiënt energietransport. Met de beschikbaarheid van deze systemen is het uiteindelijke doel om het beste van twee werelden te combineren: het verkrijgen van de (excitonische) functionaliteit van natuurlijke systemen en de controleerbaarheid van synthetische systemen.

In dit proefschrift bestuderen we hoe kunstmatige licht-oogstende complexen fotonen absorberen, hoe de energie daarvan wordt getransporteerd en hoe dit transport wordt beïnvloed door de morfologie en dimensionaliteit van het systeem. We onderzoeken de excitonische en optische eigenschappen van dubbelwandige moleculaire nanobuisjes, gebaseerd op het amfifiele cyaninekleurstofderivaat C8S3, – qua structuur lijkend op de chlorosomen van de groene-zwavelbacterie. De concentrische dubbelwandige buisjes hebben een buiten- en binnendiameter van slechts ~13 nm resp. ~ 7 nm, maar strekken zich uit over meerdere micrometers, langs welke richting de excitonen zich eventueel kunnen voortbewegen. De excitonische eigenschappen en de excitodynamica van dit systeem worden onderzocht in een multidisciplinaire aanpak met een

combinatie van steady-state en tijdsopgeloste spectroscopie, optische- en transmissie-elektronmicroscopie, microfluidica en Monte-Carlo simulaties. Een dergelijke aanpak kan een completer beeld geven van de excitonische eigenschappen dan het gebruik van een enkele techniek.

Conventionele spectroscopische technieken worden meestal uitgevoerd met een oplossing of gedroogde film van het materiaal, waardoor een enorm aantal ($> 10^{10}$) individuele systemen (in ons geval moleculaire nanobuisjes) tegelijkertijd worden bekeken. En dus, als deze systemen inhomogeen zijn qua structuur, zoals bijv. enigszins verschillende groottes of verschillende moleculaire stapelingen, zal dit resulteren in licht verschillende spectrale eigenschappen voor individuele systemen. Deze individuele eigenschappen worden vervolgens *verdoezeld* door de zogenaamde ensemble middeling. Met andere woorden, de informatie van een enkel systeem kan nauwelijks worden verkregen uit een ensemble spectrum, omdat het gemaskeerd wordt door overlappende, enigszins verschillende, spectra van andere systemen. Dit betekent dat de gemeten optische spectra bepaald worden door de inhomogeniteit van het ensemble en niet zozeer door de eigenschappen van het individuele systeem. **Hoofdstuk 3** kwantificeert de spectrale inhomogeniteit op het niveau van individuele moleculaire nanobuisjes door fotoluminescentie spectroscopie/microscopie van enkele nanobuisjes te combineren met geavanceerde 2D-Correlatie spectroscopie. Deze metingen laten zien dat de variaties in de structuur van de nanobuisjes een te verwaarlozen bijdrage leveren aan de optische eigenschappen van een ensemble van nanobuisjes, d.w.z. dat de karakteristieke groottes en moleculaire stapeling van individuele nanobuisjes uit een groot ensemble opmerkelijk gelijk zijn. In plaats daarvan zijn het de interacties van de moleculen in de nanobuisjes met hun, op ultrasnelle tijdschaal, fluctuerende omgeving, die de optische eigenschappen bepalen zoals die worden gezien in de spectroscopie aan een enkel nanobuisje. Zo'n hoge graad van structurele homogeniteit heeft ingrijpende implicaties voor conventionele spectroscopische experimenten op ensembles van nanobuisjes, omdat de resultaten even goed kunnen worden toegeschreven aan individuele nanobuisjes. En verder zullen deze bevindingen helpen te begrijpen hoe de verplaatsing van excitonen wordt beperkt door statische en dynamische moleculaire wanorde in complexe (meerlagige) supramoleculaire systemen.

De in dit proefschrift bestudeerde nanobuisjes zijn qua structuur een versimpelde variant van hun natuurlijke tegenhangers, omdat elk nanobuisje slechts uit 2 laagjes bestaat (in plaats van vele) en verschillende nanobuisjes opmerkelijk vergelijkbaar zijn (*zie boven*). Ondanks deze vereenvoudiging zijn ze verre van eenvoudig te bestuderen vanwege de enorme omvang van de buisjes met hun grote aantallen moleculen die in een complex patroon zijn gestapeld. Dit op zijn beurt leidt tot congestie in de optische spectra, met verschillende spectraal overlappende pieken. Daarnaast wordt de interpretatie van de spectra nog verder gecompliceerd doordat het binnen- en buitenbuisje gekoppeld zijn, wat leidt tot energieoverdracht tussen hen. **Hoofdstuk 4** introduceert een nieuwe spectroscopische lab-op-een-chip aanpak om *in-situ* controle te krijgen over de hiërarchische complexiteit van de supramoleculaire nanobuisjes: microfluidische flitsverdunding. Dit laatste is een elegante manier om de dubbelwandige structuur van C8S3 te vereenvoudigen door de buitenwand fysiek op te lossen (of te strippen) en zo de koppeling tussen de binnen- en buitenwand selectief uit te schakelen. Tijdsopgeloste fotoluminescentie metingen aan de dubbelwandige en de vereenvoudigde enkelwandige nanobuisjes laten zien dat deze laatste optische (excitonische) eigenschappen vertonen die opmerkelijk robuust zijn bij verstoringen van de supramoleculaire structuur. Zelfs na de fysieke verwijdering van de aangrenzende nanobuislaag blijven excitonische eigenschappen zoals de excitonmobiliteit behouden. Zo'n robuustheid zou buitengewoon gunstig kunnen zijn om

multichromofore systemen van een vergelijkbaar ontwerp te gebruiken in toepassingen met licht-oogstende complexen.

Multichromofore systemen zijn per definitie opgebouwd uit duizenden sterk gekoppelde moleculen, zodat excitonen zeer mobiel zijn en ‘grote’ afstanden kunnen afleggen op ultrasnelle tijdschalen (d.w.z. op femto- tot picoseconde schaal). Indien er meerdere excitonen aanwezig zijn, kunnen twee excitonen elkaar uiteindelijk ontmoeten (nadat ze naar elkaar toe zijn bewogen) en, als gevolg daarvan, onderling interactie vertonen. Deze interactie leidt vervolgens tot het verlies van een van de excitonen via de zogenaamde exciton-exciton annihilatie, wat direct gedetecteerd kan worden met behulp van ultrasnelle 2D-spectroscopie. In **hoofdstuk 5** wordt deze 2D-spectroscopie gekoppeld aan de microfluïde flitsverdunding om een diepgaand beeld te krijgen van de excitodynamica in en tussen de afzonderlijke lagen van de dubbelwandige moleculaire nanobuisjes. De snelheid van deze annihilaties maakt het mogelijk om te bepalen op welke lengte- en tijdsschalen de exciton propagatie heeft plaatsgevonden en wat dus de excitonische eigenschappen zijn. Bovendien hebben deze experimenten laten zien dat de buitenste laag werkt als een excitonantenne bij een lage excitatieflux, maar verandert in een excitonannihilator bij intense belichting. In de dubbelwandige configuratie kunnen moleculaire nanobuisjes zich aanpassen aan verschillende belichtingsomstandigheden, waarbij de buitenste buis zijn functionaliteit verandert van een excitonantenne naar een excitonannihilator. Het begrijpen van deze excitoneigenschappen van een systeem en van hoe deze eigenschappen samenhangen met de supramoleculaire structuur, zijn belangrijke stappen in de optimalisatie van het excitatie energietransport in potentiële (opto-)elektronische toepassingen.

Een van de gangbare manieren om de uiteindelijke zelf-geassembleerde supramoleculaire structuur te veranderen is het (chemisch) veranderen van de individuele monomere bouwstenen. Veranderingen van de samenstelling en structuur van deze bouwstenen veranderen ook het type en de sterkte van de intermoleculaire interacties, die het zelfassemblage proces aansturen en coördineren. Het is echter erg moeilijk om a priori voorspellingen te doen over wat het resultaat van zulke modificaties zal zijn, wat systematisch onderzoek naar hoe de morfologie van zelf-geassembleerde systemen zich tot hun spectrale eigenschappen verhoudt, intrinsiek moeilijk maakt. In **hoofdstuk 6** worden minimale veranderingen aan slechts vier halogeen atomen van het amfifiele cyaninederivaat C8S3 gebruikt om het supramoleculaire patroon op een gecontroleerde manier te wijzigen. Dit maakte het mogelijk om de straal van de nanobuisjes aanzienlijk te verhogen met behoud van de dubbelwandige structuur. Verder laten we zien dat de moleculaire stapeling binnenin de nanobuisjes behouden blijft, wat een cruciale factor is voor de optische eigenschappen van het systeem. Dus met subtiele veranderingen aan het chromofoor door halogeensubstitutie, werd het mogelijk om het effect van de straal van de buisjes op de optische eigenschappen van de nanobuisjes te isoleren.

Samenvattend belicht dit proefschrift de excitodynamica in dubbelwandige moleculaire nanobuisjes en laat zien hoe deze excitonische eigenschappen samenhangen met de overkoepelende supramoleculaire structuur. De mogelijkheden van het bestudeerde systeem als een kunstmatig licht-oogstend complex zijn grondig onderzocht met een reeks van (tijdsopgeloste) spectroscopische en microscopische technieken. Dit maakte het mogelijk om in dit proefschrift een samenhangend beeld te schetsen van de excitodynamica en de excitonische eigenschappen, door het combineren van een reeks complementerende technieken. In dit opzicht behandelt dit proefschrift de belangrijkste elementen voor het succesvol licht-oogsten: voortbeweging van exciton op een ultrasnelle tijdschaal, de rol van heterogeniteit en wanorde in excitontransport, de robuustheid jegens structuurverstoringen en strategieën voor gecontroleerde modificaties van de supramoleculaire structuur voor optimalisatie.

De bevindingen in dit proefschrift dragen daarom bij aan een beter fundamenteel begrip van de excitodynamica in supramoleculaire structuren en effenen de weg om zulke systemen als ‘excitonische snelwegen’ te integreren in licht-oogstende toepassingen. Bovendien zijn de experimenteel verkregen inzichten van grote waarde voor het verfijnen van moleculaire-dynamica simulaties en theoretische modellen, die erop gericht zijn de moleculaire structuur en zelf-assemblage dynamica van systemen in ongekend detail op te helderen. Alle benaderingen gecombineerd zullen opwindende nieuwe mogelijkheden bieden voor het voorspellen van de structuur en de optimalisatie van licht-oogstende systemen.