

University of Groningen

Excited state charge separation in symmetrical alkenes

Zijlstra, Robert Wiebo Johan

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:
2001

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

Citation for published version (APA):

Zijlstra, R. W. J. (2001). *Excited state charge separation in symmetrical alkenes*. 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).

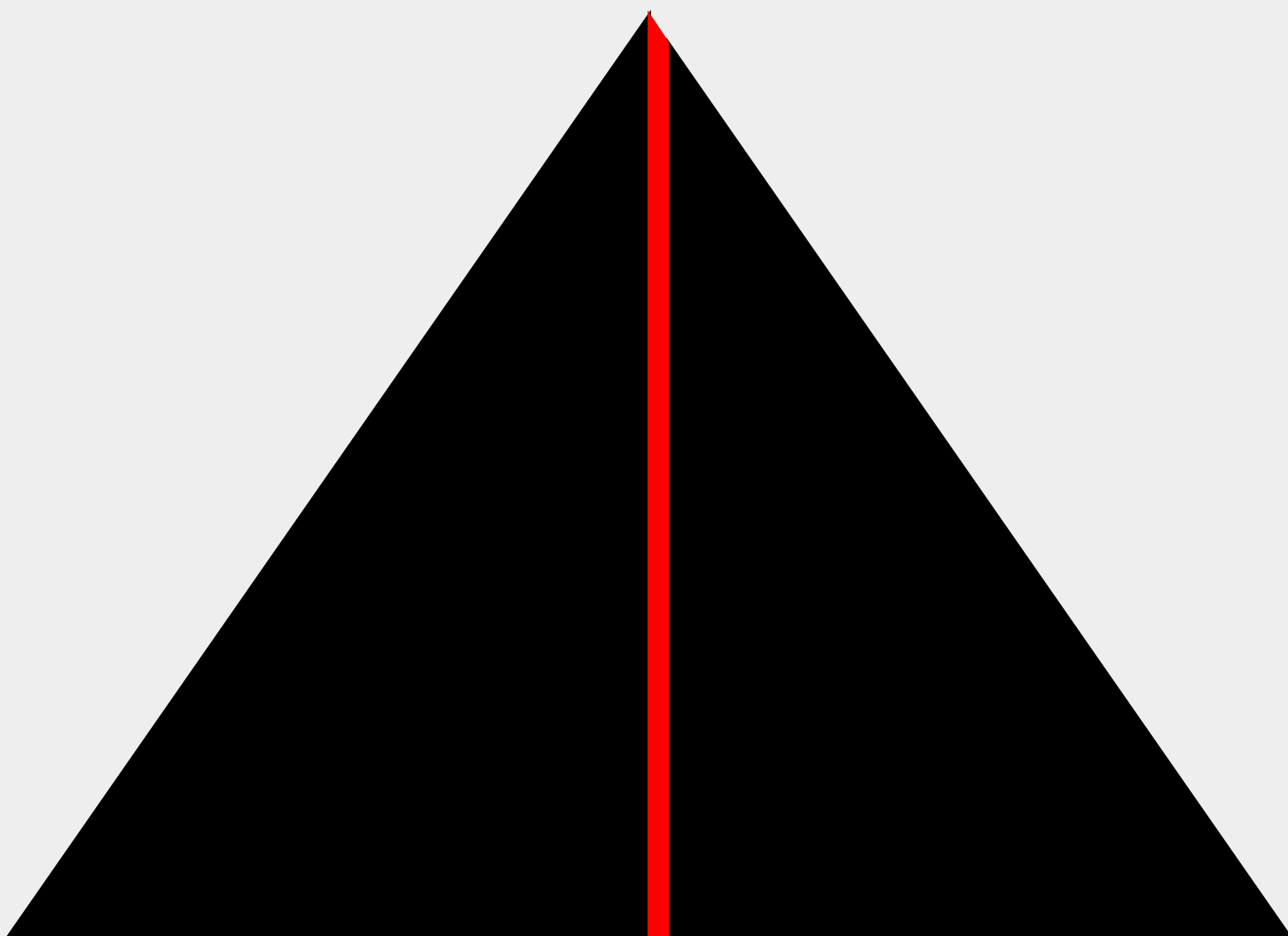
The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

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.

**Excited State Charge Separation
in
Symmetrical Alkenes**



Rob Zijlstra

Front cover design is based on: *Jericho* (1967-1968) by Barnett Newman, acrylic on canvas, Centre Georges Pompidou, Paris (France).

The study described in this thesis was conducted under supervision of and in close collaboration with Dr. Piet Th. van Duijnen at the Department of Chemistry, Theoretical Chemistry (Materials Science Centre) of the University of Groningen, The Netherlands.

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

**EXCITED STATE CHARGE SEPARATION IN
SYMMETRICAL ALKENES**

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
WISKUNDE en NATUURWETENSCHAPPEN

aan de Rijksuniversiteit Groningen

op gezag van de

Rector Magnificus, dr. D.F.J. Bosscher

in het openbaar te verdedigen op

vrijdag 29 juni 2001

om 14.15 uur

door

Robert Wiebo Johan Zijlstra

geboren op 8 mei 1963

te Leeuwarden

Promotor: Prof. Dr. B.L. Feringa

Beoordelingscommissie: Prof. Dr. K. Duppen
Prof. Dr. J.B.F.N. Engberts
Prof. Dr. J.G. Snijders

Voorwoord

Ongetwijfeld tot verrassing van een enkeling (en niet in het minst mezelf) is het er dan toch van gekomen; mijn proefschrift heeft een definitieve vorm bereikt. Dit is te danken aan een aantal personen, die ik hieronder in deels hiërarchische, deels willekeurige volgorde de revue wil laten passeren.

Allereerst wil ik Piet van Duijnen bedanken voor het aan mij bieden van de gelegenheid om in zijn groep een promotieonderzoek te verrichten. Piet, je eerste woorden na mijn aanstelling waren in de trant van "En nu gaan we een quantumchemicus van je maken", waarop mijn reactie "nou, dat dacht ik niet" ongetwijfeld direct een tweeslachtig gevoel opgeroepen zal hebben... Ik heb met zeer veel genoegen met je samengewerkt en de ruimte die jij je medewerkers biedt heb ik zeer gewaardeerd. Als er al sprake is geweest van een tweeslachtige gevoel dan hoop ik dat de uitvloeisels van onze samenwerking dat naar de positieve kant hebben doen doorslaan.

Daarnaast wil ik mijn promotor Ben Feringa van harte bedanken voor het aandragen van het onderwerp van dit proefschrift en de ondersteuning die ik door de jaren heen heb mogen genieten. Ben, ondanks onze soms botsende karakters hebben we, naast het werk beschreven in dit proefschrift, een groot aantal vruchtbare samenwerkingsprojecten gehad waar ik met plezier en trots op terugkijk.

Speciale dank gaat uit naar Douwe Wiersma en Koos Duppen. Douwe, ik ben je erkentelijk voor het feit dat je mij in de gelegenheid gesteld hebt om de femtoseconde experimenten beschreven in hoofdstuk 5 en 6 in jouw groep te verrichten. Ondanks de initiële aanwezige scepsis denk ik dat we allebei tevreden kunnen zijn met de uitkomsten van dit werk. Dat is overigens niet in de laatste plaats te danken aan Koos Duppen die mij in de 'spectro-periode' op bijzondere wijze ondersteund heeft. Koos, je deur stond altijd open om crises op de werkvloer te bespreken, en jouw ongebreidelde en soms enigszins onwelkome peptalks hebben (desondanks) hun positieve uitwerking niet gemist !

Daarnaast ben ik Koos en de andere leden van de leescommissie, Jan Engberts en Jaap Snijders, zeer erkentelijk voor de gezwinde correctie van dit proefschrift.

Ria Broer en Coen de Graaf wil ik bedanken voor het bieden van de faciliteiten en ondersteuning bij het verrichten van de Molcas berekeningen uit hoofdstuk 2. Jullie behulpzaamheid en belangstelling voor mijn onderzoek heb ik als bijzonder stimulerend ervaren. Hierbij mag ook Johan Heijnen niet onvermeld blijven; het zonder morren opkrikken van mijn diskquota als ik weer eens mijn account had volgeschreven is door mij zeer gewaardeerd. Daarnaast waren onze veelvuldige bridgediscussies een prettige afwisseling van het wetenschappelijk werk. Nu nog eens een echt systeem leren spelen ...

Het werk in hoofdstuk 3 en 4 had niet gerealiseerd kunnen worden zonder de ondersteuning van Alex de Vries, en kamergenoten Marcel Swart en Ferdinand Grozema. Alex was altijd bereid om HONDRF (en later GAMESS-UK) programmeerklusjes voor mij te verrichten. Je weet niet half hoe blij ik daarmee was ... Naast zijn bijdragen als lid van het DRF team heeft Marcel alle hand en spandiensten verricht om de e-mails uit Eindhoven om te toveren tot documenten voor de leescommissie. Marcel, bedankt! Ferdinand wil ik bijzonder bedanken voor het verrichten van de vele werkzaamheden die bijgedragen hebben aan de totstandkoming van hoofdstuk 4. Daarnaast heb ik bijzonder veel plezier beleefd aan onze samenzweringen op wetenschappelijk gebied en aan onze Snood en Barrack competities.

De pump-probe metingen van hoofdstuk 5 en 6 waren nooit tot stand gekomen zonder de bijzonder kundige ondersteuning van Thomas Steffen. Thomas, jouw revisies van de CPM laser, de hulp bij de finetuning van mijn opstelling alsmede de wetenschappelijke input bij het totstandkomen van het werk beschreven in hoofdstuk 5 en 6 zijn van onschatbare waarde geweest. Mijn dank is groot. Daarnaast wil ik Egbert Lenderink, Mirjam van Burgel, Frank Everdij, Ben Hesp en Foppe de Haan bedanken voor alle hulp die ik van hun ontvangen heb bij het verrichten van mijn dagelijkse werkzaamheden in de kelder. Tevens wil ik Annemarie Schoevaars bedanken voor de synthese van de *para*-gefunctionaliseerde TPEs waaraan ik gemeten heb (zie hoofdstuk 6). Dit heb ik zeer gewaardeerd.

Ook wil ik iedereen in den lande bedanken die mijn verblijf in Groningen tot een zeer aangename periode gemaakt hebben. In het bijzonder noem ik mijn kamergenoten Koos Bijma en Marc Veen, ondanks dat Koos twee toetsen uit het toetsenbord van mijn Mac heeft gebroken tijdens de koffie-flipperpotjes. Gelukkig was je beter in de chemie! Met Marc heb ik veel lol beleefd aan onze vele samenzweringen. Geep en Jan van Esch wil ik bedanken voor het feit dat ze nog tegen me praten ondanks dat ik ze heb blootgesteld aan een helletocht over de Noordzee en Bas Dros bedank ik met name voor de gezamenlijke en genoeglijke eerste schreden op bridgegebied.

En natuurlijk Edwin en Peter, bedankt voor de vele mooie stapavonden en voor het mij willen bijstaan op de dag des oordeels.

Bijna tot slot wil ik mijn familie en in het bijzonder Pieke bedanken voor hun ondersteuning bij het nemen van de vele hobbels in het promotietraject.

My final thoughts have to go to Swati. The main reason why this thesis has finally got there is because of your relentless efforts to persuade me to finish it. Even though I have cursed you for that on more than one occasion, I can't tell you how grateful I am for these efforts and for your presence in my life. Surrey can't come soon enough...

Rob Zijlstra

Eindhoven, mei 2001.

Table of Contents

Voorwoord	5
Table of Contents	7
Chapter 1 INTRODUCTION	9
1.1 Background and Motivation	10
1.2 Outline of this Thesis	13
1.3 References	15
Chapter 2 THEORETICAL DESCRIPTIONS OF THE SUDDEN POLARIZATION EFFECT: THE INTRAMOLECULAR DRIVING FORCE REVISITED	17
2.1 Introduction	18
2.2 Theoretical Description of Relevant Methods	19
2.3 Theoretical Investigations on the Sudden Polarization Behaviour of (<i>D</i>₂-Symmetrical) Ethylenes: History and Approach	24
2.4 Results and Discussion	29
2.5 Conclusion	38
2.6 References	39
Chapter 3 POLARIZATION OF THE EXCITED STATES OF TWISTED ETHYLENE IN A NON-SYMMETRICAL ENVIRONMENT.....	41
3.1 Introduction	42
3.2 The DRF Model	
3.2.1 Introduction	43
3.2.2 Classical Interactions in the DRF Model.....	44
3.2.3 Coupling of the Classical and Quantum Mechanical Systems	45
3.3 Computational Details	49
3.4 Results and Discussion	50
3.5 Conclusion	55
3.6 References	56
Chapter 4 SOLVENT-INDUCED CHARGE SEPARATION IN THE EXCITED STATES OF SYMMETRICAL ETHYLENE: A DIRECT REACTION FIELD STUDY	59
4.1 Introduction	60

4.2	Description of the Calculations	
4.2.1	Direct Reaction Field Calculations	62
4.2.2	The Ethylene Geometry	65
4.3	Results and Discussion	
4.3.1	Polarizability of Ethylene Excited States at Different Twist Angles	66
4.3.2	Solvent-Induced Charge Separation in Twisted Ethylene	68
4.4	Summary and Conclusion	73
4.5	Appendix	75
4.6	References	76
Chapter 5	EXCITED STATE DYNAMICS OF TETRAPHENYL- ETHYLENE: ULTRAFAST STOKES SHIFT, ISOMERIZATION AND CHARGE SEPARATION	79
5.1	Introduction	80
5.2	Pump-Probe Spectroscopy: A Short Introduction	83
5.3	Experimental	87
5.4	Nomenclature of the States near the Avoided Crossing	87
5.5	Results and Discussion	
5.5.1	The First Two Picoseconds	88
5.5.2	Longer Time Scales	91
5.6	Avoided Crossing and Charge Separation	97
5.7	Conclusion	99
5.8	References	101
Chapter 6	SOLVENT DEPENDENT EXCITED STATE DYNAMICS AND CHARGE SEPARATION OF PARA-SUBSTITUTED TPES.....	103
6.1	Introduction	104
6.2	Results and Discussion	
6.2.1	The First Two Picoseconds	106
6.2.2	Longer Time Scales in Cyclohexane	111
6.2.3	Longer Time Scales in Ethanol	115
6.3	Summary and Conclusion	121
6.4	References	123
	Samenvatting	125
	Summary	129