



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Probing potential energy surfaces with high-resolution spectroscopy

From the Universe's carbon locker to molecular machines

Maltseva, E.O.

Publication date

2017

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Maltseva, E. O. (2017). *Probing potential energy surfaces with high-resolution spectroscopy: From the Universe's carbon locker to molecular machines.*

General rights

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), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Summary

Light is at the basis of the most important energy conversion processes on earth. Probably most well known is its use by phototrophs to acquire energy, thereby converting inorganic carbon into high-value organic compounds and releasing oxygen as a by-product. One could thus very well claim that light controls life.

Mankind has also put enormous efforts to “tame” light and exploit the energy contained in photons for its needs. These efforts are now increasingly paying off as light is nowadays widely used in industrial applications and renewable energy sources, but also in areas that in first instance appear further removed such as medical and pharmaceutical applications. Light is also an extremely important tool in science. Because of its non-invasive nature, and because its spatial and temporal properties can be tailored according to the needs of the user, it is an ideal means to address and control matter, with the focus in the present thesis on molecules. In such applications light is used to actively influence molecular properties, but light can equally well be used to probe these properties without inducing changes. Key to understanding these interactions of light (or in general, electromagnetic radiation) with molecules are the potential energy surfaces of ground and electronically excited states, the dependence of the electronic energy on the nuclear coordinates. They provide the read-out for molecular structure and the properties of the molecule, but also determine how the molecule responds when it is activated by photon absorption.

In this thesis we employ both directions: light is used to determine (in this case) the vibrational properties of molecules and in particular how deviations from harmonic behavior can have far-reaching consequences on the interpretation of the evolution of carbon in space. Light is, however, also used to obtain a fundamental understanding of the response of photoactive compounds, compounds in which light absorption is used as a means to steer molecules to do predefined tasks.

Chapter 1 gives an introduction to the experimental techniques that we use to perform high-resolution spectroscopy and explains why these particular techniques are employed. It is shown that supersonically cooled molecular beams in combination with laser spectroscopic techniques demonstrate a number of important advantages over conventional spectroscopic approaches by (i) simplifying the energetic level structure that needs to be taken into account and (ii) the outstanding sensitivity and resolution that

can be achieved with lasers. This approach can be used for various applications, but in this thesis it aims to serve two different purposes, namely to perform vibrational spectroscopy on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) for astrochemical and astrophysical research (Chapters 2, 3 and 4) and to study excited-states potential energy surfaces of photoactive molecules (Chapters 5 and 6). This Chapter also provides the basic background on the importance of these particular areas of research and in what context they should be placed.

The CH-stretch region of PAHs has united theoretical chemists, astronomers and spectroscopists. Experimental studies of this region indicate strong anharmonicity whose proper description is a major challenge for theoreticians. On the other hand, the $3\ \mu\text{m}$ emission band is part of the set of unidentified IR emission bands that are observed by astronomers in a wide variety of astrophysical environments. It has been attributed to the CH-stretch vibrations of PAHs, but many features of this band are still poorly understood and have led to extensive discussions on their interpretation. In this thesis we present high-resolution $3\ \mu\text{m}$ absorption spectroscopy of cold and isolated PAHs in order to support the identification of this emission band as well as to contribute to a consistent interpretation of its sub-features and what these sub-features tell us about carbon evolution in space. At the same time, these studies allow for the development of a far better theoretical treatment of the effects of anharmonicity. While previous treatments did a very poor job and predicted spectra that reproduced at most qualitatively experimental spectra, it is shown that the approach taken in our studies leads for the first time to an almost quantitative agreement between experiment and theory. This holds great promise for the future of constructing astronomical models for which it will be necessary to rely heavily on *in silico* determined spectra.

In **Chapter 2** we explore the influence of anharmonicity on the CH-stretch region in studies in which we perform IR absorption spectroscopy on linear PAHs up to 4 rings. The experimental absorption spectra demonstrate narrow (down to $1\ \text{cm}^{-1}$ linewidth) bands allowing to distinguish many more bands than was possible previously, and showing that there are actually many more bands present than would be expected on the basis of the harmonic approximation normally used in astronomy. The anharmonic calculations performed with the SPECTRO program—a computational program that carries out anharmonic analyses by treating members of vibrational polyads simultaneously and allowing for a redistribution of the intensity amongst its members—significantly improve agreement with the experiment by accounting for Fermi resonances that occur between the fundamental CH-stretch transitions and combinations of CC-stretch and CH in-plane bending modes. This study demonstrates that anharmonicity rules the $3\ \mu\text{m}$ region of these molecules and emphasizes that a proper treatment of anharmonicity and particularly resonances is absolutely required for the correct interpretation of the CH-stretch emission band from the interstellar medium.

Chapter 3 reports on studies of the $3\ \mu\text{m}$ region of six PAHs that differ by the number of aromatic rings and by their structures in order to address the question how the shape of these molecules is related to the shape of their CH-stretch band. The experimental spectra deviate strongly from the spectra predicted by standard harmonic calculations, but are very well reproduced by SPECTRO calculations. This indicates that the influence of anharmonicity on the CH-stretch region is more likely the rule rather than an exception and only observed for the smaller molecules from the previous chapter. The observed anharmonic effects are important as they now allow us to come up with a well-founded interpretation of the $3\ \mu\text{m}$ emission plateau as being due to the plethora of transitions that become allowed due to anharmonicity. They also lead to the conclusion,

however, that there is still a part of this plateau that cannot be explained on the basis of aromatic CH-stretches, but must be associated with other modes. Equally important, we find that a comparison of the absorption spectra of the PAHs studied in Chapters 2 and 3 allows us to recognize a correlation between the edge structure of PAHs and the position of their CH-stretch band, and conclude that the edge structure is a more decisive parameter than molecular size. Experimental data on molecules possessing fjord regions demonstrate that their CH-stretch band has a high-energy component which can very well account for the variation of the shape of the 3.29 μm emission band.

Chapter 4 is dedicated to the 3 μm region of six PAHs that are characterized by an excess of hydrogens and methyl groups on their periphery. These substitutions lead to aliphatic and alkyl CH-stretches in addition to the aromatic CH-stretch modes studied so far. The observed spectra demonstrate that for these non-aromatic modes anharmonicity is equally important, leading once again to a plethora of transitions that would not be allowed within the harmonic approximation, especially for the alkyl CH-stretches. These observations extend our conclusions from Chapter 3 on the anharmonic origin of the 3 μm plateau, and strongly suggest that part of this plateau is determined by these non-aromatic CH-stretches. Our experimental results suggest that PAHs with aliphatic moieties could very well be responsible for the 3.4 and 3.51 μm emission bands, while the 3.4 sub-feature and 3.46 μm band can be attributed to the CH-stretch modes of methyl groups. Finally, we show in this Chapter that the ratio of the intrinsic strengths of the aliphatic and aromatic CH-stretch vibrations is strongly influenced by the environment. This is quite important as this ratio provides a means to determine the aliphatic fraction of hydrogen atoms.

In Chapters 2-4 light has been used to probe the vibrational level structure of molecules and use this level structure for identification. The last two Chapters of this thesis employ light to activate molecular systems of relevance in molecular nanotechnology and opto-electronical applications. What we aim for in these Chapters is to bring to light the vibronic level structure, that is, which electronic and vibrational levels are accessed upon excitation, how are these states coupled, and along what pathways is the photon energy ultimately dissipated.

1,8-Naphthalimide (NI)—an essential unit of a widely known photoactive-rotaxane—together with 1,8-naphthalic anhydride (NA) have been studied under cold and isolated conditions in **Chapter 5**. Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization (REMPI) spectroscopic and pump-probe studies of the lower excited states of NI and NA are presented together with results from quantum chemical calculations. Up till now it was thought that the relevant electronic manifold and the dynamics occurring within this manifold was rather simple: a $^1\pi\pi^*$ state that is excited and subsequently undergoes intersystem crossing to end up in the triplet manifold. Our studies show that the situation is significantly more complicated and basically revolves around three strongly coupled electronically excited states. We show that the observed excitation spectra do not only show bands associated with excitation of the bright $\pi\pi^*$ state, which under vertical excitation conditions is the lowest excited singlet state. Instead, both molecules have a dark $^1n\pi^*$ state that vertically is one of the higher electronically excited states but adiabatically has a lower excitation energy than the bright $\pi\pi^*$ state. Because of this near-degeneracy intensity sharing occurs between the $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ states leading to more vibronic transitions than previously expected. Interestingly, we find that the decay dynamics of these two molecules differ considerably. Advanced quantum chemical calculations show that this is due to subtle differences between the relative energies of electronically excited singlet and triplet states in the two compounds. Strong spin-orbit-

coupling between the $^1\pi\pi^*$ and the $^3n\pi^*$ states leads to intersystem crossing to the triplet state. However, because in NA the $^3n\pi^*$ state is at slightly higher energy than the $^1\pi\pi^*$ state internal conversion to the ground state can compete with intersystem crossing for low excitation energies, while the excited state dynamics in NI are completely dominated by intersystem crossing.

In **Chapter 6** REMPI and pump-probe studies are reported of a prototypical molecular rotor based on overcrowded chiral alkenes. Previous studies under solution conditions show an ultrafast decay after excitation and therefore led us to believe that we would observe decay-broadened excitation spectra. In contrast, the excitation spectrum that is observed when monitoring the mass of the molecular ion displays a series of narrow, well-resolved bands that do not show significant line broadening. In line with the slow dynamics suggested by the excitation spectrum pump-probe experiments also show decays on the nanosecond timescale. Consideration of the wavelength region in which the spectrum is observed in combination with quantum chemical calculations suggests that the observed excitation spectrum should be attributed to an isomer of the original rotor that is produced in situ by a catalytically enabled 1,3-hydrogen shift. In the resulting product the double bond—which in the original rotor undergoes isomerization and leads to unidirectional rotation—has become a single bond and “switches off” the photoinduced rotation action.

Samenvatting

Licht drijft enkele van de meest belangrijke energieomzettingsprocessen op aarde. Het bekendste hiervan is wellicht het natuurlijke proces waarbij licht als energiebron wordt gebruikt door fototrofen en waarbij koolstof wordt omgezet in hoogwaardige organische verbindingen met moleculair zuurstof als belangrijk bijproduct. Zonder overdrijving kan dus gezegd worden dat licht leven mogelijk maakt.

Ook de mens zelf heeft enorme inspanningen verricht om licht te “temmen” en de energie van fotonen te gebruiken voor haar behoeften. Deze inspanningen leveren steeds meer resultaat op, zoals het gebruik van licht in industriële toepassingen en als hernieuwbare energiebron, maar ook in toepassingen die op het eerste gezicht veel minder voor de hand lijken te liggen, zoals in de medische en farmaceutische sectoren. Licht is ook een uiterst belangrijk hulpmiddel in de wetenschap. Licht is (vaak) niet-invasief en de ruimtelijke en tijdsafhankelijke eigenschappen ervan kunnen door de gebruiker naar believen aangepast worden om materie—en in dit proefschrift gaat het dan met name om moleculaire materie—te bestuderen en te manipuleren. Licht kan zo gebruikt worden om moleculaire eigenschappen actief te beïnvloeden, maar ook om moleculaire eigenschappen te onderzoeken zonder die te veranderen. Essentieel voor het begrip van de interacties van licht (of in het algemeen, elektromagnetische straling) met moleculen zijn de potentiële energie-oppervlakken van de grond- en elektronisch aangeslagen toestanden. Deze energieoppervlakken geven weer hoe de elektronische energie van het molecuul afhangt van de coördinaten van de atoomkernen. De structuur en eigenschappen van het molecuul kunnen afgelezen worden uit deze energie-oppervlakken, maar ze bepalen ook hoe het molecuul zal reageren wanneer het geactiveerd wordt door absorptie van een foton.

In dit proefschrift wordt licht zowel gebruikt om het energie-oppervlak in kaart te brengen als om het molecuul te activeren. We gebruiken licht om de vibratiebewegingen van de atomen in een molecuul te bepalen. Hierdoor ontdekken we hoe afwijkingen van het normaal aangenomen harmonische gedrag van deze trillingen verrekende consequenties heeft bij de interpretatie van astronomische waarnemingen waarmee geprobeerd wordt om de koolstofcyclus in de ruimte in kaart te brengen. Licht wordt in dit proefschrift echter ook gebruikt om een fundamenteel begrip te verkrijgen van de processen die optreden in fotoactieve moleculen, verbindingen waarbij absorptie van fotonen gebruikt wordt om ze “aan te sturen”.

Hoofdstuk 1 introduceert de experimentele technieken die we gebruiken om hoge-resolutie spectroscopie uit te voeren en legt uit waarom specifiek voor deze technieken is gekozen. Er wordt beargumenteerd dat de combinatie van supersonisch gekoelde moleculaire bundels met laser spectroscopische technieken een aantal belangrijke voordelen biedt in vergelijking met conventionele spectroscopische technieken: (i) het aantal energieniveaus van waaruit lichtabsorptie kan plaatsvinden is aanzienlijk minder, en (ii) lasers bieden een ongekeerde gevoeligheid en resolutie. Deze methode is uitermate nuttig en toepasbaar in veel onderzoeksgebieden; in dit proefschrift wordt met name vibratiene spectroscopie uitgevoerd aan Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAKs) voor astrochemisch en astrofysisch onderzoek (**Hoofdstukken 2, 3 en 4**) en vibronische spectroscopie om de potentiële energie-oppervlakken van elektronisch aangeslagen toestanden van een aantal belangrijke fotoactieve moleculen te bestuderen. In dit hoofdstuk wordt ook uitgelegd waarom deze specifieke onderzoeksgebieden van belang zijn en in welke breder verband ze gezien moeten worden.

Het sterk geïsoleerde golflengtegebied waarin CH-strek vibraties van PAKs licht absorberen heeft theoretisch chemici, astronomen en spectroscopisten sinds jaar en dag gefascineerd. Experimentele studies laten een dominante invloed zien van anharmonicitet—dat wil zeggen de afwijking van harmonisch gedrag—en het is voor theoretici nog steeds een grote uitdaging om die anharmonicitet op een juiste manier te verwerken in theoretische berekeningen. Aan de andere kant is de $3\ \mu\text{m}$ emissieband één van de zogenaamde Unidentified Infrared (UIR) emissiebanden, die voor een grote verscheidenheid aan astronomische omgevingen worden waargenomen. Deze emissieband is toegerekend aan de CH-strek vibraties van PAKs, maar de fijnere details die deze band laat zien zijn eigenlijk nog maar slecht begrepen en hebben geleid tot uitgebreide discussies over hun interpretatie. In dit proefschrift worden hoge-resolutie spectra van gekoelde en geïsoleerde PAKs gepresenteerd rond golflengtes van $3\ \mu\text{m}$. Deze spectra ondersteunen de toekenning van de $3\ \mu\text{m}$ emissieband aan PAKs, maar ze geven bovenal een unieke mogelijkheid om de fijnere details te vertalen in structurele eigenschappen van PAKs. Op zijn beurt geeft dit weer verder inzicht in de koolstofcyclus in de ruimte. Tegelijkertijd biedt de hoeveelheid aan onderscheidbare details in deze hoge-resolutie spectra de mogelijkheid om de theoretische beschrijving van anharmonische effecten aanzienlijk te verbeteren. Eerdere theoretische aanpakken hadden slechts beperkt succes en voorspelden spectra die hoogstens kwalitatief in overeenstemming waren met experimentele spectra. Hier laten we zien dat een nieuwe aanpak ontwikkeld door de bij het project betrokken theoretici voor het eerst leidt tot een bijna kwantitatieve overeenstemming tussen experiment en theorie. Dit biedt uitstekende vooruitzichten voor de verdere ontwikkeling van astronomische modellen, omdat die in hoge mate afhankelijk zijn van “in silico” bepaalde spectra van PAKs die experimenteel niet toegankelijk zijn.

In **Hoofdstuk 2** onderzoeken we de invloed van anharmonicitet op het golflengtegebied van de CH-strek vibraties in studies waarin de IR absorptiespectra van lineaire PAKs met 2 tot 4 aromatische ringen bestudeerd worden. De experimenteel waargenomen absorptiespectra vertonen smalle banden met breedtes tot $1\ \text{cm}^{-1}$ waardoor veel meer banden onderscheiden kunnen worden dan tot nu toe mogelijk was. Wellicht nog belangrijker is de waarneming van veel meer banden dan wat men zou verwachten op basis van harmonische berekeningen, die meestal worden gebruikt door astronomen vanwege de grootte en complexiteit van veel PAKs. Anharmonische berekeningen uitgevoerd met het programma SPECTRO—dat anharmonische analyses uitvoert en daarbij vibratieniveaus behorende tot verschillende vibrationele polyads tegelijkertijd behandelt en een herverdeling van de intensiteit over overgangen naar gekoppelde vibratieniveaus

in acht neemt—laten een ongekende verbetering zien. De experimentele spectra worden vrijwel kwantitatief gereproduceerd doordat Fermi resonanties tussen de fundamentele CH-strekvibraties en combinaties van CC-strek en CH-in-het-vlak-buig vibraties nu wel op de juiste manier in rekening worden gebracht. Uit deze studies blijkt dat het 3 μm spectrale gebied van deze moleculen wordt gedomineerd door anharmoniteit en dat een juiste behandeling van anharmoniteit, en met name van vibrationele resonanties, absoluut noodzakelijk is om tot een goede interpretatie te komen van de CH-strek emissieband in het Interstellair Medium (ISM).

Hoofdstuk 3 bespreekt studies van het spectrale gebied rond 3 μm van zes PAKs die onderling verschillen door het aantal aromatische ringen en door de manier waarop deze aan elkaar zitten. De vraag die deze studie probeert te beantwoorden is hoe de details van de CH-strekband gerelateerd kunnen worden aan de vorm van deze moleculen. Opnieuw wordt het duidelijk dat de experimentele spectra eigenlijk compleet verschillend zijn van de spectra die voorspeld worden binnen de harmonische benadering, maar dat een uitstekende overeenstemming tussen theorie en experiment bereikt kan worden met behulp van een analyse met het SPECTRO programma. Het wordt daarmee duidelijk dat de invloed van anharmoniteit zich niet beperkt tot de kleinere moleculen zoals besproken in het vorige hoofdstuk, maar beschouwd moet worden als de regel in plaats van als een uitzondering. De waargenomen anharmonische effecten zijn belangrijk omdat ze leiden tot de conclusie dat het zogenaamde 3 μm plateau toegekend moet worden aan het grote aantal overgangen dat door anharmoniteit enige overgangswaarschijnlijkheid verkrijgt. Tegelijkertijd concluderen we ook dat een gedeelte van dit plateau nog steeds niet verklaard kan worden op basis van aromatische CH-strekvibraties, maar dat dat gedeelte geassocieerd moet zijn met vibratiebanden van andere moleculen.

Een andere belangrijke conclusie die getrokken kan worden uit de absorptiespectra gemeten in **Hoofdstuk 2** en **3** is dat de randstructuur van PAKs direct gecorreleerd is aan de vorm en positie van de CH-strekband. Bovendien heeft deze randstructuur veel meer invloed op de CH-strek band dan de grootte van de PAK. Experimentele spectra van PAKs met zogenaamde “fjord” gebieden laten zien dat de CH-strekband van deze PAKs een hoge-energie component hebben die uitstekend de waargenomen variaties in de intensiteitsverdeling over de 3.29 μm emissieband kan verklaren.

Hoofdstuk 4 spitst zich toe op het spectrale gebied rond 3 μm van zes PAKs die worden gekarakteriseerd door een overmaat aan waterstofatomen (hydrogenering) of door de aanwezigheid van methylgroepen aan de buitenkant van de PAK. Deze substituties leiden tot CH-strekvibraties van alifatische en alkylgroepen naast de aromatische CH-strekvibraties, die in de vorige hoofdstukken zijn bestudeerd. De experimentele spectra laten zien dat anharmoniteit ook voor deze niet-aromatische vibraties van belang is, zoals we voorheen al concludeerden voor hun aromatische tegenhangers. Anharmoniteit leidt ook hier, en vooral voor de alkyl CH-strekvibraties, tot een groot aantal overgangen die in de harmonische benadering helemaal niet toegestaan zouden zijn. Deze waarnemingen breiden de conclusies van **Hoofdstuk 3** betreffende de oorsprong van het 3 μm plateau uit, en pleiten sterk voor een interpretatie waarin een gedeelte van dit plateau toegekend wordt aan deze niet-aromatische CH-strekvibraties. De experimentele resultaten suggereren ook dat PAKs met alifatische delen verantwoordelijk zijn voor de 3.4 en 3.51 μm emissiebanden, terwijl de 3.4 en 3.46 μm banden toegekend moeten worden aan de CH-strekvibraties van methyl groepen. Tenslotte laten we in dit hoofdstuk zien dat de verhouding van de intrinsieke sterktes van de alifatische en aromatische CH-strek vibratieovergangen sterk wordt beïnvloed door de omgeving waarin de PAK zich bevindt. Metingen uitgevoerd in een matrix geven een heel ander beeld dan metingen

onder astronomische (gasvormige) condities, zoals in onze studies. Dit is een belangrijke conclusie omdat deze verhouding een uitgelezen manier biedt om de fractie aan alifatische waterstofatomen te bepalen.

In **Hoofdstukken 2-4** is licht gebruikt om de vibrationele energieniveaus van een bepaalde klasse van moleculen te bepalen en deze te gebruiken voor verdere identificatie. De laatste twee hoofdstukken van dit proefschrift gebruiken licht om moleculaire systemen te activeren die van belang zijn voor toepassingen binnen de moleculaire nanotechnologie en opto-elektronische toepassingen. Het centrale thema van deze laatste twee hoofdstukken is de bepaling van vibronische energieniveaus om vast te stellen welke elektronische en vibrationele toestanden aangeslagen worden, hoe deze toestanden gekoppeld zijn, en langs welke paden de energie van het geabsorbeerde foton uiteindelijk omgezet wordt in andere vormen van energie, zoals warmte.

1,8-Naphthalimide (NI) – een belangrijk onderdeel van een veel-bestudeerd fotoactief rotaxaan – is samen met 1,8-naphthalic anhydride (NA) bestudeerd onder supersonisch gekoelde en geïsoleerde condities in **Hoofdstuk 5**. *Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization* (REMPI) spectroscopische studies en *pump-probe* metingen zijn uitgevoerd aan de lager-gelegen elektronische toestanden van NI en NA en worden samen met de resultaten van kwantumchemische berekeningen besproken. Tot voor kort werd gedacht dat het relevante elektronische manifold en de dynamica die daarin plaatsvindt redelijk simpel was: absorptie van licht leidt tot een aangeslagen $^1\pi\pi^*$ toestand, die vervolgens door efficiënte *intersystem crossing* in het manifold van triplettoestanden eindigt. Van daaruit vindt uiteindelijk stralingsloos verval naar de grondtoestand plaats. Uit onze studies blijkt dat de werkelijke situatie aanzienlijk gecompliceerder is en wordt bepaald door drie sterk gekoppelde elektronische toestanden. We laten zien dat in de gemeten excitatiespectra niet alleen vibronische banden te zien zijn die afkomstig zijn van de “heldere” $\pi\pi^*$ toestand, de toestand die bij verticale excitatie de laagst aangeslagen singlet toestand is. In plaats daarvan speelt een “donkere” $^1n\pi^*$ toestand in beide moleculen een belangrijke rol. Bij verticale excitatie is dat één van de hoger-gelegen elektronisch aangeslagen toestanden, maar adiabatisch hebben de $n\pi^*$ toestanden een lagere excitatie-energie dan de “heldere” $\pi\pi^*$ toestand. Vanwege deze quasi-ontaarding kunnen overgangen naar de “donkere” $n\pi^*$ toestand intensiteit krijgen door menging met de “heldere” $\pi\pi^*$ toestand en zijn er aanzienlijk meer overgangen te zien dan aanvankelijk verwacht. Verder is het interessant dat de vervalsdynamica van de twee moleculen behoorlijk blijkt te verschillen, ondanks het feit dat ze elektronisch nagenoeg identiek zijn. Geavanceerde kwantumchemische berekeningen laten zien dat de oorzaak daarvoor gevonden moet worden in subtiel verschillen tussen de relatieve energieën van de elektronisch aangeslagen singlet en triplet toestanden. Sterke spin-baan koppeling tussen de $^1\pi\pi^*$ en de $^3n\pi^*$ toestanden leidt tot een efficiënte *intersystem crossing* naar de triplet toestand, maar omdat de $^3n\pi^*$ toestand in NA een iets hogere energie heeft dan de $^1\pi\pi^*$ toestand kan stralingsloos verval naar de grondtoestand hier voor lage excitatie energieën wedijveren met verval via *intersystem crossing*. Dit is niet het geval voor NI, waar de $^3n\pi^*$ toestand een lagere energie heeft dan de $^1\pi\pi^*$ toestand. Hierdoor wordt de dynamica in NI volkomen gedomineerd door het *intersystem crossing* vervalkanaal.

In **Hoofdstuk 6** worden REMPI en *pump-probe* studies besproken die gedaan zijn aan een prototypische moleculaire rotor gebaseerd op zogenaamde overvolle chirale alkenen. In eerdere studies aan deze rotors, maar dan uitgevoerd in oplossing, werd geconcludeerd dat er na excitatie een ultrasnel verval van de elektronisch aangeslagen toestand optreedt. Daarom werd verwacht dat excitatiespectra opgenomen onder moleculaire bundel condities aanzienlijk verbrede banden zouden laten zien. Het excitatiespectrum waargenomen

op de massa van het moleculaire ion laat echter een serie van smalle, goed-opgeloste banden zien, die duidelijk niet levensduur-verbreed zijn. In overeenstemming met deze door het excitatiespectrum gesuggereerde langzame dynamica laten ook pump-probe experimenten een verval zien van de elektronisch aangeslagen toestand op een tijdschaal van nanosecondes. Op basis van het golflengtegebied waarin het spectrum wordt waargenomen en resultaten van kwantumchemische berekeningen concluderen we dat het excitatie-spectrum moet worden toegekend aan een isomeer van de oorspronkelijke rotor die *in situ* wordt geproduceerd door een katalytisch mogelijk gemaakte 1,3-waterstofverplaatsing. In het resulterende isomeer is de dubbele binding—die in de oorspronkelijke rotor foto-isomeriseert waardoor rotatie in één richting geïnduceerd wordt—omgezet in een enkele binding waardoor de fotogeïnduceerde rotatie wordt uitgeschakeld.

Acknowledgments

5 years ago I started an adventure–PhD in the University of Amsterdam. My life here was like a roller coaster–sometimes good, sometimes bad, although it was not boring, for sure. Now, when my PhD is finally completed, I would like to thank all those people I had a pleasure to meet and work with. First of all, I would like to thank my promoters Wybren Jan Buma and Jos Oomens for accepting me for this position and giving me an opportunity to be a part of the Molecular Photonics group. I am very grateful to Wybren Jan for his guidance and for being a source of unlimited knowledge, motivation and support. Dear Wybren Jan, I was lucky to work with you.

Furthermore, I would like to thank all current and former group members of the Molecular Photonics group: Adriana, Benjamin, Bruno, Chris, Dina, Dongdong, Heleen, Hung Cheng, Jarich, Mark, Matthijs, Mina, Paul, Roberto, Saeed, Sergio, Steven, Szymon, Tatu, Tibert, Tomislav, Wim as well as the faculty members of the Molecular Photonics group Fred Brouwer, Hong Zhang, Rene Williams, and Sander Woutersen. My special thanks to Eric for helping me with the gas-phase setup and for advises that I needed so much when I just started.

My thesis certainly would not be the same without the “astro-people” Alessandra Candian, Annemieke Petrignani, Cameron J. Mackie, Timothy J. Lee, Xander Tielens, Xinchuan Huang. I am very grateful for our fruitful collaboration that fulfilled one of my childhood’s dreams–to be an astronomer–and resulted in a substantial part of my thesis. The experiments presented in this thesis would never be performed without experienced technicians and engineers: Dick Bebelaar, Hans Sanders, Paul Reindeers. Special thanks to Michiel Hilbers for keeping me company in the gas-phase lab and helping me with lab miseries. I would like to thank Anouk Rijs for her guidance and help with experiments at FELIX Facility.

I also owe my gratitude to the people who brighten my life up. I would like to thank my Russian-speaking friends Anna, Arkadii, Katya, and Yaroslav for great time spent together in Amsterdam (and not only) and for curing my “homesickness”. I would like to express my sincere gratitude to my beloved family in Russia. I can not say enough thanks to my parents Vera and Oleg, to my uncle Vitya, and to my “sister by heart” Ksu. Last but not least, I would like to thank my beloved husband, Alex, for everything because without him this journey would never be over!