



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Verlichtende resonanties in complexe harmonieën

Buma, W.J.

Publication date

2002

Document Version

Final published version

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Buma, W. J. (2002). *Verlichtende resonanties in complexe harmonieën*. (Oratiereeks). Vossiuspers UvA.

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.

Verlichtende resonanties
in complexe harmonieën

Vossiuspers UvA

Deze uitgave is tot stand gekomen onder auspiciën van de Universiteit van Amsterdam.

Omslag: Colorscan, Voorhout

Opmaak: Japes, Amsterdam

Foto omslag: Carmen Freudenthal, Amsterdam

ISBN 90 5629 231 5

Vossiuspers UvA, Amsterdam, 2002

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Voorzover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16B Auteurswet 1912 j^o het Besluit van 20 juni 1974, St.b. 351, zoals gewijzigd bij het Besluit van 23 augustus 1985, St.b. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor wettelijk verschuldigde vergoedingen te voldoen aan de Stichting Reprorecht (Postbus 882, 1180 AW Amstelveen). Voor het overnemen van gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet 1912) dient men zich tot de uitgever te wenden.

Verlichtende resonanties in complexe harmonieën

Rede

Uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van
bijzonder hoogleraar in de Molecuulspectroscopie
vanwege de Stichting John van Geuns Fonds
aan de Universiteit van Amsterdam
op vrijdag 16 november 2001

door

Wybren Jan Buma



VOSSIUSPERS UvA

Per Roberta e Alessandra

*Mijnheer de Rector Magnificus,
Geachte leden van de Raad van Bestuur en curatoren van de Stichting John van Geuns Fonds,
Geachte collega's, beste vrienden en familie,*

Prelude: over muziek in de wetenschap

Dames en Heren,

Laat mij als eerste u allen bedanken voor uw aanwezigheid bij deze gelegenheid. In particular, I would like to welcome those that have done me the honour to come from abroad. I realise that listening to this lecture will not be the best way to learn Dutch, but do not despair: from time to time I intend to switch to English to make you feel also part of it. During this lecture I wish to give you some flavour of the background and science of the work that we are doing, and the work that we plan to do in the future. Before I will embark on that, however, I would like to set the *tone* of this lecture by telling you about part of an interview with Frans Brüggen that I heard recently. Insofar as you do not know him: he is a rather famous musician who originally started as a player of the recorder, in Dutch a 'blokfluitspeler', but has nowadays also acquired quite a reputation as a conductor. He told about an occasion that as a conductor he was rehearsing with professional wind players. At a certain time he became so upset with their lack of inspiration that he said: 'forget for a moment that you are professional players, that you have gone to the academy of music, that each of you is well known for his professional capabilities. Just think of why you wanted to play this instrument. Your primal reasons were not to become a famous player, probably not even to make music, you just wanted to take that instrument in your hands and blow on it, get it to make sound. Just think of *that* time and play with the conviction of *that* time.'

WYBREN JAN BUMA

I think that the exact sciences would also greatly benefit from such a ‘going back to the very roots’, remembering what our passion was and still should be about. Often we forget, or are forced to forget, that the reason that we wanted to study an exact science was sheer curiosity: *we wanted to know why something works the way it works and we wanted to master it*. As I said, I think that nowadays we are often forced to forget this, because we have to try to channel our curiosity into research themes that contain as many buzzwords as possible, and we have to justify the work that we are doing in a thousand and one reports. This certainly will not help to inspire a next generation of scientists to stay within science. Still, considering the dramatic drop in students that nowadays choose for an exact science, it is even more important that we try to get this curiosity back into the teachers at high school. I think that it would be very beneficial to give them first of all the opportunity to stay with their – as it is so nicely called in industry – core business, namely education, instead of being managers of information streams as is nowadays done in the ‘study house’ model. Furthermore, I am convinced that closer contacts between high school teachers and the university at the research and educational level will help to keep their scientific interests alive.

Before I get completely astray from my original intent, let me get back to *my* core business, which is Molecular Spectroscopy. Even if I may not succeed in making you understand all that I will tell you in the coming half an hour or so, I hope that I will at least succeed in transferring some of the passion for the subject, and arousing *your* interest!

Quantummechanica: over licht, atomen en moleculen

Zoals eerder gezegd, wil ik u vandaag vertellen over het soort onderzoek waar molecuulspectroscopie zich op richt, en op wat voor manier wij die gebruiken en willen gaan gebruiken. Molecuulspectroscopie gaat in de breedste zin des woords over de interactie tussen elektromagnetische straling en moleculen. Op deze manier uitgesproken klinkt het nog redelijk simpel, maar in praktijk is het allemaal niet zo eenvoudig. Een groot deel van de moeilijkheden wordt veroorzaakt door het feit dat we voor de beschrijving van moleculen, elektromagnetische straling, en de interactie tussen deze twee gebruik moeten maken van de quantummechanica. Daardoor kan een molecuul bijvoorbeeld niet elke willekeurige energie hebben; de energie is

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

gequantiseerd. Ik zal u nu alvast geruststellen: ik zal u niet proberen duidelijk te maken wat die quantummechanica nu precies inhoudt, maar ik wil wel een paar grote namen uit het verleden noemen: uiteindelijk hebben zij met *hun* nieuwsgierigheid voor de fundamenteën gezorgd waar wij op bouwen.

U moet zich voorstellen dat aan het einde van de negentiende eeuw de chemie en fysica redelijk af leek. Een begin met de afbraak van dat besef werd gemaakt met de beroemde hypothese van Planck in 1900 dat de straling van een zwart lichaam gequantiseerd is. Einstein gebruikte en verbrede dit concept door te stellen dat licht niet alleen als golven maar ook als kleine pakketjes energie, fotonen, gezien moest worden. Het is trouwens vermeldenswaardig dat de term foton door een chemicus, Gilbert N. Lewis, in de wereld is gekomen. Inderdaad, de man die zo ontzettend belangrijk is geweest voor de ontwikkeling van de theorie van de covalente binding! Deze meneer is trouwens op 71-jarige leeftijd in het harnas gestorven door een experiment waarbij waterstofcyanide vrijkwam. Daar hoeven we tegenwoordig gelukkig niet meer bang voor te zijn, want met alle huidige FPU-maatregelen is het haast onmogelijk om op die leeftijd nog een experiment te kunnen doen. De volgende kwantisatiestap kwam met het model dat Bohr in 1913 voorstelde om de stabiliteit van een atoom te verklaren. Met de wetenschap dat Einstein nu ook al gekomen was met zijn relativiteitstheorie, zal het duidelijk zijn dat rond deze tijd de klassieke wetenschap behoorlijk op zijn kop was gezet. Verschillende nieuwe concepten volgden elkaar in rap tempo op – ik noem hierbij met name Compton, die experimenteel het deeltjeskarakter van licht liet zien, en de Broglie, die het golfkarakter van deeltjes poneerde. Zoals ze het zo mooi in het Engels zeggen: ‘the stage was now set’ voor de ontwikkeling en toepassing van de quantummechanica door Born, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, Pauli en nog vele anderen, en dat gebeurde dan ook in alle hevigheid.

De toepassing van de quantummechanica op moleculen was een onverbloemd succes. Om maar een voorbeeld te noemen: voor het eerst kon verklaard worden waarom moleculair waterstof stabiel is, waarom er binding optreedt tussen de atomen in een molecuul. U moet zich wel realiseren dat een dergelijke toepassing niet triviaal was en eigenlijk nog steeds verre van triviaal is. Om nog even een stapje terug te gaan: strikt gesproken gaat het in de quantummechanica om het oplossen van een wiskundig probleem, de Schrödinger-vergelijking. Voor een aantal gevallen zoals het waterstofatoom kan dat exact worden gedaan, dat wil zeggen, zonder veronderstellingen te doen. Op het moment dat we te maken krijgen met het helium

atoom met één kern en twee electronen is deze vergelijking echter al niet meer exact oplosbaar. Voor moleculen kunnen dus nog meer problemen verwacht worden, en die zijn er inderdaad ook. Er moeten een aantal fundamentele veronderstellingen gemaakt worden om de moleculaire Schrödinger-vergelijking te reduceren tot een oplosbaar probleem. Dit soort aannames kun je niet zomaar maken, en je moet de oplossingen die je krijgt ook nog eens op de één of andere manier kunnen toetsen aan de werkelijkheid. Het is vooral op het vlak van een aanvaardbare reductie tot zijn pure essentie van vragen als wat is binding, hoe uit zich dat in meetbare grootheden en hoe kunnen, omgekeerd, metingen moleculen *verlichten*, dat grootheden als Heitler en London, Hund, Mulliken, Lennard-Jones, Pauling en Herzberg, en Born en Oppenheimer genoemd moeten worden.

Zelf vind ik dat allemaal nog indrukwekkender als je je realiseert dat we praten over een tijd zonder computers. Tegenwoordig kunnen we met behulp van steeds krachtiger wordende computers numerieke oplossingen vinden voor de moleculaire Schrödinger-vergelijking. Zoals u in het vervolg van dit verhaal wel zult merken, ben ik van mening dat op veel gebieden, en vooral binnen de moleculaire spectroscopie, het gebruik van dergelijke methodes een onmisbaar stuk gereedschap is geworden, niet alleen om metingen te interpreteren, maar vooral ook om ons begrip te verdiepen. We moeten ons echter wel te allen tijde realiseren dat we nog steeds over niet-exacte oplossingen aan het praten zijn. Dat wil zeggen dat we moeten weten wat de randcondities zijn voor het gebruik van de verschillende methodes, en vooral, wat er mis kan gaan. Dit om opmerkingen te vermijden als ‘*ja, maar de output zegt dat het zo is...*’. Iets anders is de neiging die vaak getoond wordt om dergelijke programma’s te gebruiken als *number generator*, en in veel gevallen zelfs als *random number generator*. Dat helpt ons chemisch inzicht niet zo veel: het is bijvoorbeeld wel nuttig om te weten dat één isomeer van een molecuul stabiel is dan een ander isomeer, maar als je niet probeert te snappen waarom, heb je er eigenlijk nog steeds weinig aan. Nogmaals, de moeilijkste taak blijft om de getallen om te zetten in zo simpel mogelijke, inzichtelijke fysische en chemische concepten.

Molecuulspectroscopie: over energieniveaus en resonanties

Ik heb u aangegeven dat moleculen discrete energieniveaus hebben. Het is duidelijk dat de ligging van deze niveaus voor ieder molecuul verschillend is, en dat als we

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

weten waar ze liggen, we onschatbare informatie kunnen krijgen over de moleculaire structuur en, daarmee samenhangend, fysische en chemische eigenschappen, en vooral: hoe kunnen we deze eigenschappen gebruiken? We zijn nu beland bij het hart van de molecuulspectroscopie, want door de interactie van een molecuul met electromagnetische straling kunnen we overgangen bewerkstelligen tussen verschillende moleculaire niveaus, en ze onderzoeken. Om nog maar even te spreken met de woorden uit mijn inleiding: *'we start to learn why the molecule works the way it works.'* Omgekeerd is het ook zo dat deze overgangen, ofwel *resonanties*, uniek zijn voor ieder molecuul; ze vormen een vingerafdruk en worden in die hoedanigheid dan ook in vele wetenschapsgebieden, variërend van de analytische chemie tot de astrofysica, gebruikt.

By the way, the moment that in an experiment transitions are found, a similar phenomenon also takes place within the scientist that is performing the experiment: he or she becomes excited. You might say that the scientist gets into resonance with a future publication. Although this state is not quantised in time nor in intensity, as far as I have been able to conclude at least, the extent to which the scientist is excited is certainly dependent on the amount of time that he or she was already looking for the signal, and on the implications of the observation.

In het komende gedeelte zou ik mij willen beperken tot overgangen die gepaard gaan met een verandering van de elektronenverdeling, het aanslaan van zogenaamde elektronisch geëxciteerde toestanden, normaal gesproken optredend door absorptie van ultraviolet en zichtbaar licht. Een aantal belangrijke vragen die wij ons dan stellen zijn: hoeveel energie moet het molecuul absorberen om in een dergelijke toestand te komen? Op wat voor manier verandert de elektronenverdeling? Wat zijn de gevolgen voor de bindingen in het molecuul? Heeft het molecuul andere eigenschappen in zo'n geëxciteerde toestand? Dit zijn vragen die te maken hebben met wat ik de statische, spectrale eigenschappen van het molecuul zou willen noemen. Andere belangrijke vragen komen voort uit dynamische overwegingen: en wat gebeurt er nu met de energie die door die fotonabsorptie in het molecuul gedumpt is? Wordt die gebruikt om reacties aan te zwengelen of wordt de energie uiteindelijk gewoon naar de omgeving gedissipeerd? En hoe treedt die redistributie van energie dan precies op?

Het is op basis van dit soort spectrale en dynamische gegevens dat we uiteindelijk proberen te begrijpen hoe macroscopische materiaaleigenschappen voortkomen uit microscopische, moleculaire eigenschappen, en we dan natuurlijk probe-

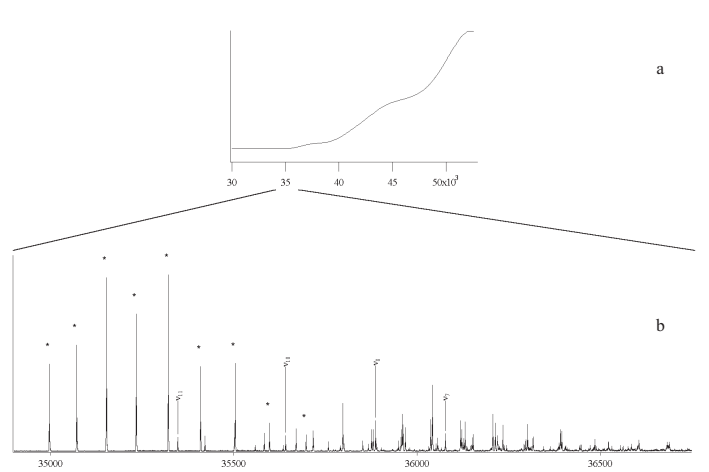
ren de volgende stap te zetten: kunnen we op basis van deze kennis nu ook moleculen bedenken die aanleiding geven tot van tevoren bepaalde macroscopische eigenschappen? Juist ja, ‘*can we master them?*’

Experimentele molecuulspectroscopie: over gestemde moleculen

U zult wel gemerkt hebben dat ik tot nu toe eigenlijk alleen maar gepraat heb in termen van één afzonderlijk molecuul in een goed gedefinieerde toestand. Dat is niet zonder reden. Het werk dat wij in de afgelopen tijd hebben gedaan, richtte zich in het bijzonder op de *spectrale* eigenschappen van moleculen. Verder is ons uitgangspunt dat je het gedrag van moleculen onder niet-geïsoleerde omstandigheden, zoals in materialen, niet kunt begrijpen zonder eerst te weten wat de eigenschappen zijn van het geïsoleerde molecuul. Dat wil niet zeggen dat we onze ogen sluiten voor de toepassing in de praktijk waarin moleculen *wel* verstoord worden, maar dat is juist één van de zaken die we proberen te begrijpen: welk gedeelte van de respons is afkomstig van het molecuul, welk gedeelte wordt veroorzaakt door interacties met de omgeving? Of mogen we die twee misschien helemaal niet van elkaar scheiden?

Om dat soort vragen te beantwoorden, en om een hoge resolutie te bereiken, willen we inderdaad het liefst geïsoleerde moleculen bestuderen die zich aan het begin van het experiment allemaal in nagenoeg dezelfde toestand bevinden. U kunt dat vergelijken met een orkest. Stel dat orkestleden hun instrumenten niet op dezelfde toonhoogte stemmen – zich dus allemaal in een iets andere begintoestand bevinden –, en bovendien gestoord worden door hun omgeving, bijvoorbeeld doordat er in de zaal constant gehoest wordt, dan weet u dat de resulterende muziek door valse akkoorden en ongelijke inzetten niet erg zal aanspreken. In spectroscopische termen zouden we dan een absorptiespectrum krijgen zoals u dat hier ziet (Figuur 1a). Zijn de instrumenten daarentegen gestemd, en let iedereen netjes op, dan zijn in ieder geval de randvoorwaarden gecreëerd om *harmonieuze* muziek te krijgen. Om onze moleculen te ‘stemmen’ en te isoleren, maken wij gebruik van zogenaamde moleculaire expansies. Wat we nu kunnen zien (Figuur 1b), zijn de overgangen naar verschillende vibratieniveaus in de aangeslagen toestand, en als we nog beter ons best zouden doen, zouden we binnen zo’n overgang ook nog eens de overgangen van één rotatieniveau in de grondtoestand naar rotatieniveaus in de aangeslagen toestand kunnen waarnemen.

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

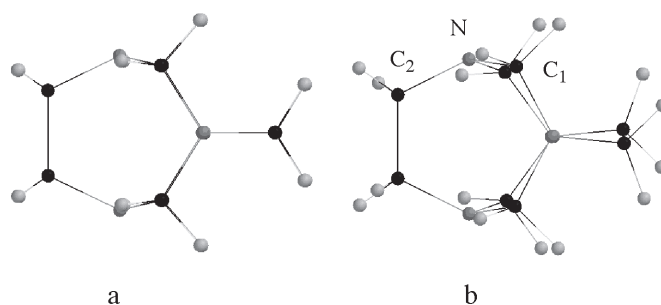


Figuur 1

Het is trouwens aardig te vermelden dat het molecuul waarvan u nu spectra heeft gezien al meer dan een eeuw geleden gesynthetiseerd is. Tot vorig jaar dacht iedereen dat het molecuul deze structuur met een hoge symmetrie heeft (Figuur 2a). Pas nadat wij dit soort spectra hadden opgenomen, werd het duidelijk dat de realiteit wat gecompliceerder is. Het blijkt namelijk dat er twee structuren zijn met een lagere energie (Figuur 2b), die onder normale omstandigheden heel snel in elkaar overgaan, waardoor het met andere technieken lijkt alsof het molecuul de geometrie met een hoge symmetrie heeft.

Polyenen: over zien en polymere electronica

Ik realiseer me dat ik, afgezien van het voorbeeld dat ik zojuist geschetst heb, tot nu toe eigenlijk redelijk abstract gepraat heb over het onderzoek dat wij doen. Om u daar een betere afspiegeling van te geven, zou ik in het volgende gedeelte een aantal specifieke onderzoekslijnen in wat meer detail de revue willen laten passeren. Hoewel ik het betoog zo begrijpelijk mogelijk zal proberen te houden, zal ik daarbij toch gedwongen worden om in wat meer specialistische termen te gaan spreken.

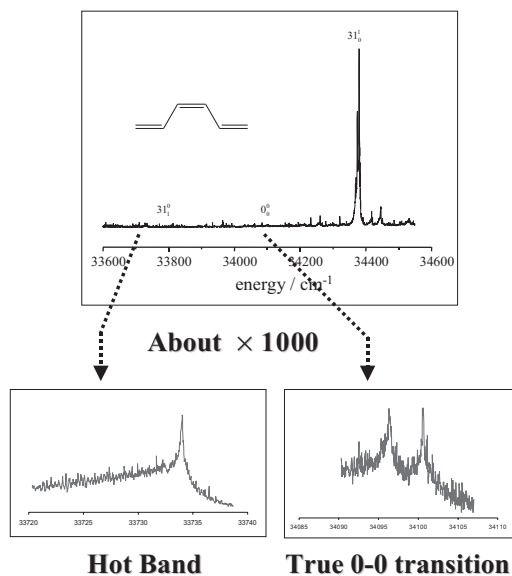


Figuur 2

Een eerste onderzoekslijn die ik zou willen belichten, betreft ons onderzoek aan polyenen. Polyenen spelen een zeer belangrijke rol in de natuur: ze zijn bijvoorbeeld de chromofor – het onderdeel van een molecuulcomplex dat verantwoordelijk is voor de absorptie van het licht – van de rhodopsinefamilie van photoreceptoren. Deze photoreceptoren hebben als taak om, met behulp van de energie die wordt geabsorbeerd in de vorm van licht, specifieke processen in gang te zetten. In onze ogen leidt dat bijvoorbeeld uiteindelijk tot een elektrisch signaal wat door onze hersenen wordt geïnterpreteerd als dat we ‘zien’. Wat u zich moet realiseren is dat dat uiteindelijke resultaat het gevolg is van een hele serie zeer complexe processen, die in gang worden gebracht door een eigenlijk heel simpel photochemisch proces: de absorptie van licht zorgt voor de isomerisatie van een dubbele binding.

Het zal duidelijk zijn dat deze processen alleen goed te begrijpen zijn als we weten hoe de geëxciteerde toestanden van polyenen eruit zien, en wat hun eigenschappen zijn. In de jaren zeventig is baanbrekend werk verricht door mensen als Bryan Kohler en Bruce Hudson op experimenteel, en door Martin Karplus en Klaus Schulten op theoretisch gebied. Zij hebben laten zien dat de laagst aangeslagen toestand niet de dipool-toegestane HOMO-LUMO overgang is, maar een toestand die gekenmerkt wordt door sterke electroncorrelatie en een dipool-verboden karakter. In de loop der jaren zijn we steeds meer te weten gekomen over deze toestand, met dien verstande dat het grootste gedeelte van die studies onder niet-geïsoleerde omstandigheden werden gedaan, en bovendien aan polyenen waarbij alle dubbele bindingen in een *trans*-configuratie waren. Omdat we weten dat in de natuur er in veel

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN



Figuur 3

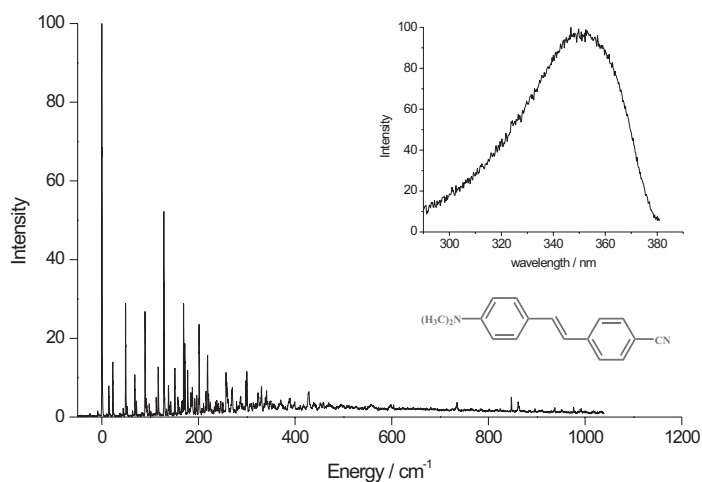
gevallen gebruik wordt gemaakt van dubbele bindingen in een *cis*-configuratie, bleef een van de grote vragen wat daar nu precies de invloed van zou zijn. Door middel van een serie van theoretische studies samen met Francesco Zerbetto van de Università di Bologna, en door het experimentele werk aan polyenen in moleculaire bundels van Arjan Rijkenberg, mijn eerste promovendus die volgend jaar maart hoopt te promoveren, hebben wij die invloed onderzocht. Als voorbeeld zou ik u het volgende spectrum willen laten zien van *cis*-hexatrieen (Figuur 3). Voor *all-trans*-polyenen kan de overgang naar de laagst aangeslagen singlettoestand alleen totstandkomen door een vibronische koppeling met S_2 , de tweede aangeslagen singlettoestand. Door het introduceren van een *cis*-binding wordt dat veranderd: de overgang kan nu in principe zowel op een directe als op een vibronisch geïnduceerde manier plaatsvinden. U ziet hier de eerste gelijktijdige waarneming van beide overgangen, wat ons onder meer in staat stelde om de invloed van de *cis*-binding te kunnen quantificeren.

Apart from their use as chromophores in biological systems, polyenes attract also considerable interest because of their potential technological applications. One of the reasons, for example, that Alan Heeger, Alan MacDiarmid and Hideki Shirakawa received the Noble Prize in Chemistry last year, was their discovery of conduction in polyacetylene, which is nothing else than a long polyene. In the first models that were used to explain that conduction, polyacetylene was taken as a linear chain of CH's in which electron transport was modelled in terms of solitons. These models have later of course been improved, but it is striking to see that all the essential aspects of conduction are already recovered with this extremely simple model of a linear chain and many other simplifying assumptions. Francesco Zerbetto suggested therefore to see whether we could also find evidence for such a *string-like* behaviour in other properties of polyenes. That we found indeed in a number of studies on octatetraene, a polyene with four double bonds. One of the consequences of string-like behaviour is that first- and second-order vibronic coupling between the first two excited singlet states should for certain types of vibrations be of comparable magnitude, something that would be at odds with normal expectations. Calculations of the first- and second-order vibronically induced transition moments, and of vibronic coupling matrix elements showed that this was nevertheless the case. What was so fantastic, and that was also the moment that I went myself into resonance, was when we compared the results of our calculations with experimental results. It so happens that the excitation spectrum of the first excited singlet state of *all-trans* octatetraene shows a large number of resonances with a reasonable intensity that previously could not be assigned. Our calculations predicted these resonances, however, directly, and showed that they derive from second-order induced transitions.

Functionele moleculen: over verlichting van complexe resonanties...

In de twee voorbeelden waar ik het nu over heb gehad, zijn de onderzochte chromoforen naar chemische maatstaven nog tamelijk klein; je zou kunnen zeggen dat we naar een strijkkwartet van Beethoven aan het luisteren zijn. U zult begrijpen dat het in het algemeen moeilijker zal worden om de melodielijnen te blijven volgen als wij ons ensemble gaan uitbreiden en modernere composities gaan spelen. Om maar

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN



Figuur 4

weer naar de moleculaire terminologie terug te keren: door de toenemende hoeveelheid vrijheidsgraden kunnen we verwachten dat de interpretatie van hoge-resolutie spectra steeds gecompliceerder wordt. Denkt u simpelweg maar eens aan het feit dat een molecuul meerdere conformaties kan hebben met min of meer dezelfde energie, maar ook bijvoorbeeld aan het grotere aantal vibraties, de toenemende mogelijkheden voor relaxatieprocessen, en ga zo maar door.

In de afgelopen jaren hebben wij laten zien dat je, ondanks deze toenemende complexiteit, ook voor die grotere moleculen belangrijke verbindingen kunt leggen tussen puur moleculair-spectroscopische eigenschappen en functionele, macroscopische eigenschappen. Als voorbeeld zou ik het werk willen noemen dat wij samen met Hans Hofstraat, eerst werkzaam bij Akzo Nobel en nu bij Philips, hebben gedaan aan gesubstitueerde push-pull stilbenen. Dit zijn moleculen die vanwege hun niet-lineaire optische eigenschappen interessant zijn voor een hele hoop toepassingsgebieden, variërend van telecommunicatie tot optische dataopslag en biologische imaging-technieken. In het verleden is gesuggereerd dat geometrieveranderingen in de aangeslagen toestanden van deze moleculen een belangrijke rol zouden spelen bij die niet-lineaire optische eigenschappen. Door het meten en toekennen van de verschillende vibronische overgangen in excitatiespectra, zoals u

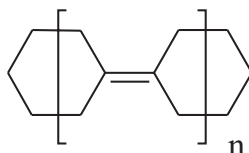
WYBREN JAN BUMA

hier bijvoorbeeld ziet voor dimethylaminocyanostilbeen (Figuur 4), hebben wij laten zien dat een aantal aannames die daarover gemaakt zijn, niet of maar gedeeltelijk juist zijn. Als u dit spectrum ziet, kunt u zich voorstellen dat een dergelijke toekenning niet iets is wat je op een regenachtige middag doet; dat is behoorlijk gecompliceerd, en zou zeker niet mogelijk zijn geweest zonder gebruik te maken van de resultaten van quantumchemische berekeningen, die we daartoe gedaan hebben. Zoals al eerder gezegd, is het belangrijk om in het oog te houden dat in technologische toepassingen deze moleculen te maken krijgen met externe verstoringen, bijvoorbeeld in de vorm van interacties met de omgeving, maar ook doordat in veel gevallen de chromofoor in een andere vorm gebruikt moet worden om verwerkbaar te zijn in, bijvoorbeeld, een polymeer. Die laatste verstoring hebben we bestudeerd door chemisch gemodificeerde moleculen op dezelfde manier te onderzoeken als de originele moleculen, de eerste verstoring door de resultaten in de gasfase te vergelijken met de talloze metingen zoals die vroeger in oplossing zijn gedaan. Daaruit bleek dat in een aantal gevallen het oplosmiddel een veel grotere invloed heeft dan je intuïtief zou denken. Je zou kunnen zeggen dat de eigenlijke chromofoor niet alleen het push-pull stilbeen molecuul is, maar het molecuul *samen* met een aantal moleculen van het oplosmiddel. Een volgende stap die we daarom graag zouden willen zetten, is om goed-gedefinieerde Van der Waals-complexen van een dergelijk molecuul met oplosmiddelmoleculen te bestuderen onder hoge-resolutie condities.

Een andere voorbeeld is een samenwerking met Fred Brouwer en Jan Verhoeven, waarin door Jurriaan Zwier een reeks studies aan polyamines is gedaan. In dat onderzoek wilden wij mode-opgeloste reorganisatieenergieën bepalen voor een aantal electrondonor moleculen, parameters die van belang zijn voor hun gebruik bij electro-optische toepassingen. Dat komt er kort gezegd op neer dat je wilt weten hoeveel energie het molecuul bij ionisatie wint door relaxatie van zijn geometrie langs ieder van de vibratiecoördinaten. Wij hebben laten zien dat je door te meten aan – zoals Jan Verhoeven dat zo mooi uitdrukte – ‘*een oplossing van het radicaal kation en een Rydberg electron*’, we ten eerste in staat zijn dit soort parameters *direct* te bepalen, dit in tegenstelling tot eerder gebruikte methodes, en ten tweede ook nog eens veel nauwkeuriger dan voorheen.

Om aan te geven dat ook in deze grotere moleculen soms heel fundamentele eigenschappen van kleine chromoforen ten grondslag liggen aan wat we zien, wil ik ten slotte een project noemen dat we momenteel uitvoeren met Leo Jennekens van

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

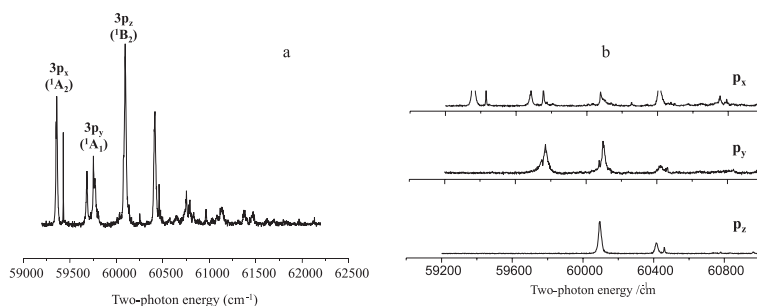


Figuur 5

de Universiteit van Utrecht. Zij ontwikkelen op basis van gefunctionaliseerde oligocyclohexylidenen (Figuur 5) allemaal mooie nieuwe materialen met speciale eigenschappen. Zeer recent hebben wij door middel van experimenten en theoretische berekeningen aanwijzingen gevonden dat een aantal belangrijke maar niet goed begrepen fotofysische eigenschappen van dat soort moleculen terug te voeren is op de menging van de $\pi\pi^*$ valentietoestand met laag-liggende Rydbergtoestanden, net zoals dat het geval is in ethyleen, de meest simpele vorm van deze chromofor.

... en complexiteit in simpele resonanties

En zo zijn we dan uiteindelijk toch weer terug bij de Preludes en Fuga's van Johann Sebastian Bach: muziek die eenvoudig zou *kunnen* lijken, maar uiteindelijk zo ingenieus in elkaar steekt dat hij in veel opzichten complexer is dan menig moderne symfonie. Wij doen dan ook niet alleen maar onderzoek aan moeilijke moleculen; vaak vertonen ogenschijnlijk simpele moleculen al een spectroscopisch gedrag dat complex genoeg is, en - heel erg belangrijk - kunnen ze ons inzichten en methodes leveren die ons in staat stellen om het gedrag van grotere moleculaire systemen te begrijpen. Ik zou als voorbeeld het onderzoek willen noemen dat Dick ter Steege aan aceton gedaan heeft. U ziet hier een gedeelte van het twee-photon excitatiespectrum van dit molecuul in een energiegebied waarin zich drie elektronisch aangeslagen toestanden bevinden (Figuur 6a). De resonanties kunnen dus in principe behoren tot elk van die toestanden, maar hoe kun je met zekerheid zeggen tot welke toestand? Wij hebben die vraag opgelost door de bijbehorende golffunctie op een



Figuur 6

speciale manier op de iontoestand te projecteren, en het antwoord ziet u hieronder (Figuur 6b). Daaruit blijkt niet alleen dat veel van de eerdere toekenningen niet goed waren, maar vooral dat door vibronische koppeling de beschrijving van die golffuncties veel complexer is dan oorspronkelijk gedacht.

Exacte wetenschappen: over harmonie en contrasten

In het afgelopen gedeelte heb ik getracht u een indruk te geven van het onderzoek zoals zich dat in de afgelopen jaren in mijn groep heeft afgespeeld, maar veel belangrijker is natuurlijk de toekomst. Wat betreft die toekomst zou ik eerst een aantal ontwikkelingen willen signaleren. Onlangs was ik bij een discussie waar onder meer de toekomstige rol van de discipline scheikunde aan de orde kwam. Een van de opmerkingen die daar gemaakt werd, was dat de scheikunde zich steeds meer in de richting van de natuurkunde en de biologie aan het bewegen zou zijn. Omdat scheikunde traditioneel geassocieerd wordt met ‘*het molecuul*’, denk ik dat, als we überhaupt in dit soort termen willen spreken, we juist zouden moeten concluderen dat het omgekeerde het geval is: de *moleculaire* biologie heeft de laatste jaren een stormachtige ontwikkeling ondervonden waarvan het einde voorlopig nog niet in zicht is; het onderzoeksbeleid van de FOM voor de komende vijf jaar laat duidelijk een verschuiving zien naar complexere *moleculaire* systemen, en binnen het speerpunt nanotechnologie vormen de *moleculaire* nanowetenschappen een heel erg belangrijk

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

onderdeel. Ik denk dus dat we deze ontwikkelingen niet zozeer moeten zien als een verandering van de diverse disciplines, maar veel meer als dat ze in toenemende mate een multidisciplinair karakter krijgen. Dat is op zich een goede ontwikkeling, alhoewel ik, vooral door de initiatieven die er tegenwoordig zijn om het vak ‘*Science*’ op de middelbare school in te voeren, ook het idee krijg dat er gedacht wordt dat een toenemende multidisciplinariteit synoniem zou kunnen zijn met de ontwikkeling van één ‘*monodisciplinaire*’ natuurwetenschap, wat in mijn ogen een verarming van de exacte wetenschappen zou zijn. Zoals Michel-Eugène Chevreul, een chemicus uit de negentiende eeuw die onder meer bekend geworden is door zijn onderzoek naar kleuren, en vooral de perceptie van kleuren, schreef dat ‘*harmonie tot stand komt door scherpe contrasten*’, kunnen we in dit geval zeggen dat het het bij elkaar brengen van denkwijzen en methodieken is dat tot een meerwaarde leidt, en niet het samensmelten.

Wat betreft ontwikkelingen binnen de molecuulspectroscopie hebben we de afgelopen jaren gezien dat er ontzettend grote sprongen vooruit gemaakt zijn, vooral op het gebied van experimentele technieken. Nederlandse wetenschappers hebben daar een grote rol in gespeeld, en spelen die nog steeds. Wat opvalt, is dat in het algemeen veel van dat werk gedaan wordt met als uitgangspunt de ontwikkeling van de techniek, en in veel mindere mate de toepassing. Ik denk dat een van de verklaringen hiervoor gevonden moet worden in de leidende rol van fysici in dit werk. Zonder te generaliseren, en zonder afbreuk te willen doen aan hun buitengewone prestaties, denk ik toch dat in dit geval de uitspraak ‘*fysici zoeken het molecuul bij de techniek, chemici de techniek bij het molecuul*’ een grote kern van waarheid bevat.

De Toekomst: over het gebruik van nieuwe instrumenten, ...

Hoge-resolutie spectroscopie heeft zich tot nu toe voor een groot gedeelte beziggehouden met kleinere moleculen, die in veel opzichten als model kunnen dienen voor complexere moleculaire systemen. Daar zijn fantastisch mooie resultaten mee behaald, en ik ben ervan overtuigd dat er op dit vlak nog ontzettend veel te doen is. In dat opzicht is de zinsnede van Baudelaire ‘*Ce qui est fait n’est pas fini*’ zeker op zijn plaats. Gezien echter het feit dat om hun gedetailleerde werking te kunnen begrijpen, deze modelsystemen steeds dichterbij de uiteindelijke moleculaire systemen genomen moeten worden, gezien de opkomst van supramoleculaire en macromole-

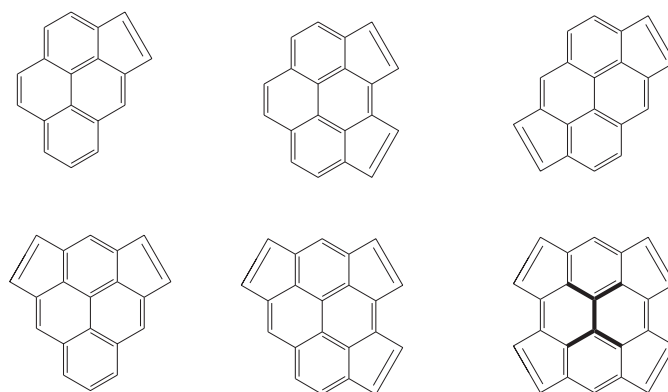
culaire synthetische methodes, waardoor *inherent* grote moleculaire systemen ontworpen worden, gezien de al eerder aangegeven vervaging van de grensvlakken tussen de verschillende disciplines, waardoor in het algemeen het accent komt te liggen op grotere moleculaire systemen, denken wij dat het onderzoek aan complexe moleculaire systemen een van de hoofdthema's van de toekomstige moleculaire spectroscopie moet zijn, daarbij in grote mate geholpen door het al eerder gesignaleerde brede arsenaal aan nieuw ontwikkelde experimentele technieken. In de beschrijving van het werk dat wij de afgelopen jaren hebben gedaan, heb ik u aangegeven dat wij de eerste stappen op deze weg hebben gezet.

Een van de problemen waar we mee te maken hebben met hoge-resolutie studies aan grotere moleculen is natuurlijk: hoe krijgen we die moleculen in de gasfase? Tot nu toe hebben wij dat gedaan door onze samples flink op te stoken, maar daar zijn natuurlijk ook limieten aan. Naast het implementeren van technieken zoals laser desorptie, zien wij veelbelovende mogelijkheden in een techniek van meer recente datum, Helium Droplet Spectroscopy. Hierbij worden helium druppeltjes bestaande uit 10^4 - 10^5 heliumatomen gemaakt, waar gemiddeld één molecuul in zit van het sample dat je wil bestuderen. Het voordeel van deze vorm van spectroscopie is dat je een veel lagere dampspanning van je sample nodig hebt dan met de methodes zoals we die op dit moment gebruiken. Voor elektronische overgangen in grotere moleculen is Helium Droplet Spectroscopy echter nog maar met mondjesmaat gebruikt. Wij zijn daarom bezig om samen met de afdeling Molecuulfysica van de Katholieke Universiteit Nijmegen, die een dergelijke spectrometer gebouwd hebben, en met name met Dave Parker, Leo Meerts en Frans Harren, een gemeenschappelijk project op te zetten dat dat onderwerp als thema heeft.

... componisten en nieuwe composities, ...

Most of the molecules that we are interested in are not commercially available and collaborations with synthetic groups are therefore very important for us. *They* can be considered as the composers of the music that *we* are trying to interpret. I have mentioned already the collaboration with Leo Jennekens of the University of Utrecht. Apart from the common interest we share in functionalised oligocyclohexylidenes, we will shortly also start to work on another project that is concerned with non-alternant polycyclic aromatic hydrocarbons (Figuur 7).

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

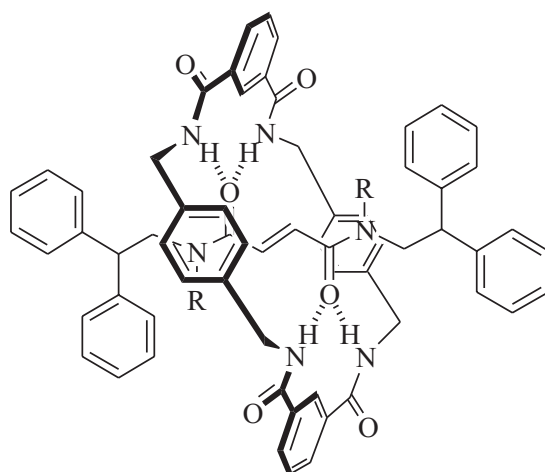


Figuur 7

Another composer we work with is David Leigh. Just as the molecules he makes, he is quite mobile, so originally at UMIST in Manchester, he has now moved *via* the University of Warwick to the University of Edinburgh. He works on supramolecular chemistry, and one of his research subjects that we are also interested in, is the synthesis of catenanes and rotaxanes and their applications in areas that range from polymer chemistry to drug design. Recently, some very impressive examples of rotaxanes, for which it has been shown that the intramolecular motion of the constituting parts could be influenced in an unprecedented way by light or with electric fields, have been synthesised in his group. Crucial in trying to control these movements is an understanding of the non-covalent binding mechanisms, and how these can be influenced. Corinne Lagrost, a postdoc funded by the European Community TMR Network '*Development of Rotaxane-based Unconventional Materials*', has initiated such studies, and Grzegorz Balkowski is now continuing these studies as part of his PhD research that has as one of its ultimate goals the gas-phase spectroscopic studies on molecular systems such as the one you see here (Figuur 8).

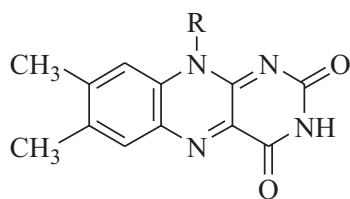
A final theme that we are interested in concern photoactive proteins. One example of such photoactive proteins I already mentioned in the research we are doing on polyenes. In real life there are many polyenes and modified polyenes in use that have not been studied yet under isolated conditions, just think of retinal itself,

WYBREN JAN BUMA



Figuur 8

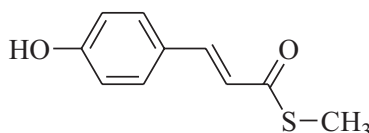
or carotenoids. It clearly would be worthwhile to try to determine what their intrinsic photophysical properties are, and how these properties are modified in the protein environment they are incorporated in. A second set of molecular systems, that we are interested in in a similar way, are flavines (Figuur 9). These are the chro-



Figuur 9

mophores of photoreceptors such as photolyases involved in DNA repair, cryptochromes involved in regulating our internal clock, and phototropin, a photosensor thought to be involved in pigment synthesis. The photoactive yellow protein is a

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN



Figuur 10

last example that we intend to work on, in this case together with Klaas Hellingwerf. He has molecules available (Figuur 10) that may serve excellently as a starting point for the study of the excited manifold of the chromophore of this protein.

... nieuwe toonladders, ...

Het onderzoek dat wij tot nu toe gedaan hebben, en de plannen die ik in de afgelopen minuten heb beschreven, richtte zich vooral op de spectroscopie van het *singlet manifold*. In veel gevallen blijkt echter dat het het *triplet manifold* is, waar een groot gedeelte van de energie opgenomen door het molecuul bij lichtabsorptie in eindigt, en van waaruit fotochemische reacties plaatsvinden. Spectroscopisch onderzoek aan deze toestanden in moleculaire bundels is nauwelijks gedaan, vooral vanwege experimentele problemen. Wij, en dat betreft dan met name Mattijs de Groot, denken die problemen echter te kunnen omzeilen door het gebruik van fotoelektron spectroscopie, en door een intelligente koelingsaanpak.

... en nieuwe muziek

Hoewel we dan wel in eerste instantie over onderzoek in oplossingen praten, en niet in de gasfase, is een laatste richting, waar wij muziek in zien zitten, de toepassing van Vibracioneel Circulair Dichroïsme. Circulair dichroïsme is een techniek die de meesten onder u wel zullen kennen; het is het verschil tussen de absorptie van links en rechts circulair gepolariseerd licht voor elektronische overgangen van een chiraal molecuul. Vibracioneel circulair dichroïsme is hetzelfde fenomeen maar dan voor vibracionele overgangen. In samenhang met een uitgebreide theoretische

WYBREN JAN BUMA

analyse is het een van de weinige technieken waarmee het mogelijk is om de absolute configuratie van een chiraal molecuul te bepalen, en daarom bijvoorbeeld vanuit farmaceutisch oogpunt erg interessant. Een andere mogelijkheid, die we met Joost Reek willen gaan onderzoeken, is het gebruik als screening methode binnen combinatoriële chemische toepassingen. Een veel fundamenteelere vraagstelling heeft te maken met een van de experimentele problemen van VCD, namelijk dat de absorptieverschillen waar je over praat erg klein zijn. Wij denken op basis van de theoretische uitdrukkingen voor dit verschijnsel dat deze absorptieverschillen in aangeslagen toestanden ordes groter zouden kunnen zijn, wat voor ons één van de redenen is om een dergelijk onderzoek binnenkort te starten.

Onderwijs: over resonante kennisoverdracht

Ik heb gedurende deze rede al een aantal malen laten merken hoe belangrijk ik het onderwijs vind, en zou dat na dit overzicht van wetenschappelijke activiteiten en plannen nogmaals willen benadrukken. Hoewel dat tot nu toe weinig wordt gereflecteerd in de beoordelingen van zijn medewerkers, ontleent een universiteit zijn bestaansrecht toch primair aan zijn wetenschappelijk onderwijs. Onderzoek en onderwijs zijn voor mij altijd resonerende factoren geweest: door middel van onderwijs probeer je je fascinatie voor het leren te doorgronden en te gebruiken van natuurwetenschappelijke verschijnselen te delen en over te dragen aan een nieuwe generatie wetenschappers. De invoering van de bachelor/master-opleiding biedt ons een uitstekende gelegenheid om in te spelen op het al eerder gesignaleerde toenemende multidisciplinaire karakter van de exacte wetenschappen, iets dat momenteel ook aan de orde is met de gedachten die er bestaan over verschillende instroompaden.

Moderne organisatiestructuren: over complexe harmonieën

Apart from its educational program, the University itself has also undergone some drastic changes over the past years. Making harmonies within such a complex organisation is certainly not the easiest task, but I must say that the Institute of Molecular Chemistry is certainly resonating in a positive sense, not in the least because of the

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

efforts and persistence of our director Rob Zsom. The decline in the number of students that start a study in exact sciences is of course not without consequence to this Faculty, in particular at the financial level. That, combined with other difficult decisions that we are facing at the moment, has led to the proposal of several ingenious solutions. In that context I would like to tell you another musical story. Once the Royal Concertgebouw Orchestra was rehearsing a piece of music in which there was a passage that had to be played rather quiet. After hearing it for the first time, the conductor said to the first oboist *'I would like you to play more quiet here.'* Upon playing it for the second time, the conductor stopped again, and a bit irritated told the first oboist to play even more quiet. When they rehearsed the passage for the third time, the conductor really became angry, and said to the first oboist *'But I told you to play more quiet!'*, to which the first oboist responded *'But this time I did not even play'*, which led to the response of the conductor: *'I don't care, it still needs to be more quiet.'* Of course, whether we like it or not, we have to face realities like a decreasing number of students, decreasing budgets, the fact that studying nowadays is no longer considered to be a full-time job. What we should, however, never forget is that the mission that *'the University of Amsterdam wants to offer an inspiring, broadly oriented, international academic environment in which the talents of staff and students can be developed in the best possible way'* also imposes stringent boundary conditions.

Slotwoord: over de Stichting John van Geuns Fonds

Dames en Heren,

Zoals u hebt begrepen, ben ik als Bijzonder Hoogleraar aangesteld in de Molecuul-spectroscopie vanwege de Stichting John van Geuns Fonds. Ik wil de leden van het College van Curatoren van deze bijzondere leerstoel, alsmede de leden van de Raad van Bestuur van de Stichting John van Geuns Fonds bedanken voor het vertrouwen dat zij in mij hebben gesteld door mij voor te dragen voor benoeming op deze leerstoel. Daarnaast ben ik ze zeer erkentelijk voor de financiële steun die de Stichting John van Geuns Fonds heeft gegeven voor het aanschaffen van nieuwe apparatuur. De leden van het College van Bestuur van de Universiteit van Amsterdam wil ik bedanken voor hun vertrouwen dat zij hebben uitgesproken door mijn benoeming te bekrachtigen.

Dankwoord: over wijze mensen

At the end of this lecture I would like to mention a number of persons that have played and still play a very important role in my scientific and personal life. Some of you know that I like to use the concept of ‘*wise persons*’, persons that have a broad vision on science, persons that in many aspects, and not only in scientific sense, are capable to look over the boundaries of their own expertise, persons that do not think in terms of protecting and expanding their own territory. Ik prijs mij zeer gelukkig dat ik in mijn wetenschappelijke loopbaan te maken heb gehad met een hele hoop van dat soort *wijze mensen*, te beginnen met mijn promotoren en co-promotoren Edgar Groenen, Marc van Hemert, Jan Schmidt en Joan van der Waals. Het is jammer dat Jan Schmidt er vandaag niet kon zijn, maar de aanwezigheid van de anderen beschouw ik als een hele grote eer. Net zoals de afgelopen jaren, hoop ik in de toekomst nog vaak een beroep te kunnen doen op jullie wijsheid! Na mijn promotie heb ik het voorrecht gehad om als postdoc onderzoek te doen bij een andere wetenschappelijke gigant, Bryan Kohler. Hij is verantwoordelijk voor het aansteken van mijn polyeen-vuur. Met zijn voortijdig heengaan hebben we niet alleen een groot wetenschapper maar ook een groot mens verloren.

Toen ik hoorde dat de Stichting John van Geuns Fonds mij wilde voordragen voor benoeming was ik natuurlijk zeer vereerd, maar nog meer toen ik begreep dat het mensen als Jan Verhoeven en Kees Vriese waren die op die manier hun vertrouwen in mijn wetenschappelijke capaciteiten uitspraken. Hoewel naar mijn mening een universiteit zijn wijze mensen zou moeten koesteren, moet ik helaas constateren dat financiële overwegingen te vaak belangrijker zijn.

Op dit moment ben ik werkzaam binnen het Instituut voor Moleculaire Chemie. Ik ben blij dat de samenwerking met de andere mensen binnen dit Instituut, waarvan ik hier met name de andere Moleculaire Fotonici Luisa De Cola, Fred Brouwer en Hans Hofstraat wil noemen, zo voorspoedig verloopt. Ik hoop dat ook wij wijze mensen mogen zijn voor studenten, promovendi, postdocs, en alle andere mensen waar we mee te maken hebben.

Uit het wetenschappelijke gedeelte van dit betoog zult u wel begrepen hebben dat het werk dat wij doen apparatuurtechnisch hoge eisen stelt. Ik krijg af en toe het idee dat er soms gedacht wordt dat dat zo’n vaart niet loopt, en dat eventuele problemen zichzelf wel verhelpen, het zogenaamde kaboutertjesscenario. Dat is zeker niet het geval. Ontwikkeling en instandhouden van apparatuur vereist ook wijze

VERLICHTENDE RESONANTIES IN COMPLEXE HARMONIEËN

mensen op technisch gebied. Ik heb het geluk dat ik een beroep kan doen op een aantal van die mensen, waarvan ik met name Dick Beelaar zou willen noemen. Zonder zijn expertise zouden wij financieel en apparatuurtechnisch een heel stuk armer zijn.

Francesco Zerbetto, David Leigh and Petra Rudolph, who are present here, are to me the *wise persons* from abroad. I consider myself very fortunate to be collaborating with you, and I hope that in the future we will continue to do a lot of beautiful work together.

Mijn vrienden en familie zijn op heel veel manieren ook wijze mensen voor mij geweest. Ik wil jullie daarvoor bedanken, alhoewel ik me realiseer dat woorden die dank nooit zullen kunnen uitdrukken. Tenslotte Roberta en Alessandra, waar helemaal geen woorden mogelijk voor zijn. Mijn wijsheid verbleekt bij die van hen!

Ik dank u allen voor uw aandacht, I thank you all for your attention.