



## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Ultrasensitive nonlinear vibrational spectroscopy of complex molecular systems

Selig, O.

**Publication date**

2017

**Document Version**

Other version

**License**

Other

[Link to publication](#)

**Citation for published version (APA):**

Selig, O. (2017). *Ultrasensitive nonlinear vibrational spectroscopy of complex molecular systems*.

**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

In this thesis we have used nonlinear infrared spectroscopy to study the ultrafast molecular dynamics of organic molecules in liquids and solids. Since all investigated phenomena occur on an ultrafast time scale (fs-ps), a special experimental method is needed to follow these phenomena in real time. Here, we employ an all-optical approach in which we use infrared pump-probe and two-dimensional infrared spectroscopy (2DIR). In both methods an intense infrared laser pulse (pump) is used to resonantly excite a molecular vibration. After a short period of time, in which the system can evolve freely, the system is interrogated with a weak test pulse (probe). To follow the relaxation and orientational dynamics of the excited vibrations, the experiment is repeated for different time delays between the pump and the probe pulses.

TEMPERATURE-INDUCED COLLAPSE OF ELASTIN-LIKE PEPTIDES STUDIED BY 2DIR SPECTROSCOPY Elastin-like peptides (ELP) are artificial biopolymers consisting of a repeating sequence of five amino acids. These peptides are of great interest for biomedical applications due to their biochemical properties and their ability to undergo a temperature-induced, reversible aggregation (coacervation). In Chapter 4 we use linear and 2DIR spectroscopy to study the amide I' band of a 450-residue ELP as a function of temperature. The amide I' absorption band can be well described by three Gaussian bands and shows a blueshift with increasing temperature. One of the bands can be assigned to the amide I' absorption band of the valine residue that is present in every pentamer. We observe two distinct energy transfer processes between these three bands. With increasing temperature, one of these processes significantly decelerates, while the rate of the other exchange process remains constant. The spectral diffusion dynamics of the amide I' mode of the valine residue also does not change when the temperature is varied. We perform an extensive comparison of the 450 residue long peptide with a one-pentamer elastin-like peptide. Due to its short length this ELP does not undergo temperature-induced coacervation. However, a similar structural change can be induced by using trifluoroethanol (TFE) as a cosolvent. Increasing the concentration of TFE leads to changes of the linear and the nonlinear infrared spectra that are remarkably similar to the changes that are induced by increasing the temperature for the long ELP. This similarity suggests a similar molecular origin of the conformational transition in both cases. We supplement our infrared measurements by molecular dynamics simulations of the short ELP in different conformations and solvent environments. The results suggest that the conformational transition of ELPs is driven by the desolvation of the peptide backbone in which process up to 75% of the water in the solvation shell is displaced. Furthermore, the consistently slow spectral diffusion dynamics of the valine residue suggests that this residue is strongly shielded from the solvent. We propose that the

slow spectral diffusion dynamics of the valine residue can be explained from the presence of a  $\beta$ -turn involving the valine and the fourth residue of every pentamer at all temperatures.

**ULTRASENSITIVE ULTRAFAST VIBRATIONAL SPECTROSCOPY EMPLOYING THE NEAR FIELD OF GOLD NANOANTENNAS** In Chapter 5 we introduce a novel technique to enhance the signals in nonlinear vibrational spectroscopy of nanoscale volumes. To this end, we employ gold nanoantennas that show their antenna resonance in the infrared. The power of this method is demonstrated by performing polarization-resolved linear and pump-probe measurements on a 5 nm polymethylmethacrylate (PMMA) film deposited on top of the gold nanoantennas. Exciting and probing this system with pulses polarized along the long antenna axis results in an enhancement of the nonlinear vibrational signal by 4 orders of magnitude. The comparison of the measurement results with measurement of a plain thick PMMA film shows that the temporal dynamics are the same in the two systems. The observed lineshapes and the enhancement mechanism are explained by a coupled point-dipole model. Furthermore, we demonstrate that the method of nanoantenna enhanced nonlinear vibrational spectroscopy can also be used to boost the signals in 2DIR.

**LOCAL FIELD EFFECT IN NANOANTENNA ENHANCED INFRARED SPECTROSCOPY** In Chapter 6 we present an analytic model to describe the interaction between molecular vibrations and metal nanoantennas in plasmon enhanced infrared spectroscopy. In a first approach, we describe the molecular vibrations and the nanoantennas as coupled point dipoles, and use a perturbative approach to describe their interaction. The origin of the signal enhancement is identified as the back-action of the excited vibration onto the dipole moment of the antenna. Next, the dipole model is expanded to include the presence of a substrate and the antenna geometry. Finally, we demonstrate that local-field effects, which are determined by the geometry and the dielectric function of the sensed films, have a surprisingly strong influence on the shape of the observed spectroscopic signals, and thus need to be included in the description. The results calculated with the model are in excellent agreement with numerical finite-difference time-domain simulations.

**REORIENTATION DYNAMICS OF THE ORGANIC CATION IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE** Organic-metal halide perovskites are a new class of solar-cell materials that can reach photon-conversion rates of above 20%. In Chapter 8 we study the reorientation dynamics of the methylammonium (MA) cation in lead iodide perovskites. We use 2DIR spectroscopy to follow the orientational dynamics of the symmetric  $\text{NH}_3^+$  bending vibration, of which the transition dipole moment is oriented along the molecular axis of the methylammonium cation. The lifetime of the vibration is found to be 3 ps and the anisotropy shows a biexponential decay with a fast 300 fs and a slow 3 ps component. Ab initio molecular dynamics simulations are used to assign the two timescales to molecular motions. We find that the organic cation is preferentially aligned along one of the iodide lattice axes, and we associate the fast time scale with a 'wobbling-in-a-cone' motion with a semi-cone angle of  $31^\circ$  around a lattice axis. The slow

timescale corresponds to  $90^\circ$  angle jumps between different iodide lattice axes. The measurement results provide further insight into the contribution of the organic cation to the dielectric function, and falsify the previously proposed presence of long-range, slowly interconverting ferro-electric domains in organic-metal halide perovskites.

**HALIDE-DEPENDENT CATION REORIENTATION IN METHYLAMMONIUM LEAD-HALIDE PEROVSKITES** One of the most remarkable properties of lead-halide perovskites is their straightforward band-gap tunability by adjusting the halide composition. In Chapter 8 we extend the study from the previous chapter and investigate the influence of the halide ion on the reorientation dynamics of the organic cation in lead-halide perovskites. To this end, 2DIR measurements were performed on the three most widely studied pure-halide perovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) and on the mixed-halide alloys  $\text{MAPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$ ,  $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ . We observe an anisotropy decay on two distinct time-scales for all perovskites. The fast dynamics, associated with a 'wobbling-in-a-cone' motion, occur on a similar timescale for all samples, whereas the time constant of the slow dynamics, assigned to large angle jumps, shows a distinct variation. In the pure-halide series, the anisotropy dynamics slow down as the halide size increases. We explain this slowdown from an increase in the activation energy for reorientation of the organic cation between two energetically equal faces of the unit cell. The mixed-halide alloys show significantly slower reorientation dynamics and even partial immobilization. With the help of large-scale, classical polarizable molecular dynamics simulations, we assign these slow reorientation dynamics to symmetry breaking of the unit cell. Since the hydrogen-bond strength between the cation and the inorganic cage is halide dependent, the asymmetry leads to minima in the rotational potential of the organic cation, resulting in relatively stable orientations and a slowing down of the jumping between different lattice axes.



# SAMENVATTING

In dit proefschrift hebben we niet-lineaire infraroodspectroscopie gebruikt om de ultrasnelle dynamica van organische moleculen in vloeistoffen en vaste stoffen te bestuderen. De verschijnselen die we onderzoeken spelen zich allemaal af op een ultrasnelle tijdschaal (fs-ps) en daarom hebben we een speciale experimentele methode nodig om ze te kunnen volgen. De technieken die we hiervoor gebruiken staan bekend als infrarood pomp-probe spectroscopie en tweedimensionale infraroodspectroscopie (2DIR). Bij beide technieken wordt allereerst m.b.v. een intense infrarood laserpuls (pomp) een moleculaire vibratie aangeslagen. Een korte tijd later wordt de toestand van het systeem uitgelezen d.m.v. een zwakke testpuls (probe). De relaxatie- en oriëntatiedynamica van de aangeslagen vibraties volgen we door het experiment te herhalen waarbij we de tijdsvertraging tussen de pomp- en probepuls variëren.

**AGGREGATIE VAN ELASTINE-ACHTIGE PEPTIDEN** Elastine-achtige polypeptiden (ELPs) zijn kunstmatige biopolymeren bestaande uit een herhalende reeks van vijf aminozuren. Deze peptides zijn vanuit biomedische oogpunt interessant omdat ze bij een temperatuursverhoging op reversibele wijze aggregeren (coacervatie). In hoofdstuk 4 bestuderen we met lineaire infrarood en 2DIR spectroscopie de amide I' vibratie van een ELP met een lengte van 450 residuen. De amide I' absorptieband blijkt te zijn opgebouwd uit drie Gaussische subbanden en verder vertoont de band een blauwverschuiving met toenemende temperatuur. Eén van de subbanden is het gevolg van de specifieke absorptie van een valine residu dat aanwezig is in elk pentameer. Wij nemen twee verschillende energie-overdrachtsprocessen waar tussen de drie subbanden. Met toenemende temperatuur vertraagt één van deze processen significant, terwijl de snelheid van het andere energie-uitwisselingsproces constant blijft. De spectrale diffusie dynamica van de amide I' vibratie van het valine residu verandert ook niet als functie van de temperatuur. Wij hebben het gedrag van dit peptide vergeleken met dat van een kort ELP bestaande uit slechts 5 residuen. T.g.v. zijn korte lengte aggregeert dit peptide niet. Echter, een vergelijkbare verandering in structuur kan worden geïnduceerd door het gebruik van trifluorethanol (TFE) als co-oplosmiddel. Het verhogen van de TFE concentratie leidt tot veranderingen in de lineaire en niet-lineaire infrarood spectra, die een opmerkelijke gelijkenis vertonen met de veranderingen die geïnduceerd worden door het verhogen van de temperatuur voor het lange ELP. Deze overeenkomst suggereert een gelijke oorsprong van de conformationele transitie in beide gevallen. Wij vullen onze infraroodmetingen aan met moleculaire dynamica simulaties van het korte ELP in verschillende conformaties en oplosmiddelen. De resultaten suggereren dat de conformationele overgang van ELPs gedreven wordt door de desolvatie van het peptide, waarbij tot 75% van het water in de solvatatieschil wordt verdreven. Bovendien suggereert de langzame

spectrale diffusie van het valine residu dat dit residu sterk afgeschermd is van het oplosmiddel. Onze verklaring is dat de langzame spectrale diffusie van het valine residu het gevolg is van de aanwezigheid van een  $\beta$ -turn tussen het valine residu en het vierde residu binnen elk pentameer.

ULTRAGEVOELIGE ULTRASNELLE VIBRATIESPECTROSCOPIE MET BEHULP VAN HET NABIJE VELD VAN GOUDEN NANOANTENNES In hoofdstuk 5 beschrijven we een nieuwe techniek voor het versterken van de signalen in niet-lineaire vibratiespectroscopie van nanoschaal volumes. Hiertoe maken we gebruik van gouden nano-antennes met een antenneresonantie in het infrarood. De kracht van deze methode wordt gedemonstreerd door het uitvoeren van polarisatie-opgeloste lineaire en pomp-probe metingen van een 5 nm polymethylmethacrylaat (PMMA) laagje op de gouden antennes. Exciteren en proben van dit systeem met pulsen gepolariseerd langs de lengte-as van de antennes resulteert in een versterking van het niet-lineaire vibratiesignaal met 4 ordes van grootte. De vergelijking van de meetresultaten met metingen van een gewone dikke PMMA-laag laat zien dat de tijdsdynamiek hetzelfde is in de twee systemen. De geobserveerde lijnvormen en het versterkingsmechanisme worden verklaard door middel van een gekoppeld punt-dipool-model. Verder demonstreren we ook dat de methode van nano-antenne versterkte niet-lineaire vibratiespectroscopie gebruikt kan worden om de signalen in 2DIR te versterken.

LOKAAL-VELDEFFECT IN NANO-ANTENNE VERSTERKTE INFRAROODESPECTROSCOPIE In hoofdstuk 6 beschrijven we een analytisch model dat de interactie tussen moleculaire vibraties en metalen nano-antennes verklaart. In een eerste benadering beschrijven we de moleculaire vibraties en nano-antennes als gekoppelde punt-dipolen, en gebruiken we een perturbatieve benadering om hun interactie te beschrijven. De oorsprong van de signaalversterking wordt geïdentificeerd als de terugkoppeling van de geëxciteerde vibratie op het dipoolmoment van de antenne. Vervolgens wordt het dipoolmodel uitgebreid om de aanwezigheid van een substraat en de geometrie van de antenne mee te rekenen. Ten slotte laten we zien dat lokale-veldeffecten, die bepaald worden door de geometrie en de diëlektrische functie van de gedetecteerde lagen, een verassend sterke invloed hebben op de vorm van de geobserveerde spectroscopische signalen en daarom in de omschrijving moeten worden opgenomen. De resultaten berekend met het model zijn in uitstekende overeenkomst met numerieke eindige-differentie tijdsdomeinsimulaties.

REORIËNTATIE DYNAMICA VAN HET ORGANISCHE KATION IN METHYLAMMONIUM LOODJODIDE PEROVSKIET Organometaalhalogenide perovskieten zijn een nieuwe klasse van zonnecelmaterialen die een foton conversieratio kan behalen van meer dan 20%. In hoofdstuk 7 bestuderen we de reoriëntatiedynamica van het methylammonium (MA) kation in loodjodide perovskieten. We gebruiken 2DIR spectroscopie voor het volgen van de oriëntatiedynamica van de symmetrische  $\text{NH}_3^+$ -buigvibratie, waarvan het transitiedipoolmoment georiënteerd is langs de moleculaire as van het methylammonium kation. Er werd een levensduur van 3 ps voor deze vibratie

gevonden en de anisotropie vertoont een bi-exponentieel verval bestaande uit een snelle 300 fs en langzame 3 ps component. Ab initio moleculaire dynamicasimulaties zijn gebruikt om de twee tijdschalen aan moleculaire bewegingen toe te wijzen. Wij vinden dat het organische kation een voorkeur heeft uitgelijnd te zijn langs een van de jodide rooster-assen, en we associëren de snelle tijdschaal met een 'wiebelen-in-een-kegel'-beweging met een semi-kegel hoek van  $31^\circ$  rond een rooster-as. The langzame tijdschaal correspondeert met  $90^\circ$  hoeksprongen tussen verschillende jodide rooster-assen. De meetresultaten geven meer inzicht in de bijdrage van het organische kation aan de diëlektrische functie, en ze weerleggen de voorheen voorgestelde aanwezigheid van lange-afstand, langzaam onderling omzettende ferro-elektrische domeinen in organometaalhalogenide-perovskieten.

**HALOGENIDE-AFHANKELIJKE KATION REORIËNTATIE IN METHYLAMMONIUM LOOD-HALOGENIDE PEROVSKIETEN** Een van de meest opmerkelijke eigenschappen van lood-halogenide perovskieten is hun eenvoudige band gap-afstelbaarheid door het aanpassen van de halogenidesamenstelling. In hoofdstuk 8 breiden we de studie van het vorige hoofdstuk uit en onderzoeken we de invloed van het halogenide-ion op de reoriëntatiedynamica van het organisch kation in lood-halogenide perovskieten. Hiertoe zijn 2DIR metingen uitgevoerd op de drie meest bestudeerde pure halogenide perovskieten  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) en op de gemengde halogenides  $\text{MAPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$ ,  $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ . We observeren een anisotropie verval op twee verschillende tijdschalen voor alle perovskieten. De snelle dynamica, geassocieerd met een 'wiebelen-in-een-kegel'-beweging, vinden plaats op een vergelijkbare tijdschaal voor alle monsters, terwijl de tijdsconstante van de langzame dynamica, toegewezen aan grote hoeksprongen, een duidelijke variatie vertonen. In de pure halogenide serie vertraagt de anisotropie dynamica bij een toenemende grootte van het halogenide. We verklaren deze vertraging door een toename in de activatie-energie voor het reoriënteren van het organische kation tussen twee energetisch gelijke vlakken van de eenheidscel. De gemengde halogenides vertonen een significant langzamere reoriëntatiedynamica en zelfs een gedeeltelijke immobilisatie. Met behulp van grote-schaal, klassieke polariseerbare moleculaire dynamicasimulaties, wijzen we deze langzame reoriëntatiedynamica toe aan symmetriebreking van de eenheidscel. Omdat de waterstofbrugsterkte tussen het kation en de anorganische kooi afhankelijk is van de halogenide, leidt de asymmetrie tot minima in het rotatiepotentiaal van het organische kation, resulterende in relatief stabiele oriëntaties en een vertraging van de sprongen tussen verschillende rooster-assen.