

Ultrafast Photoisomerization Dynamics of Photochromic Molecular Switches Affected by Their Environment and Ultrafast Energy Transfer

Dissertation

in fulfilment of the requirements for the degree

Dr. rer. nat.

of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences
at Kiel University

submitted by

Shuangqing Wang

Kiel, August 2018

First referee: Prof. Dr. Friedrich Temps
Second referee: Prof. Dr. Bernd Hartke

Date of the oral examination: September 21 2018
Approved for publication: September 21 2018

Declaration

I hereby declare that the content and design of the present Thesis is all my own work apart from my supervisor, Prof. Dr. Friedrich Temps' guidance. Parts of this Thesis have been published in scientific journals or submitted for publication. This refers to the following chapters:

Chapter 3

K. Röttger, S. Wang, F. Renth, J. Bahrenburg, and F. Temps, A femtosecond pump–probe spectrometer for dynamics in transmissive polymer films, *Appl. Phys. B*, 2015, **118**, 185 – 193.

Chapter 5

S. Wang, S. Schatz, M. C. Stuhldreier, H. Böhnke, J. Wiese, C. Schröder, T. Raeker, B. Hartke, J. K. Keppler, K. Schwarz, F. Renth, and F. Temps, Ultrafast dynamics of UV-excited *trans*- and *cis*-ferulic acid in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 30683 – 30694.

Chapter 6

S. Wang, M. Bohnsack, S. Megow, F. Renth, and F. Temps, Ultrafast electronic energy transfer in a benzimidazole–naphthopyran donor–acceptor dyad, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted (2018).

This Thesis has been prepared subject to the Rules of Good Scientific Practice of the German Research Foundation.

Shuangqing Wang

Kiel, August 2018

Abstract

The main goal of this Thesis is the investigation of the excited-state dynamics of photochromic molecular switches following photoexcitation in different molecular environments by static and femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy in combination with quantum-chemical calculations.

The time-resolved transient absorption spectroscopy on thin polymethylmethacrylate (PMMA) films doped with azobenzene (AB) derivatives called for an improved experimental setup and data collection strategy combined with a background subtraction scheme. For both isomers of ABs embedded into a thin polymer film, the initial excited-state dynamics of the photo-excited S_1 or S_2 states, i. e., ultrafast $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion in ≤ 1 ps upon S_2 excitation and the early evolution in the S_1 state, are essentially unchanged compared to solution. Conversely, the crucial subsequent slower dynamics in the S_1 state of the *E*-isomer, where a higher energy barrier has to be surmounted, is strongly affected by the embedding in the polymer matrix, shown by a six-fold increase of the excited-state lifetime. The vibrational cooling in the electronic ground state of the ABs is slowed down moderately by a factor of ~ 2 in the polymer film. The observed permanent absorption changes characterized by photo-product signatures provide unambiguous evidence for a successful photoisomerization.

In the neutral, anionic and dianionic forms of *trans*- and *cis*-ferulic acid (FA) in aqueous solution, the initial photoexcitation populates the first $^1\pi\pi^*$ electronic state. For the dianionic *cis*-isomer cFA^{2-} , electronic deactivation takes place with a time constant of only 1.4 ps, whereas in the other isomers, excited-state deactivation happens more than ten times slower on a time scale of ~ 20 ps. Considering these time scales, a barrierless excited-state pathway likely exists only in the case of cFA^{2-} , where the observed formation of the isomerisation photoproduct tFA^{2-} provides clear evidence for a *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisation. Given the longer excited-state lifetimes of the other isomers, reaction pathways with an excited-state energy barrier are taken, presumably along the same reaction coordinate.

The second goal of this Thesis was the spectroscopic investigation of the ultrafast electronic energy transfer (EET) of a donor–acceptor dyad composed of 1-propyl-2-pyridinyl-benzimidazole (PPBI) as donor linked to 3,3-diphenyl-[3*H*]-naphtho[2,1-*b*]pyran (DPNP) as acceptor. Global data analysis based on the singular value decomposition method of the measured transient absorption spectra of the dyad and its two building blocks allowed us to determine a value for the timescale of the EET process from the $PPBI^*$ –DPNP donor-excited state to the $PPBI$ – $DPNP^*$ acceptor-excited state in the dyad with a time constant of $\tau = 2.84 \pm 0.70$ ps. For comparison, Förster theory predicts characteristic FRET times between $1.2 \text{ ps} \leq \tau \leq 4.2 \text{ ps}$, in good agreement with the experimental result.

Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Dynamik photochromer molekularer Schalter in elektronisch angeregten Zuständen nach Lichtanregung in unterschiedlichen molekularen Umgebungen mittels statischer und femtosekunden-zeitaufgelöster transientser Absorptionsspektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen.

Die Anwendung von zeitaufgelöster transientser Absorptionsspektroskopie für dünne Polymethylmethacrylat- (PMMA-) Filmschichten dotiert mit Azobenzol- (AB-) Derivaten machte die Verbesserung des experimentellen Aufbaus und der Datenerfassung in Verbindung mit Hintergrundsubtraktion erforderlich. Die Dynamik beider AB-Isomere innerhalb des dünnen Polymerfilms kurz nach Anregung der S_1 - oder S_2 -Zustände, d.h. ultraschnelle $S_2 \rightarrow S_1$ interne Konversion innerhalb von ≤ 1 ps nach S_2 -Anregung sowie die frühe Zeitentwicklung im S_1 -Zustand, sind im Vergleich zur Dynamik in Lösung nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu ist die relevante spätere Zeitentwicklung im S_1 -Zustand des *E*-Isomers, bei dem eine höhere energetische Barriere überwunden werden muss, stark von der Einbettung in die Polymermatrix beeinflusst, was durch eine Versechsfachung der Lebensdauer des angeregten Zustands deutlich wird. Die Schwingungsabkühlung im elektronischen Grundzustand der AB-Isomere im Polymerfilm ist nur gering um einen Faktor ~ 2 verlangsamt. Die beobachtete, dauerhafte Änderung der Absorption, gekennzeichnet durch die charakteristische Absorption des Photoprodukts, belegt zweifelsfrei die vollständige Photoisomerisierung.

Im Fall der neutralen, anionischen und di-anionischen Formen der *trans*- and *cis*-Ferulasäure (ferulic acid, FA) wird durch die Photoanregung der erste $^1\pi\pi^*$ -Zustand angeregt. Beim dianionischen *cis*-isomer cFA^{2-} findet die elektronische Deaktivierung mit einer Zeitkonstante von nur 1.4 ps statt, während dieser Vorgang bei den anderen Isomeren zehnmal langsamer innerhalb von ~ 20 ps stattfindet. Unter Berücksichtigung dieser Zeitskalen lässt sich ein barrierefreier Deaktivierungs-Reaktionspfad nur im Fall von cFA^{2-} nachweisen, bei dem die Bildung des Isomerisierungs-Photoproduktes tFA^{2-} einen klaren Beleg für die $cis \rightleftharpoons trans$ Isomerisierung liefert. Bei den anderen Isomeren werden vermutlich Reaktionswege eingeschlagen, die über eine energetische Barriere führen, wobei es sich jedoch wahrscheinlich um dieselbe Reaktionskoordinate handelt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der spektroskopischen Untersuchung des ultraschnellen elektronischen Energietransfers (electronic energy transfer, EET) einer Donor-Akzeptor-Dyade bestehend aus 1-Propyl-2-pyridinyl-benzimidazol (PPBI) als Donor, verbunden mit 3,3-Diphenyl-[3*H*]-naphtho[2,1-*b*]pyran (DPNP) als Akzeptor. Für die Zeitskala des EET-Prozesses vom $PPBI^*$ -DPNP Donor-Zustands zum $PPBI$ -DPNP* Akzeptor-Zustands der Dyade und ihrer beiden Bestandteile konnte durch globale Datenanalyse mittels Singulärwertzerlegung der gemessenen transienten Absorptionsspektren eine Zeitkonstante von $\tau = 2.84 \pm 0.70$ ps bestimmt werden. Zum Vergleich sagt die Förster-Theorie eine charakteristische FRET-Zeit zwischen $1.2 \text{ ps} \leq \tau \leq 4.2 \text{ ps}$ vorher, was sich in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert befindet.

