

University of Groningen

Solvation dynamics in liquids and glasses

Lazonder, Kees; Wiersma, D. A.

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2006

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

Citation for published version (APA):

Lazonder, K., & Wiersma, D. A. (2006). Solvation dynamics in liquids and glasses s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Solvation Dynamics in Liquids and Glasses

Paranimfen:

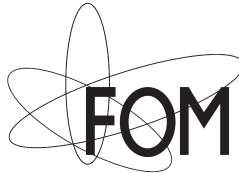
Drs. A. J. ten Hagen

Drs. ing. T. J. van Zalen



MSC PhD thesis series 2006-20

ISSN: 1570-1530



ISBN: 90-367-2772-3

This work is part of the research programme of the ‘Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)’, which is financially supported by the ‘Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO)’.

Cover photo by Michel Emde & Kees Lazonder

© C. Lazonder, Amsterdam, 2006. All rights reserved. No part of this work may be reproduced in any form, by electronic, photostatic, microfilm, xerography, or any other means, without the written permission of the above-named copyright owner; any quotations must acknowledge the source.



RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

Solvation Dynamics in Liquids and Glasses

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus, dr. F. Zwarts,
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 6 oktober 2006
om 16.15 uur

door

Cornelis Lazonder

geboren op 25 januari 1969
te Leek

Promotor:

Prof. dr. D. A. Wiersma

Copromotor:

Dr. M. S. Pshenichnikov

Beoordelingscommissie:

Prof. dr. K. Duppen

Prof. dr. J. Knoester

Prof. dr. S. Völker

Table of contents

Voorwoord	vii
Chapter 1: Introduction to Glasses	1
1.1 Why Are Amorphous Solids Interesting?	1
1.2 Preparation of Glasses	4
1.3 The Glass Transition	5
1.4 Glass Theory	8
1.5 The Landscape Paradigm	9
1.6 What Is in This Thesis?	11
Chapter 2: Theory of Liquid and Glass Dynamics	17
2.1 Introduction	17
2.2 Relaxation Dynamics	21
2.3 Dynamics in the Energy Landscape Regime	23
2.3.1 <i>The TLS-Model</i>	24
2.3.2 <i>Modifications to the Standard Model</i>	26
2.3.3 <i>TLS–Phonon Coupling; Phonon Assisted Tunnelling</i>	28
2.3.4 <i>TLS–TLS Coupling</i>	29
2.3.5 <i>TLS–Chromophore Coupling; Spectral Diffusion</i>	30
2.4 Liquid Dynamics	31
2.4.1 <i>The Stochastic Model</i>	34
2.4.2 <i>The MBO Model</i>	35
Chapter 3: The Photon Echo Technique	37
3.1 Introduction	37
3.2 Non-Linear Polarization and Wave Equation	38
3.3 The Density Matrix	40
3.4 The Maxwell-Bloch Approach	42
3.4.1 <i>Photon Echoes in the Bloch Model</i>	45
3.5 Perturbative Approach to Four Wave Mixing	47
3.5.1 <i>Photon Echoes</i>	50
3.6 Random Frequency Fluctuations	53
3.6.1 <i>Stochastic Model for Solvent Dynamics</i>	54
3.6.2 <i>The multi-mode Brownian oscillator model</i>	56
3.7 Echo Peak Shift	60
3.8 Heterodyne Detected Echoes	63
3.9 Stimulated Photon Echoes in the TLS Model	66
3.9.1 <i>Configurational and Stochastic Averaging</i>	68
3.9.2 <i>Echo Intensity Waiting Time Dependence</i>	72

Chapter 4: Methods and Experiments	73
4.1 Introduction	73
4.2 The Picosecond Laser Setup	74
4.2.1 <i>The Dye-Lasers and Amplification Stages</i>	75
4.2.2 <i>Signal Detection and Data Collection</i>	77
4.2.3 <i>Sample Preparation and Handling</i>	78
4.2.4 <i>Data Processing</i>	80
4.2.5 <i>Line Broadening Due to Laser Heating</i>	81
4.3 The Femtosecond Setup	88
4.3.1 <i>The Cavity-Dumped Ti:Sapphire Laser</i>	89
4.3.2 <i>Signal Detection, Data Collection and Samples</i>	90
Chapter 5: Logarithmic Line Broadening and Optically Induced Dephasing	95
5.1 Introduction	96
5.2 Modifications of the TLS Model	97
5.2.1 <i>Inconsistencies of the Model</i>	99
5.3 The 3PE Results in the Coherence Dimension	101
5.3.1 <i>The TLS Density in EtOD</i>	102
5.3.2 <i>TLS-Phonon Coupling in EtOD</i>	104
5.4 Discussion of the 2PE and 3PE Results	107
5.4.1 <i>Optically Induced Dephasing</i>	108
5.4.2 <i>Adjusting the Parameter Distributions</i>	109
5.5 The Longitudinal Echo Decay	112
5.5.1 <i>Discussion of the Longitudinal Results</i>	114
5.6 Conclusions	116
5.7 Appendix: Monte Carlo Simulations	117
Chapter 6: Liquid/Glass Solvent Dynamics: from 300 to 3 K	121
6.1 Introduction	121
6.2 Experimental Results	125
6.2.1 <i>Room Temperature Data</i>	128
6.2.2 <i>Temperature Dependent Data</i>	137
6.3 Discussion	148
6.4 Conclusions	152
Chapter 7: 2D Correlation Spectroscopy	155
7.1 Introduction	155
7.2 Theory	160
7.3 Practical Issues	164
7.4 Results	168
7.5 Conclusions	174
7.6 Appendix	176
Samenvatting	181
Bibliography	186

Voorwoord

Promoveren kan ik iedereen aanraden. En van alle redenen die ik kan aanvoeren om deze stelling te onderbouwen is de mix van de collega's die je treft en het plezier dat je met hen hebt, niet de minste. Tijdens mijn promotieonderzoek zijn collega's gekomen en gegaan, en het zou ondoenlijk om ze hier allemaal met naam en toenaam op te sommen. Bovendien zou ik ze daarmee te kort doen. Ik heb aan iedereen goede herinneringen. Van alle werkomgevingen die ik ken, is de wetenschappelijke wereld één van de meest collegiale, diverse en vriendelijke die ik ken. Dit is een gegeven dat door de meeste mensen die zich al lang in deze wereld begeven vaak uit het oog verloren wordt, en dat tegelijkertijd door buitenstaanders zelden wordt opgemerkt.

Een aantal mensen was zo belangrijk voor de totstandkoming van dit werk dat ik hen hier wel bij naam noem. Mijn promotor, Douwe Wiersma, wil ik natuurlijk in de eerste plaats bedanken voor het feit dat hij me deze kans geboden heeft. Maar ook voor zijn niet aflatende enthousiasme en vertrouwen in een succesvolle afronding van dit project. Dit geldt ook voor mijn copromotor, Maxim Pshenichnikov, die mij dagelijks begeleidde vanaf het moment dat ik van het picoseconde naar het femtoseconde werk overstapte. Hij overzag mijn metingen en nam me mee naar conferenties. Zonder zijn vele ideeën, heldere uitleg, en inspirerende peptalks was die succesvolle afronding zonder meer uitgebleven. Voor het picoseconde werk ben ik dank verschuldigd aan Koos Duppen, die mij geholpen heeft bij het publiceren van de resultaten daarvan. Ik zal de borrels in de Paddepoelbar missen. Essentieel was ook de hulp van Ben Hesp bij het opzetten en draaiende houden van mijn apparaat en goede humeur. Wat dat laatste betreft, kon ik ook niet zonder de hulp van Foppe de Haan. Hij hielp bovendien bij de data acquisitie, data analyse en de aansturing van de setup. Ook wil ik mijn leescommissie en proefleesteam bedanken voor al het nuttige commentaar.

Mijn ouders wil ik hier zeker noemen. Hun opvoeding en hun ondersteuning legden de basis voor dit proefschrift. Tot slot, maar zéker niet in de laatste plaats, bedank ik Iris voor haar voortdurende steun, vertrouwen en liefde. Ik ben dankbaar dat ze zoveel geduld met me gehad heeft. Nu dit project erop zit kijk ik samen met haar reikhalzend uit naar het volgende grote avontuur.

Het is uiteindelijk de grote groep mensen die ik heb leren kennen in en rond het lab in Groningen, die samen van de laatste jaren een geweldige periode hebben gemaakt. Ik ben blij dat het erop zit, maar ik zal altijd met veel plezier aan iedereen terug denken. Vandaar dat ik op de volgende pagina ruimte laat voor een persoonlijk woord voor al die collega's, huisgenoten, teamgenoten, kennissen, familie en vrienden die ik hier nog niet genoemd heb.

