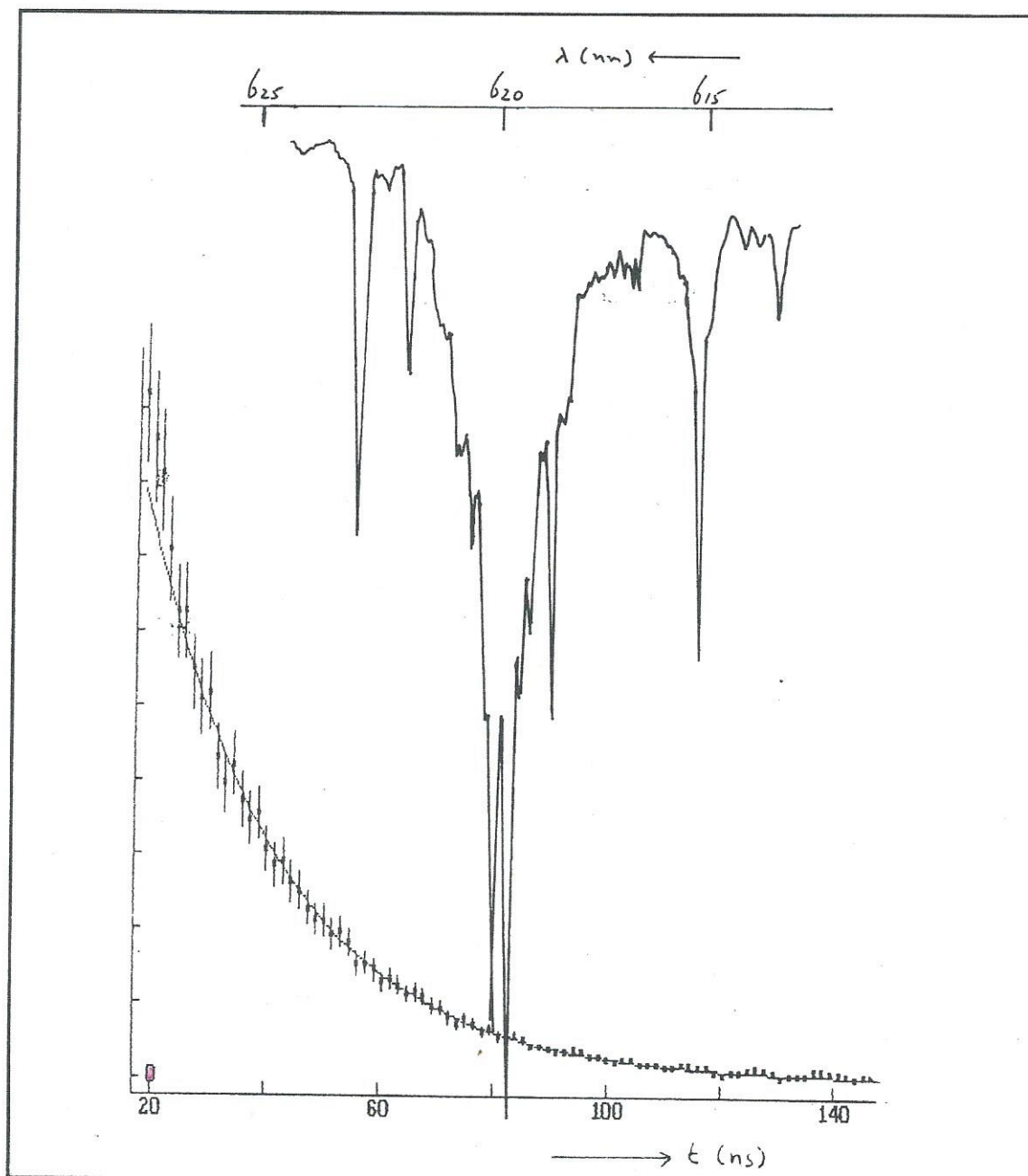


HOGE RESOLUTIE SPECTROSCOPIE
AAN OCTAETHYLPORPHINE IN n-ALKAAN KRISTALLEN
BIJ TEMPERATUREN TUSSEN 1.2 EN 10 K



30 juni 1991
onderzoeksscriptie
ARNOUD VISSER

■ = correctie

■ = suggestie

omslag (zw) fluorescentie-excitatie spectrum van de 0-0
banden van OEP in n-octaan bij 4.2 K. Op [zijn] z'n
kop en bij korte golflengte begonnen. Opgenomen
op 24 oktober 1986.

omslag (rd) fluorescentielevensduurmeting aan het kristal
OEP in n-octaan bij 4.2 K, geexciteerd in de
band op 532 nm. Opgenomen op 6 juni 1991.

HOGE RESOLUTIE SPECTROSCOPIE
AAN OCTAETHYLPORPHINE IN n-ALKAAN KRISTALLEN
BIJ TEMPERATUREN TUSSEN 1.2 EN 10 K

Het onderzoek in dit verslag is uitgevoerd door Arnoud Visser in de vakgroep "Moleculen in Aangeslagen Toestanden" van de faculteit Wis- en Natuurkunde, Rijksuniversiteit Leiden. Het was onderdeel van het onderzoeksprogramma van de stichtingen "Scheikundig Onderzoek Nederland" en "Fundamenteel Onderzoek der Materie", beide gefinancierd door de "Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek". Het werd tussen november 1987 en juni 1991 begeleid door Prof. dr. S. Völker.

Voorwoord

Deze scriptie is, hoewel men dat wel zou verwachten, geen volledig verslag van het onderzoek dat ik de laatste drie en een half jaar heb ^{verricht} gedaan. Een gedeelte van het onderzoek is afgerond en zal hopelijk binnenkort in een artikel verschijnen. Daarvan was het dus minder noodzakelijk om ook hier ^{het} op het papier te ^{beschrijven} komen. Ander onderzoek is juist nog in zo'n pril stadium dat een verslag hiervan alleen maar een verzameling plannen wordt. Verder heb nog ik vele kleine zijwegen in deze onderzoeken bewandeld die snel of minder snel dood bleken te lopen. Ik ^{noem} zou als voorbeeld de metingen aan α -chloro-octaethylphorphine [kunnen] noemen, ^{van} waar we gehoopt hadden via de zijgaten de hyperfijnsplitsing [van] te ^{kunnen} onderzoeken. Het centrale gat bleek te breed in vergelijking met de splitsing. Zulke zijwegen maken een verslag onleesbaar.

Het feit dat dit onderzoek als onderwerp voor de scriptie is gekozen, is op zichzelf al terecht. Bijna alle technieken, die ik in deze drie jaar gebruikt heb, staan er in. De enige twee die ontbreken, zijn de photoacoustische spectroscopie en metingen bij 0.3 K met behulp van ^3He . Tevens zijn twee van de drie jaar aan dit onderzoek besteed. Als symbool hiervan heb ik op de omslag mijn eerste en laatste meting in de vakgroep gezet, beide aan OEP in n-octaan bij 4.2 K.

Introductie

Optische spectra van ongesubstitueerde porphinemoleculen ingebed in n-alkaan kristallen zijn uitzonderlijk goed te interpreteren. Deze spectra bevatten slechts enkele scherpe pieken [1,2]. Dit in tegenstelling tot spectra van gesubstitueerde porphinemoleculen [3] die een honderdtal pieken vertonen en spectra van porphyrines in amorfe glazen en polymeren die brede lijnen zonder detail laten zien. ESR- [4] en Zeeman-experimenten [5] hebben aangetoond dat de ongesubstitueerde porphinemoleculen georiënteerd terechtkomen in een goed gedefinieerde n-alkaan omgeving (site). Dit is de verklaring voor het feit dat de inhomogene verbreding van de spectrale lijnen, gedomineerd door de inhomogeniteit van de omgeving, hier nog maar enkele reciproke centimeters bedraagt. Bij een snelle koeling van de vloeistof tot een kristal blijven er ook moleculen in thermodynamisch minder stabiele omgevingen, waardoor er meerdere pieken in de spectra aanwezig zullen zijn [5,6].

Octaethylporphine (OEP) is een porphine met acht ethylgroepen aan de pyrrole-ringen. De hoop is dat met deze kleine substitutie het spectrum nog steeds geïnterpreteerd kan worden, en dat we de kennis, opgedaan in ^{het} de ongesubstitueerde porphine H_2P , door kunnen trekken naar dit meer gecompliceerde molecuul. Uiteindelijk kan dit misschien zelfs een brug slaan naar de spectra van gesubstitueerde porphyrines als pheophytine a [2].

Hiertoe hebben we de excitatiespectra van octaethylporphine in verscheidene n-alkanen bij vloeibaar heliumtemperaturen bekeken. Vervolgens hebben we ons geconcentreerd op het systeem met het simpelste spectrum, OEP in n-octaan. De thermodynamisch meest stabiele omgeving is gevonden door verscheidene koelingsmethoden toe te passen. De temperatuurafhankelijkheden van de homogene lijnbreedten van de belangrijkste spectrale lijnen in

dit systeem zijn gemeten tot 12 Kelvin. Dit dynamische gedrag is gelijkvormig aan het gedrag dat eerder is gevonden bij porphines in organische kristallen [7,8]. Dit gedrag werd toen verklaard met defasering ten gevolge van koppelingen van het chromofoor met gelocaliseerde excitaties van de omgeving. Met vergelijking van de temperatuurafhankelijkheden van de verschillende sites van OEP en H_2P in n-octaan kunnen we dus een uitspraak doen over de wisselwerking met de omgeving van de verschillende sites. Verder zijn de frequenties bepaald van de vibraties die koppelen aan de belangrijkste spectrale lijnen. Aangezien er vibraties bestaan die alleen voorkomen bij bepaalde lijnen, zowel in H_2P als OEP, is ook dit een mogelijkheid tot interpretatie van de omgeving bij de verschillende sites van OEP in n-octaan.

Experimentele opzet

De vrije base van octaethylporphine (Aldrich Chem. Co.) werd opgelost in (de) n-alkanen in lage concentraties (4×10^{-5} M tot 4×10^{-7} M). De concentraties werden berekend uit optische dichtheidsbepalingen ($O.D. = \epsilon c d$) van de verschillende absorptiebanden bij kamertemperatuur. De waarden van extinctie coëfficiënt ϵ zijn opgezocht in deel 3 van "The Porphyrins"[2]. De optische weglengte d was 1 mm.

De oplossingen werden standaard gekoeld door ze in ongeveer dertig seconden in de heliumbadcryostaat te laten zakken. Methode II laat de oplossingen eerst kristalliseren in vloeibaar stikstof (faseovergang geeft een duidelijke kookpiek in de stikstof), waarna het kristal meteen wordt overgebracht in de cryostaat.

De temperatuur in de heliumbadcryostaat kon worden gevarieerd tussen 1.2 en 4.2 Kelvin. De stabilisatie van de temperatuur gebeurde door de druk boven de vloeistof konstant te houden. Met behulp van een gec[?]alibreerde koolstofweerstand voor het gebied beneden de 2.5 K, en de dampdruk voor het traject 2.5-4.2 K kon de temperatuur met een nauwkeurigheid van ± 0.01 K gemeten worden. Voor temperaturen tussen de 4.2 en 12 Kelvin werd een "gas flow" cryostaat (Leybold-Heraeus) gebruikt waarin de temperatuur van het heliumgas word bewaakt door een met een koolstofweerstand teruggekoppeld elect^Krisch stoekelement. De temperatuur werd gemeten met een koolstofweerstand dicht bij het kristal, met behulp van een Wheatstonebrug.

In de badcryostaat werden excitatie- en emissiespectra bij 4.2 Kelvin opgenomen. Het kristal werd geëxciteerd door de lichtbundel uit een kleurstoflaser (Molelectron DL-200), die weer werd gepompt door een stikstof laser (Molelectron UV-22). De kleurstoflaser geeft 20 keer per seconde een puls van 20 ns

lang, met een spectrale breedte van 1 cm^{-1} en een energie van maximaal 1 mJ. De volgende kleurstoffen werden gebruikt: PBB0 (391-411 nm), C495 (515-575 nm), R6G (570-605 nm), RB (595-630 nm) en DCM (630-670 nm). De emissie kon op twee manieren worden opgevangen: nauwbandig, om speciale lijnen te selecteren ("site-selected"), of breedbandig, wat meer overzicht en een betere signaal-ruis verhouding oplever^d. Het eerste gebeurde met behulp van een 0.85 m dubbel monochromator (Spex 1402, tralie geoptimaliseerd voor 1000 nm) in de tweede orde, h Met tweede kon worden gedaan met een gekoelde photomultiplier (EMI 9659 B), beschermd van het excitatielicht door een Schott R 665 hoogdoorlaat filter. Het signaal werd in beide gevallen versterkt door een Keitley 610 C elect^krometer, en geregistreerd door een Philips xt-recorder.

niet iets met
streepjes?
- Zie ter
20 mV
uit

De homogene lijnbreedten zijn gemeten met ~~de~~ behulp van de techniek van "spectral hole-burning". Deze techniek is mogelijk als de chromofoor in het kristal een photoreakt^eie kan ondergaan. Indien in dat geval de inhomogeen verbrede lijn met een, in vergelijking tot de homogene lijnbreedte, nauwbandige laser wordt belicht, dan bleekt er in de inhomogeen verbrede lijn een gat met een breedte van twee homogene lijnen.

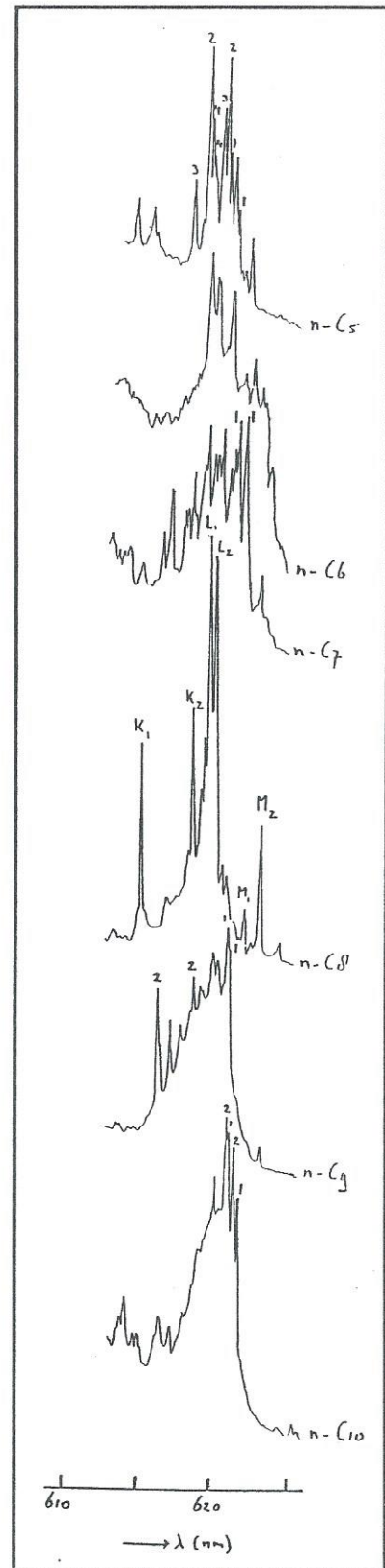
De laser die we voor deze techniek gebruikten was een continue kleurstoflaser (Coherent CR 599-21) met een spectrale breedte van 2 MHz (dat is $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Deze laser werd gepompt door een argon laser (Spectra Physics 171). De gebruikte kleurstof was rhodamine 6G, indien nodig verrijkt met rhodamine B. Het vermogen werd met behulp van een door Bert Crama gemaakte stabilisatie op ongeveer 1 mW gehouden met een stabiliteit groter dan .5%. Voordat het op het kristal te ^{woord, sufluitje}recht kwam werd het [dan] nog een factor 10^{-10^4} verzwakt. Het gebruikte vermogen varieerde van 7 nJ tot 21 ^u(micro)J. De emissie werd breedbandig gedetecteerd met behulp van een photomultiplier (EMI 9658 R) achter een Scott R 665 filter.

Voor de fluorescentielevensduur-metingen was de excitatiebron de tweede harmonische van een Nd:YAG laser (Spectra Physics GCR-3). Deze laser gaf iedere seconde tien pulsen van ongeveer 4 ns met een energie van 115mJ. Het licht met een golflengte van 532 nm werd door twee beamsplitters (8% reflectie) afgebogen en ^(niet een) factor 1000 afgezwakt door een filter. Hierna viel het op het kristal in de cryostaat. De fluorescentie viel op een snelle vacuumphotodiode met een S-20 venster (ITL TF225). De diode was afgeschermd van het excitatielicht door een Schott RG 580 filter. Het signaal van de diode werd zonder versterking op een 500 MHz oscilloscoop (Tektronix 11302A) gezet, die uitgelezen kon worden door een computer (AT-386sx).

Resultaten

In figuur 1 kan men de fluorescentie-excitatiespectra van octaethylporphine in verscheidene n-alkanen bij 4.2 K zien. De spectra zijn opgenomen rond de 0-0 overgangen van de laagst aangeslagen toestand. Voor n-pentaaan ($n-C_5$), n-heptaan ($n-C_7$), n-octaan ($n-C_8$), n-nonaan ($n-C_9$) en n-decaan ($n-C_{10}$) zijn enige spectrale lijnen aangegeven die in paren voorkomen. Bij het langdurig exciteren van één van deze overgangen met de laser verbleekt de lijn en wint de spectraallijn met het corresponderende nummer aan intensiteit. Ditzelfde verschijnsel is gezien in ongesubstitueerd porphine en wordt toegeschreven aan phototautomerisatie. De twee binnenste waterstofatomen van het porphinemolecuul gaan van het ene stikstofpaar over naar het andere [4]. Het verschil in energie tussen deze twee oriëntaties van hetzelfde molecuul is de kristalveldsplitsing [5].

Het is duidelijk dat het spectrum van octaethylporphine in n-octaan het rustigste beeld geeft. Het spectrum wordt gedomineerd door drie paar lijnen, elk representatief voor één omgeving. Deze lijnen zijn gemarkeerd met één ^{van de (der)} de letters K, L en M. De twee mogelijke oriëntaties



figuur 1 fluorescence-excitatiespectra van OEP in verschillende n-alkanen, breedbandig gedetecteerd.

fluorescentie - excitatiespectra (zie tekst) + fig 6

Tabel 1 Spectrale posities van de $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 overgangen van de verschillende sites van OEP in n-octaan, en de daaruit volgende tautomeersplitsing.

Site	Positie van de 0-0 band		Tautomeersplitsing frequentieverschil (cm^{-1})
	golflengte (nm)	frequentie (cm^{-1})	
K ₁	615.08	16258	96
K ₂	618.72	16162	
L ₁	619.78	16135	10
L ₂	620.15	16125	
M ₁	622.38	16067	21
M ₂	623.19	16046	

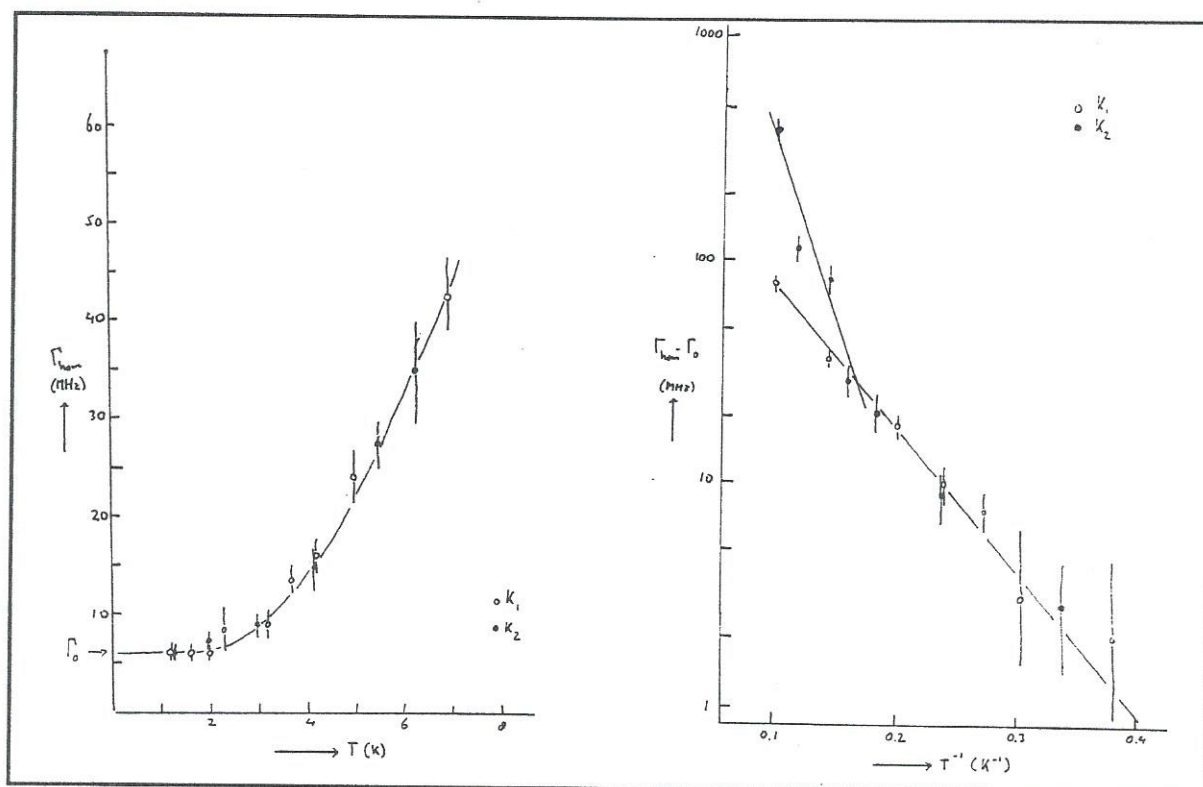
Tabel 2 Spectrale posities van de $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 overgangen van de verschillende sites van H₂P in n-octaan, en de daaruit volgende tautomeersplitsing [5].

Site	Positie van de 0-0 band		Tautomeersplitsing frequentieverschil (cm^{-1})
	golflengte (nm)	frequentie (cm^{-1})	
A ₁	612.33	16331	65
A ₂	614.78	16266	
B ₁	613.50	16300	26
B ₂	614.48	16274	

zijn aangegeven met de aanhangsels 1 en 2. In tabel 1 zijn de golflengten en frequenties van de 0-0 overgangen, en de daaruit volgende kristalveldsplitsing, aangegeven voor deze drie omgevingen. De kristalveldsplittingsen zijn in de zelfde orde van grootte als in H₂P in n-octaan (zie tabel 2).

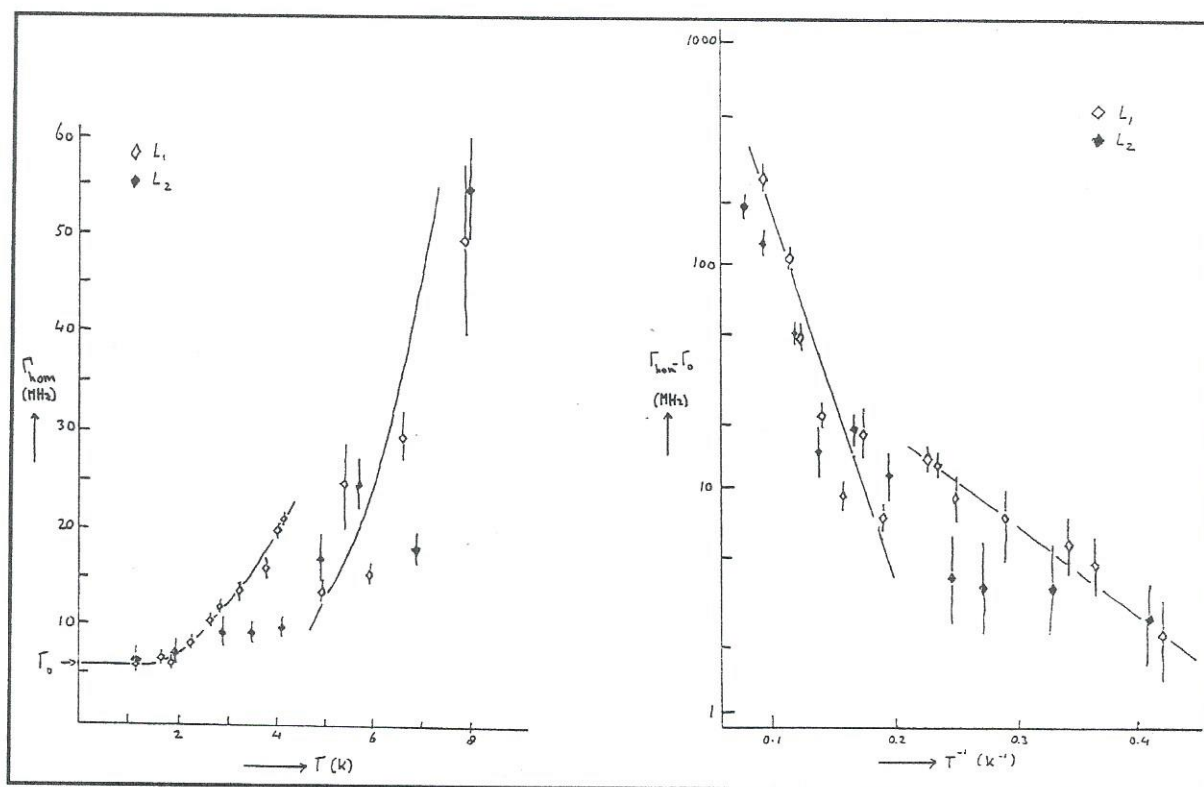
De K-site bleek de lijn te zijn die het meeste profijt had van het vertragen van het koeltraject. Het verschil tussen

koelmethode I en II was 5% voor de K-site, tegen gelijkblijvende intensiteit van de andere sites. Waarschijnlijk representeert deze lijn de thermodynamisch meest stabiele omgeving. Bij ongesubstitueerd porphine is de A-site de thermodynamisch meest stabiele omgeving. Het feit dat de K-site, het paar ^{van}lijnen met de grootste tautomeersplitsing, de thermodynamisch meest stabiele omgeving heeft, is in overeenstemming met de opmerking ^{gemacht}~~gedaan~~ in referentie [9] dat "In general, large tautomer splittings, implying a stronger crystal field interaction, are associated with more stable sites".



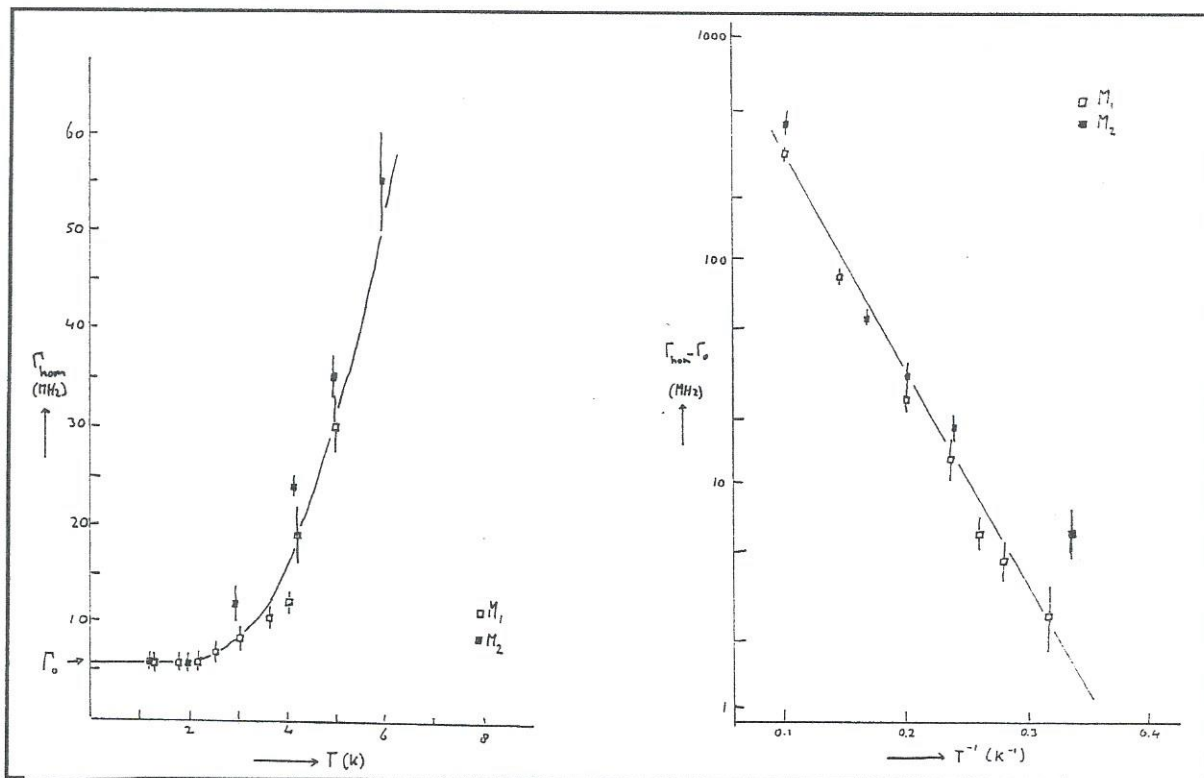
figuur 2a Temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte Γ_{hom} van OEP in n-octaan van de K-site.
2b De pure defaseringssterm van deze lijnbreedte tegen de inverse van de temperatuur.

Met behulp van de "spectral hole-burning" techniek hebben we de temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte bepaald van de zes lijnen. Zie de figuren 2a-4a. Het blijkt dat de homogene lijnbreedte extrapoleert naar een lijnbreedte Γ_0 van



figuur 3a Temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte Γ_{hom} van OEP in n-octaan van de L-site.
 3b De pure defaseringsterm van deze lijnbreedte tegen de inverse van de temperatuur.

5 MHz als de temperatuur naar nul gaat. Dit komt overeen met de waarde verwacht uit de fluorescentielevensduurmeting van OEP in polystyreen volgens referentie [10]. Daar werd een levensduur van 29.5 ns gemeten, wat overeenkomt met een Γ_0 van 5.5 MHz. Dit is in tegenspraak met de levensduur van 18 ns, later gerapporteerd [11]. Met deze waarneming zijn onze resultaten niet in overeenstemming te brengen. Te smalle gaten meten is erg moeilijk. Het verschil is alleen te verklaren door ervan uit te gaan dat de fluorescentielevensduur van OEP sterk verschilt per omgeving. Om deze hypothese te testen, hebben wij zelf metingen gedaan aan de fluorescentielevensduur aan octaethylporphine zowel in polystyrene als in n-octaan (zie omslag). Hoewel de metingen niet erg betrouwbaar waren, spraken ze deze hypothese en tegen, en bevestigden ze de resultaten van de latere meting van Gorokovski [11]. We vonden levensduren van



figuur 4a Temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte Γ_{hom} van OEP in n-octaan van de M-site.
 4b De pure defaseringsterm van deze lijnbreedte tegen de inverse van de temperatuur.

respectiveli^ejk 19 en 17 ns. Voor H_2P in n-octaan is dezelfde levensduur bekend: 17.4 ns [7]. Ook hier heeft men geen omgevings^safhankelijkheid gevonden. Bij H_2P vond men echter wel de corresponderende Γ_0 van ongeveer 9 MHz.

Verwacht werd dat de lijnbreedte bij het stijgen van de

tabel 3 Gevonden activeringsenergieën uit de temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte, en de "librational modes" gevonden in emissie- en excitatiespectra.

	K_1	K_2	L_1	L_2	M_1	M_2
activeringsenergie	10	25&8	25&7	18&1	16	15
"librational mode"	9	8	16	17	13	14

temperatuur exponentieel zou toenemen, zoals eerder gerapporteerd werd voor chromoforen in organische kristallen [7,8]. Dit blijkt ook het geval te zijn voor de sites K_1 en $M_{1,2}$, waar men door de temperatuurafhankelijkheid kan fitten met een enkele exponent E/k (figuur 2b-4b). Hierbij is k de constante van Boltzmann en E de activeringsenergie. De gevonden activeringsenergieën voor de verschillende sites kan men vinden in tabel 3. De gevonden homogene lijnbreedten bij verschillende temperaturen vertonen voor de K_2 - en L-sites een grote spreiding. Hier moet men met een dubbele exponent fitten. De reden van deze grote spreiding is waarschijnlijk het feit dat er verscheidende kleine sites binnen 1 Å van de K_2 - en L-sites liggen. Door een kleine verandering in de golflengte kan men dan een geheel ander dynamisch gedrag te zien krijgen.

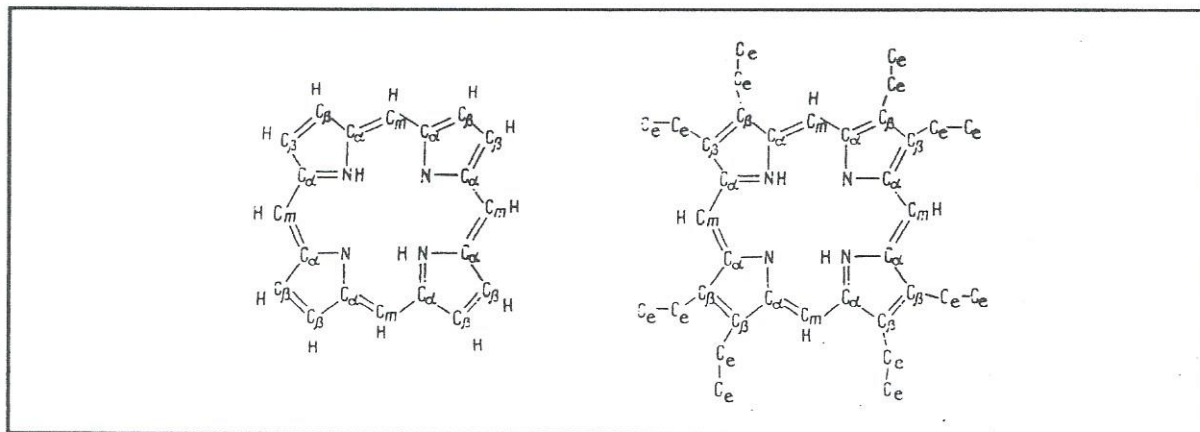
In referentie [7] geeft men aan dat de activeringsenergieën en de energie van de "librational mode" aan elkaar gerelateerd zijn. Dat is hier ook het geval op twee uitzonderingen na: site K_2 en L_1 . Aangezien de lijnen van een site dezelfde omgeving zien en deze omgeving dus ook aangeslagen toestanden moet hebben, betekent dit dat deze phonons er wel zijn, maar dat de verschillende orientaties er anders mee koppelen. Dit wordt bevestigd door het feit dat de "librational modes" voor beide orientaties gelijk zijn, voor alle drie de omgevingen.

tabel 4 Activeringsenergieën uit de temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte, en de "librational modes" uit emissie- en excitatie spectra.

	A_1	A_2	B_1	B_2
	[7]	[7]	[12]	[7]
activeringsenergie	30	30	7	15
"librational mode"	30	30	-	15

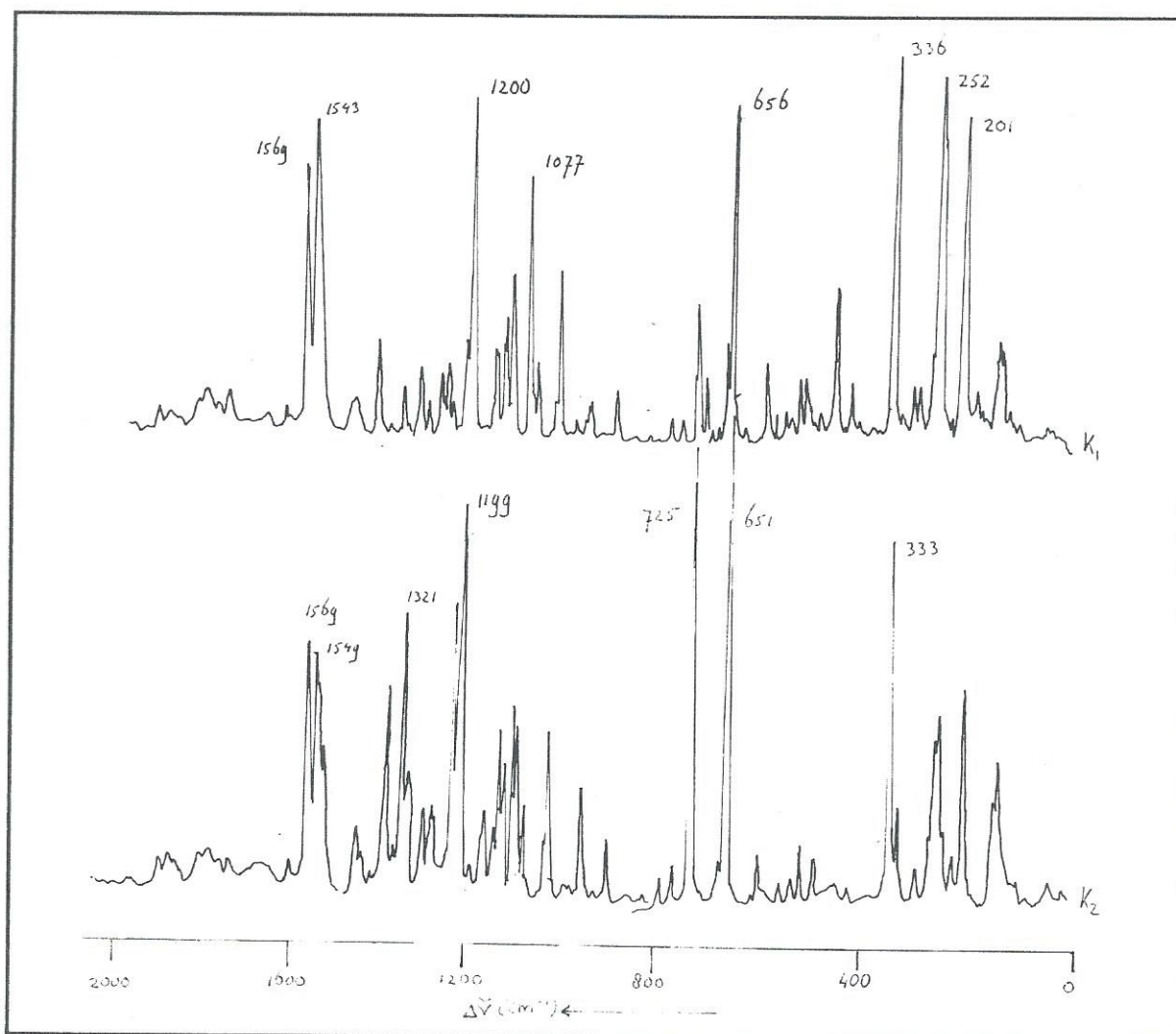
De activeringsenergieën en "librational modes" zijn vergelijkbaar aan die voor H_2P in n-octaan. De verschillende activeringsenergieën en "librational modes" van H_2P zijn te vinden in tabel 4*. Hoewel de activeringsenergieën van sites K_2 en L_1 van OEP in de buurt liggen van de 30 cm^{-1} van de A-sites van H_2P , lijken de temperatuurafhankelijkheden toch niet echt op elkaar. Bij de A-site treedt er nog geen defasering op tot 5 K, in OEP begint de defasering bij 2 K. De temperatuurafhankelijkheid van de B-sites is vergelijkbaar met alle drie de sites van OEP. De lijnbreedtegegevens van zowel OEP als H_2P hebben niet genoeg nauwkeurigheid om tot een hardere uitspraak te komen.

Door middel van "site-selected" excitatie- en fluorescentiespectra (zie figuur 6-8) hebben we de frequenties van de vibraties van de $S_1 \leftarrow S_0$ overgangen van alle drie de sites kunnen bepalen. De frequenties van de S_1 -vibraties die in alle zes de spectra voorkwamen, zijn gemiddeld en weergegeven in tabel 5. Ter vergelijking zijn ook de vibratiefrequenties van H_2P in n-



figuur 5 De structuurformules van de H_2P en OEP moleculen met de gebruikte notatie voor de koolstofatomen.

*De temperatuurafhankelijkheid voor de A-site van H_2P komt uit een "not reliable set of data" [7]. Het verschil in activeringsenergieën van de B-site tussen de referenties [7] en [12] kan worden verklaard door het verschil in brandvermogens.



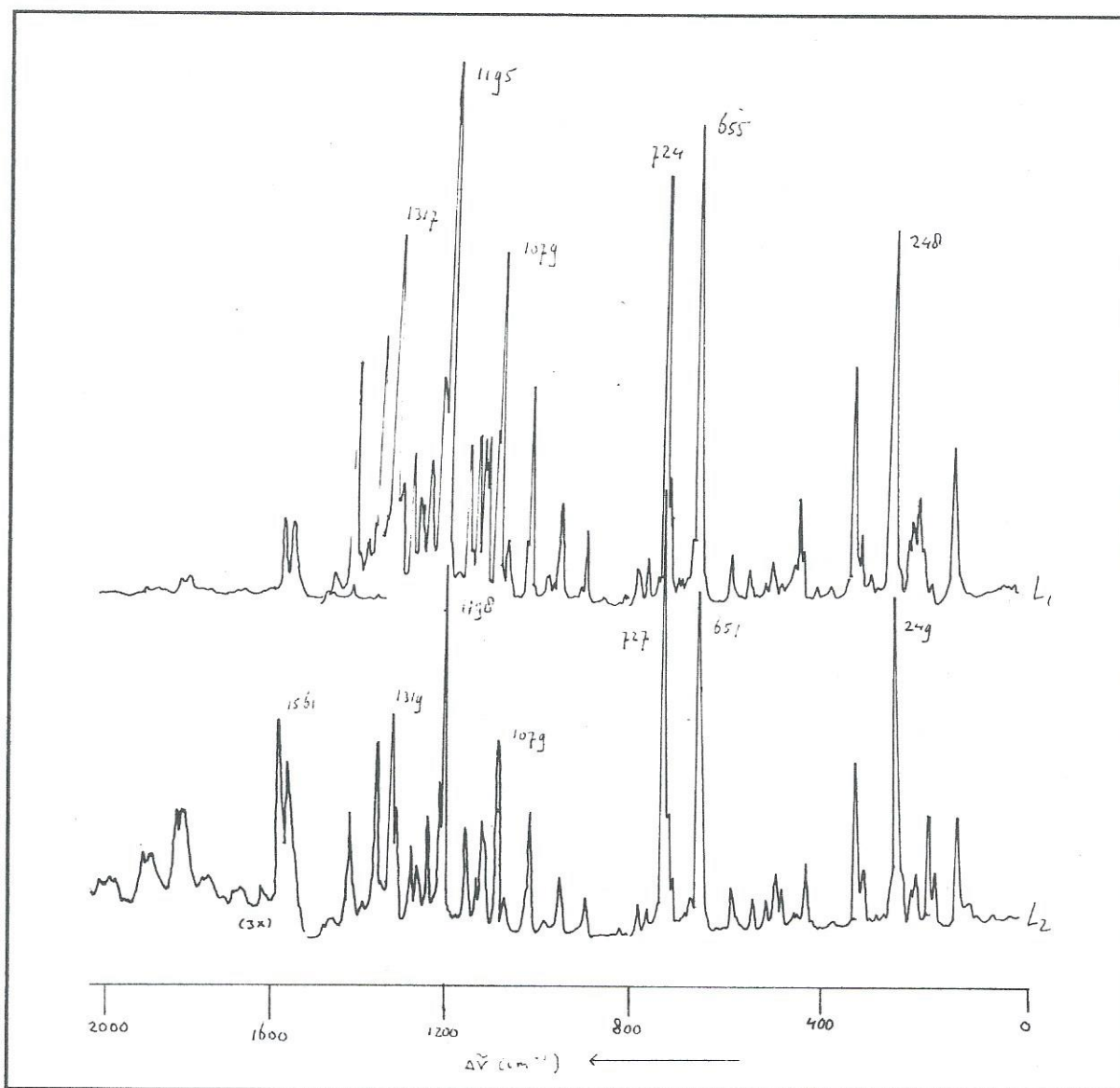
figuur 6 Fluorescentie-excitatiespectra van OEP in n-octaan nauwbandig gedetecteerd in ^{de} 0-0 band van de K-site bij een temperatuur van 4.2 Kelvin. Aangegeven zijn de posities van de S_1 -vibraties ten opzichte van de oorsprong.

kan weer, want je bent op een nieuwe pagina

octaan weergegeven^(*). In deze tabel zijn ook de karakterisering van de vibraties volgens Gladkov [13,15] weergegeven. In figuur 5 zijn de structuurformules van H_2P en OEP weergegeven met de gebruikte notatie voor de

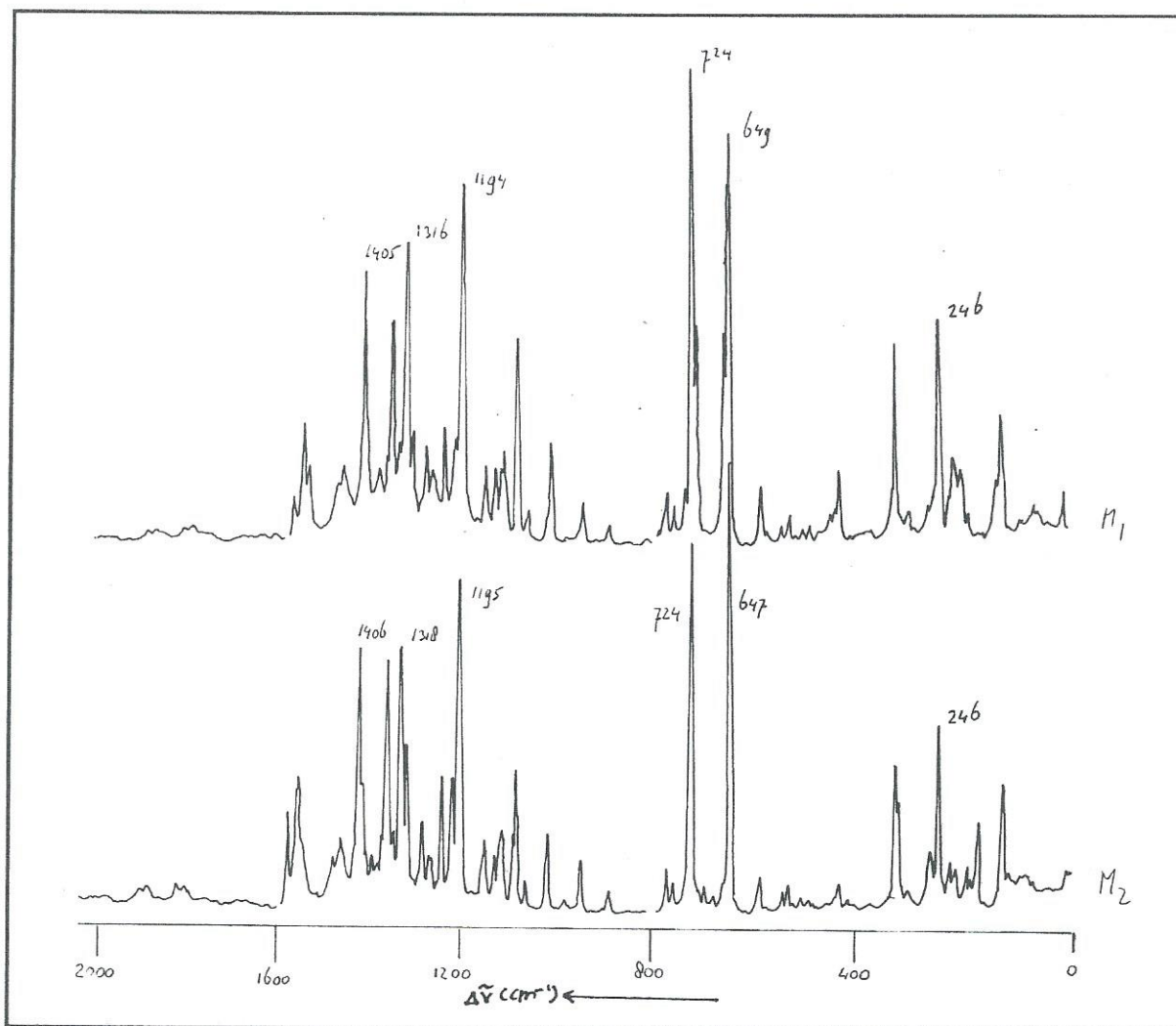
^(*) Het is opmerkelijk dat de hogere vibratiefrequenties, gerapporteerd door referenties [14] en [15], toch wel erg gaan verschillen. Referentie [14] rapporteert ⁺ boven de 1200 cm^{-1} systematisch vibratiefrequenties 20 cm^{-1} lager dan de waarden ⁽ⁿ⁾ die door referentie [15] werden gemeten.

(eender: lengten)



figuur 7 Fluorescentie-excitatiespectra van OEP in n-octaan nauwbandig gedetecteerd in ^{de} 0-0 band van de L-site bij een temperatuur van 4.2 Kelvin. Aangegeven zijn de posities van de S_1 -vibraties ten opzichte van de oorsprong.

koolstofatomen. Uit de tabel kan men zien dat er maar een vibratie bestaat die bij beide moleculen op dezelfde atomen is gelocaliseerd: de sterke vibratie bij 1318 en 1297 cm^{-1} van respectievelijk OEP en H_2P . Helaas ziet deze vibratie er voor alle sites hetzelfde uit, dus hier kan geen vergelijking van worden gemaakt. De gebieden waaraan men de sites van OEP kan herkennen liggen rond de 200 en 400 cm^{-1} , en worden veroorzaakt



figuur 8 Fluorescentie-excitatiespectra van OEP in n-octaan nauwbandig gedetecteerd in ~~0-0~~¹⁻⁰ band van de M-site bij een temperatuur van 4.2 Kelvin. Aangegeven zijn de posities van de S_1 -vibraties ten opzichte van de oorsprong.

door vibraties gelo^kcaliseerd op de ethylgroepen. Met behulp van de vibraties kan men dus niet tot een uitspraak komen welke sites van OEP overeenkomen met de sites van H_2P .

Tabel 5 Vibratoirele frequenties van de S_1 toestand van OEP
 en H_2P in n-octaan en hun "band assignment". *← assignments*

OEP		H_2P	
ν_{exp}	band assignment	ν_{exp}	band assignment
	[13]	[14]	[15]
129 (mw)	$A_g, C_\beta C_\alpha C_m, C_m C_\alpha N$	155 (s)	$A_g, C_\alpha C_m C_\alpha$
198 (mw)	$A_g, C_\beta C_\beta C_e$		
248 (m)	$A_g, C_\beta C_\beta C_e$		
332 (ms)	$A_g, C_\beta C_\beta C_e$	308 (s)	$A_g, C_\alpha C_m C_\alpha$
655 (s)	$A_g, C_\beta C_e, C_\alpha C_e$		
725 (s)	$A_g, C_\alpha NC_\alpha, C_\beta C_\alpha N$	710 (s)	$A_g, C_\alpha C_m C_\alpha, C_\alpha NC_\alpha$
759 (mw)	$B_{1g}, C_\beta C_\beta C_e, C_\beta C_e$	783 (m)	$B_{1g}, C_\alpha C_\beta C_\beta$
890 (mw)			
945 (mw)	$B_{1g}, C_e C_e, C_\beta C_e, C_\alpha C_\beta$	943 (s)	$A_g, C_\alpha C_\beta$
978 (mw)		970 (w)	$B_{1g}, C_\alpha C_\beta, C_\alpha N, CCH$
		987 (mw)	$A_g, C_\alpha C_\beta$
1010 (m)	$C_e C_e$	993 (mw)	$B_{1g}, C_\alpha N, C_\alpha C_\beta$
1018 (w)		1018 (w)	
1060 (w)		1052 (m)	$A_g, CCH, C_\beta C_\beta$
1079 (ms)			
1116 (mw)		1109 (m)	$B_{1g}, C_\alpha C_m H$
1125 (mw)	$B_{1g}, CC_m H, CNH$		
1147 (mw)	$A_g, C_\beta C_e, C_\alpha C_\beta, C_\beta C_\beta$	1161 (m)	$B_{1g}, C_\alpha NH, C_\alpha C_m$
1197 (s)	$A_g, C_\alpha C_\beta, CC_m H$		
1212 (mw)		1210 (s)	$B_{1g}, C_\alpha NH$
1259 (mw)			
1272 (mw)			
1318 (s)	$A_g, C_\alpha C_\beta, C_\alpha NC_\alpha$	1297 (s)	$A_g, C_\alpha C_\beta, C_\alpha NC_\alpha$
1348 (ms)	$B_{1g}, C_\alpha C_\beta, C_\beta C_e$	1340 (m)	
1380 (w)	$B_{1g}, C_\alpha N$	1355 (s)	
1406 (ms)			
1468 (w)	$B_{1g}, C_\alpha N$	1478 (m)	$A_g, C_\beta C_\beta$
1543 (ms)	$A_g, C_\beta C_\beta, C_\alpha N$	1552 (s)	$A_g, C_\beta C_\beta$
1565 (s)	$B_{1g}, C_\alpha N$	1588 (s)	$B_{1g}, C_\alpha C_m$

Conclusies

In dit onderzoek hebben we de lijnen in het spectrum van H_2P en OEP in verschillende verscheidene n-alkanen vergeleken. Voor deze porphines in n-octaan hebben we verscheidene karakteristieken bekeken. Uit de tautomeersplitsing en het koelingsgedrag zou men geneigd zijn de K-site van OEP en de A-site van H_2P met elkaar in verband te brengen. De temperatuurafhankelijkheid van de homogene lijnbreedte geeft echter een overeenkomst tussen de B-site van H_2P en alle drie de sites van OEP. Wel is hier een opvallende contradictie tussen de gevonden Γ_0 en de gemeten fluorescentielevensduur. De vibratiekarakteristieken van de verschillende sites zijn bepaald, maar de enige vibratie die overeenkomt met H_2P is niet gevoelig voor de omgeving.

Concluderend kan men zeggen dat de spectroscopie aan OEP in n-alkanen geen duidelijke uitspraak kan doen over de oriëntatie van het molecuul in de verschillende sites. Als men ^{dit probleem} [deze vraag] opgelost wil zien, zal men ESR- en Zeeman-experimenten moeten uitvoeren.

of : "Als men deze vraag beantwoord wil zien", maar er is niet echt sprake van een vraag

Referenties

- [1] E.V. Shpol'skii, A.A. Ilina and L.A. Klimova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 87 (1952) 935.
- [2] The Porphyrins, Vol. III, ed. D. Dolphin (Academic Press, New York, 1978).
- [3] H. Jansen, afstudeerscriptie (1983) hfst 3.
- [4] W.G. van Dorp, W.H. Schoemaker, M. Soma and J.H. van der Waals, Mol. Phys. 30 (1975) 1701.
- [5] G. Jansen, M. Noort, N. van Dijk and J.H. van der Waals, Mol. Phys. 39 (1980) 865.
- [6] T.R. Köhler, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5.
- [7] S. Völker, R.M. Macfarlane and J.H. van der Waals, Chem. Phys. Lett. 53 (1978) 8.
- [8] A.I.M. Dicker, proefschrift (1982) hfst. 2.
- [9] R.M. Macfarlane and S. Völker, Chem. Phys. Lett. 69 (1980) 151.
- [10] A.A. Gorokhovskii, V. Korrovits, V.V. Palm and M. Trummel, Chem. Phys. Lett. 125 (1986) 355.
- [11] A.A. Gorokhovskii and V.V. Palm, Chem. Phys. Lett. 153 (1988) 328.
- [12] Persoonlijke communicatie met P.J. van der Zaag en H.E. Smörenburg.
- [13] L.L. Gladkov, A.T. Gradyushko, K.N. Soleyev, A.S. Starukhin and A.M. Shul'ga, Zhurnal Prikladnoi Spectroskopii 29 (1978) 304.
- [14] S. Völker and R.M. Macfarlane, J. Chem. Phys. 73 (1980) 4481.
- [15] L.L. Gladkov, A.T. Gradyushko, V.V. Sivchik and K.N. Soleyev, Zhurnal Prikladnoi Spectroskopii 25 (1976) 94.