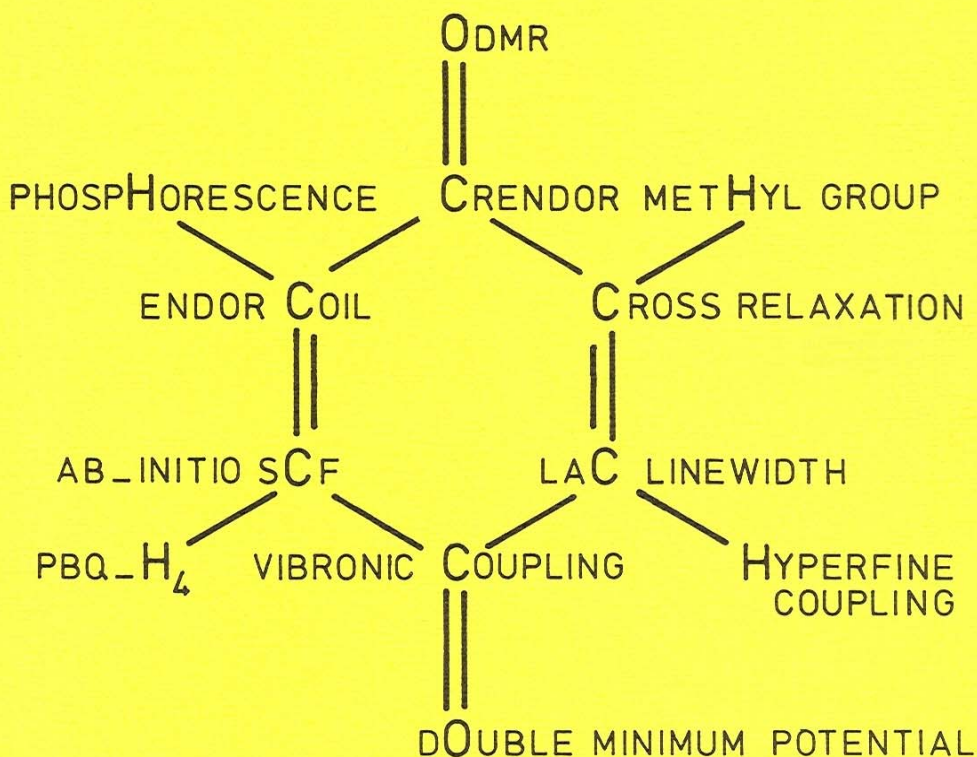


ODMR of PBQ

Optically Detected Magnetic Resonance of
para-benzoquinone in its lowest $n\pi^*$ triplet state



Jan H. Lichtenbelt

ODMR of PBQ

Optically Detected Magnetic Resonance of
para-benzoquinone in its lowest $n\pi^*$ triplet state

proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat
in de wiskunde en natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit te Groningen

op gezag van de
Rector Magnificus Dr. L.J. Engels
in het openbaar te verdedigen op

vrijdag 13 mei 1983
des namiddags te 2.45 uur precies

door

Jan Hendrik Lichtenbelt
geboren te Utrecht

Promotor : Prof.dr. D.A. Wiersma

Coreferent: Prof.dr. J. Kommandeur

Aan Andrea, Barthold en Frits.

Ter nagedachtenis aan mijn grootvader H.R. Kruyt
in leven hoogleraar in de Fysische Chemie.

"Een proefschrift is een werkstuk van de hand van de promovendus, waarmee deze blijk geeft tot zelfstandig wetenschappelijk onderzoek in staat te zijn".

(artikel 11, Promotie reglement van de Rijks Universiteit te Groningen, 1.9.81)

Graag wil ik hierbij allen bedanken, die met hun persoonlijke inzet dit promotie onderzoek mogelijk hebben gemaakt. Velen hebben tot het onderzoek en dit proefschrift bijgedragen. Enkelen wil ik hierbij persoonlijk noemen.

Allereerst mijn promotor Douwe Wiersma, die uit Amerika terugkwam met een goed promotie onderwerp, wat aansloot bij mijn werkzaamheden op dat moment. Zijn enthousiasme en goede kijk op o.a. de optische metingen, zorgde ervoor dat de grote brei informatie goed en vlot tot een model verwerkt kon worden.

Jan Kommandeur had de ondankbare taak mij te helpen bij voorbereidende ruisige ENDOR experimenten. Wat zagen we vaak mooie signalen in die ruis! Dat je als coreferent wilde optreden toen eindelijk de leuke resultaten begonnen te komen, waardeer ik ten zeerste.

Studenten Joop Bouman en Ko Roelfsema hielpen mij enorm in het begin van het onderzoek. Jammer genoeg zagen jullie ook geen ENDOR signalen. Toch de ervaringen opgedaan in die tijd maakte dat daarna alles veel vlotter verliep. In de tijd daarna hebben Jan Fremeijer en Bert Benthem hard meegeholpen aan experimenten, die vaak van 's morgens vroeg tot 's avonds laat duurden. Bovendien groeiden jullie alle éénkristallen. De hierbij gebruikte stoffen, met nagenoeg alle mogelijke isotoop combinaties, werden met zeer veel vakmanschap door Berend Kwant gesynthetiseerd. Geert Geertsema voerde ons idee uit van "Quantum Beats". Misschien werkte het wel, maar zagen we niets!

Gerrit van der Velde en Harry Jonkman hadden reeds mooie theoretische berekeningen aan para-benzochinon verricht. Onze prettige samenwerking resulteerde in het opsplitsen van getallen in fysisch interpreteerbare grootheden.

De metingen bij lage temperatuur geschieden met een vierdubbele dewar die, met een hoog staaltje van glasblaaskunst, door Piet Lasker werd geblazen en door L.J. van der Holst met technische kennis van zaken werd begeleid. Het verzilveren van deze dewar gaf heel wat problemen en werd zelfs op de vrije zaterdag uitgevoerd door o.a. Aalderik Meulema. Tenslotte heeft Joop Huisman † nog veel mooi en goed werk voor mij verricht o.a. als de dewar weer eens kapot was of, door de koude, lekte. Voor de ENDOR metingen was veel extra elektronika nodig zoals actieve nauwbandige filters, fase gevoelige detectoren, coaxkabels enz. Voor al deze problemen wist Bernard van Meurs, op zijn eigen rustige manier, tenslotte een oplossing te vinden. Al mijn huidige kennis van de elektronika heb ik van hem verkegen.

Ik zou bladzijden vol kunnen schrijven over de mooie en nauwkeurige instrumenten die Willem Zevenberg voor mij maakte. In het bijzonder wil ik hier noemen de ESR cavity's die je elektrolytisch groeide met koper om een verzilverde perspex mal. Ook Henk Bruinenberg en Bert van Dammen hielpen vaak mee technische problemen op te lossen.

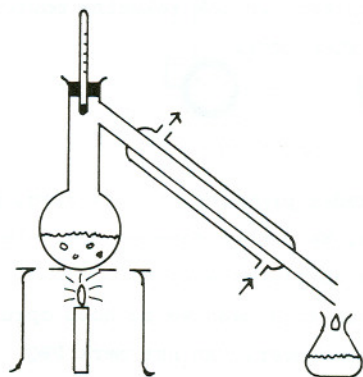
Door grote warmtelekken in de dewar was ik lange tijd de grootste gebruiker van vloeibaar helium. Ubel Linstra en J.C. Boonstra wil ik hierbij danken voor het feit dat zij zeer rustig en altijd op redelijk korte termijn de gevraagde hoeveelheden vloeibaar helium konden leveren en het teruggeblazen heliumgas konden opvangen.

Naast de experimenten werd er veel gerekend op het Rekencentrum. Hierbij wil ik enkele mensen van het Rekencentrum bedanken voor het menselijk gezicht dat zij gaven aan zo'n doodse machine. L.T. van der Weele voor de vele Algol-problemen ondervonden op de TR4, zelfs op de late avonduren. Kees van der Laan voor het oplossen van de numerieke problemen en de bereidheid zich te verdiepen in gebruikersproblemen. Doeke de Vries had altijd de tijd voor Algol-problemen op de CDC en Jan Kraak veranderde het bewerkelijke PLOTUP en PLOTD voor grafieken in een makkelijk te verwerken KOMPLOT procedure.

Popko Dijkema behield een vaste hand bij de vele tekeningen, die hij voor mij maakte en Klaas Gilissen verzorgde de foto's als we weer eens iets snel klaar moesten hebben, zoals meestal het geval bleek te zijn.

Tenslotte zijn er altijd een aantal mensen die indirect bijdragen tot dit succes. Frits Elzinga bedankt voor de vele prettige avondjes praten. Ellen Niemeijer-Geers bedankt voor de stimulerende aanzet tot het terugdringen van anticipatie-angst, zodat het leven een stuk prettiger werd. Zie hier het resultaat! Bart Drinkenburg bedankt dat je de laatste tijd tot de promotie zonder meer hebt willen begeleiden, maar ook voor de fijne samenwerking bij de experimenten, die ik op het Technisch Chemisch laboratorium verrichtte.

Het in begrijpelijk Nederlands formuleren van het promotie-onderwerp vind ik één van de moeilijkste onderdelen. In de samenvatting heb ik tenslotte toch een poging gewaagd. Mijn vrouw Andrea heeft dan ook vaak niet begrepen waarom wij zo laat nog door moeten werken, wat voor problemen daarbij optraden en welke mensen daar wel of niet aan te pas kwamen, om maar niet te spreken wat al die moeilijke vaktermen betekenden. Daarom Andrea, hartelijk dank voor het geduld dat je had en het vertrouwen dat jij mij gaf, waardoor de afronding van dit proefschrift mogelijk werd.



Scheikunde?

IK begrijp er niks van!

Maar leest U ook even mee?



INLEIDING

Dit promotieonderzoek richtte zich op een stof die een sterk afwijkend karakter vertoont t.o.v. andere stoffen. Het doel was een beter inzicht te verkrijgen waarom dit zo is. In de scheikunde kunnen we de eigenschappen van de stoffen vaak voorspellen door een aantal onafhankelijke eenvoudige modellen. Voor onze stof blijkt dat dit niet meer mogelijk is en moeten we een koppeling tussen twee eenvoudige modellen veronderstellen. Dit houdt in dat als we het ene model gebruiken, we ook rekening moeten houden met een ander model. Maar daarover later meer.

MOLEKULEN

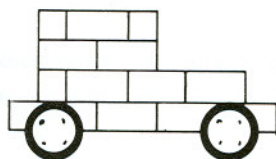
Enkele begrippen zal ik hier nader proberen te verklaren. Als vergelijk gebruiken we aldoor Lego blokjes. We hebben daarvan een hele berg. We hebben ooit eens een aantal gelijke auto's gemaakt van het merk PBQ en op een grote hoop gegoooid. Na verloop van tijd gaan we de hoop opruimen en sorteren en houden we tenslotte één auto over, van het merk PBQ.

Zo ook met zuivere stoffen. B.v. water of para-benzochinon, wat we afkorten tot PBQ (een merknaam dus). Een druppel water bevat een hoop deeltjes water. We zouden na sorteren tenslotte één deeltje water over kunnen houden. Dit noemen we een molekuul. Vergelijk met een auto. In praktijk is dit water molekuul erg klein en we kunnen hem ook niet echt los in onze handen krijgen, maar hij bestaat wel.

ATOMEN

We zien direkt dat we nog verder kunnen gaan met het afbreken van de auto. We houden dan alleen losse steentjes over en elk steentje apart kunnen we niet meer "auto" noemen. Ze hebben wel ieder hun eigen vorm en kleur.

Ook molekulen bestaan uit bouwstenen, die we atomen noemen. Zo bestaat water uit een atoom zuurstof en twee atomen waterstof. PBQ bestaat uit zes atomen koolstof, vier atomen waterstof en twee atomen zuurstof, zoals in een figuur op de volgende bladzijde is aangegeven.



"PBQ"

één auto = één molecuul



geel



wit



rood

Legoblok = atoom

1 zuurstofatoom
2 waterstofatomen = water

We gebruiken daar ook bepaalde letters voor, net zoals elk steentje zijn eigen vorm heeft, n.l. C voor koolstof, H voor waterstof en O voor zuurstof.

In de auto zijn de blokjes op een bepaalde manier gerangschikt en verbonden met elkaar.

Zo ook bij ons molekuul PBQ. De atomen zijn gerangschikt zoals in een figuur hiernaast is aangegeven en de verbindingen door streepjes.

Hoe ontstaat nu zo'n verbinding? Bij Lego blokjes erg eenvoudig door nopjes in gaatjes te plaatsen. Doordat dit strak in elkaar zit, vormt het een goede verbinding.

De verbinding tussen de atomen is ingewikkelder. Daarvoor zullen we eerst moeten kijken hoe een atoom is opgebouwd.

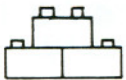
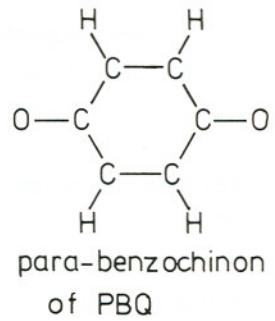
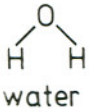
KERNEN EN ELEKTRONEN

Een atoom bestaat uit een kleine kern, een klein bolletje en daarom heen hele kleine en snel bewegende elektronen.

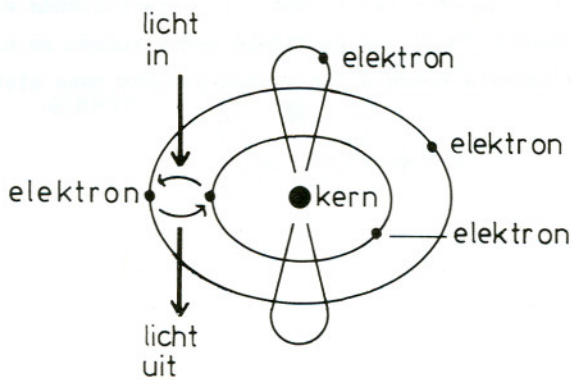
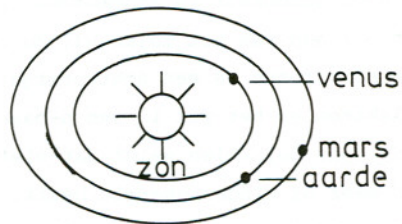
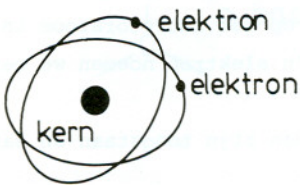
Vergelijk de zon als kern en de planeten bewegen daarom heen. En niet alleen dat, maar ze hebben elk een eigen baan. Stel nu dat we een planeet een andere baan willen geven, dan kan dat maar het kost wel (veel) energie.

Voor het atoom geldt hetzelfde. Dit is opgebouwd uit een kleine kern en daarom heen in verschillende banen de snel bewegende elektronen. De banen van de elektronen zijn verschillend van vorm. B.v. rond, maar ook acht-vormig en nog andere vormen zijn mogelijk. Echter er is een groot verschil, n.l. niet alle banen zijn mogelijk, slechts bepaalde. We kunnen wel een elektron in een andere baan brengen.

Brengen we een elektron van een kleinere, dichtbij de kern gelegen baan in een grotere, verder van de kern verwijderde baan, dan kost dat energie. We kunnen dat in bepaalde gevallen met licht doen. Licht bezit energie (lekker warm dat zonlicht he!). Als het elektron terugkeert, terugvalt in een lagere baan, dan komt er energie vrij. Dit kan o.a. ook in de vorm van licht gebeuren. Denk aan het lichtgevende knopje in het trappenhuis van een flat, maar ook de geel-oranje natriumlampen boven de autowegen.



Legoblokken stapeling
in de auto = atomen in een molecuul



Terug naar de verschillende atomen. We kunnen nu het verschil aangeven. N.l. het zuurstofatoom, het koolstofatoom en het waterstofatoom verschillen o.a. in de grootte van de kern en het aantal elektronen.

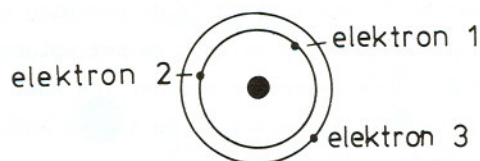
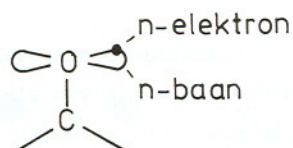
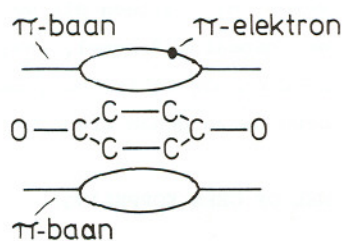
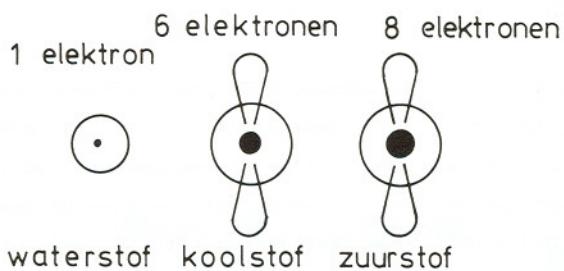
BINDINGEN IN EEN MOLEKUUL

Hoe ontstaat nu de binding tussen die atomen, zodat er een molekuul gevormd kan worden? Want meerdere atomen samen met bindingen ertussen vormen een molekuul. Het blijkt dat de banen van de elektronen vervormen en zo kan het zijn dat een elektron niet om één atoom beweegt, maar om twee. We hebben dan een binding gekregen, die stabiel is omdat het blijkt dat dit elektron liever zit in zo'n baan om twee atomen i.p.v. een. Een ander elektron kan dan weer een ander atoom erbij binden, enz., zodat een geheel molekuul wordt gevormd.

Andere banen zijn echter ook mogelijk, b.v. waarbij het elektron zich over het gehele molekuul beweegt. Niet door de kernen, maar er boven en er onder. Deze laatste baan heeft een naam gekregen, die we aangeven m.b.v. een Griekse letter π (spreek uit "pi"). Er blijven echter ook elektronen in de oorspronkelijke atombanen zitten. Ze doen dus niet mee aan de verbindingen van het molekuul. Zo zitten er op het zuurstofatoom in PbO twee elektronen in een achthoekige baan. Zo'n elektron noemen we een n-elektron en het zit in een n-baan.

Ook voor molekulen geldt dat niet alle banen zijn toegestaan en dat elke baan meer of minder energie bezit.

Meestal vinden we het molekuul met zijn atomen en elektronen in banen met de minste energie (lekker lui!). Maar wel verschillende elektronen in verschillende banen. Om de een of andere reden kunnen ze niet allemaal in de baan met de laagste energie. Er kunnen slechts twee elektronen in een baan.



KERN BEWEGINGEN

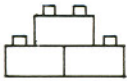
Zo dit is de start van de chemie. We moeten nog even terug naar de verbindingen. Bij Lego zijn die lekker strak en star. Ze bewegen niet. Bij molekulen is dat niet het geval. Alle atomen bewegen t.o.v. elkaar. Je kunt je dat voorstellen door bolletjes met veertjes er tussen. De bolletjes zijn dan de kernen en de veertjes de verbindingen. De veertjes kunnen ingedrukt worden, uitgerekt, maar ook gebogen, opzij en naar boven en naar onderen. Alles is mogelijk. Als we er wat extra energie in stoppen, gaan ze harder bewegen. Maar ook hier geldt dat niet alles is toegestaan. Stoppen we er meer energie in dan zullen ze niet steeds sneller gaan bewegen, maar alleen als we er meer in stoppen dan een bepaald minimum, een bepaalde drempel, enz. Net zoals op een trap. Het kost energie om een been omhoog te krijgen, maar we kunnen de energie pas gebruiken als het been de volgende trede bereikt heeft.

WEL OF GEEN KOPPELING?

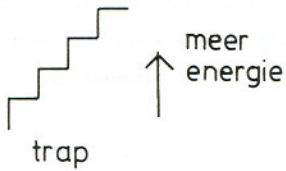
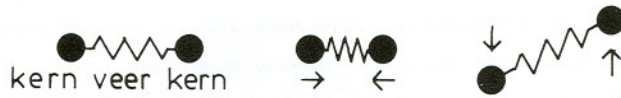
In de scheikunde worden in het algemeen molekulen beschreven met de beweging van de kernen en de elektronen onafhankelijk van elkaar. De gemeten energieën blijken goed overeen te komen met de boven beschreven modellen.

Het molekuul PBQ echter niet. Het blijkt dat als we een elektron uit de n-baan van het zuurstofatoom in een andere baan (π -baan van het molekuul) brengen, dat de atomen dan opeens anders t.o.v. elkaar gaan bewegen. We hebben dus een koppeling gekregen. Als we het elektron in een andere baan stoppen, dan heeft dat invloed op de beweging van de atomen.

Om nu te controleren of dat echt zo is doen we het volgende proefje. We vervangen een atoom door een zwaardere broeder. Je kunt je dan voorstellen dat de beweging van dat atoom t.o.v. de andere anders zal worden. Normaal heeft dat geen invloed op de elektronen, maar door de koppeling blijkt dat voor de door ons onderzochte stof PBQ wel het geval te zijn. N.l. de energie van de elektronen verandert als we de beweging van de kernen veranderen.



Lego verbinding



meeste molekulen:



PBQ:



He, ik merk elektronen!

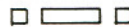


He, ik merk kernen!

PBQ:



zware kern



Kernen bewegen anders?

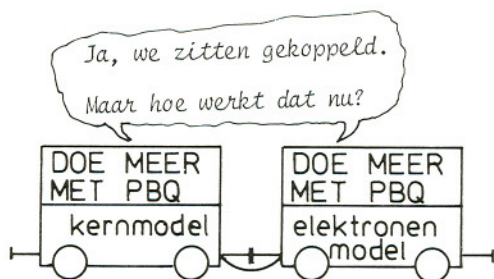
Dan ik ook!

KONKLUSIE

Het model van aparte elektron banen met hun eigen energieën en de kernen met hun aparte kernbewegingen blijkt voor het molekuul PBQ (para-benzo-chinon) niet altijd op te gaan. Erg interessant en de vraag is waarom? Daar heeft ons promotie onderzoek zich op gericht. Het lijkt er op dat we een tipje van de sluier hebben opgelicht.

Uit ons promotie onderzoek bleek dat een mogelijke oorzaak van dit afwijkende gedrag van PBQ is dat sommige elektronen zich zeer thuis voelen bij het zuurstofatoom. Ga je deze elektronen naar een andere baan brengen, dan probeert het zuurstofatoom met alle middelen elders een elektron weg te willen halen. Dit resulteert in grote beroering onder de atomen, die daardoor anders gaan bewegen.

Wilt U het onderzoek nu voortzetten?



"Wetenschap beoefenen is net zo iets als een
n-dimensionale kruiswoordpuzzel oplossen.
Het lukt je niet hem geheel op te lossen,
of als je denkt dat het je wel gelukt is
blijken er nog meer dimensies te bestaan."

JHL.