

Michael Fuhs

**Strukturuntersuchung mit
zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz
an Modellsystemen der Photosynthese
und
Stochastische Elektronenspinresonanz
bei 95 GHz**

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation
1999

1. Gutachter :	Prof. Dr. K. Möbius
2. Gutachter :	Prof. Dr. D. Stehlik
3. Gutachter :	Prof. Dr. K.-P. Dinse
Tag der Disputation :	20.5.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Elektronenspinpolarisation in stark gekoppelten Radikalpaaren	12
2.1	Eigenzustände des gekoppelten Radikalpaares	13
2.2	Spinpolarisierte Spektren ohne Relaxation und Rekombination . .	15
2.3	Stark gekoppelte Radikalpaare	19
2.3.1	Triplett-Mechanismus	20
2.3.2	ST_0 - und ST_- -Mischung	21
2.3.3	Spin-Bahn-Kopplung	22
2.4	Relaxation und Rekombination in stark gekoppelten Radikalpaaren	23
2.4.1	Redfield-Formalismus für Relaxation im Radikalpaar . . .	23
2.4.2	Anisotrope Spin-Rotations-Relaxation	27
2.4.3	Orientierungsabhängige Elektronenspinpolarisation	30
2.5	Singulett-Triplett-Übergangsraten bei starker Modulation der Austauschwechselwirkung	30
2.6	Anisotrope Elektronenspinpolarisation und Modulation der Aus- tauschwechselwirkung	38
3	Zeitaufgelöste EPR an Porphyrin-Chinon-Modellsystemen	40
3.1	Einführung	40
3.2	Experimentelle Details	44
3.3	Messungen und Diskussion	46
3.3.1	Substanzklasse II in gefrorener Lösung	46
3.3.2	Dyadensysteme im Flüssigkristall	55
3.3.3	Triadensystem im Flüssigkristall	60
3.3.4	Substanzklasse I in gefrorener Lösung	62
3.3.5	T_1 -Relaxationsmessung am Chinon-Anionradikal	68
4	Diskussion der zeitaufgelösten EPR-Experimente	70
4.1	Relaxationsprozesse in unterkühlten Flüssigkeiten	70
4.2	Molekülstruktur und Dynamik der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme	75
4.3	Einordnung der TREPR-Ergebnisse	77

5	Einführung in die stochastische Magnetische-Resonanz-Spektroskopie	80
5.1	Systemtheorie	80
5.1.1	Analyse linearer Systeme	81
5.1.2	Analyse nichtlinearer Systeme	84
5.1.3	Systemanalyse in der Frequenzdomäne	88
5.2	Stochastische Magnetische-Resonanz	89
5.3	Empfindlichkeitsvorhersagen für die verschiedenen Methoden . . .	91
5.4	Pseudostochastische Anregung mit Maximum-Length-Binär-Sequenzen (MLBS)	93
5.5	Stand in der NMR und X-Band-EPR	96
6	Stochastische Hochfeld-EPR bei 95 GHz	99
6.1	Experimenteller Aufbau	100
6.1.1	Mikrowellenbrücke	101
6.1.2	Bimodalresonator	105
6.1.3	Testproben	111
6.2	Messungen und Diskussion	112
7	Diskussion der stochastischen Hochfeld-EPR	125
7.1	Empfindlichkeit der stochastischen EPR	125
7.2	Stochastische EPR an transienten Radikalpaarzuständen?	129
8	Zusammenfassung	134
	Literaturverzeichnis	138
	Verzeichnis der Abkürzungen	147
	Danksagung	149
	Publikationen	151
	Lebenslauf	153
	Abstract	155

Verzeichnis der Abkürzungen

CIDNP	Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization
CIDEP	Chemically Induced Dynamic Electron Polarization
CCRP	Correlated Coupled Radical Pair
COSY	Correlation Spectroscopy
cw-EPR	continuous-wave EPR
γ_e	gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons
\bar{D}, D	dipolarer Wechselwirkungstensor, Nullfeldparameter
EPR	Electron Paramagnetic Resonance, Elektronenspinresonanz
FID	Free Induction Decay
FT	Fouriertransformation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
J_{ex}	Austauschwechselwirkung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLBS	Maximum Length Binary Sequence
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
PQ-Systeme	Porphyrin-Quinone (Chinon) -Systeme
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
ST-Mischung	Singulett-Triplett-Mischung
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	transversale Relaxationszeit
TREPR	transient EPR
W-Band-EPR	EPR bei 95 GHz/3.4 T
X-Band-EPR	EPR bei 9.5 GHz/0.34 T

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Klaus Möbius für die persönliche und finanzielle Unterstützung, das große Interesse an der Arbeit, das anregende Umfeld und die ausgezeichnete Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe.

Thomas Prisner danke dafür, daß ich vor und nach seinem Weggang aus Berlin von seinem Wissen profitieren konnte, und für den Enthusiasmus, mit dem er mich für die Stochastik begeistert hat. Es war ein großes Vergnügen, seine motivierende Art in der Nähe zu erleben. Sein Erfolg als Professor in Frankfurt freut mich sehr.

Für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der PQ-Systeme und die vielen Diskussionen bedanke ich mich bei Gordon Elger, Martin Fuchs, Elmar Johnen, Alexey Osintsev, Jakobian Vrieze und unserer Vorgängerin Jenny Schlüpmann. Alexander Schnegg danke ich für die Zusammenarbeit bei den PS I-Filmen. Das hat fast soviel Spaß gemacht wie unsere Rußlandreise. Meinen Vorgängern im W-Band-Labor, Martin Rohrer und Jens Törring, danke ich für die Anleitung und das angenehme Arbeitsumfeld. Jens Törring hat zudem mit der Computersteuerung auch einen wichtigen Anteil an den stochastischen Experimenten. Martin Plato hat sich nicht nur um die Digitalisierung der Fotos gekümmert, sondern war durchgehend ein konstruktiver Diskussionspartner. Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Atmosphäre und das gute Umfeld bedanken, insbesondere bei Helga Reeck und bei den Kollegen im W-Band-Labor, Anton Savitsky und Stefan Weber.

Prof. Dr. Harry Kurreck hat uns mit den PQ-Systemen versorgt und die Arbeit mit großem Interesse begleitet. Ihm und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Jörg v. Gersdorff, Arno Wiehe und Henrik Dieks, danke ich für die ausgezeichnete Kooperation. Prof. Dr. S. Yamauchi und seiner Gruppe danke ich für die Zusammenarbeit und die NITPY-Probe. Prof. Dr. D. Stehlik danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das Interesse an der Arbeit. Herr Müller und Frau Baeron danke ich für die konstruktive und schnelle Zusammenarbeit, insbesondere beim Bau des Bimodalresonators, aber auch bei all den anderen feinmechanischen „Kleinigkeiten“. Frank Kleinjung danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit. Er nahm die schwierige Aufgabe auf sich, mir deutlich zu machen, daß auch ich den ersten Entwurf umschreiben müsse. Für den schönen Buchumschlag danke ich Jürgen Fritze und seinen Plankton-Kollegen aus Darmstadt. Besonders sei meinen Eltern und allen meinen Freunden für die Unterstützung gedankt.

Die Arbeit wurde mit einem NaFöG-Stipendium unterstützt.

Publikationen

Veröffentlichungen von Teilen der Arbeit

G. Elger, M. Fuhs, P. Müller, J. v. Gersdorff, A. Wiehe, H. Kurreck, K. Möbius, *Time-Resolved EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions in Photosynthetic Model Porphyrin Quinone Triads*, Mol. Phys. **95**, 1309-1323 (1998).

G. Elger, H. Kurreck, A. Wiehe, E. Johnen, M. Fuhs, T. Prisner, J. Vrieze, *Models for Photosynthesis: EPR Studies of Cyclohexylene Linked Porphyrin Quinones*, Acta Chem. Scand. **51**, 593-601 (1997).

G. Elger, H. Möbller, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius, *EPR Studies of Photoinduced Electron Transfer Reactions in Cyclohexylene Linked Chlorin-Quinones*, Nukleonika **42**, 293-306 (1997)

Vorträge

M. Fuhs, *Hochfeld EPR mit stochastischer MW-Anregung*, DFG-Rundgespräch: Auflösungssteigerung in der Magnetischen Resonanz: Methoden und Anwendungen, 20.9 - 25.9.1998, Hirschegg

M. Fuhs, K. Möbius, J. Törring, T. Prisner, *High-Field EPR at 95 GHz with Stochastic Excitation*, International Experts' Workshop on the Present and Future of HF EPR Instrumentation, 1.3. - 2.3.1998, Illinois EPR Research Center, University of Illinois, Urbana (USA)

Poster

M. Fuhs, G. Elger, T. Prisner, A. Osintsev, J. Vrieze, H. Kurreck, K. Möbius, *Time-Resolved EPR (9.5 GHz and 95 GHz) on Light Induced Radical Pairs of Covalently Linked Porphyrin-Quinone Systems Polarised by Spin-Lattice Relaxation and Electron Recombination*, Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference: Magnetic Resonance and Related Phenomena, 2.8. - 7.8.1998, Berlin

M. Fuhs, G. Elger, J. Vrieze, T. Prisner, K. Möbius, *Structure and Librational Dynamics of the Radical Pair State of Covalently Linked Porphyrin-Quinone Systems: Time-Resolved High-Field EPR Studies*, Workshop on Magnetic Reso-

nance: Nuclear and Electron Relaxation, 25.5 - 31.5.1997, San Miniato (Italien)

M. Fuhs, K. Möbius, H. Mößler, H. Kurreck, J. Sessler, M. Huber, *On the Efficiency of Biomimetic Model Compounds for the Primary Processes of Photosynthesis – Electronic Control as a Relevant Parameter for Photoinduced Electron Transfer*, International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on Intra- and Intermolecular Electron Transfer, 29.10 - 31.10.1996, Berlin

M. Fuhs, J. Vrieze, G. Elger, E. Johnen, T.F. Prisner, K. Möbius, J.v. Gersdorff, H. Diecks, A. Wiehe and H. Kurreck, *The Radical Pair State of Covalently Linked Porphyrin-Chinones Studied By 95 GHz EPR*, Workshop: High-Field EPR Spectroscopy: Technology and Applications, 11.4 - 13.4.1996 Aussois (Savoie,France)

Sonstige Veröffentlichungen

M. Fuhs, H. Mößler, M. Huber, *EPR and ENDOR on Chlorin Anion and Cation Radicals: Electronic Structure of Models for Photosynthetic Electron Transfer*, Magn. Res. in Chem. **35**, 566-570 (1997)

M. Huber, M. Fuhs, *Frontier Orbitals of Porphyrin Donors in Biomimetic Model Compounds – Partial Lifting of Orbital Degeneracy in Asymmetric Porphyrins Studied by EPR on Anion Radicals*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100** 2057-2064 (1997)

J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, K. Möbius, *First Observation of the Excited Doublet State of a Radical-Triplet Pair in Solution: W-Band High-Field Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A **103**, 213-216 (1999)

J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, K. Möbius, *X- and W-Band Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Studies on Radical-Excited Triplet Pairs between Metalloporphyrins and Axial-Ligating Nitroxide Radicals*, J. Phys. Chem. A **101**, 5869-5876 (1997)

A. Berg, Z. Shuali, M. Asano-Someda, H. Levanon, M. Fuhs, K. Möbius, R. Wang, C. Brown, J. L. Sessler, *A First High-Field EPR Study of Photoinduced Electron Transfer in a Base-Paired Porphyrin-Dinitrobenzene Supramolecular Complex*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 7433-7434 (1999)

Abstract

The high quantum efficiency of photosynthetic energy conversion is closely related to the structure of the protein complexes in which the primary process, a light-induced electron transfer from a donor to an acceptor molecule, takes place. The scope of the present work is to contribute to a better understanding of the structure function relationship of the electron transfer processes.

The first part concerns the investigation of the structure of biomimetic model compounds, which consist of porphyrin electron donors covalently linked to quinone electron acceptors. The applied method is time-resolved electron spin resonance (transient EPR, TREPR) at intermediate magnetic fields (0.34 T/9.5 GHz, X-Band) and high magnetic fields (3.4 T/95 GHz, W-Band) on the light-induced spin-correlated radical pair states. It is shown that the systems form strongly coupled radical pairs, whose TREPR line shapes are mainly determined by fast electron recombination together with two dynamic effects: spin-lattice relaxation and modulation of the exchange interaction. The electron spin polarization caused by these effects are theoretically described. This allows conclusions to be drawn concerning molecular dynamics and flexibility of the systems. To yield long lived radical pair states these two mechanisms have to be suppressed by reducing the molecular flexibility.

The second part deals with the development of Fourier-transform (FT) high-field EPR using stochastic microwave excitation in order to increase the resolution of the experimental method applied on radical pair states on unoriented samples. 1D-FT-EPR experiments at 3.4 T/95 GHz with an excitation bandwidth of 14 mT/390 MHz show that it is possible to implement this method at high fields / high frequencies. This result leads to a discussion of the potential applications of stochastic multi-dimensional FT EPR to biological samples like correlation spectroscopy (COSY) on partially ordered films of Photosystem I.