

3 Zeitaufgelöste EPR an Porphyrin-Chinon-Modellsystemen

Im letzten Kapitel wurden Modelle zur Elektronenspinpolarisation in stark gekoppelten Radikalpaaren dargestellt. Diese werden jetzt auf die lichtinduzierten Radikalpaare der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme angewandt. In der Einleitung wurde bereits der Rahmen dargelegt, in dem die Untersuchungen stehen. Jetzt werden zuerst die Arbeiten von F. Lenzian, J. Schlüpmann und anderen dargestellt, auf denen diese Arbeit aufbaut. Dabei werden nur die grundlegenden Ergebnisse wiederholt, eine ausführliche Auseinandersetzung damit findet in der Diskussion statt, die, was die Interpretation im Rahmen des dargestellten Modells betrifft, fortlaufend mit der Darstellung der experimentellen Ergebnisse erfolgt. Eine übergeordnete Diskussion der gefundenen Relaxationseffekte, der teilweise großen Modulation von J_{ex} und der daraus folgenden Erkenntnisse für die Molekülstruktur findet im Anschluß in Kap. 4 statt.

3.1 Einführung

In Abb. 3.1 ist das Reaktionsschema dargestellt, wie es von Lenzian et al. [33, 34] vorgeschlagen wurde. Nach Lichtanregung des Porphyrins in den angeregten Singulettzustand $P^{S*}Q$ findet bei Raumtemperatur ein schneller Elektronentransfer in den Singulett-Radikalpaarzustand $(P^{+\bullet}-Q^{-\bullet})^S$ statt. Da die Singulett-Rekombinationsrate in den Grundzustand $(PQ)^{S0}$ schneller als $k_{SRC} > 10^8 \text{ s}^{-1}$ [74] ist, ist das Radikalpaar zerfallen, bevor ein TREPR-Signal detektiert werden kann. Bei tieferen Temperaturen erfolgt der Elektronentransfer langsamer und Inter-System-Crossing (ISC) in den angeregten Triplettzustand $P^{T*}Q$ kann damit konkurrieren. Aus dem angeregten Triplettzustand findet dann der Elektronentransfer in den Triplett-Radikalpaarzustand $(P^{+\bullet}-Q^{-\bullet})^T$ statt, dessen Dynamik mit TREPR beobachtet werden kann.

Zuerst wurde mit X-Band-TREPR das Radikalpaar des in Abb. 3.2 abgebildeten *P-trans*CH-BQ ausgiebig untersucht [75, 36]. Es wurde auf einer Mikrosekunden Zeitskala bei Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes in polaren Lösungsmitteln (Ethanol u.a.) beobachtet. Das Temperaturfenster, in dem die Spektren detektiert werden konnten, ist mit ca. 30 K sehr klein. Die molekulare Beweglichkeit ist so eingeschränkt, daß in diesem Temperaturbereich unorientierte Pulverspektren erhalten werden, also die \bar{G} -Tensoren und der di-

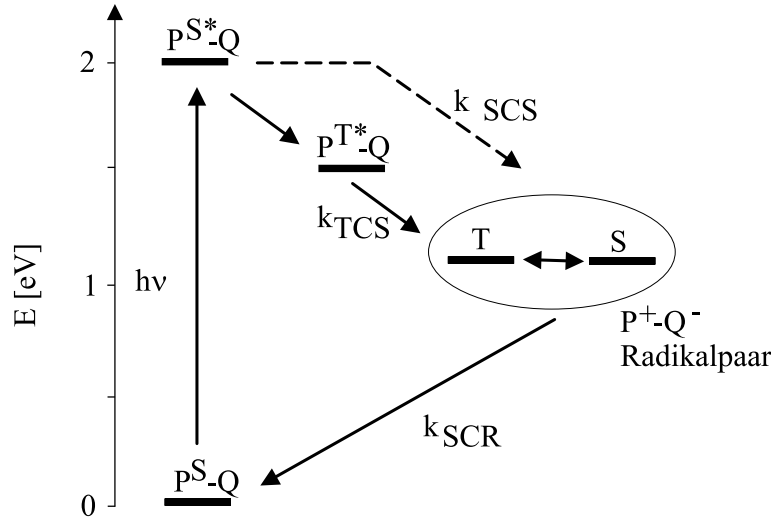


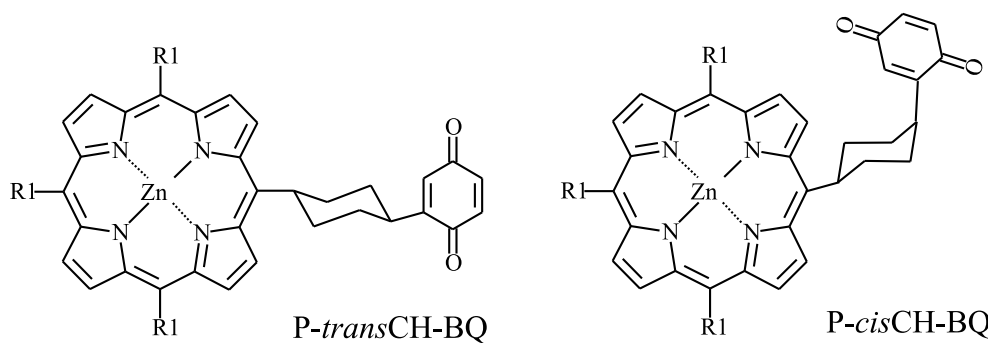
Abbildung 3.1: Energie- und Reaktionsschema für das Porphyrin-Chinon-Dyadensystem *P-trans*CH-BQ.

polare Tensor im Spektrum als inhomogene Linienbreite erscheinen. Bei tieferen Temperaturen findet kein Elektronentransfer mehr statt, und es wird das langlebige Triplettenspektrum des P^{T*} beobachtet. Das X-Band-TREPR-Spektrum des *P-trans*CH-BQ erschien vollständig in Emission. Das wurde so interpretiert, daß durch ST_- -Mischung der $|T_- \rangle$ Zustand schnell entvölkert wird (s. Kap. 2.3.2). Als auch ein erstes W-Band-Spektrum vollständig emissiv war, konnte die einfache Interpretation mit der ST_- -Mischung, die durch eine beinahe Entartung von $|S \rangle$ und $|T_- \rangle$ entsteht, nicht mehr aufrecht erhalten werden. In der Folge wurde der in Kap. 2.5 dargestellte 1. Ansatz zur Lösung des Problems durch die Annahme einer stark modulierten Austauschwechselwirkung entwickelt [24].

Es zeigte sich, daß die PQ-Dyadensysteme, bei denen nur ein Chinon-Akzeptor vorhanden ist, in zwei Substanzklassen eingeteilt werden können. In den Systemen der Substanzklasse I ist die Bindung des Chinons zum Cyclohexylenring relativ flexibel. Ihre TREPR-Spektren sind wie im letzten Absatz beschrieben über einen weiten Temperaturbereich in X- und W-Band vollkommen emissiv. Bei den Systemen der Substanzklasse II ist die Beweglichkeit des Chinons durch zusätzliche Substituenten eingeschränkt. Ein Repräsentant dieser zweiten Klasse ist das in Abb. 3.2 abgebildete *P-trans*CH-TMQ. Das X-Band-TREPR-Spektrum des *P-trans*CH-TMQs hat keine Nettopolarisation, d. h. das Integral darüber ist Null. Es wurde damals im Rahmen des in Kap. 2.2 beschriebenen CCRP-Modells so interpretiert, daß sich ein schwach gekoppeltes Radikalpaar bildet¹.

¹Es gab zuvor schon mal einen Ansatz, die Systeme als stark gekoppelte Radikalpaare zu interpretieren. Da die Mechanismen zu den gefundenen X-Band-Linienformen nicht verstanden waren, wurde diese Interpretation verworfen [76].

Dyadensysteme der Substanzklasse I



Dyadensystem der Substanzklasse II

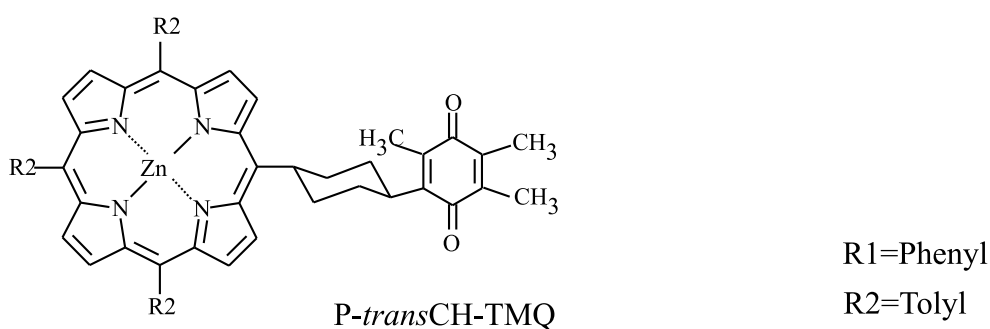


Abbildung 3.2: Porphyrin-Chinon-Dyadensysteme. Die molekularen Achsen des Radikalpaars werden in Abb. 3.6 (Seite 49) definiert.

Hasharoni et al. [35, 37] nutzten aus, daß in der nematischen und der „Soft-Glass“ Phase von Flüssigkristallen die PQ entlang einer Symmetrieachse teilweise orientiert sind [77]. Durch die Orientierungsselektion werden die EPR-Signale verstärkt und Parameter können im Prinzip besser aufgelöst werden. Es wurden die Substanzen $P\text{-}trans\text{CH-BQ}$ und $P\text{-}cis\text{CH-BQ}$ aus der Substanzklasse I untersucht. Im Flüssigkristall ergab sich auch für diese Systeme ein Polarisationsmuster ohne Nettopolarisation. Die für $P\text{-}trans\text{CH-BQ}$ und $P\text{-}cis\text{CH-BQ}$ leicht unterschiedlichen Polarisationsmuster wurden qualitativ durch die Abweichung des $P\text{-}cis\text{CH-BQ}$ von der planaren Struktur erklärt [35], was einen Effekt auf den Triplett-Mechanismus haben soll. Die Frage nach der Ursache für die unterschiedlichen Polarisationsmuster im Flüssigkristall und in Ethanol blieb offen.

In Abb. 3.3 ist das Triadensystem $P\text{-}trans\text{CH-TCQ}_{AB}$ gezeigt, bei dem zwei Chinon-Akzeptoren Q_A und Q_B vorliegen. Es stellt sich die Frage, ob durch den größeren Abstand der Radikale im Radikalpaar $P^+ \text{-} Q_A \text{-} Q_B^-$ die elektronische Kopplung und damit auch die Austauschwechselwirkung kleiner und die Rekombination langsamer werden als in den Dyadensystemen. Das System $P\text{-}trans\text{CH-TCQ}_A$ ist strukturell gleich dem Triadensystem $P\text{-}trans\text{CH-TCQ}_{AB}$, außer daß

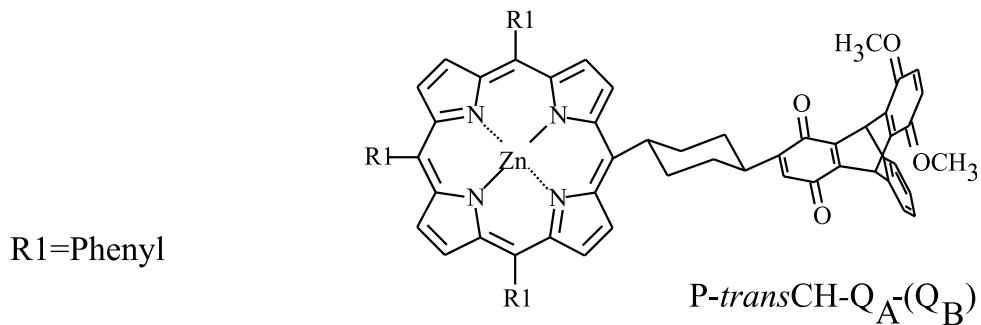
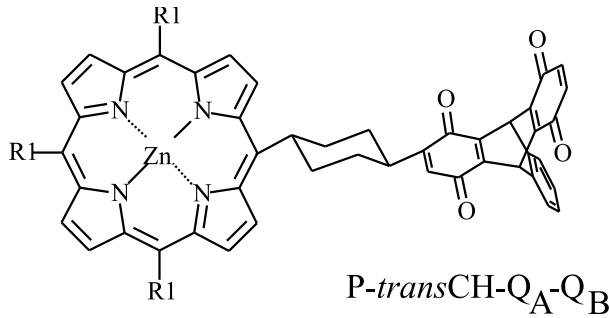


Abbildung 3.3: Porphyrin-Chinon-Triadensysteme. Die Struktur der beiden Systeme sind sehr ähnlich, im $P\text{-transCH-TCQ}_A$ ist der zweite Akzeptor Q_B jedoch vorreduziert, so daß dieses System ein Radikalpaar wie die Dyadensysteme bildet.

der zweite Chinon-Akzeptor vorreduziert und damit blockiert ist. Wie erwartet, zeigt das System in gefrorener Lösung das gleiche emissive Spektrum wie die Dyadensysteme aus Substanzklasse I [78].

Die Größe der Austauschwechselwirkung kann nicht einfach abgeschätzt werden. Es gibt zwar semiempirische Vorhersagen über die Abstandsabhängigkeit von $J_{ex}(r)$, sie sind für den Fall der PQ Systeme aber nicht sehr hilfreich. Im allgemeinen wird eine exponentielle Abhängigkeit der Form $J_{ex}(r) = J_{ex0} \exp[-\alpha_J (r-r_0)]$ angenommen, was das Überlappintegral der beiden beteiligten Orbitale wiedergeben soll. J_{ex0} , α_J und r_0 wurden experimentell für verschiedene Systeme bestimmt und variieren in der Literatur stark. Mit den verschiedenen Werten ergeben sich für die die PQ-Systeme mit Abständen von 0.98 nm – 1.5 nm Werte für J_{ex} zwischen 0 und 10^4 mT ([79] und Referenzen in [24]). Es stellt sich also die Frage, ob anhand der TREPR-Spektren die Größe von J_{ex} abgeschätzt werden kann.

Im folgenden Teil meiner Arbeit zeige ich mit Hilfe von TREPR-Messungen bei unterschiedlichen Mikrowellenfrequenzen (X- und W-Band), daß die Systeme alle stark gekoppelte Radikalpaare bilden, deren spektrale Eigenschaften nicht durch die bisher benutzten Mechanismen wie Triplett-Mechanismus und ST -Mischung interpretiert werden können. Stattdessen muß für Substanzklasse II in

allen Lösungsmitteln und für Substanzklasse I im Flüssigkristall ein anisotroper Entvölkerungsmechanismus verantwortlich sein. Es wird vorgeschlagen, daß Spingitter-Relaxation dafür verantwortlich ist. Es wird eine konsistente Beschreibung der Radikalpaarspektren in X- und W-Band für unterschiedliche Porphyrin-Chinon-Systeme aus Substanzklasse I und II in den verschiedenen Lösungsmitteln gegeben. Bei einem System mit einer derart großen Zahl an freien Parametern ist es immer problematisch, sich auf eine Lösung festzulegen. Deshalb werden nicht nur numerische Simulationen mit dem vorgeschlagenen Modell mit der anisotropen T_1 -Relaxation gezeigt. Das Modell wird durch eine ausführliche Diskussion der experimentellen Linienformen veranschaulicht. Dadurch wird auch klar, daß andere mögliche Polarisationsmechanismen unplausibel sind.

3.2 Experimentelle Details

Spektrometer

Die cw-, gepulsten und zeitaufgelösten Messungen wurden bei 3.4 mT/95 GHz (W-Band) mit den von Burghaus et al. [80] und Prisner et al. [81, 82] beschriebenen Aufbauten durchgeführt. Es wurde ein Zylinderresonator mit einer Güte von 1000–2000 und dem Konversionsfaktor von ca. $50 \mu\text{T}/\sqrt{W}$ in der TE_{011} -Mode benutzt. Die maximale Ausgangsleistung der Mikrowellenbrücke ist 14–17 dBm, die Mikrowellenfeldstärke am Maximum innerhalb des Resonators beträgt 0.35 mT, die $\pi/2$ -Pulslänge beträgt ca. 40 ns. Wenn nicht anders angegeben, ist als Mikrowellenleistung für die cw- und zeitaufgelösten Messungen –6 dBm gewählt worden. Für die nicht-gepulsten Messungen wurde teilweise auch die in Kap. 6.1.1 ausführlich beschriebene Mikrowellenbrücke verwendet, die so verändert wurde, daß in Reflexion mit dem Zylinderresonator gemessen werden konnte. Die Messungen bei 0.34 mT/9.5 GHz (X-Band) sind ausführlich von Elger [38] und Johnen [83] beschrieben. Die Lichtanregung wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd:Yag Laser bei 532 nm durchgeführt. Die Pulslänge betrug ca. 5 ns und die Repetitionsrate 10 Hz. Die Spektren wurden in der Regel über 30 min gemittelt.

Kalibrierung der W-Band-Messungen

Die W-Band-Messungen werden über einem Sweep des Stromes durch die eigens dafür vorgesehenen Spulen im supraleitenden Magneten gemessen. Um die Stromachse auf das entsprechende Magnetfeld zu kalibrieren, wurde eine Mn^{2+} -Standardprobe mit in den Resonator eingebracht, deren g -Faktor und Hyperfeinkopplungskonstante bekannt sind ($g = 2.00101(5)$, $a = -8.710(3)$ mT) [80]. Die Kalibrierung der zeitaufgelösten Messungen ist problematischer als die der cw-

Messungen, da das Signal der Standardprobe hier nicht über dem Spektrum liegt. Die Kalibrierung erfolgt deshalb in vorhergehenden cw-Messungen. Dadurch sinkt wegen der begrenzten Stabilität des Spektrometers und den Nichtlinearitäten des Magnetfeldsweeps allerdings die Genauigkeit.

Proben

Die untersuchten Proben sind in Abb. 3.2 und 3.3 dargestellt. Sie wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Kurreck am Institut für Organische Chemie von J. v. Gersdorff, H. Dieks und A. Wiehe synthetisiert. Die Synthese des P-*trans*CH-BQ und P-*cis*CH-BQ ist von v. Gersdorff et al. [84], die des P-*trans*CH-TCQ_A von Wiehe et al. [85], die des P-*trans*CH-TMQ von Diecks et al. [86] beschrieben worden. Der besseren Lesbarkeit wegen werden in dieser Arbeit die in den Bildern angegebenen Namen verwendet, dabei steht CH für Cyclohexylen, BQ für Benzochinon, TMQ für Trimethylchinon und TCQ für Tripticienchinon.

Probenpräparation in polaren Lösungsmitteln

Die Proben in Ethanol, Toluol und 1,2-Dimthoxyethan (DME) (Aldrich) und in den Gemischen wurden am Hochvakuumpumpstand entgast und luftdicht abgeschmolzen. Für die Präparation der Proben für die X-Band-Messungen wurde das schon oft beschrieben [75, 38]. Die Konzentration wurde zwischen 0.1 – 5 mmol/l variiert.

Die Präparation der W-Band-Proben verläuft prinzipiell genauso, es gibt aber Komplikationen wegen des kleineren Kapillardurchmessers, der durch die dielektrische Dämpfung der Lösungsmittel begrenzt wird. Die möglichen Außendurchmesser bei einer Wandstärke von 0.01 mm betragen 0.5 mm für Ethanol, 0.6 mm für DME und 0.65 mm für Toluol. Die Lösung kann nicht in der Kapillare entgast werden. Daher wurde folgende Prozedur angewandt: Die Probe wurde in Toluol gelöst, in die Quarzkapillare gefüllt, ohne daß sich Luftblasen bilden. Das Lösungsmittel wurde abgepumpt, so daß sich die Probe fein verteilt auf der Glaswand befindet. Das in einem anderen Behälter sorgfältig entgaste Lösungsmittel wurde aufdestilliert und die Kapillare sofort abgeschmolzen. Es ergeben sich einige Limitationen: Wenn sich nach dem Einfüllen der Probe Luftblasen in der Kapillare befinden, wird ein großer Teil der Probe in die Glaszuführung gespritzt. Wenn das Lösungsmittel von oben aufdestilliert wird, löst sich die Probe und fließt in den unteren Bereich der Kapillare, so daß sich eine inhomogene Probenverteilung einstellt. Es ist fast unmöglich, in den dünnen Kapillaren eine Durchmischung und damit nach dem Abschmelzen eine homogene Verteilung zu erreichen. Das ist auch der Grund dafür, daß nur Proben präpariert werden können, die sich gut lösen.

Deshalb konnten keine PQ-Proben in Ethanol ohne Zumischung von Toluol oder DME hergestellt werden. Es wurde versucht, die Proben mit einer Konzentration von 1 mmol/l herzustellen. Angesichts der Schwierigkeiten der Präparation kann sie aber um mindestens einen Faktor 5 schwanken.

Das Anionradikal des 2,3-Dimethyl-1,4-Benzochinon wurde in deuteriertem Isopropanol unter Spülen mit N_2 durch Zugabe von K-*t*-BuO erzeugt [87].

Probenpräparation im Flüssigkristall

Der Flüssigkristall E7 mit den Phasenübergängen kristallin \leftrightarrow Soft Glass \leftrightarrow nematisch \leftrightarrow isotrop bei 210 K, 263 K und 333 K wurde von Merck (Poole, UK) bezogen. Die Präparation der Proben für das X-Band ist von Elger [38] beschrieben worden. Der maximal mögliche Kapillardurchmesser für das W-Band ist 0.6 mm. Deshalb konnten keine Proben am Vakuumpumpstand hergestellt werden. Stattdessen wurde der Flüssigkristall in die Kapillare gegeben, die pulverförmige Probe hinzugefügt, die Kapillare im Wasserbad auf 313 K erhitzt und 20 min mit Argon gespült. Auch bei dieser Temperatur ist der Flüssigkristall noch so viskos, daß viel Lösung durch Herausspritzen verloren geht. Um diese Verluste so gering wie möglich zu halten, wurden Kapillaren mit einem Ansatz von 3 cm Länge und 3 mm Durchmesser verwendet, in denen sich ein Teil der Verluste wieder sammelt. Nach den Spülen wurde mit einer dünnen Kapillare die Argonatmosphäre vom Boden der Meßkapillare herausgezogen, so daß sich die Flüssigkristalllösung möglichst ohne Luftblasen im unteren Teil der Meßkapillare sammelt. Die Kapillare wird abgebrochen und mit Vakuumfett verschlossen.

Simulationen

Zur Simulation der zeitabhängigen TREPR-Spektren wurde das Differentialgleichungssystem, das die in Abb. 2.2 (Seite 20) dargestellten Übergänge beschreibt, numerisch integriert. Die Spektren ergeben sich aus den Besetzungszahldifferenzen nach Gl. 2.1. Zur Kontrolle wurde auch die Liouvillegleichung 2.14 unter Berücksichtigung der Spindynamik im Triplett-Vorläufer numerisch integriert. Bis auf die dann erwartete Abhängigkeit von T_2 ergab sich das gleiche Ergebnis.

3.3 Messungen und Diskussion

3.3.1 Substanzklasse II in gefrorener Lösung

In Abb. 3.4 sind die in einem Ethanol/Toluol Gemisch bei 150 K aufgenommenen TREPR-Spektren bei 9.5 GHz (X-Band) und 95 GHz (W-Band) dargestellt.

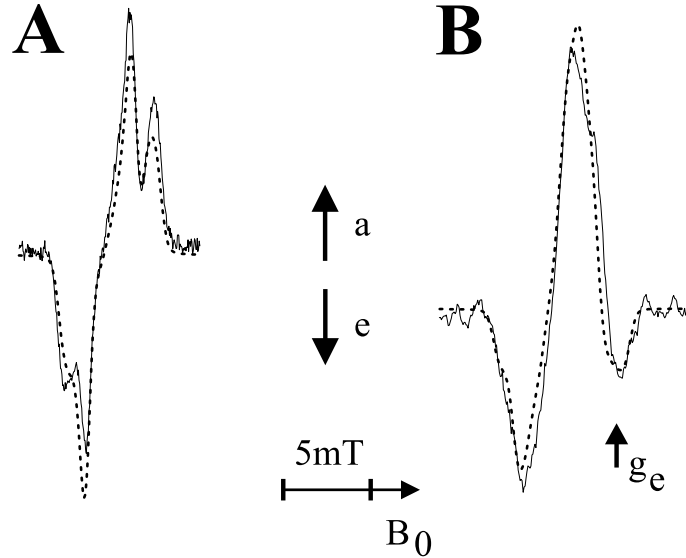


Abbildung 3.4: TREPR-Spektren (durchgezogen) von *P-trans*CH-TMQ in einem Ethanol/Toluol Gemisch (1:1) bei 150 K bei (A) 0.34 T/9.5 GHz (X-Band) und (B) 3.4 T/9.5 GHz (W-Band). Das X-Band-Spektrum ist mit einem Integrationsfenster nach dem Laserpuls von 1 – 2 μ s, das W-Band-Spektrum mit 4 – 5 μ s aufgenommen. Das X-Band-Spektrum ist emissiv-emissiv-absorptiv-absorptiv (eaaa) polarisiert. Die Simulationen (gestrichelt) sind mit dem Modell der anisotropen Polarisation in einem stark gekoppelten Radikalpaar berechnet. Die Parameter finden sich in den Tabellen 3.1 und 3.2

Das X-Band-Spektrum ist über ein Zeitfenster von 1 – 2 μ s nach dem Laserpuls, das W-Band-Spektrum über 4 – 5 μ s integriert. Spektren für andere Integrationsfenster sind in Abb. 3.5A gezeigt. Für Verzögerungszeiten von mehr als 1 μ s bleibt die Linienform relativ unverändert und zeigt mit X-Band-TREPR ein emissiv-emissiv-absorptiv-absorptiv (eaaa) Polarisationsmuster. Das Muster mit W-Band-TREPR ist eae. Diese Polarisation entsteht also in einer Mikrosekundenzeitskala und ist nach ca. 10 μ s vollständig zerfallen. Für kurze Verzögerungszeiten ist ein ae polarisiertes Spektrum sichtbar. Diese charakteristischen Eigenschaften wurden auch in reinem Ethanol und in DME als Lösungsmittel erhalten, wenn eine Temperatur 5 – 10 K unterhalb des Schmelzpunktes eingestellt wurde. Bei 140 K ist die Dynamik etwas langsamer und das frühe ae polarisierte Spektrum erscheint mit geringerer Intensität (Abb. 3.5C). Unterhalb von 130 K findet kein Elektronentransfer statt, und es wird das polarisierte ZnTPP-Triplett-Spektrum beobachtet.

Die abgebildeten Simulationen sind mit dem Modell der anisotropen Relaxation in einem stark gekoppelten Radikalpaar berechnet. Es wurde angenommen, daß eine Rotationsdiffusion um die molekulare *X*-Achse durch Spin-Rotations-Wechselwirkung Relaxation zwischen den Triplettzuständen und dem schnell re-

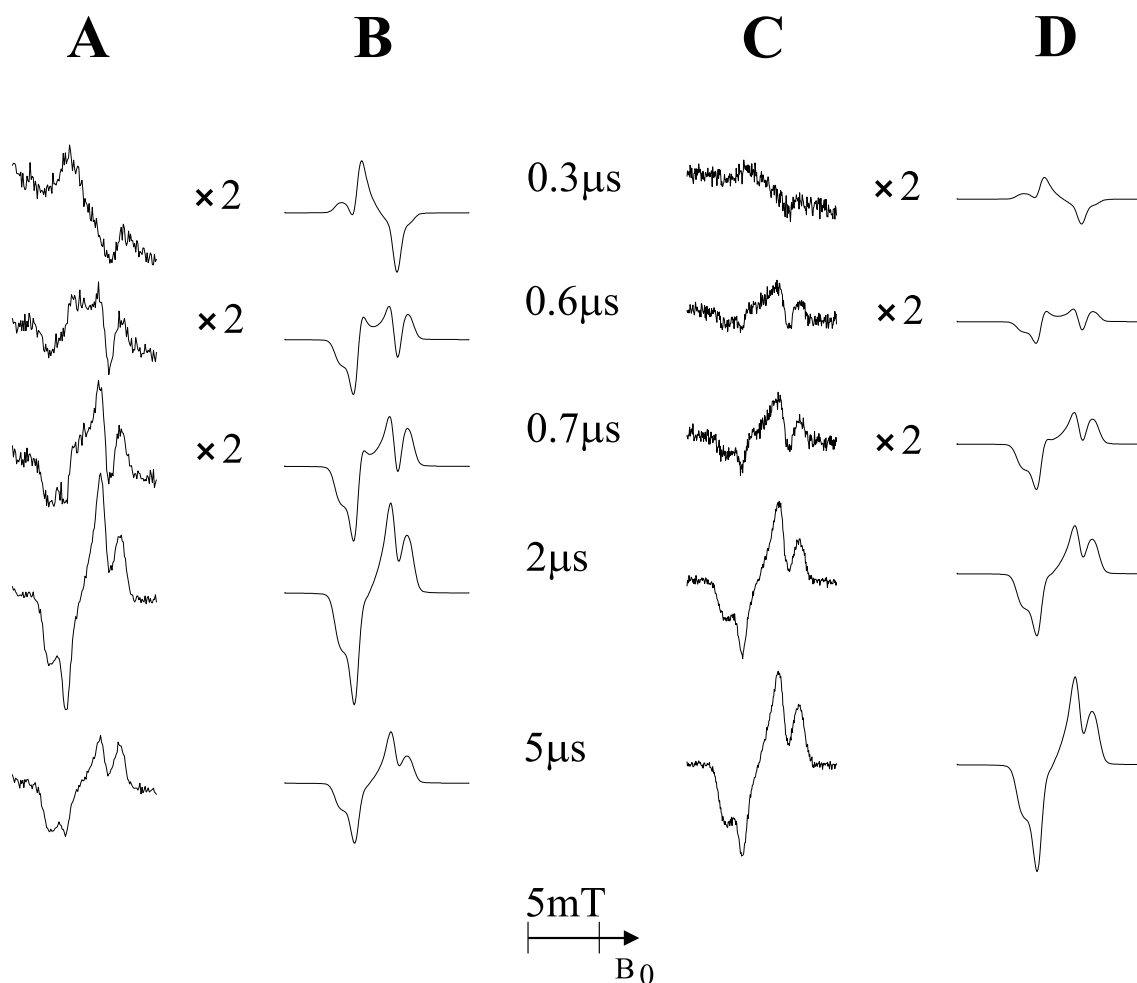


Abbildung 3.5: **A**: Dynamik des X-Band-TREPR-Spektrums aus Abb. 3.4. Die angegebenen Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls sind die Mittelpunkte der 100 ns langen Integrationsfenster. **C**: Dynamik bei 140 K . Simulationen **B** und **D** mit anisotroper Relaxation mit den im Text besprochenen Parametern aus Tabelle 3.1, 3.2 und 3.3.

kobinierenden Singulettzustand entsprechend Gl. 2.31 induziert. Die molekularen Achsen sind in Abb. 3.6 definiert. Die X - und die Y -Achse unterscheiden sich für die EPR nur aufgrund der anisotropen \bar{G} -Tensoren, da angenommen wurde, daß der Nullfeldtensor zylindersymmetrisch ist ($E = 0$). Die Simulationsparameter, die bis auf die Größe der Austauschwechselwirkung J_{ex} aus anderen Messungen bekannt sind, sind in Tabelle 3.1 gegeben. Die Parameter, die auf die Spektren bei 150 K angepaßt wurden, sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Für die Spektren bei 140 K mußten die kinetischen Parameter entsprechend Tabelle 3.3 angepaßt werden. Der Vergleich der Zeitentwicklung der TREPR-Spektren mit der der Simulationen in Abb. 3.5 zeigt, daß insbesondere der Übergang der ae in eine $eeaa$ Linienform gut wiedergegeben wird. Im folgenden soll zuerst die anisotrope Relaxation veranschaulicht werden, danach werden die einzelnen Simulationspa-

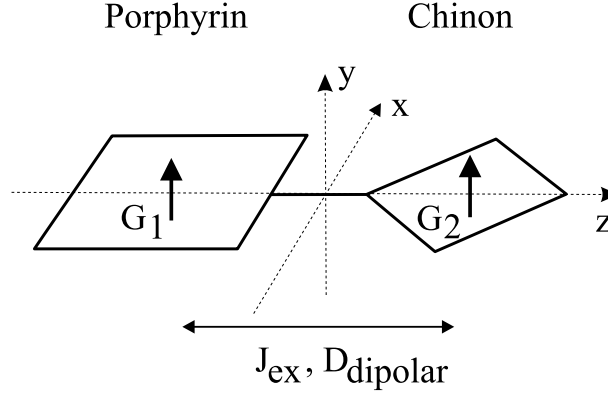


Abbildung 3.6: Schematisiertes PQ-System. Im Text werden die eingezeichneten Achsen zur Beschreibung der anisotropen Wechselwirkung verwendet. Die Z -Achse liegt durch die Hauptachse des zylindersymmetrischen Nullfeldtensors fest, die X -Achse wird senkrecht dazu in die Porphyrin-Ebene gelegt. X - und Y -Achsen sind für die EPR nur wegen der anisotropen $\bar{\bar{G}}$ -Tensoren unterscheidbar.

parameter und schließlich alternative Modelle diskutiert.

Im allgemeinen wird das TREPR-Pulverspektrum durch die Überlagerung der Anisotropie des Chinon- $\bar{\bar{G}}$ -Tensors und der Anisotropie des Nullfeldtensors bestimmt. Die Feldpositionen des X-Band-Spektrums lassen sich den Molekülen mit bestimmten Orientierungen zuordnen. Ist $Z \parallel B_0$, folgt $d = 2/3 D$; ist $Z \perp B_0$, folgt $d = -1/3 D$. Die äußeren Linien entsprechen deshalb den Z -Orientierungen, die inneren Linien den X - und Y -Orientierungen. Wegen der $\bar{\bar{G}}$ -Anisotropie des Q^- sind die Übergänge der Y -Orientierung, die der Z_C -Orientierung im Q^- - $\bar{\bar{G}}$ -Tensor-Hauptachsensystem entspricht ($g_{zz} = 2.0029$) [88], um 0.4 mT zu höheren Feldwerten im Vergleich zur X -Orientierung verschoben, die sich näherungsweise mit der X_C -Orientierung des Q^- - $\bar{\bar{G}}$ -Tensors deckt ($g_{xx} = 2.00645$). Das experimentelle eaaa Spektrum für spätere Zeiten zeigt, daß die Linienpaare, die zur Z - und X -Orientierung gehören, ea Linienform haben, und daß das Linienpaar, das zur Y -Orientierung gehört, eine ae Linienform hat. Dadurch ergibt sich die asymmetrische Linienform des X-Band-Spektrums. Noch offensichtlicher wird dieser Sachverhalt im W-Band-Spektrum: Dort ist die Verschiebung der spektralen Anteile der Y -Orientierung mit 4 mT größer als die Aufspaltung durch den Nullfeldtensor und der emissive Anteil auf der Hochfeldseite kann der Y -Orientierung zugeordnet werden.

Damit kann direkt auf die Besetzung der einzelnen Triplett-niveaus für die jeweilige Orientierung geschlossen werden kann. Sie sind in Abb. 3.7 dargestellt. Damit die einzelnen Orientierungen zum EPR-Spektrum wie diskutiert beitragen, muß in der Y - und Z -Orientierung $|T_0\rangle$ mehr bevölkert sein als $|T_{\pm}\rangle$, in der X -Orientierung ist es genau umgekehrt. In dem System herrscht also eine anisotrope

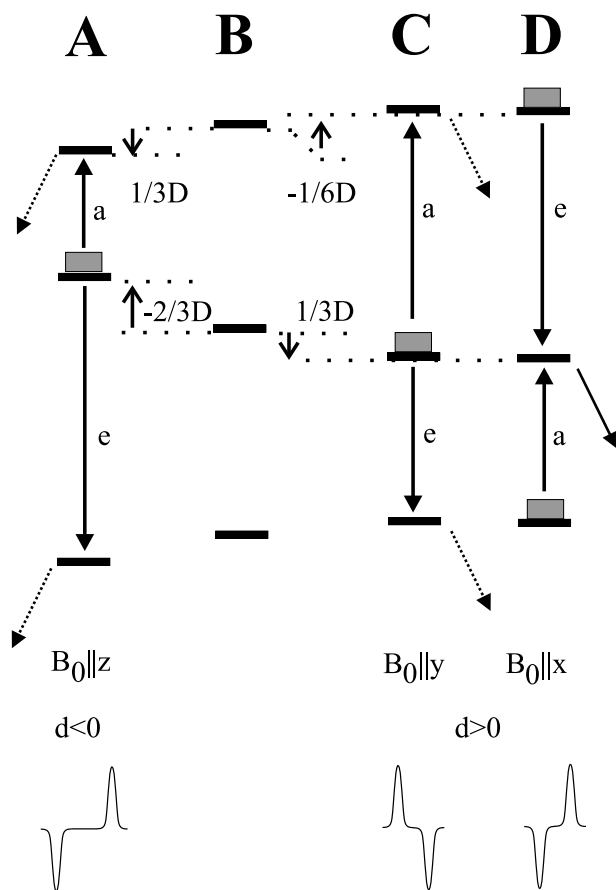


Abbildung 3.7: **Oben:** Triplett-Energieniveaus in einem stark gekoppelten Radikalpaar für unterschiedliche Orientierungen zum äußeren Magnetfeld entsprechend den Achsen aus Abb. 3.6. Es sind anisotrope Relaxationspfade und die resultierenden Populationen eingezeichnet, wie sie beim *P-trans*CH-TMQ auftreten. **Unten:** Schematisierte Beiträge zum TREPR-Spektrum der jeweiligen Orientierungen.

Elektronenspinpolarisation, die symmetrisch zur X -Achse ist. Mit der für die Simulation angenommene Rotationsdiffusion um die molekulare X -Achse wird genau das erreicht. Die einfache Zuordnung der Orientierungen entlang der drei molekularen Achsen ist nur erlaubt, solange diese Achsen die größte Polarisation aufweisen und den Extrempunkten im Spektrum entsprechen. Das ist auch noch bei kleineren Abweichungen der Rotationsachse von $\pm 15^\circ$ der Fall. Bei größeren Abweichungen ändert sich die Linienform drastisch.

Zu frühen Zeiten nach dem Laserpuls wird ein *ae* TREPR-Spektrum beobachtet. Die dafür notwendige anisotrope Spinpolarisation wird durch den Triplett-Mechanismus erzeugt (s. Kap. 2.3.1). Im ZnTPP wird in der Y -Orientierung durch Inter-System-Crossing $|T_0\rangle$ am meisten bevölkert, für $Y \perp B_0$ wird $|T_{\pm}\rangle$ am meisten bevölkert, da das ISC im ZnTPP^{*T**} Vorläufer bevorzugt nach $|T_{ZZnTPP}\rangle$ stattfindet. Daraus ergibt sich ein *ae* Spektrum.

Das TREPR-Spektrum des *P-trans*CH-TMQ kann also so interpretiert werden, daß nach Lichtanregung ein stark gekoppeltes Radikalpaar entsteht, dessen frühe Polarisation durch Triplett-Mechanismus und dessen Polarisation zu späteren Zeiten durch anisotrope T_1 -Relaxation in den schnell rekombinierenden Singulettzustand hervorgerufen wird. Die Relaxation muß in der Form anisotrop

\bar{G} -Tensoren

	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
P ⁺	2.00265	2.00265	2.0022
Q ⁻	2.00645	2.00526	2.00229

Eulerwinkel der Tensoren im P⁺-Hauptachsensystem

	β	γ	δ
Q ⁻ - \bar{G} -Tensor	-13.3	174.1	-159.0
Nullfeldtensor	2.8	-97.2	

Spin-Spin Kopplung

Austauschwechselwirkung $J_{ex} = -50$ mT

Zeitkonstanten für Elektronentransfer und Relaxation:

P ^{S*} \longrightarrow P ^{T*} Inter-System-Crossing	$k_{ISC} = 10^9$ s ⁻¹
Triplet-Vorläufer P ^{T*} T ₁ -Relaxation	$W_{1prec} = 10^7$ s ⁻¹
Singulett-Elektronenrekombination	$k_{SCR} = 10^8$ s ⁻¹
Triplet-Elektronenrekombination	$k_{TCR} = 0$

Tabelle 3.1: Feste Parameter für die Simulation der TREPR-Spektren des P-*trans*CH-TMQ. Als Q⁻- \bar{G} -Tensor wurde des Benzochinons genommen, der mit W-Band-Messungen bestimmt wurde [88]. Der P⁺- \bar{G} -Tensor ist aus theoretischen Überlegungen abgeschätzt worden. Wegen der geringen Anisotropie ist das eine unkritische Größe. Die relativen Orientierungen der Tensoren wurde aus der Röntgenstruktur berechnet [89, 32]. Die Eulerwinkel sind für die Rotationen um Z mit β , X' mit γ und Z' mit δ angegeben. T_{ISC} und T_{1prec} sind aus Messungen an dem Tripletzustand des ZnTPP unter gleichen Bedingungen bekannt ([90, 91] und Referenzen darin). Daher ist auch bekannt, daß durch das Inter-System-Crossing das $|T_z\rangle$ Orbital des P^{T*} bevölkert wird.

sein, daß sie symmetrisch zur X -Achse ist.

Parameterdiskussion

Zusätzlich zu den Parametern, die die bereits diskutierte Relaxationsanisotropie beschreiben, geht ein großer Satz an Parametern ein. Die Parameter in Tabelle 3.1 sind bis auf J_{ex} in anderen Experimenten bestimmt worden. Die Parameter in Tabelle 3.2 sind so angepaßt worden, daß sich die größte Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Diese Parameter werden im folgenden diskutiert.

Es liegt für das P-*trans*CH-TMQ keine Röntgenstruktur vor. Deshalb wurde die von Dieks [89] angegebene Struktur des strukturell ähnlichen P-*trans*CH-MQ

Spin-Spin Kopplung

Dipolare Kopplung $D = -2.8$ mT

Raten für Elektronentransfer und Relaxation:

Triplet-Elektronentransfer $k_{TCS} = 10^6$ s⁻¹

T_1 -Relaxation im Radikalpaar $W_{1a} = 10^6$ s⁻¹ cos² α

$W_{1b} = 0.5 \cdot 10^6$ s⁻¹ sin² $\alpha + 0.25 \cdot 10^6$ s⁻¹

T_2 -Relaxation im Radikalpaar $T_2 = 100$ ns

Inhomogene Linienbreite 0.5 mT

Tabelle 3.2: Freie Parameter für die Simulation der TREPR-Spektren des P-*trans*CH-TMQ bei 150 K. α ist der Winkel zwischen Magnetfeld und molekularer X -Achse. Die Relaxationraten sind in den Abb. 2.2 und 2.3 I definiert. Mit der inhomogenen Linienbreite wird die nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur berücksichtigt. T_2 ist aus gepulsten W-Band-EPR-Messungen abgeschätzt worden.

verwendet. Es ist bekannt, daß die *trans*-Konformere der PQ eine zweite Konformation bilden [32], bei der das Chinon um 180° gedreht ist. Die magnetischen Eigenschaften und die Simulationen ändern sich dadurch nur unwesentlich, da sich dadurch nur eine kleine Rotation der X_C -Achse des $Q^-\bar{G}$ -Tensors ergibt.

Die dipolare Kopplung D kann aus dem Zentrum-Zentrum-Abstand, der aus der Röntgenstruktur bekannt ist ($r = 1.08$ nm), berechnet werden. Nach der Punkt-Dipol-Näherung ergibt sich $D = -2.2$ mT [52]. Der aus der Simulation erhaltene Wert ist 25% größer. Er ist durch die Aufspaltung der äußeren Linien gegeben und relativ unabhängig von der Wahl der anderen Parameter zu bestimmen. Der größere experimentelle D Wert ist nicht überraschend, da in der Punkt-Dipol-Näherung die räumliche Ausdehnung der Radikale und der Wellenfunktionen unberücksichtigt bleibt.

Die Zeitentwicklung zerfällt in drei Teile. Die Entstehung des ae Spektrums für kurze Verzögerungszeiten hängt im wesentlichen von T_{TCS} und T_{1prec} , der Anstieg des eeaa Spektrums zu späteren Zeiten hängt von T_{TCS} und den Relaxationsraten W_{1a}, W_{1b} ab, der Zerfall des Spektrums hängt nur von den Relaxationsraten ab. Das ist der Fall, da die Singulett-Rekombinationsrate groß im Vergleich zu den anderen Parametern ist.

Die Simulation Abb. 3.5B gibt den Übergang des frühen ae Spektrums zum eeaa Spektrum richtig wieder. Da das ae Spektrum durch Polarisationstransfer vom P^{T*} zustande kommt, hängt die Intensität von dem Verhältnis T_{TCS} / T_{1prec} ab. Bei 140 K (Abb. 3.5C und D) ergibt sich wegen größerem T_{TCS} ein weni-

Raten für Elektronentransfer und Relaxation:

Triplett-Elektronentransfer	$k_{TCS} = 0.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
T_1 -Relaxation im Radikalpaar	$W_{1a} = 0.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cos^2 \alpha$
	$W_{1b} = 0.35 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \sin^2 \alpha + 0.17 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 3.3: Kinetische Parameter für die Simulation des P-*trans*CH-TMQ bei 140 K in Abb. 3.5D. Die anderen Parameter sind wie in Tabelle 3.1 und 3.2.

ger ausgeprägtes ae Spektrum. Die kinetischen Parameter für die Simulation bei 140 K sind in Tabelle 3.3 gegeben.

Die eaaa Polarisation zu späteren Zeiten ist durch die Anisotropie der Relaxation bestimmt. Das Verhältnis der Amplituden von W_{1a}/W_{1b} wurde mit 2 : 1 so gewählt, wie es der Ausdruck für die anisotrope Spin-Rotations-Relaxation, die durch Rotationsdiffusion um die molekulare X -Achse erzeugt wird, festlegt (Gl. 2.31). Die absoluten Größen von W_{1a} , W_{1b} und T_{SCS} beeinflussen dann nicht die Linienform, sondern lediglich Anstieg und Zerfall des Spektrums. Für W_{1b} mußte ein zusätzlicher isotroper Beitrag W_{1biso} angenommen werden, da sonst in der Orientierung $X||B_0$ nur W_{1a} -Relaxation und keine Entvölkerung der Zustände $|T_{\pm}\rangle$ stattfindet. Dadurch wäre die Lebensdauer der entsprechenden spektralen Anteile länger als in der Messung. Die Simulation ist nahezu unabhängig von der Singulett-Rekombinationsrate $1/T_{SCS}$, solange $|S\rangle$ schneller entvölkert wird, als es durch die Relaxation W_{1a} und W_{1b} bevölkert wird. Das ist der Fall, solange T_{SCS} kleiner als eine Mikrosekunde ist.

Um das Modell transparent zu halten, wurde auf die Berücksichtigung der Anisotropie der T_{1prec} -Relaxation im Vorläufer [90] und weiterer T_1 -Relaxationspfade im Radikalpaar verzichtet. Eine zusätzliche Relaxationsrate W_{1T} zwischen den Triplettzuständen (s. Abb. 2.2) hat einen ähnlichen Effekt wie der isotrope Anteil W_{1biso} . Entvölkerung durch ST_0 -Mischung wurde in den Simulationen, bei denen die Liouvillegleichung integriert wurde, berücksichtigt. Bei dem gewählten $J_{ex} \leq -50$ mT kann sie nach Gl. 2.17 zu $W_{ST} > 1/25 \mu\text{s}$ abgeschätzt werden und spielt daher keine Rolle.

Bis jetzt wurde gezeigt, daß anisotrope Spin-Rotations-Relaxation die richtige Polarisation erzeugen kann. Daß die Polarisation für späte Zeiten nach der Lichtanregung durch ST_0 -Mischung oder Triplett-Mechanismus zustande kommt, kann ausgeschlossen werden, da sie nicht die richtige Anisotropie erzeugt. Nicht einfach ausgeschlossen werden kann die Möglichkeit, daß Übergänge, die durch Spin-Bahn-Kopplung induziert sind, wie z. B. direkte Rekombination aus dem Tri-

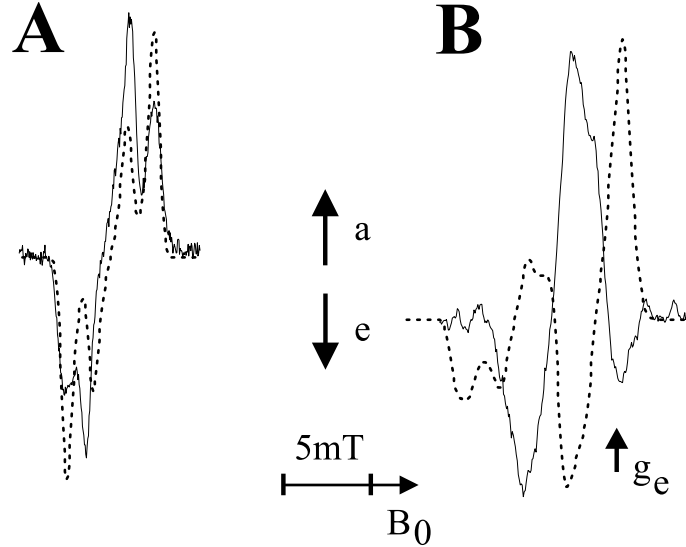


Abbildung 3.8: TREPR-Spektren aus Abb. 3.4 (durchgezogen) und Simulationen mit dem CCRP-Modell ohne dynamische Effekte (gestrichelt). **A:** X-Band, **B:** W-Band. Parameter für die Simulationen: $J_{ex} = -1.15$, $D = -2.3$ mT, Röntgenstruktur und \bar{G} -Tensoren wie in Tabelle 3.1, Integration über alle Orientierungen des Pulvers entsprechend Ausdruck 2.11.

plettzustand, zur Spinpolarisation beitragen. In Kap. 4.1 werden die erwarteten Raten für die Relaxation und durch Spin-Bahn-Kopplung-induzierten Übergänge diskutiert.

Das vorgeschlagene Modell beschreibt den experimentellen Sachverhalt. Dagegen erweist sich der Versuch einer Interpretation als schwach gekoppeltes Radikalpaars als Fehlschlag. Das X-Band-Spektrum des *P-trans*CH-TMQ wurde zuerst als das Spektrum eines schwach gekoppelten Radikalpaares mit $J_{ex} = -1.15$ mT, einer dipolaren Kopplung von $D = -2.3$ mT im Rahmen des CCRP-Modells (Gl. 2.10) interpretiert. Diese Interpretation ist schon dadurch fragwürdig, daß J_{ex} auch bei diesen Werten größer als $\Delta\omega \leq 0.35$ mT ist. Wie in Kap. 2 beschrieben wurde, ist in einem solchen Radikalpaar die Intensität durch den kleinen Mischwinkel sehr gering und die angenommene Linienform wird durch Relaxationseffekte sehr leicht gestört. In Abb. 3.8 ist eine Simulation der Spektren nach diesem Modell abgebildet. Die Simulation des X-Band-Spektrums ist auf den ersten Blick befriedigend. Die fehlerhaften Intensitäten können durch leichte Relaxationseffekte erklärt werden. Das war der Grund dafür, ursprünglich anzunehmen, daß das *P-trans*CH-TMQ ein schwach gekoppeltes Radikalpaar bildet. Der Vergleich des W-Band-Spektrums mit der Simulation macht jedoch offensichtlich, daß diese Interpretation nicht funktioniert. Insgesamt wurden etliche Versuche unternommen Simulation zu erhalten, indem das CCRP-Modell um folgende Effekte erweitert wurde: (i) Relaxation entsprechend aller möglichen Relaxations-

pfade aus Abb. 2.3 führt zu einer Veränderung der relativen Intensitäten. (ii) Verschiedene Orientierungen des Chinon- \bar{G} -Tensors führen zu teilweisen Auslöscherscheinungen im Spektrum. (iii) eine statische Verteilung von J_{ex} Werten führt zur Verbreiterung einzelner Übergänge. Mit keiner dieser Varianten konnte das experimentelle W-Band-Spektrum simuliert werden. Auch die Asymmetrie des X-Band-Spektrums wird durch die Simulationen nicht richtig wiedergegeben. Es ist also der Schluß zu ziehen, daß das ursprünglich entwickelte Modell eines schwach oder mittelstark gekoppelten Radikalpaares mit $J_{ex} = -1.15$ mT auf das untersuchte System nicht anwendbar ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich mit dem gewählten Modell und mit den gewählten Parametern sowohl die Linienform der experimentellen Spektren als auch ihre Zeitentwicklung gut simulieren läßt. Wesentlich ist dabei, daß ein stark gekoppeltes Radikalpaar gebildet wird. Die Spinpolarisation wird dabei über anisotrope Spin-Gitter-Relaxation erzeugt, die symmetrisch zur molekularen X -Achse ist. Allerdings ist es bei einem solch großen Parametersatz nicht möglich, zu einer eindeutigen Lösung für die einzelnen Größen zu gelangen. Innerhalb des verwendeten Modells ist der Fehler der kinetischen Parameter T_{SCS} , W_{1a} , W_{1b} und W_{1iso} aber nicht größer als ± 0.5 μs . Der Wert der Austauschwechselwirkung ist unkritisch, solange $|S\rangle$ von $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ energetisch weit genug, d.h. mehr als 50 mT, entfernt liegt. Im folgenden wird dieses Modell zur Analyse weiterer Experimente an anderen PQ-Systemen in Flüssigkristall angewandt (Abschnitte 3.3.2 und 3.3.3).

3.3.2 Dyadensysteme im Flüssigkristall

Die Orientierung der PQ-Systeme im Flüssigkristall kann ausgenutzt werden, die Anisotropie der Polarisation direkt abzufragen. Der Direktor des verwendeten Flüssigkristalls E7 zeigt in Richtung des angelegten Magnetfeldes. In TREPR-Studien am Triplettzustand $P^{T*}Q$ an Systemen, bei denen das Metallion Zn^{2+} gegen zwei Protonen ausgetauscht wurde, wurde festgestellt, daß sich verschiedene PQ-Systeme unterschiedlich orientieren [38, 78]. Die *trans*-Konformere der Dyaden orientieren sich mit der molekularen Z -Achse entlang des angelegten Magnetfeldes, das Triadensystem P -*trans*CH-TCQ $_{AB}$ orientiert sich mit der X -Achse entlang dem Magnetfeld.

In Abb. 3.9 ist das Spektrum des P -*trans*CH-BQ in E7 bei 250 K im Vergleich mit dem des P -*trans*CH-TCQ $_A$ gezeigt. In dem Triadensystem P -*trans*CH-TCQ $_A$ ist der zweite Chinon-Akzeptor vorreduziert, so daß er nicht mehr als Elektronenakzeptor zur Verfügung steht. Das P -*trans*CH-TCQ $_A$ bildet deshalb ein Radikalpaar $P^{+\bullet}$ -Q $_A^{-\bullet}$ -(Q $_B$) mit der gleichen Struktur, d.h. gleichen magnetischen

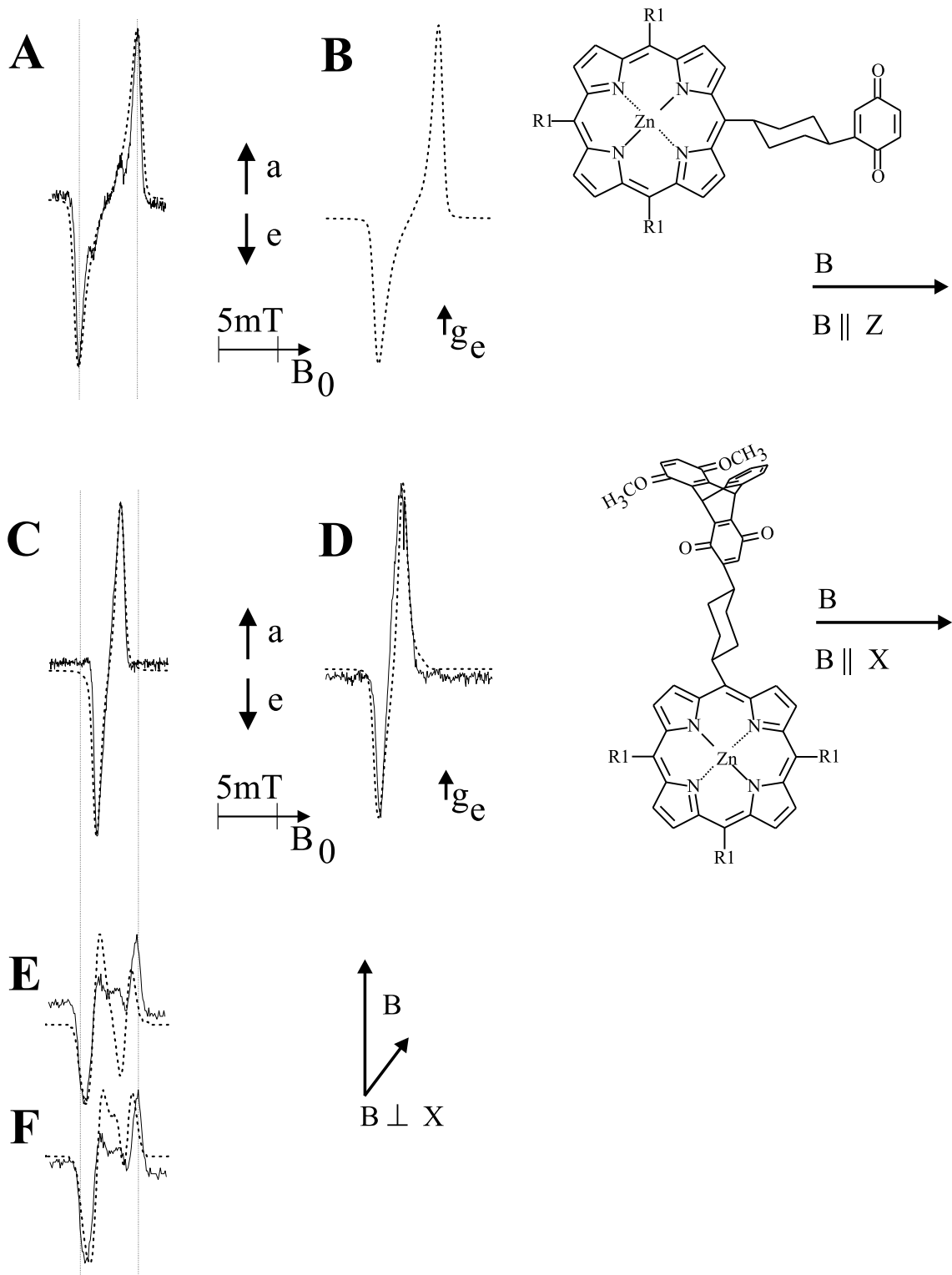


Abbildung 3.9: TREPR-Spektren von *P-transCH-BQ* (**A**) und *P-transCH-TCQA* (**C**, **D**) im Flüssigkristall E7 bei 250 K integriert von 2 – 4 μs nach dem Laserpuls. Die im Text diskutierten Simulationen nach Tabelle 3.4 sind gestrichelt eingezeichnet. **B** und **D** sind die entsprechenden W-Band Spektren. **E** und **F** sind die X-Band-Spektren des *P-transCH-TCQA* bei 230 K mit um 90° gedrehter Probenkapillare. Die Simulation in **F** unterscheidet sich von der in **E** durch die Berücksichtigung von Reorientierungseffekten.

Parametern, wie das P-*trans*CH-BQ. Die Aufspaltung der Hoch- gegen die Tieffeldlinien ist $2d$ und gibt diesen Sachverhalt wieder: Für das P-*trans*CH-BQ mit $Z||B_0$ ist $d(0^\circ) = 2/3D$, für das P-*trans*CH-TCQ_A $X||B_0$ ist $d(90^\circ) = -1/3D$. Trotzdem zeigen beide Systeme eine ea Linienform. Das bedeutet, daß auch in diesen Systemen im Flüssigkristall die Polarisation anisotrop ist (s. Abb. 3.7). Die gezeigten Simulationen sind mit den Parametern aus Tabelle 3.4 berechnet. Die Struktur des P-*trans*CH-BQ und P-*trans*CH-TCQ_A unterscheidet sich nur unwesentlich von der des P-*trans*CH-TMQ. Es zeigt sich, daß das im letzten Abschnitt beschriebene Modell die Linienform gut beschreibt.

Diese Messungen bestätigen die gefundene Anisotropie der Relaxation für die Z- und X-Orientierung, die Y-Orientierung trägt in diesen beiden Messungen aber nur wenig bei. Bei 230 K reorientiert sich der Flüssigkristall nach Rotation der Probenkapillare erst nach 10 – 20 min. In dieser Zeit kann ein X-Band-Spektrum aufgenommen werden, für ein W-Band-Spektrum reicht leider das Signal/Rausch Verhältnis nicht aus. Das X-Band-Spektrum des P-*trans*CH-TCQ_A mit der rotierten Probenkapillare ist in Abb. 3.9E und F gezeigt. Die Probe enthält nun Orientierungen mit $Y||B_0$ und $Z||B_0$. Wie erwartet zeigt sich für die äußeren Linien die gleiche Aufspaltung wie für das nicht rotierte P-*trans*CH-BQ. Die Simulation in E gibt diesen Sachverhalt richtig wieder. Allerdings sind auch Beiträge der Orientierung $Y||B_0$ mit der gleichen Aufspaltung wie für die nicht-rotierte Probe zu erwarten. Daß das experimentelle Spektrum diese Beiträge nur mit sehr kleiner Intensität und mit ae Polarisation zeigt, läßt sich mit der angenommenen Anisotropie der Relaxation für die $Y||B_0$ verstehen. Dadurch wird, wie die Simulation in E zeigt, für die Beiträge der $Y||B_0$ -Orientierung eine ae Polarisation erwartet. Da sich die Probe während der Messung reorientiert, werden diese Linien mit den ea polarisierten Beiträgen der $X||B_0$ -Orientierung überlagert, die um 0.4 mT zu tieferen Magnetfeldern verschoben sind. Deshalb findet, wie die Simulation in F zeigt, eine teilweise Auslöschung statt. Die Simulation gestattet in diesem Fall nur eine grobe Abschätzung des Effekts, da der Reorientierungsprozeß nicht im einzelnen berechnet wurde und Zwischenorientierungen unberücksichtigt bleiben. Außerdem wurden bei den Simulationen der rotierten Spektren die Orientierungsverteilung mit $\theta < 90^\circ$ vernachlässigt.

Die Zeitentwicklung ist bei all diesen Spektren ähnlich. Sie erreichen bei 250 K eine maximale Intensität bei 2 – 3 μ s und die Linienform bleibt durchgehend konstant. Sie ist in X- und W-Band sehr ähnlich. Mit den angegebenen Parametern wird die Dynamik gut simuliert. Bei 270 K ist sie deutlich schneller, die Linienform bleibt auch hier unverändert [78, 83]. Das P-*trans*CH-TCQ_A zeigt bei höheren Temperaturen allerdings zusätzliche Flanken, die auf der Tieffeldseite

Eulerwinkel der Tensoren im P⁺-Hauptachsensystem

		β	γ	δ
P- <i>trans</i> CH-BQ	Q ⁻ - $\bar{\bar{G}}$ -Tensor:	-59.0	-172.7	146.2
	Nullfeldtensor:	1.2	-90.1	
P- <i>trans</i> CH-TCQ _A	wie P- <i>trans</i> CH-BQ			
P- <i>cis</i> CH-BQ	Q ⁻ - $\bar{\bar{G}}$ -Tensor:	-9.4	-30.3	-29.2
	Nullfeldtensor:	-22.0	-93.9	
P- <i>trans</i> CH-TCQ _{AB}	Q ⁻ - $\bar{\bar{G}}$ -Tensor:	-27.1	66.2	-176.0
	Nullfeldtensor:	1.2	-90.1	

Raten für Elektronentransfer und Relaxation:

Triplett-Elektronentransfer	$k_{TCS} = 0.25 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
T_1 -Relaxation im Radikalpaar	$W_{1a} = 0.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cos^2 \alpha$
	$W_{1b} = 0.35 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \sin^2 \alpha + 0.17 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Dipolare Kopplung

P- <i>trans</i> CH-BQ	$D = -2.85 \text{ mT}$
P- <i>trans</i> CH-TCQ _A	$D = -2.35 \text{ mT}$
P- <i>cis</i> CH-BQ	$D = -3.7 \text{ mT}$
P- <i>trans</i> CH-TCQ _{AB}	$D = -0.9 \text{ mT}$

Orientierungsverteilung in E7

P- <i>trans</i> CH-BQ	$f(\Phi, \Theta) = \exp[-4 \sin^2(\Phi - 97^\circ) - 6 \sin^2(\Theta - 90^\circ)]$
P- <i>trans</i> CH-TCQ _A	$f(\Phi, \Theta) = \exp[-4 \sin^2(\Phi - 10^\circ) - 6 \sin^2(\Theta - 90^\circ)]$
P- <i>cis</i> CH-BQ	$f(\Phi, \Theta) = \exp[-3.5 \sin^2(\Theta - 90^\circ)]$
P- <i>trans</i> CH-TCQ _{AB}	$f(\Phi, \Theta) = \exp[-4 \sin^2(\Phi - 10^\circ) - 6 \sin^2(\Theta - 90^\circ)]$

Tabelle 3.4: Parameter für die Simulation der TREPR-Spektren im Flüssigkristall E7 bei 250 K. Die Röntgenstruktur von P-*trans*CH-BQ und P-*cis*CH-BQ sind Fajer et al. [32] entnommen. Für P-*trans*CH-TCQ_A wurde die gleiche Struktur wie für P-*trans*CH-BQ verwendet. Für die relative Orientierung des Chinon- $\bar{\bar{G}}$ -Tensors des P-*trans*CH-TCQ_{AB} wurde die P-*trans*CH-BQ Struktur verwendet, bei der das Chinon um 120° um die Chinon- X_C -Achse gedreht wurde. Die dipolare Kopplung wurde an die Spektren angepaßt. Das gleiche gilt für die Orientierungsverteilungen. Die gewonnenen Werte stimmen im wesentlichen mit denen überein, die am Tripletzustand gewonnenen wurden [38, 77]. α gibt wieder den Winkel des Magnetfeldes mit der molekularen X -Achse an, wie sie in Abb. 3.6 (Seite 49) definiert ist. Die weiteren Parameter wie in Tabelle 3.1.

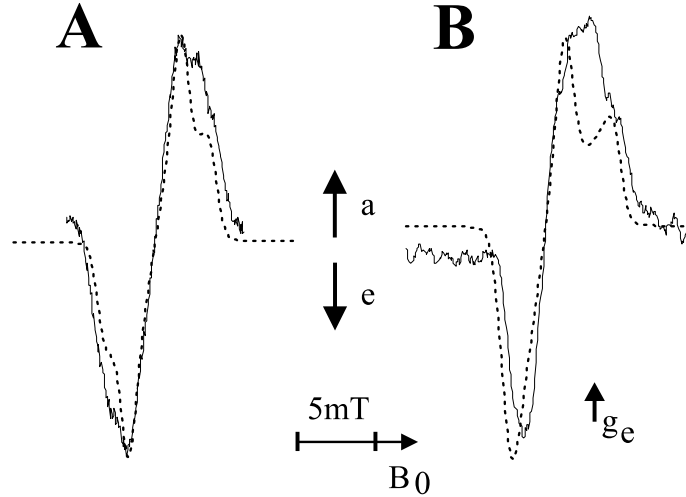


Abbildung 3.10: TREPR-Spektren von *P-cis*CH-BQ in E7 bei 250 K integriert von $2 - 4 \mu\text{s}$ und Simulation (gestrichelt). Die Simulationsparameter sind in Tabelle 3.4 gegeben. **A**: X-Band, **B**: W-Band.

absorptiv, auf der Hochfeldsseite emissiv sind, so daß sich ein aeae Spektrum ergibt [83]. Das kann so interpretiert werden, daß bei höheren Temperaturen die Relaxation isotroper wird und dadurch die Fehlorientierungen mit $Z||B_0$ mit ae Polarisation hervortreten.

Bei allen bisher untersuchten Systemen war die X -Achse ungefähr gleich der X_C -Achse der Chinons, die durch die beiden Sauerstoffatome verläuft. Da das im *P-cis*CH-BQ anders ist, eignet es sich für eine Untersuchung der Frage, ob die anisotrope Depopulation mit der molekularen X -Achse, wie sie in Abb. 3.6 definiert wurde, oder mit der X_C -Achse des Chinons zusammenhängt. In Abb. 3.10 ist das TREPR-Spektrum des *P-cis*CH-BQ in E7 gezeigt. Die Dynamik ist wie bei den anderen Systemen im Flüssigkristall. Die gezeigte Simulation ist mit einer Anisotropie bezüglich der molekularen X -Achse berechnet. Sie gibt die Spektren zwar qualitativ wieder, aber insbesondere die Breite des W-Band-Spektrums wird nur schlecht reproduziert. Das liegt teilweise daran, daß die Orientungsverteilung nicht so gut bekannt ist wie für die anderen Systeme. Man weiß nur, daß es schlechter orientiert ist [77]. Zum anderen ist auch vorstellbar, daß für das Molekül eine Abstandsverteilung besteht, die die Linien verschmiert. Eine Simulation mit einer Anisotropie bezüglich der Chinon- X_C -Achse liefert im Rahmen der großen Abweichung von der experimentellen Linienform ein unwesentlich anderes Ergebnis, so daß die gestellte Frage durch diese Messung nicht beantwortet werden kann. Sicher ist, daß die Relaxation auch in diesem System anisotrop ist, da das Spektrum aus Beiträgen sowohl der Orientierung $X||B_0$ als auch $Z||B_0$ zusammengesetzt und beide ea polarisiert sind.

Hasharoni et al. [35] haben Messungen an *P-trans*CH-BQ und *P-cis*CH-BQ

mit X-Band-EPR mit den gleichen experimentellen Ergebnissen durchgeführt. Sie interpretieren die ea Linienform als durch Triplett-Mechanismus erzeugte Polarisation. Die Messungen von Elger [38] mit einer Zeitauflösung von 20 ns haben aber gezeigt, daß der Anstieg des Radikalpaarsignals für eine Polarisationsübertragung zu langsam und daß der Zerfall des Vorläufer Triplettsignals deutlich schneller ist. Außerdem ist mit Triplett-Mechanismus nicht zu verstehen, warum die äußeren Beiträge zum Radikalpaarspektrum, die der Orientierung mit $Z||B_0$ entsprechen, mit ea Linienform erscheinen, da vorrangig $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ bevölkert werden (vgl. Abb. 3.7). Hasharoni et al. erklären das damit, daß, wie molecular modelling Rechnungen zeigten, das Chinon und die dipolare Achse im Flüssigkristall, anders als in Ethanol, aus der Porphyrin Ebene gedreht seien. Statt das Spektrum für diese angenommene Struktur und Orientierung zu berechnen, was für die angenommene Nichtplanarität wenig Unterschied macht, wird argumentiert, daß die Kanten eines isotropen Radikalpaarspektrums gewichtet gemäß der geometrischen Projektion des Hauptachsensystems auf die Vorzugsrichtung zum Spektrum beitragen. Das bedeutet, die Aufspaltung wird einer Orientierung von B_0 entlang der Hauptachsen des Radikalpaar-Nullfeldtensors entnommen, die nicht existiert, und die Polarisation wird gleichzeitig entsprechend der real existierenden Vorzugsrichtung gewählt. Bei Temperaturen von 300 K wird für frühe Verzögerungszeiten ein umgekehrt polarisiertes Spektrum beobachtet, das damit interpretiert wird, daß ein Teil des Elektronentransfers als Singulett-Elektronentransfer stattfindet und dann über ST_- -Mischung und dipolarer Relaxation zwischen $|T_-\rangle$ und $|T_+\rangle$ die Triplettzustände so bevölkert, daß sich mit obiger Diskussion das ae-Spektrum ergäbe. Es bleibt offen, wieso die Relaxations- und Mischpfade nur zur Entstehung des ae-Spektrums, nicht aber zum Zerfall des ea-Spektrums beitragen. Es ist viel wahrscheinlicher, daß das ae Spektrum zu frühen Zeiten tatsächlich durch Triplett-Mechanismus entsteht, da es auch genau die passende Linienform hat, und daß im Flüssigkristall auch bei 300 K kein Singulett-Elektronentransfer stattfindet, der mit TREPR beobachtbar ist.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Messungen an den Dyadensystemen in E7 das im letztem Abschnitt vorgeschlagene Modell der anisotropen Relaxation in stark gekoppelten Radikalpaaren bestätigen.

3.3.3 Triadensystem im Flüssigkristall

Im Triadensystem P-*trans*CH-TCQ_{AB} ist der Zentrum-Zentrum-Abstand der Radikale in P⁺-Q_A-Q_B⁻ ca. 1.4 nm. Daher könnte man erwarten, daß $|J_{ex}|$ deutlich kleiner als in den Dyadensystemen und das Radikalpaar nicht mehr so stark gekoppelt ist. Es soll nochmals betont werden, daß das Triadensystem die gleiche

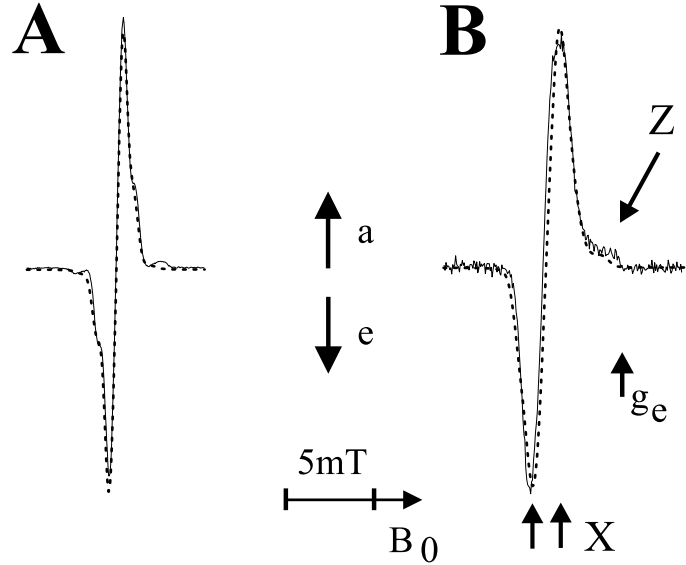


Abbildung 3.11: TREPR-Spektren von P -*trans*CH-TCQ_{AB} in E7 bei 250 K integriert von 2 – 4 μ s und Simulation (gestrichelt). Die Simulationsparameter sind in Tabelle 3.4 gegeben. Die Simulation wurde mit einer Superposition der Radikalpaare P^+ -Q_A⁻-Q_B und P^+ -Q_A-Q_B⁻ im Verhältnis 1 : 3 berechnet. **A**: X-Band, **B**: W-Band.

geometrische Struktur wie das P -*trans*CH-TCQ_A hat. Es wird also erwartet, daß die Orientierung im Flüssigkristall für beide Systeme mit der Vorzugsrichtung $X||B_0$ gleich ist.

In Abb. 3.11 ist das Spektrum des P -*trans*CH-TCQ_{AB} mit X- und W-Band-TREPR gezeigt. Im folgenden wird begründet, warum sich auch dieses Radikalpaar als stark gekoppeltes Radikalpaar mit der gleichen anisotropen Relaxation wie die Dyadensysteme beschreiben läßt.

Das X-Band-Spektrum hat eine eaea Linienform. Die Aufspaltung der äußeren Linien ist gleich der Aufspaltung des P -*trans*CH-TCQ_A Spektrums. Unter Drehung der Kapillare bei 230 K vergrößert sich diese Aufspaltung ebenfalls wie bei dem P -*trans*CH-TCQ_A. Daraus wurde geschlossen, daß nicht in allen Molekülen der Elektronentransfer bis zum zweiten Akzeptor stattfindet, sondern ein Teil das gleiche Radikalpaar bildet wie das P -*trans*CH-TCQ_A[78]. Es gab sogar Grund zu der Annahme, daß ein Elektronen „hopping“ zwischen den beiden Akzeptoren Q_A und Q_B auftritt. Die Aufspaltung der inneren Linien entspricht dagegen ungefähr dem für ein Radikalpaarabstand von 1.4 nm erwarteten Wert der dipolaren Kopplung für die angenommene Orientierung $X||B_0$. Die Linienform des X-Band-Spektrums kann daher gut mit einer Superposition der Radikalpaare P^+ -Q_A⁻-Q_B und P^+ -Q_A-Q_B⁻ im Verhältnis 1 : 3 simuliert werden.

Auf den ersten Blick erstaunt es, daß die Auflösung des W-Band-Spektrums schlechter als die des X-Band Spektrums ist. Das liegt daran, daß die Nullfeldauf-

spaltung durch die Anisotropie des \bar{G} -Tensors verschmiert wird. Auch bei einer Vorzugsorientierung im Flüssigkristall ergeben sich erhebliche Beiträge durch die Fehlorientierungen, die mit den in Tabelle 3.4 gegebenen Orientierungsverteilungen berücksichtigt werden. Der zweite Chinon-Akzeptor Q_B ist um 60° aus der Porphyrinebene gekippt. Dadurch haben die Moleküle mit $Z||B_0$ einen geringeren g -Faktor und ihre spektralen Anteile sind zur Hochfeldseite verschoben. Diese Beiträge sind für die Schulter auf der Hochfeldseite verantwortlich. An der Polarisierung der Schulter ist wieder die anisotrope Polarisierung zu erkennen. Wie bei den zuvor behandelten Systemen ist sowohl der Beitrag der Orientierungen $X||B_0$ als auch der der Orientierungen $Z||B_0$ polarisiert. In der Abbildung ist zu erkennen, daß die Simulation mit dem entwickelten Modell das Spektrum gut beschreibt.

Bei 270 K erscheinen im X-Band-Spektrum wie bei dem Spektrum des *P-trans*CH-TCQ_A Schultern mit *ae* Linienform, die Beiträgen von Fehlorientierungen mit $Z||B_0$ und isotroper Relaxation zugeordnet wurden. Im W-Band-Spektrum nimmt die Intensität der absorptiven Schulter ab, was im Einklang damit ist, daß die Relaxation isotroper ist.

Die Untersuchungen an *P-trans*CH-TCQ_{AB} in E7 zeigen also, daß auch dieses System ein stark gekoppeltes Radikalpaar bildet und die Relaxation in der gleichen Weise anisotrop ist wie bei den zuvor untersuchten Systemen. Die Annahme, daß die Struktur wie die des planaren *P-trans*CH-BQ mit aufgesetzter Tripticenstruktur ist, wurde bestätigt.

3.3.4 Substanzklasse I in gefrorener Lösung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die untersuchten Porphyrin-Chinon-Systeme in zwei Substanzklassen eingeteilt werden können. Die Dyadensysteme mit Benzochinon als Akzeptor zeigen in gefrorener Lösung, anders als im Flüssigkristall, rein emissive TREPR-Spektren. Spektren des *P-trans*CH-BQ sind in Abb. 3.12 gezeigt. Beide Spektren sind wenige Kelvin unterhalb des Schmelzpunkts des jeweiligen Lösungsmittels aufgenommen.

Sowohl das X-Band- als auch das W-Band-Spektren verändert sich bei tieferen Temperaturen zu einem *eeaa* bzw. *eae* polarisierten Spektrum gleich dem des *P-trans*CH-TMQ (Abb. 3.4). Der Übergang *ee* \rightarrow *eeaa* wird also entweder durch Absenken der Temperatur, Messung im Flüssigkristall oder durch Substitution des Chinons hervorgerufen. Das führte zu dem Schluß, daß die Beweglichkeit um die Bindungsachse des Chinons zu der Cyclohexylenbrücke, die im Fall der Substitution durch sterische Hinderung eingeschränkt ist, die Form des Spektrums bestimmt [24, 78]. Die Triadensysteme in Abb. 3.3 sind in diesem Sinne Substanz-

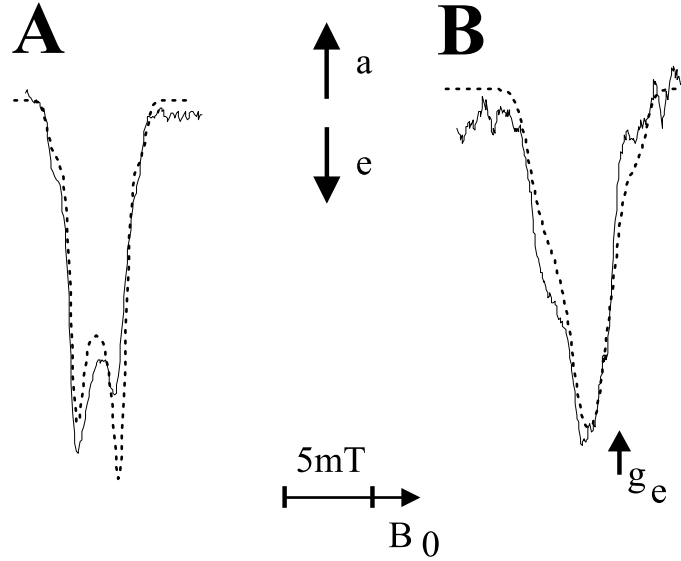


Abbildung 3.12: TREPR-Spektren (Linien) und Simulationen (Punkte) von *P-trans*CH-BQ in gefrorener Lösung. **A:** X-Band in Ethanol bei 150 K integriert von 4 – 6 μ s [36]. **B:** W-Band in Ethanol/Toluol (1:1) bei 166 K integriert von 5 – 6 μ s.

klasse II zuzuordnen. Tatsächlich zeigt das System *P-trans*CH-TCQ_A das gleiche Verhalten wie das *P-trans*CH-BQ [78]. Die Kinetik der Spektren ist ähnlich der des *P-trans*CH-TMQ (Abb. 3.5) [36].

In Kap. 2.5 wurde das Modell, das eine große Modulation von J_{ex} behandelt, vorgestellt. Es beschreibt den Fall, daß emissive Spektren sowohl im X-Band als auch im W-Band und der Übergang zu eaaa polarisierten Spektren bei Einschränkung der Beweglichkeit um die Bindungsachse auftreten. Die in der Abbildung gezeigten Simulationen wurden mit dem allgemeinen Ausdruck aus Gl. 2.40 berechnet. Die durch die Modulation von J_{ex} -induzierten Raten für die Entvölkerung von $|T_0\rangle$, κ'_0 , und für $|T_-\rangle$, κ'_- , wurden mit in das Differentialgleichungssystem für die Bevölkerungszahlen aufgenommen. Die Simulation wurde mit der bekannten Röntgenstruktur durchgeführt, die \bar{G} -Tensoren und Eulerwinkel für das *P-trans*CH-BQ sind in Tabelle 3.1 und 3.4, die restlichen Simulationparameter in Tabelle 3.5 angegeben. Der Winkel α gibt hier den Winkel der Chinon-Ebene zur Porphyrin-Ebene an. Aus der Molekülstruktur folgt, daß für das *P-trans*CH-BQ die planare Struktur ($\alpha = 0$) energetisch am günstigsten ist. Die Austauschwechselwirkung wird durch den Überlapp der Wellenfunktionen erzeugt. Ihr Absolutbetrag ist in der planaren Konformation am größten. Die Parameter werden im folgenden diskutiert.

Die Matrixelemente V , die die ST-Mischung erzeugen, enthalten die Hyperfeinstruktur (HFS) und die Unterschiede der g -Faktoren für die beiden Radikale. Der Beitrag der nicht-aufgelösten HFS wurde von Schlüpmann et al. [36] ab-

Gemeinsame Parameter	
gemittelte HFS	$\langle a \rangle = 0.8 \text{ mT}$
Austauschwechselwirkung	$J_{ex0} = -40 \text{ mT}$ $J_{ex1} = -2000 \text{ mT}$
Dipolare Kopplung	$D = -2.85 \text{ mT}$
Elektronentrennung	instantane Gleichbesetzung der drei Triplettzustände
Singulett-Elektronenrekombination	$k_{SCR} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
Parameter für emissive Spektren	
Potential	$U_0 = 3 \text{ k}_B\text{T}$
T_1 -Relaxation im Radikalpaar	$W_{1a} = 0.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $W_{1b} = 0.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
Parameter für eeaa Spektren bei eingeschränkter Beweglichkeit	
Potential	$U_0 = 30 \text{ k}_B\text{T}$
T_1 -Relaxation im Radikalpaar	wie in Tabelle 3.3

Tabelle 3.5: Parameter für die Simulation der TREPR-Spektren an P-*trans*CH-BQ in Ethanol (Abb. 3.12) nach dem in Kap. 2.5 beschriebenen Modell. Als inhomogene Linienbreite wurde für die X-Band-Simulation 0.5 mT und für die W-Band-Simulation 8 mT verwendet.

geschätzt. Die hier gezeigten Simulationen wurden mit einer über die verschiedenen Spinzustände gemittelten isotropen HFS von $\langle a \rangle = 0.8 \text{ mT}$ durchgeführt. Zusammen mit der Δg -induzierten Mischung, die aus dem Hamiltonoperator Gl. 2.2 folgt, ergeben sich folgende Matrixelemente:

$$\begin{aligned}
 V_{ST_0}(\phi, \theta, \alpha) &= \frac{1}{2} \left[\frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \Delta g_{zz}(\phi, \theta, \alpha) + \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \langle a \rangle \right] \\
 V_{ST_-}(\phi, \theta, \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\frac{\mu_B}{\hbar} B_0 [\Delta g_{zx}(\phi, \theta, \alpha) + \Delta g_{zy}(\phi, \theta, \alpha)] + \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \langle a \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

ϕ und θ sind die Polarwinkel von B_0 im Molekülkoordinatensystem, α ist der Winkel, der die Rotation um die Bindungsachse des Chinons beschreibt. Je nach Orientierung ergeben sich bei $B_0 = 0.34 \text{ mT}$ (X-Band) Werte zwischen 0 und $1.3 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$ und bei $B_0 = 3.4 \text{ mT}$ (W-Band) Werte zwischen 0 und $6.8 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$.

Die isotropen Relaxationszeiten bestimmen den Zerfall des Spektrums. Es wurde ein isotroper Wert angenommen, der gleich ist für W_{1a} und W_{1b} . Eine Relaxation zwischen den Triplettzuständen oder eine nicht selektive Rekombination aus den Triplettzuständen hätte den gleichen Effekt. Darüber sind keine

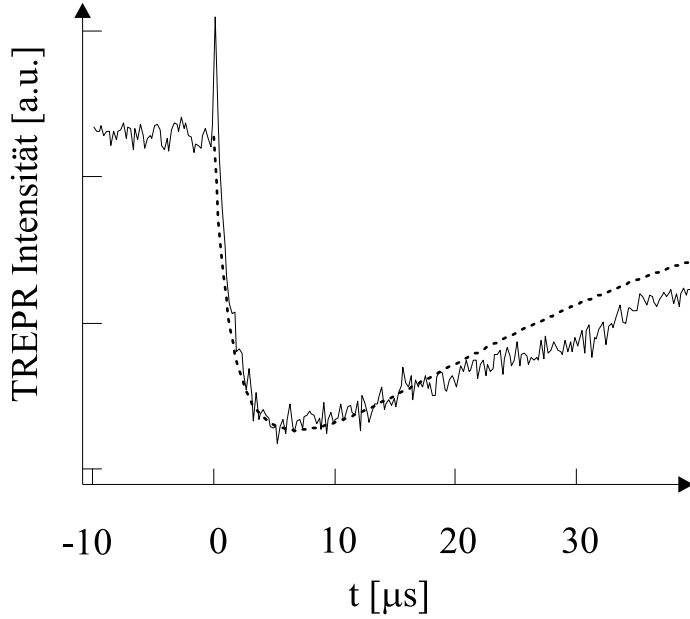


Abbildung 3.13: W-Band-TREPR-Kinetik und Simulation (Punkte) von P-*trans*CH-BQ in Ethanol/Toluol bei 160 K.

spezifischen Aussagen möglich. Wie Abb. 3.13 zeigt, ergibt sich mit den angegebenen Werten eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Kinetik mit der der Simulation für das W-Band. Für das X-Band muß die Relaxation etwas schneller ($\approx 12 \mu\text{s}$) gewählt werden. Für die Linienform ist das irrelevant. Sie bleibt über den gesamten Zeitbereich stabil. Wichtig ist, daß keine anisotrope Relaxation in der Größenordnung, wie sie bei den Messungen an P-*trans*CH-TMQ gefunden wurde, herrschen kann. Sie würde die Linienform vollkommen bestimmen und den Effekt von κ'_0 und κ'_- nahezu neutralisieren.

Die Anstiegszeit und die emissive Linienform werden durch κ'_0 und κ'_- bestimmt. Neben den Matrixelementen V , gehen dabei die Austauschwechselwirkung und ihre Winkelabhängigkeit, die durch die Parameter J_{ex0} , J_{ex1} beschrieben wird, die Singulett-Elektronenrekombination (k_{SRC}) und das Potential (U_0), in dem die Rotationsdiffusion stattfindet, ein. Daraus ergeben sich die Entvölkerungsraten κ'_0 und κ'_- . Um eine Vorstellung von dem Einfluß der einzelnen Parameter darauf zu bekommen, ist es sinnvoll, die Näherungsausdrücke 2.44 und 2.45 heranzuziehen.

Da $|J_{ex0}| > 10 \text{ mT}$ gibt es keine Entartung zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. Die Entvölkerung von $|T_0\rangle$ kommt deshalb im wesentlichen durch den Ausdruck 2.45 zustande, der eine Relaxation beschreibt. κ'_0 ist daher proportional zu einer Art spektraler Dichte mit $2J_{ex}$ als Energieterm und $2/k_{SRC}$ als Korrelationszeit. Bei den gewählten Werten ist im Mittel $(4J_{ex}/k_{SRC})^2 \gg 1$, so daß kleinere absolute J_{ex0}, J_{ex1} und größeres k_{SRC} ein größeres κ'_0 und damit eine schnellere Depopulation von $|T_0\rangle$ zur Folge haben. Der einzige Unterschied zwischen X- und W-Band ist bezüglich κ'_0 das schon besprochene Matrixelement, so daß die Rate im W-

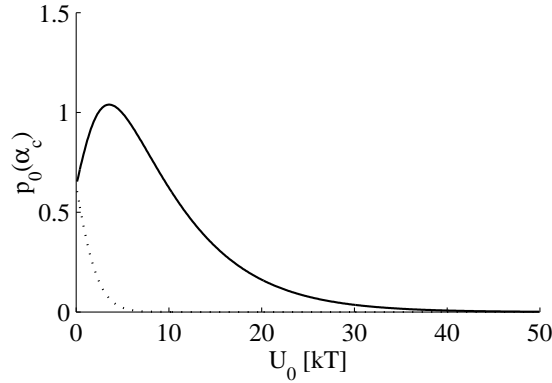


Abbildung 3.14: $p_0(U_0)|_{\alpha=\alpha_c}$ für X-Band (gestrichelt) und W-Band (durchgezogen). $J_{ex} = J_{ex0} + J_{ex1} \cos^2(\alpha)$ mit $J_{ex0} = -40$ mT, $J_{ex1} = -2000$ mT.

Band immer größer als im X-Band ist. Die Amplitude U_0 des Potentials geht in diese Rate über $p_0(\alpha)$ ein, das die Wahrscheinlichkeit angibt, das System mit dem Rotationswinkel α zu finden. Größeres U_0 ergibt ein kleineres κ'_0 , da die Wahrscheinlichkeit, daß $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ energetisch dicht liegen, sinkt.

Zwischen $|S\rangle$ und $|T_-\rangle$ kommt es bei $\alpha = \alpha_c$ zur Entartung. Der Hauptbeitrag zu κ'_- wird daher nach Gl. 2.44 bestimmt. Im Gegensatz zur Berechnung von κ'_0 gehen jetzt J_{ex1} und U_0 auf unterschiedliche Weise in die Raten für X- und W-Band ein. $|J_{ex1}|$ muß so groß sein, daß es überhaupt zur Entartung im W-Band kommt. Der Zusammenhang von J_{ex1} mit κ'_- ist jedoch sehr komplex, da auch die Steigung $|\partial\Delta\epsilon/\partial\alpha|_{\alpha=\alpha_c}$ eingeht. U_0 geht in die Wahrscheinlichkeit $p_0(\alpha_c)$ ein, das System in Entartung zu finden. $p_0(\alpha_c)$ ist in Abb. 3.14 dargestellt. In dem Bereich $U_0 < 5k_B T$ führt eine Erhöhung von U_0 demnach zu stärkerer Depopulation im W-Band und kleinerer Depopulation im X-Band. Bei der Suche nach den richtigen Parametern wurde deshalb U_0 so angepaßt, daß sich sowohl für das X- als auch für das W-Band das richtige Verhältnis von κ'_0 zu κ'_- einstellt. Für die emissiven Spektren ergab sich als bester Wert $U_0 = 3k_B T$. Mit den gegebenen Werten ist im X-Band je nach Molekülorientierung $1.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} < \kappa'_0 < 4.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $4.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} < \kappa'_- < 1.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und im W-Band $5.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} < \kappa'_0 < 10^5 \text{ s}^{-1}$, $4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} < \kappa'_- < 1.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Das Verhältnis von κ'_0 zu κ'_- ist sehr kritisch, da nur dann beide EPR-Übergänge zwischen den drei Triplettzuständen emissiv sind, wenn $|T_-\rangle$ etwas mehr als $|T_0\rangle$ entvölkert wird. Da alle vier Raten, κ'_0 und κ'_- in X- und W-Band, in unterschiedlicher Weise von der \bar{G} -Anisotropie abhängen, ergeben leichte Änderungen in den Parametern sehr starke Unterschiede in den Linienformen. Wegen der Anisotropie ist es auch nicht gerechtfertigt, sich auf die Feldpositionen einzelner Kanten des \bar{D} -Tensors zu beschränken. In Abb. 3.15 sind die Beiträge

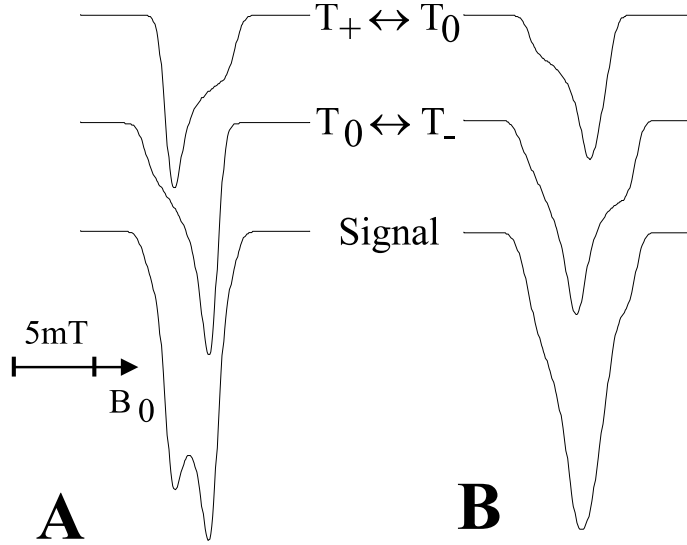


Abbildung 3.15: Die Zusammensetzung der Simulationen aus den zwei EPR-Übergängen. Die Summe ergibt das EPR-Signal. **A:** X-Band. **B:** W-Band.

der beiden Übergänge getrennt dargestellt. Der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum (Abb. 3.12) zeigt, daß in der X-Band-Simulation der Übergang $|T_0\rangle \rightarrow |T_-\rangle$ zu stark vertreten ist. Das bedeutet, daß mit den gewählten Parametern $|T_0\rangle$ etwas zu wenig depopuliert wird. Für das W-Band-Spektrum verhält es sich genau umgekehrt.

Nicht abgebildet ist das Spektrum des P-*cis*CH-BQ in Ethanol [36]. Dort liegt ein größerer Anteil des $|T_0\rangle \rightarrow |T_-\rangle$ Übergangs vor, so daß vermutlich J_{ex0} in diesem System, das einen kleineren Radikalabstand besitzt, größer ist. Eine genauere Anpassung der Parameter ist in Arbeit und wird in Kürze veröffentlicht [70].

In dem benutzten Modell kommt die Diffusionskonstante bzw. die Korrelationszeit der Rotationsdiffusion um α nicht explizit vor, da entsprechende, in Kap. 2.5 (Gl. 2.46) beschriebene Näherungen durchgeführt wurden. D muß kleiner als k_{SRC} sein, was bei dem in Einklang mit experimentellen Abschätzungen [74] gewählten Wert sicher der Fall ist. Nach oben wird D durch die Forderung begrenzt, daß $1/D$ klein gegenüber der Beobachtungszeit sein muß, damit alle Moleküle am Depopulationsprozeß teilhaben. Das heißt also, daß $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \gg D \gg 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Erhöht man U_0 auf $30k_B T$ wird das System in der Nähe $\alpha = 0$ eingefroren und es findet keine Entvölkerung durch κ'_0 und κ'_- statt (vgl. Abb. 3.14). Der Übergang der Linienform $ee \rightarrow eaaa$ kann mit diesem Modell also so beschrieben werden, daß durch die sterische Hinderung des Chinons das Potential auf $U_0 = 30k_B T$ steigt und die Mechanismen wirksam werden, die die in Kap. 3.3.1 beschriebene anisotrope Relaxation erzeugen. Der Grund, warum die anisotrope Relaxation von der Höhe des Potentials U_0 abhängt, ist noch unklar. Es könnte sein, daß

durch die langsame Rotationsdiffusion im Potential $U(\alpha)$ bei kleinem U_0 sowie Orientierungen des Chinons mit kleinerem g -Faktor beitragen, daß der Beitrag der Spin-Rotations-Wechselwirkung klein wird. Es besteht in diesem Fall keine eindimensionale Bewegung mehr, so daß die Abläufe sehr komplex sind.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Interpretation ist also kompatibel mit der Interpretation der zuvor beschriebenen eaaa bzw. eae Spektren ohne Nettopolarisation. Sie muß nur insoweit korrigiert werden, daß die Porphyrin-Chinon-Systeme im eingefrorenen Zustand ($\alpha = 0$) eine Austauschwechselwirkung von $J_{ex} \approx -2000$ mT aufweisen. Das ist für die Interpretation kein Problem, da nur darauf Wert gelegt wurde, daß keine energetische Entartung und keine ST-Mischung von $|S\rangle$ mit irgendeinem Triplettzustand vorliegt. An den Relaxationsmechanismus ist die Forderung zu stellen, daß er trotz des dann sehr unterschiedlichen Energieabstandes $\epsilon_{S,T-}$, $\epsilon_{S,T+}$ beide Triplettzustände mit ähnlichen Raten entvölkert.

3.3.5 T_1 -Relaxationsmessung am Chinon-Anionradikal

Die Polarisation in den PQ-Radikalpaaren der Substanzklasse II und im Flüssigkristall entsteht durch eine Depopulation der Triplettzustände in einigen Mikrosekunden. Um die Interpretation der Depopulation als einen T_1 -Relaxationsprozeß zu überprüfen, wurde an dem Anionradikal eines ähnlichen Chinons T_1 gemessen.

Die in Abb. 3.16B dargestellte Messung bei (180 ± 5) K ergibt eine Relaxationszeit von $T_1 = 2.6 \mu\text{s}$. Bei dieser Temperatur um den Schmelzpunkt (180.5 K) wurde der \bar{G} -Tensor noch aufgelöst (Abb. 3.16A), wie der Vergleich mit der gestrichelt eingezeichneten Messung bei 163 K zeigt. Bei 163 K steigt T_1 auf $58.7 \mu\text{s}$ an.

Die Messung zeigt, daß es bei reduzierten Chinonen möglich ist, T_1 -Relaxationszeiten im Mikrosekundenbereich zu bekommen, ohne daß das Molekül so schnell diffundiert, daß der \bar{G} -Tensor nicht mehr aufgelöst wird. Diese Beobachtung stützt die Vorstellung, daß die Polarisation im Radikalpaar durch T_1 -Prozesse induziert wird. Die Relaxationsprozesse in diesem Temperaturbereich sind sehr kompliziert, da es sich um den Übergangsbereich Flüssigkeit \leftrightarrow unterkühlte Flüssigkeit \leftrightarrow Glas handelt. Sowohl Ethanol, Toluol als auch Isopropanol bilden Gläser. Im nächsten Kapitel wird die T_1 -Relaxation näher diskutiert.

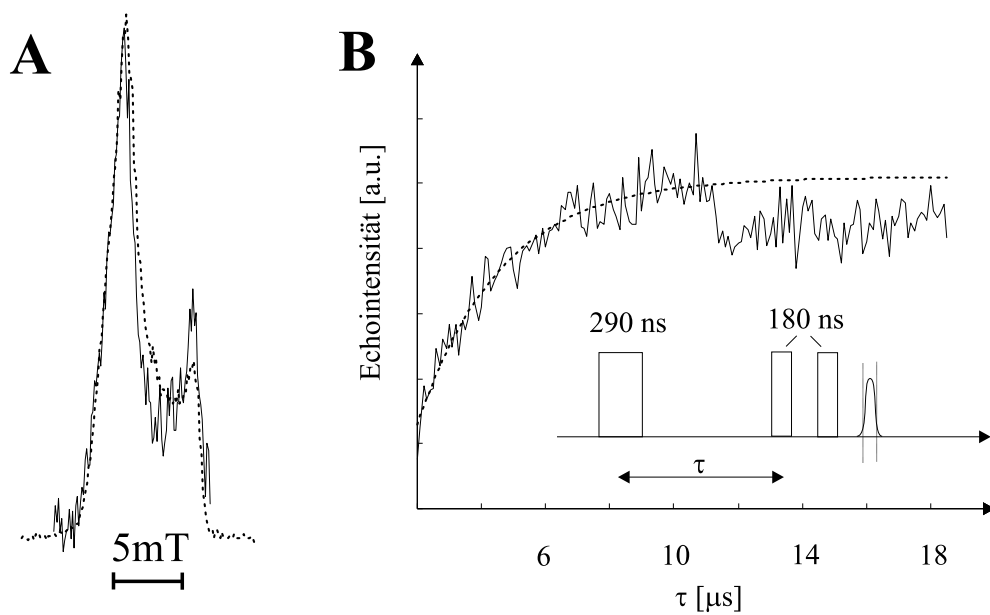


Abbildung 3.16: EPR bei 95 GHz am Anionradikal des 2-3-Dimethylbenzochinon in deuteriertem Isopropanol. **A:** Field-Swept-Echo bei (180 ± 5) K (durchgezogen) und bei (163 ± 5) K (gestrichelt). **B:** T_1 -Messung mit der abgebildeten Saturation-Recovery Pulsfolge bei (180 ± 5) K an der Feldposition mit dem maximalen Signal. Die eingezeichnete Exponentialfunktion entspricht $T_1 = 2.6 \mu\text{s}$.