

4 Diskussion der zeitaufgelösten EPR-Experimente

In Kap. 2 wurden Mechanismen zur Elektronenspinpolarisation vorgestellt, die insbesondere in stark gekoppelten Radikalpaaren relevant sind. In Kap. 3 wurden die TREPR-Messungen am Radikalpaarzustand der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme im Rahmen dieser Mechanismen analysiert. Es wurde festgestellt, daß in den Systemen der Substanzklasse I in gefrorenen polaren Lösungsmitteln die Elektronenspinpolarisation durch starke Modulation der Austauschwechselwirkung zustande kommt, in den Systemen der Substanzklasse II vermutlich durch eine anisotrope Spin-Gitter-Relaxation im Mikrosekundenbereich. Es zeigte sich, daß die Unterscheidung der Substanzklassen genauer gefaßt werden muß, da das Entscheidende die Substanz in ihrer Lösungsumgebung ist. Moleküle der Substanzklasse I verhalten sich im Flüssigkristall wie die der Substanzklasse II. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

Um zu Strukturaussagen zu gelangen, muß zuerst der Relaxationsmechanismus in dem Temperaturbereich, in dem gemessen wurde, diskutiert werden. Dabei wird auch auf die Frage eingegangen, ob Spin-Bahn-Kopplung für die beobachtete Elektronenspinpolarisation verantwortlich sein kann. Nach der Diskussion der aus den TREPR-Messungen möglichen Aussagen zu Molekülstruktur und -Dynamik wird abschließend eine Einordnung in den Rahmen des Forschungsgebietes der PQ-Modellsysteme gegeben.

4.1 Relaxationsprozesse in unterkühlten Flüssigkeiten

Die Radikalpaare der Porphyrin-Chinon-Systeme wurden in der nematischen Phase des Flüssigkristalls E7 und in organischen Lösungsmitteln, von denen bekannt ist, daß sie leicht unterkühlt werden können und Gläser bilden, in einem schmalen Temperaturfenster unterhalb des Schmelzpunktes T_s und deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g detektiert¹. Die hier aus der Analyse der X- und W-Band-TREPR-Untersuchungen am P-*trans*CH-TMQ in einem Ethanol/Toluol Gemisch vorgeschlagenen T_1 -Relaxationzeiten (Kap. 3.3.1) sind in der Größen-

¹Bezüglich der Glasbildung der verwendeten Lösungsmittel sei auf die Artikel von Hyde et al. [92], Lesikar [93], Gibbs et al. [94] und Hinze et al. [95] und die Referenzen darin verwiesen. Daraus stammen auch die folgenden Werte: Ethanol: $T_s = 153.7$ K, $T_g = 98.5$ K; Isopropanol: $T_s = 180.5$ K, $T_g = 102.35$ K; Toluol: $T_s = 178$ K, $T_g = 117$ K.

	Lsg.	T [K]	TM	AM	J_{ex} -Mod.	Kap.
<i>P-trans</i> CH-TMQ	Et./T	160	X	X	-	3.3.1
	DME	190	X	X	-	
	E7	250	-	X	-	
<i>P-trans</i> CH-UQ	wie <i>P-trans</i> CH-TMQ					[76]
<i>P-trans</i> CH-BQ	Et./T	140	-	X	-	
		160	X	-	X	3.3.4
	E7	250	-	X	-	3.3.2
<i>P-cis</i> CH-BQ	Et.	150	X	-	X	[36]
	E7	250	-	X	-	3.3.2
<i>P-trans</i> CH-TCQ _A	Et./	135	-	X	-	[78]
		DME	160	X	-	X
	E7	230	-	X	-	3.3.2
		250	-	X	-	3.3.2
<i>P-trans</i> CH-TCQ _{AB}	DME	190	?	isotroper M.*		[38, 5.7.1]
	E7	230	-	X	-	3.3.3
		250	-	X	-	3.3.3
		260	-	X + iso*	-	[83, 6.2]

Tabelle 4.1: Ausgewählte Ergebnisse an den PQ-Modellsystemen. Lsg.: Lösungsmittel; Et.: Ethanol; T.: Toluol; TM: Triplett-Mechanismus (Kap. 2.3.1); AM: anisotroper Depopulationsmechanismus, vermutlich anisotrope Spin-Rotations-Relaxation (Kap. 2.4.2); J_{ex} -Mod.: Modulation der Austauschwechselwirkung und dadurch ST-Mischung (Kap. 2.5). *: Eine isotrope Entvölkerung von T_0 , die entweder dadurch entstehen kann, daß der anisotrope Depopulationsmechanismus bei höheren Temperaturen isotroper wird, oder dadurch, daß der J_{ex} -Mod. Mechanismus mit geringer Effektivität beiträgt. Die Strukturen der Substanzen sind in den Abbildungen 3.2 und 3.3 (Seite 42 und 43) gezeigt. Messungen an vielen weiteren Systemen sind bei Elger [38] zu finden.

ordnung von Mikrosekunden. Diese Größenordnung wurde durch die direkte T_1 -Messung an einem Chinon-Anionradikal bestätigt (Kap. 3.3.5). Es soll nun diskutiert werden, welche Relaxationsmechanismen dazu beitragen können.

In Lösungsmitteln, die unterkühlt werden können und Gläser bilden, tritt bezüglich der Rotationsdiffusion keine Unstetigkeit am Schmelzpunkt auf und die Einstein-Stokes-Debye-Beziehung zwischen Temperatur, Viskosität und der Reorientierungskorrelationszeit τ_r gilt mit leichten Korrekturen bis zu einer Temperatur, die ca. 20% über T_g liegt. Earle et al. [59] zeigten, daß sich die Bewegung

von Molekülen dann darstellen läßt als langsame Diffusion eines Lösungsmittelkäfigs und schnelle Diffusion des Moleküls im Potential des Lösungsmittelkäfigs [60]. Für den zweiten Prozeß gilt die Einstein-Stokes-Debye Beziehung. Mit dieser Annahme ist zu verstehen, daß einerseits die magnetischen Anisotropien im EPR-Spektrum sichtbar sind und andererseits eine schnelle Rotationsdiffusion mit kleiner Winkelauslenkung Relaxation erzeugt, die wiederum die Anisotropie des Käfigs widerspiegelt.

Die Spin-Rotations-Wechselwirkung erzeugt Relaxation durch stochastische Modulation des molekularen Drehimpulses \mathbf{J} mit der Korrelationszeit τ_j (Kap. 2.4.2). In Lösung läßt sich ein Zusammenhang mit der Reorientierungskorrelationszeit τ_r herstellen:

$$\tau_j = \frac{I}{6 k_B T B \tau_r} \quad (4.1)$$

mit $B = 1$ für ein Brownsches Diffusionsmodell und $B < 1$, wenn die Diffusion über Sprünge erfolgt [61, 96, 97]. Die Amplitude der Modulation $\overline{J^2}$ wird über die thermische Energie zu $\overline{J^2} = I k_B T$ abgeschätzt.

Studien an Chinon-Anionradikalen von Leniart et al. [58] und an TEMPO Radikalen von Hwang et al. [61] haben gezeigt, daß in hochviskosen Lösungen wenig oberhalb des Schmelzpunktes die Modulation der Spin-Rotations-Wechselwirkung der effektivste T_1 Relaxationmechanismus ist. Leniart bestimmte für die Chinon-Anionenradikale in Ethanol und DME in viskoser Lösung oberhalb des Schmelzpunktes $B \approx 0.1$ (Ethanol) und $B \approx 0.04$ (DME) und den Faktor, der durch die Kernspin-Relaxation die effektive Elektronenspin-Relaxation erhöht, auf 2 – 5.

Mit diesen Parametern und dem Trägheitstensor des TMQ erhält man nach Gl. 2.31 für ein maximales W_{1a} von 10^6 s^{-1} je nach dem abgeschätzten Beitrag der Kernspin-Relaxation Werte für τ_j zwischen $2 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ und $5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Daraus ergeben sich Werte für τ_r zwischen $3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ und $3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Die Werte für τ_r sind deutlich kleiner, als die, die aus der Einstein-Stokes-Debye-Beziehung für das Chinon in Ethanol bei 150 K erwartet werden. Leniart et al. haben das Problem behoben, indem sie für den von ihnen gemessenen Temperaturbereich eine Korrektur über den Faktor B durchgeführt haben. Da das Diffusionsverhalten temperaturabhängig ist, gibt es keinen Grund, warum B nicht auch temperaturabhängig sein soll.

Die Abschätzung für die Spin-Rotations-Relaxation fand für den Fall der ungehinderten Rotation statt. τ_j wird in dem zugrunde liegenden einfachen Modell von einer Reibungskraft abgeleitet [65]. Damit ist jedoch nicht klar, wie sich τ_j bei Rotationsdiffusion in dem Potential eines Lösungsmittelkäfigs verhält [98, S. 186f]. Für die Amplitude $\overline{J^2}$ ist zu erwarten, daß sie unverändert bleibt, solan-

ge der entsprechende Freiheitsgrad nicht eingefroren wird, da sie direkt mit der thermischen Energie zusammenhängt.

Es gibt nur wenige experimentelle Ergebnisse über die T_1 -Relaxation in diesem Temperaturbereich. Leniart et al. haben in DME bei 190 K eine Relaxationsrate von $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Das entspricht ungefähr der Rate, mit der das TREPR-Spektrum am P-*trans*CH-TMQ in DME bei 190 K simuliert werden kann. Die Messung in Ethanol bricht bei 230 K ab, so daß nur spekuliert werden kann, ob sich die Relaxationsraten bei tieferen Temperaturen anders als erwartet verhalten. Bei den T_1 -Messungen an den TEMPO Radikalen haben Hwang et al. einen weitgehend temperaturunabhängigen Beitrag gefunden, der Spin-Rotations-Relaxation zugeordnet wurde, die durch eine innermolekulare Bewegung verursacht wird. Rohrer et al. [64] haben in einer T_2 -Relaxationsstudie an Chinon-Anionradikalen in Isopropanol bei 120 K τ_r -Korrelationszeiten um 10^{-10} s gefunden². Der Mechanismus wurde so interpretiert, daß das Chinon in dem anisotropen Lösungsmittelkäfig Rotationsdiffusion mit kleiner Winkelauslenkung ausgesetzt ist. Auch in diesem Fall ist die Korrelationszeit kleiner, als durch einfache Extrapolation der Einstein-Stokes-Debye-Beziehung von hohen zu tiefen Temperaturen erwartet wird.

Es ist festzustellen, daß es eine offene Frage ist, wie sich die Bewegung der Moleküle in den hochviskosen organischen Lösungsmitteln beschreiben läßt. Trotzdem folgt m. E. aus den bisherigen Ergebnissen, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß die beobachtete Relaxation durch Spin-Rotations-Wechselwirkung verursacht ist. Es soll noch betont werden, daß für die Spin-Rotations-Relaxation über einen großen Bereich keine Feldabhängigkeit erwartet wird und die spektrale Dichte für alle 5 Relaxationspfade unabhängig von der Energie fast gleich ist, da $\tau_j \omega_o \ll 1$ ist. Das entspricht der experimentellen Beobachtung.

Anisotrope Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung können im Prinzip auch zu den Raten W_{1a} und W_{1b} beitragen. Allerdings sind die Raten selbst bei ungehinderter Rotationsdiffusion maximal $6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (W-Band). Bei Rotationsdiffusion im Potential werden die Amplituden, die quadratisch eingehen, deutlich reduziert. Der Beitrag in den TREPR-Spektren ist verschwindend klein und braucht nicht berücksichtigt zu werden. Im Radikalpaar erzeugt stochastische Modulation der dipolaren Kopplung Relaxation zwischen den Tripletzuständen W_{1T} . Dieser Mechanismus ist im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen stark feldabhängig, da die spektrale Dichte in X- und W-Band unterschiedlich ist. Da der \bar{D} -Tensor im Experiment aufgelöst wird, darf die Amplitude der Modulation

²Bei den im Artikel angegebenen Korrelationszeiten wurde der Faktor $4\pi^2$ vergessen, so daß die τ_r um den Faktor 40 kleiner sind als angegeben [64].

von \bar{D} durch schnelle Rotationsdiffusion mit kleiner Winkelauslenkung nicht sehr groß sein. Es kann keinen Beitrag zur Relaxation in der Größenordnung von Mikrosekunden geben. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die dipolare Kopplung für die unspezifischen kleinen isotropen Relaxationsraten verantwortlich ist.

Spin-Bahn-induzierte Übergänge

In Kap. 2.3.3 wurde gezeigt, daß Spin-Bahn-Kopplung Singulett-Triplett-Übergänge induziert. Im Gegensatz zu Triplett-Mechanismus und durch $\Delta\omega$ -induzierter ST-Mischung, die durch die experimentellen Ergebnisse ausgeschlossen werden konnten, ist es grundsätzlich möglich, daß Spin-Bahn-Kopplung für die beobachtete anisotrope Depopulation verantwortlich ist. Das ist hier jedoch sehr unwahrscheinlich, da im Fall der PQ-Modellsysteme die beiden Radikale, auf denen jeweils ein Elektron lokalisiert ist, Abstände von mehr als 1 nm haben. Das ist deutlich mehr als in den Systemen, in denen solche Übergänge in der Vergangenheit beobachtet wurden [53, 99, 100, 15]. Es handelt sich dabei um diffundierende Systeme und es wird stets angenommen, daß nur in direktem Kontakt ein Übergang stattfindet.

Die Untersuchung von Levin et al. [100] am ZnTPP-p-Phenylen-Viologen (P-Ph-Vi²⁺) läßt einen direkten Vergleich mit den PQ-Modellsystemen zu. Das System ist so flexibel, daß das Viologen auf das Porphyrin klappen kann. In dieser geschlossenen Konformation, in der ein großer Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen in der Nähe des Zink auftritt, ist die Triplett-Rekombinationsrate etwa 1/1000 der Singulett-Rekombinationsrate. Der deutlich größere Abstand des Q⁻-Orbitals vom Zink des Porphyrins in den PQ-Modellsystemen läßt eine nochmal um mehrere Größenordnungen verringerte Triplett-Rekombination, $(P^+Q^-)^T \longrightarrow (PQ)^{S0}$, mit einer Zeitkonstante deutlich über 10 μ s erwarten, die bei der beobachteten Dynamik im Radikalpaar keine Rolle spielt.

Übergänge im Radikalpaar, $(P^+Q^-)^T \longrightarrow (P^+Q^-)^S$, durch ein großes Spin-Bahn-Matrixelement zwischen $|S\rangle$ und $|T\rangle$, müßten sich in einer Verschiebung der g -Faktoren der beiden beteiligten Radikale bemerkbar machen. In den Experimenten ist eine solche Verschiebung nicht sichtbar. Das ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Abschätzung dieser Übergänge mit der $\Delta\omega$ -induzierten ST-Mischung gerechtfertigt ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Matrixelemente abzuschätzen, geben Symmetrieargumente. Für einen ST-Übergang müssen unterschiedliche p -Orbitale überlappen [54, 53, 99]. Bei einem Übergang innerhalb des Radikalpaares bleibt das Orbital näherungsweise gleich, so daß das Matrixelement nahezu Null ist. Da die PQ-Systeme planar sind ist das Matrixelement für die Triplett-Rekombination

vermutlich sehr klein.

4.2 Molekülstruktur und Dynamik der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme

Es gibt bei der Interpretation der TREPR-Ergebnisse viele offene Fragen und in die Simulationen, aus denen die obigen Schlüsse gezogen wurden, gehen viele unspezifische Parameter wie z.B. eine isotrope Relaxationsrate und die Form des Potentials $U(\alpha)$ ein. Auch die absoluten Größen, die aus den Simulationen bestimmt wurden, geben bestenfalls Größenordnungen an. Gleichwohl zeigen die Ergebnisse, daß qualitativ die beiden beschriebenen Effekte auftreten: Die anisotrope Depopulation der Triplettzustände und die Modulation der Austauschwechselwirkung mit großer Amplitude. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die T_1 -Relaxation, die durch Spin-Rotations-Wechselwirkung hervorgerufen wird, für die anisotrope Depopulation der Triplettzustände und damit für die Polarisierung im Radikalpaar verantwortlich ist. Diese Interpretation wird durch die direkte Relaxationszeitmessung am Chinon-Anionradikal gestützt.

Die experimentell beobachtete Anisotropie entspricht dann einer Rotationsdiffusion, die vorrangig um die molekulare X -Achse stattfindet, wie sie in Abb. 3.6 (Seite 49) definiert ist. Das Chinon der Porphyrin-Chinon-Systeme führt eine anisotrope innermolekulare Bewegung um die X -Achse aus, die einerseits durch die Molekülstruktur und andererseits durch den Lösungsmittelkäfig bestimmt wird. Es war überraschend, daß die PQ-Systeme eine Flexibilität um diese Achse aufweisen. Das ist aber in Einklang mit den Ergebnissen aus der Röntgenstruktur, bei der, wie Abb. 4.1 zeigt, für Systeme, die sich nur am Chinon-Akzeptor unterscheiden, unterschiedliche Winkel an der Bindung Porphyrin-Cyclohexylen gefunden werden. Dem entspricht auch, daß Regev et al. [101] an Porphyrin-Grundkörpern, deren planare Struktur durch Substituenten gestört wird, Interkonversionsraten zwischen verschiedenen Konformationen in der Größenordnung von $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ gefunden haben. In den verschiedenen Konformationen liegen die *meso*-Positionen einmal unter, das andere mal über der Porphyrinebene. In den PQ-Systemen ist die Cyclohexylenbrücke an einer *meso*-Position substituiert. Die Interkonversion ergibt also die gesuchte Rotationsachse für den Chinon-Akzeptor.

Der zweite Effekt, der mit den TREPR-Messungen an den PQ-Systemen gefunden wurde, die Modulation der Austauschwechselwirkung mit großer Amplitude, kann nicht auf diese Interkonversion zurückgeführt werden, da nicht zu erwarten ist, daß sie einen so großen Einfluß auf J_{ex} hat. Da der Effekt davon abhängt, daß das Chinon an der Seite, an der es an das Cyclohexylen gebunden

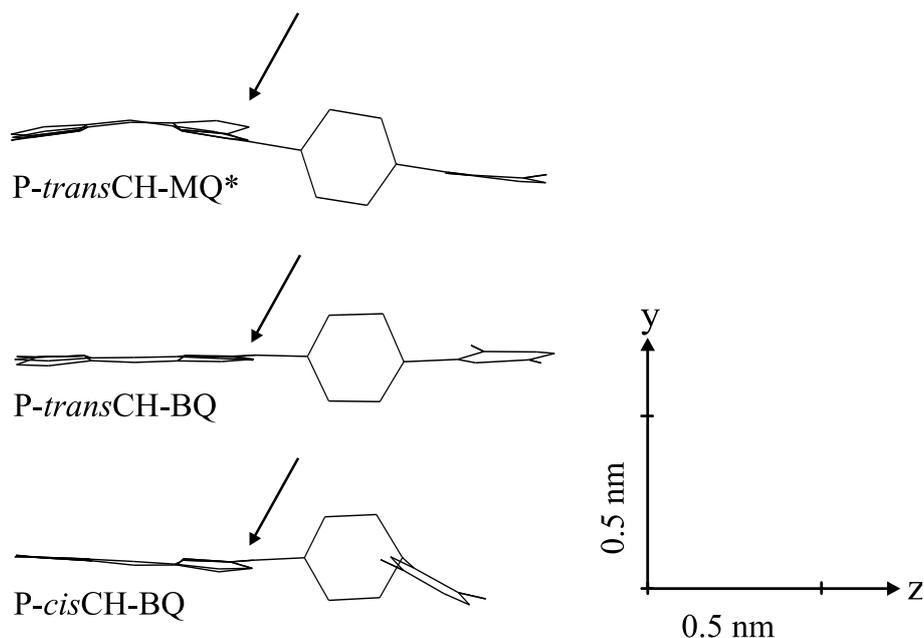


Abbildung 4.1: Röntgenstruktur einiger PQ-Systeme. Es ist die Draufsicht auf die molekulare X -Achse gezeigt. Die Röntgenstrukturdaten für P -*trans*CH-BQ und P -*cis*CH-BQ sind Fajer et al [32], die für P -*trans*CH-MQ Diecks [89] entnommen. Das P -*trans*CH-MQ ist dem mit TREPR untersuchten P -*trans*CH-TMQ strukturell sehr ähnlich und auch der Substanzklasse II zuzuordnen.

* Der hintere Teil der Chinonstruktur des P -*trans*CH-MQ ist in der Abbildung weggelassen worden.

ist, nicht substituiert ist, wurde er so interpretiert, daß eine Rotationsdiffusion des Chinons um die Bindungsachse zum Cyclohexylen auftritt.

Da die Dynamik der Systeme die Elektronenspinpolarisation und damit die Linienform bestimmt, können aus den TREPR-Messungen keine neuen Aussagen zur Molekülstruktur abgeleitet werden. Wie dargelegt geben die TREPR-Untersuchungen jedoch Grund zu der Annahme, daß das System auch bei Temperaturen einige Kelvin unterhalb des Schmelzpunktes noch flexibel ist. Entsprechend Abb. 4.2 wird folgendes Bewegungsmodell vorgeschlagen:

1. Es findet eine Rotationsdiffusion um eine Achse statt, die parallel zur molekularen X -Achse ist. Diese Rotationsdiffusion wird einerseits durch den Lösungsmittelkäfig bestimmt, andererseits ist der Porphyrin-Chinon-Grundkörper an der Bindungsstelle so flexibel, daß er diese Rotation zuläßt. Die Winkelauslenkung ist sehr klein, d.h. das Potential ist sehr tief. Die Abschätzung der Korrelationszeit ergibt Werte zwischen 10^{-11} s und $5 \cdot 10^{-10}$ s. Es muß vermutet werden, daß dieser Prozeß weniger temperaturabhängig ist, als es nach der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung zu erwarten ist. Er tritt über den gesamten Temperaturbereich auf, über den der la-

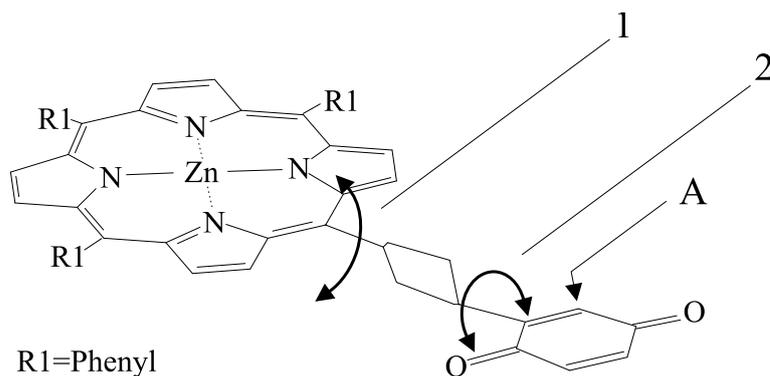


Abbildung 4.2: Bewegungsmodell für die PQ-Modellsysteme.

- dungsgetrennte Zustand gemessen kann, wenn keine Beweglichkeit um die Bindungsachse vorhanden ist (Effekt 2). Am oberen Rand des Temperaturbereichs wird der Prozeß zunehmend isotroper, was auch mit zunehmendem Wirken der 2. Bewegung zusammenhängen kann. Bezüglich einer Rotationsdiffusion des Chinons um eine Achse senkrecht zu seiner Ebene, kann keine Aussage getroffen werden, da diese Bewegung zumindest über den Spin-Rotations-Mechanismus keine T_1 -Relaxation induziert.
- Die Rotationsdiffusion des Chinons um die Bindungsachse zum Cyclohexylen findet mit Korrelationszeiten $\tau_{r2} < 10^{-6}$ s an den unsubstituierten PQ-Systemen am oberen Rand des Temperaturfensters in einem flachen Potential statt. Bei Verringerung der Temperatur um 10 – 20 K erhöht sich die Tiefe des Potentialtopfes mindestens um den Faktor 10. Den gleichen Effekt hat eine Substitution des Chinons an der Position A, indem sie eine sterische Hinderung mit dem Cyclohexylenring erzeugt.

Bemerkenswert ist, daß dieses Verhalten bei allen Systemen auftritt, unabhängig davon, ob es sich um ein Dyadensystem oder ein Triadensystem, eine Cyclohexylen-Brücke in *trans* oder *cis* Konformation und unabhängig von den Chinonsubstituenten an anderen Positionen als an A handelt.

4.3 Einordnung der TREPR-Ergebnisse

Bisher wurden die Ergebnisse an Cyclohexylen verbrückten PQ-Systemen dargestellt und diskutiert. Systeme, die durch ein Phenylen verbrückt sind, verhalten sich dagegen anders [102, 91]. TREPR-Signale konnten an diesen Systemen nur im Flüssigkristall erhalten werden. Sie zeigen mit einer ae Linienform ein umgekehrtes Polarisationsmuster als die Cyclohexylen verbrückten Systeme. Das führte zu der Vermutung, daß die Radikalpaare durch Singulett Elektronentransfer entstehen und die Population der Triplettzustände über die gleichen anisotropen Relaxationspfade verläuft, über die bei den Cyclohexylen verbrückten Systemen die

Depopulation verläuft. Das ist im Prinzip möglich, setzt allerdings voraus, daß die Singulett-Rekombination anstatt in Nanosekunden wie bei den Cyclohexylen verbrückten Systemen in einigen Mikrosekunden verläuft. Die Diskussion des anisotropen Depopulationsmechanismus hat andererseits gezeigt, daß, wenn eine Rotationsdiffusion statt um die molekulare X -Achse um die molekulare Z -Achse stattfindet, die TREPR-Spektren im Flüssigkristall umgekehrt polarisiert sind. Es ist sehr gut vorstellbar, daß sich durch Ersetzen der Cyclohexylen Brücke durch eine Phenylen Brücke die Bewegung des Chinons ändert. Eine genauere Analyse der Kinetik des TREPR-Signals wird eventuell Aufschluß über die Frage geben, ob tatsächlich ein Singulett-Elektronentransfer stattfindet. Man muß jedoch feststellen, daß die TREPR-Untersuchungen als einzige Informationsquelle in diesem Fall vielleicht zu unspezifisch sind.

An den PQ-Systemen wurden auch umfangreiche Messungen mit optischen Methoden durchgeführt [103, 104]. Diese Messungen sind bei Raumtemperatur und in anderen Lösungsmitteln durchgeführt worden, als denen, bei denen TREPR-Signale beobachtet werden konnten. Es wurden nicht-adiabatische Singulett-Elektronentransferraten $> 10^9 \text{ s}^{-1}$ in Abhängigkeit von der freien Reaktionsenthalpie gemessen. Die TREPR-Ergebnisse bezüglich der Moleküldynamik können daher vermutlich nicht auf die optischen Messungen extrapoliert werden. Umgekehrt ist auch die Relevanz der optischen Messungen für die TREPR-Untersuchungen gering. In den PQ-Systemen entsteht nur dann ein ladungsgetrennter Radikalpaarzustand mit einer Lebensdauer, die für die TREPR ausreichend ist, wenn ein Elektronentransfer in den Triplettzustand stattfindet. Das ist dann der Fall, wenn der Elektronentransfer durch das Lösungsmittel gebremst wird, also adiabatisch-lösungsmittelkontrolliert ist.

Um die gefundene molekulare Dynamik besser interpretieren zu können, wäre es wünschenswert, die Temperaturabhängigkeit über einen größeren Bereich zu messen, als es das Temperaturfenster, in dem die TREPR-Signale beobachtet werden konnten, zuläßt. Die gefundene Bewegung 1 (Abb. 4.2) scheint in diesem Temperaturfenster relativ temperaturunabhängig zu sein. Die Bewegung 2 friert jedoch in dem gleichen Temperaturbereich ein, in dem der Elektronentransfer einfriert. Vermutlich besteht trotzdem kein Zusammenhang zwischen dem Elektronentransfer und dieser Bewegung, da die Systeme, bei denen die Bewegung 2 überhaupt nicht auftritt, die gleichen Elektronentransfereigenschaften zeigen. Zum Verständnis des Elektronentransfers trägt die gefundene Dynamik also nichts bei.

In der mit TREPR untersuchten Lösungsumgebung (unterkühlte Flüssigkeit, Soft Glass, Flüssigkristall) entsteht im Gegensatz zu den Bedingun-

gen, bei denen die optischen Messungen durchgeführt werden, ein ladungsgetrennter Zustand, der einige Mikrosekunden stabil ist. Das ist für ein System, in dem die Elektronen nur etwa 1 nm separiert sind, beachtlich. Es muß hervorgehoben werden, daß der Mechanismus ein vollkommen anderer ist als der, der bei den Photosystemen zu den langlebigen Radikalpaarzuständen führt. Dort entsteht mit dem primären Radikalpaar zwar auch ein stark gekoppeltes Radikalpaar. Das geschieht jedoch im Singulettzustand. Der langlebige ladungsgetrennte Zustand wird dann durch die schnelle Weiterreaktion zum sekundären Radikalpaar erzeugt. In den PQ-Modellsystemen wird der langlebige Zustand erzeugt, indem das System im Triplettzustand entsteht und die Rekombination spinverboten ist. Durch die Untersuchungen an den PQ-Modellsystemen lernt man also nur wenig über den Elektronentransferprozeß, wie er in den natürlichen Systemen abläuft.

Es bestehen aber gute Aussichten, in dem zukünftigen Tetraden-Modellsystem einen noch stabileren, schwach gekoppelten Radikalpaarzustand zu erzeugen. Dadurch, daß in den Dyaden- und Triadensysteme ein Zustand erzeugt wird, der einige Mikrosekunden lebt, besteht genügend Zeit für die Folgereaktion in den nächsten Radikalpaarzustand mit größerer räumlicher Trennung der Elektronen. Das Ergebnis der Arbeit zeigt, worauf es dabei ankommt: Die Lebensdauer wird durch die Übergänge vom Triplett- in den Singulettzustand begrenzt. Zur Optimierung gilt es, die Systeme so rigide zu gestalten, daß die beiden beobachteten Effekte, Relaxation durch die Klappbewegung, ST-Mischung durch die Rotationsbewegung, so gut wie möglich unterdrückt werden. Die spannende Frage ist dann, ob solche Systeme noch zu einem Elektronentransfer fähig sind.