

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist als Teil des Projekts zur Erforschung der Primärprozesse der Photosynthese entstanden. Es wurden zwei Ziele verfolgt: (1) Die Strukturanalyse des Radikalpaarzustandes der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme dient der Aufklärung des Struktur-Funktionszusammenhangs des lichtinduzierten Elektronentransfers. (2) Die Entwicklung der EPR mit stochastischer Mikrowellenanregung dient der Verbesserung der Hochfeld-EPR als Meßmethode zur Strukturuntersuchung.

1. Strukturuntersuchung an den Porphyrin-Chinon-Modellsystemen

Es wurden Porphyrin-Chinon-Modellsysteme, die über Cyclohexylen-Brücken kovalent verknüpft sind, mit zeitaufgelöster EPR (TREPR) bei 3.4 T/95 GHz untersucht und mit Messungen bei 0.34 T/9.5 GHz verglichen. Der lichtinduzierte ladungsgetrennte Radikalpaarzustand ist in polaren Lösungsmitteln in einem ca. 30 K breiten Temperaturfenster unterhalb des Schmelzpunktes und in Flüssigkristallen in der Soft-Glass- und nematischen Phase mit TREPR beobachtbar. Der Donator-Akzeptor-Abstand liegt bei den untersuchten Dyaden- und Triadensystemen zwischen 1 – 1.4 nm. Alle untersuchten Systeme bilden ein stark gekoppeltes Radikalpaar. Es wurde gezeigt, daß je nach Substanz und Lösungsumgebung unabhängig von den verwendeten Magnetfeldern zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden sind. In einem Fall liegt eine anisotrope Spinpolarisation vor, die charakteristisch von der Orientierung der Moleküle zum äußeren Magnetfeld abhängt und zu TREPR-Spektren ohne Nettopolarisation führt. Im anderen Fall sind die TREPR-Spektren rein emissiv. Die Form der Spektren wird in beiden Fällen wesentlich durch die Dynamik der Moleküle bestimmt, so daß keine Aussagen über die mittlere Struktur möglich sind, die mit der Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse vergleichbar ist. Stattdessen ergeben sich Aussagen bezüglich der Dynamik der Moleküle.

Es wurde dargelegt, daß die anisotrope Spinpolarisation des ersten Falls durch die Kombination dreier bekannter Effekte beschrieben werden kann: (1) Die Spinpolarisation wird durch T_1 -Relaxation in Kombination mit einer schnellen Elektronenrekombination erzeugt. (2) In der betrachteten Lösungsumgebung ist der wesentliche Relaxationsmechanismus Spin-Rotations-Wechselwirkung. (3) Die

Relaxation ist anisotrop, da die Rotationsdiffusion im Lösungsmittelkäfig anisotrop ist. Mit diesem Modell konnten die beobachteten Spektren für verschiedene Zeiten nach dem Laserpuls befriedigend simuliert und die Größenordnungen der Elektronentrennungsrates und der Relaxationsraten abgeschätzt werden. Es wird vorgeschlagen, daß diese Systeme eine Klappbewegung mit kleiner Amplitude senkrecht zur Verbindungsachse von Porphyrin zum Chinon durchführen.

Die rein emissiven TREPR-Spektren des zweiten Falls konnten unter der Annahme einer Modulation der Austauschwechselwirkung und des Matrixelements, das Singulett-Triplett- (ST) Mischung induziert, und einer hohen Elektronenrekombinationsrate interpretiert werden. Es wurden die Mängel des ursprünglichen Modells von Salikhov und Schlüpmann aufgezeigt und die Weiterentwicklung mit der analytischen Lösung von Osintsev dargestellt. Das Ergebnis enthält zwei Grenzfälle: Wird nur die Austauschwechselwirkung moduliert, treten Singulett-Triplett-Übergänge entsprechend der Goldenen Regel von Fermi auf. Wird nur das elektronische Matrixelement moduliert tritt Relaxation auf. Dabei übernimmt die Elektronenrekombinationszeit die Rolle der Korrelationszeit, da sie deutlich kleiner als die Reorientierungskorrelationszeit ist. Das wurde im Rahmen eines Vektormodells veranschaulicht und diskutiert. Aufgrund der Abhängigkeit der experimentellen Ergebnisse von der Temperatur und von den Substituenten am Chinon wurde die Modulation der Wechselwirkungen einer Rotationsdiffusion um die Porphyrin-Chinon-Verbindungsachse zugeordnet.

Es wurde dargelegt, daß in den Modellsystemen die relativ lange Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes von einigen Mikrosekunden erzeugt wird, indem ein Triplettzustand gebildet wird, aus dem die Rekombination verboten ist. Über die Mechanismen in den natürlichen Photosystemen lernt man aus den Untersuchungen an diesen Modellsystemen nur wenig, da der Mechanismus dort anders ist. Es bestehen aber trotzdem gute Aussichten, in dem zukünftigen Tetraden-Modellsystem einen noch stabileren, schwach gekoppelten Radikalpaarzustand zu erzeugen. Dadurch, daß in den Dyaden- und Triadensystemen ein Zustand erzeugt wird, der einige Mikrosekunden lebt, besteht genügend Zeit für die Folge-reaktion in den nächsten Radikalpaarzustand mit größerer räumlicher Trennung der Elektronen. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt, worauf es dabei ankommt: Die Lebensdauer der Dyaden- und Triadenradikalpaare 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.

2. Stochastische Hochfeld-EPR bei 95 GHz

Zur Realisierung der stochastischen EPR war es notwendig, eine Transmissionsmikrowellenbrücke mit ± 250 MHz Bandbreite aufzubauen, bei der die Anregung phasenmoduliert werden kann. Das wurde durch Phasenschaltung bei einer Zwischenfrequenz von 4 GHz und einer Geometrieoptimierung des Aufbaus erreicht. Die Ausgangsleistung ist 2 dBm. Um die Detektion von der Anregung zu entkoppeln, wurde ein Fabry-Perot Bimodalresonator in der TEM₀₀₈-Mode aufgebaut. Es wurde gezeigt, daß mit zusätzlichen Justierschrauben auch im Hochfeld eine schmalbandige Entkopplung der beiden Moden von ca. 60 dB und eine breitbandige Entkopplung von ca. 40 dB erreicht werden kann. Die Experimente wurden mit pseudostochastischer Anregung durchgeführt. Dazu wurde die Mikrowelle mit Maximum-Length-Binär-Sequenzen phasengeschaltet. Das Frequenzspektrum der Anregung entspricht in etwa dem Frequenzspektrum eines Pulses mit 4 ns Länge und hat Nullstellen bei ± 250 MHz.

Mit diesem Aufbau wurden stochastische Fourier-Transformations- (FT) EPR Spektren an drei Testproben, Perylen-Ionenkristall, BDPA und einem Nitronylnitroxidradikal, aufgenommen. Es konnten Spektren über einen spektralen Bereich von 14 mT (390 MHz) mit einer Auflösung von $\Delta\nu = 0.018$ mT erhalten werden. Allerdings fällt die Intensität der EPR-Spektren an den Flanken des Frequenzspektrums der Anregung etwas schneller ab als theoretisch erwartet. Durch Ungenauigkeiten bei der Baselinekorrektur in Folge einer langsamen Frequenzdrift des Klystrons ergibt sich eine Art Totzeit von ca. 5 ns. Es wurde gezeigt, daß das aus fünf HFS-Linien bestehende 3 mT breite EPR-Spektrum des Nitronylnitroxidradikals mit der stochastischen FT-EPR gemessen werden kann. Die Empfindlichkeit wurde für die stabilen Radikale zu ca. $5 \cdot 10^{13}$ Spins/mT bestimmt. Es wurde gezeigt, daß das für den gewählten Aufbau ungefähr dem optimalen Wert entspricht, der erwartet wird, wenn als einzige Rauschquelle thermisches Rauschen im Mikrowellenmischer auftritt. Die Empfindlichkeit wird im wesentlichen durch den geringen Duty-Cycle des Digitaloszilloskops und durch den geringen Konversionsfaktor des Fabry-Perot Resonators begrenzt. In diesem Fall kann die stochastische EPR nicht mit der cw-EPR mit Feldmodulation konkurrieren.

Es wurde dargelegt, daß für zeitaufgelöste EPR an transienten Radikalpaarzuständen im Gegensatz zu den Messungen an stabilen Radikalen der Empfindlichkeitsvergleich etwas günstiger für die stochastische EPR ist. Es ist zu erwarten, daß sie in diesem Fall nur 2 Größenordnungen schlechter als mit cw-EPR ist. Es wurde argumentiert und mit Simulationen gezeigt, daß mit pseudostochastischer Anregung spinpolarisierte transiente Zustände untersucht werden können, wenn das System über eine Periode der Anregung stabil ist. Allerdings ist es

in diesem Fall noch besser, eine echte Rauschanregung zu verwenden und den Scharmittelwert zu bilden. Im Gegensatz zu gepulster FT-EPR an spinpolarisierten Radikalpaarzuständen besteht bei stochastischer EPR das Problem der Liniendeformation durch zu große Kippwinkel nicht. Bei der Untersuchung inhomogen verbreiteter Linien treten allerdings Liniendeformationen an den Rändern des Spektralbereichs durch die Abweichung der experimentellen von der theoretischen Bandbreite auf. Die Genauigkeit von Strukturuntersuchungen sinkt dadurch beträchtlich, wenn sie durch Simulation der Linienform gewonnen werden. Die stochastische Methode eignet sich deshalb besser zur Untersuchung von Systemen mit einzelnen aufgelösten Resonanzlinien.

Mit weiteren apparativen Verbesserungen erscheint es möglich, auch Filme des PS I mit dieser Methode zu untersuchen. Ein Ansatz, die Empfindlichkeit zu erhöhen, ist die Verbesserung des Mikrowellenresonators. Nach den Erfahrungen mit dem aufgebauten Fabry-Perot Resonator ist es meines Ermessens trotz der kleinen Dimensionen auch im W-Band möglich, einen Bimodal-Zylinderresonator in der TE_{112} -Mode aufzubauen. Anders als bei den entsprechenden Resonatoren im X-Band [123, 124] sollte hier über die Stirnflächen eingekoppelt werden. Der Konversionsfaktor der Zylinderresonatoren ist $5 - 15\times$ höher als der des verwendeten Fabry-Perot Resonators. Er geht quadratisch in die Empfindlichkeit ein, die damit um zwei Größenordnungen steigt. Wird zusätzlich ein rauscharmer Mikrowellenverstärker mit 10 dB Verstärkung verwendet, wird auch die für das PS I optimale Mikrowellenleistung erreicht, so daß Messungen nahe bei der Sättigung durchgeführt werden können. Damit sind die Voraussetzungen für COSY am PS I gegeben. Ob jedoch mit COSY am PS I die Genauigkeit der Strukturaussagen erhöht werden kann, muß noch eingehender untersucht werden. Als Problem kann sich erweisen, daß sich die Beiträge der einzelnen Orientierungen der ungeordneten Proben gegenseitig so sehr auslöschen, daß man keine zusätzliche Information erhält. Die Bandbreite des Spektrometers reicht zwar prinzipiell aus, allerdings führen die Abweichungen im Experiment zu einer weiteren Ungenauigkeit. Wegen fehlender leistungsstarker, rauscharmer Mikrowellenquellen scheint stochastisches COSY im Vergleich zu gepulsten Methoden aber die gangbarere Alternative zu sein.