

2 Elektronenspinpolarisation in stark gekoppelten Radikalpaaren

In diesem Kapitel werden die Polarisationsmechanismen in stark gekoppelten Radikalpaaren dargestellt. Es werden die in der Literatur dargestellten Grundlagen zusammengefaßt und weiterentwickelt, soweit sie zum Verständnis der Modelle erforderlich sind, die in Kap. 3 zur Analyse der Experimente an den Porphyrin-Chinon-Systemen verwendet werden.

Es werden Modelle für zwei Grenzfälle behandelt. Die Grundidee für das 1. Modell in Kap. 2.4 ist, daß anisotrope Spin-Gitter-Relaxation, die durch Fluktuation mit kleiner Winkelauslenkung bei ansonsten in der Matrix fixierten Molekülen erzeugt wird, zusammen mit Elektronenrekombination einen effektiven Polarisationsmechanismus in stark gekoppelten Radikalpaaren darstellt. Die Orientierungsabhängigkeit dieser Polarisation ist verantwortlich für die charakteristische Form der zeitaufgelösten EPR-Spektren der untersuchten Systeme. Danach wird in Abschnitt 2.5 als 2. Modell ein anderer Grenzfall behandelt, der zu rein emissiven EPR-Spektren unabhängig vom angelegten Magnetfeld führt. Der Hauptbeitrag zur Elektronenspinpolarisation entsteht durch eine Modulation der Austauschwechselwirkung mit großer Amplitude und gleichzeitiger ST_0 und ST_- -Mischung. Dieses 2. Modell stellt die direkte Fortführung der Arbeiten von Salikhov und Schlüpmann [24] dar. Die komplizierten analytischen Rechnungen hat A. Osinsev durchgeführt.

Es sollen die Spektren berechnet werden, wie sie mit zeitaufgelöster EPR (transient EPR, TREPR) gemessen werden. Observable ist die Absorption kontinuierlich eingestrahlter Mikrowellenstrahlung, die gleich dem Imaginärteil der komplexen magnetischen Suszeptibilität ($\chi''(t)$) ist. Wenn mit kleiner Mikrowellenfeldstärke gearbeitet wird ($\gamma_e B_1 \ll 1/T_1, 1/T_2$), ist das Absorptionssignal proportional zur Besetzungszahldifferenz des eingestrahlten Übergangs und der Übergangswahrscheinlichkeit. Wenn die Besetzungszahldifferenz positiv ist, tritt Absorption auf, ist sie negativ, kommt es zu stimulierter Emission. Die Besetzungszahldifferenz ist gleich der Differenz der beiden Diagonalelemente der Dichtematrix ρ , die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch die Matrixelemente des Spinoperators \hat{S}_y gegeben. Für die Intensität des Übergangs $|i\rangle \leftrightarrow |k\rangle$ ergibt sich also

$$I_{ik} \sim (\rho_{ii} - \rho_{kk}) (\hat{S}_y)_{ik}^2 \quad (2.1)$$

Das betrifft den Beitrag zur Absorption, wenn die Resonanzbedingung genau erfüllt ist. Prinzipiell müssen auch die Signalanteile berücksichtigt werden, für die die Resonanzbedingung nicht erfüllt ist. Für den Fall einer inhomogen verbreiterten Linie mit der Breite $\Delta\omega \gg \gamma_e B_1$, und Beobachtungszeiten $t \gg 1/\delta\omega$ ist Gl. 2.1 aber eine gute Näherung. Die Zeitkonstante, mit der das EPR-Signal der Besetzungszahldifferenz folgt, ist dann durch die reziproke Linienbreite $1/\delta\omega$ gegeben [48, 49, 50]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten zeitaufgelösten cw-Messungen ist $\gamma_e B_1 \leq 70$ kHz, die inhomogene Linienbreite $\delta\omega \geq 120$ MHz und die beobachteten Zeitkonstanten $\tau \gg 10$ ns, so daß die Spektren mit dem Ausdruck Gl. 2.1 gut beschrieben werden können.

Im folgenden werden in Abschnitt 2.1 zunächst der Hamiltonoperator und die Eigenzustände des gekoppelten Radikalpaares beschrieben und die Polarisation dargestellt, wie sie auftritt, wenn Relaxation und Rekombination keine Rolle spielen. Diese Darstellung folgt im wesentlichen dem Übersichtsartikel von Hore [51]. In Abschnitt 2.3 wird der Spezialfall behandelt, daß die Radikalpaare stark gekoppelt sind. Dann werden die beiden Modelle vorgestellt, mit denen die TREPR-Spektren interpretiert werden.

2.1 Eigenzustände des gekoppelten Radikalpaares

In einem Radikalpaar, das aus den Radikalen A und B besteht, sind die beiden Spins S_A und S_B durch die Austauschwechselwirkung und die dipolare Wechselwirkung gekoppelt. Für zwei Spins mit $s = 1/2$ ist der Spin-Hamiltonoperator gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman}(\hat{\mathbf{S}}_A) + \hat{H}_{Zeeman}(\hat{\mathbf{S}}_B) + \hat{H}_{ex}(\hat{\mathbf{S}}_A, \hat{\mathbf{S}}_B) + \hat{H}_{dip}(\hat{\mathbf{S}}_A, \hat{\mathbf{S}}_B) \quad . \quad (2.2)$$

Die Hyperfeinwechselwirkung wird hier vernachlässigt und in späteren Simulationen als Faltung mit einer Gaußkurve berücksichtigt. Das ist gerechtfertigt, wenn die Radikalpaare stark gekoppelt sind, d.h. wenn die Austauschwechselwirkung groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ist. Die Terme sind im einzelnen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Zeeman}(\hat{\mathbf{S}}_i) &= \mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \bar{\bar{G}}_i \mathbf{B}_0 \\ \hat{H}_{ex}(\hat{\mathbf{S}}_A, \hat{\mathbf{S}}_B) &= -J_{ex} \hbar (\hat{\mathbf{S}}^2 - 1) \\ \hat{H}_{dip}(\hat{\mathbf{S}}_A, \hat{\mathbf{S}}_B) &= \hat{\mathbf{S}} \bar{\bar{D}} \hat{\mathbf{S}} = -\frac{2D}{3} \hbar \hat{S}_z^2 + \left(\frac{D}{3} - E\right) \hbar \hat{S}_x^2 + \left(\frac{D}{3} + E\right) \hbar \hat{S}_y^2 \end{aligned}$$

wobei $\hat{\mathbf{S}}_A$ und $\hat{\mathbf{S}}_B$ die Spinoperatoren der einzelnen Spins sind und $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_A + \hat{\mathbf{S}}_B$ der Gesamtspinoperator ist. J_{ex} ist die Austauschwechselwirkung in Frequenzeinheiten, $\bar{\bar{D}}$ der Nullfeldtensor, der durch die beiden Nullfeldparameter D und E

in Frequenzeinheiten gegeben ist [52], und $\mu_B = e\hbar / 2m_e$ ist das Bohrsche Magneton.

Singulett- und Triplettzustände sind als Linearkombinationen aus den Produkten der Einzelspins zusammengesetzt

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_A\beta_B\rangle - |\beta_A\alpha_B\rangle) & |T_+\rangle &= |\alpha_A\alpha_B\rangle \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_A\beta_B\rangle + |\beta_A\alpha_B\rangle) & |T_-\rangle &= |\beta_A\beta_B\rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei sind $|T_+\rangle, |T_0\rangle, |T_-\rangle$ Eigenzustände zu \hat{S}_z mit $m_s = +1, 0, -1$. In der Singulett-Triplett-Basis ($|T_+\rangle, |S\rangle, |T_0\rangle, |T_-\rangle$) kann der Hamiltonoperator in Matrixform wie folgt dargestellt werden

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_0 - J_{ex} + d/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{ex} & \Delta\omega & 0 \\ 0 & \Delta\omega & -J_{ex} - d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 - J_{ex} + d/2 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

mit

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 (g_A(\phi, \theta) + g_B(\phi, \theta)) \\ \Delta\omega &= \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 (g_A(\phi, \theta) - g_B(\phi, \theta)) \\ d &= \frac{1}{3} D (3 \cos^2(\theta) - 1) \end{aligned} \quad (2.5)$$

ϕ und θ sind die Polarwinkel, die die Richtung des Magnetfeldes im Molekülkoordinatensystem der kovalent verbundenen Radikale angeben. Die $g_i(\phi, \theta)$ werden aus den bekannten Ausdrücken aus den \bar{G} -Tensoren berechnet [52]. Es wurde ein zylindersymmetrischer Nullfeldtensor angenommen ($E = 0$). Da die dipolare Kopplung klein gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung ist, wurden in diesem Ausdruck die Nebendiagonalelemente des Nullfeldtensors zwischen $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ vernachlässigt.

Durch Diagonalisierung erhält man die Eigenfunktionen und die dazugehörigen Energien

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |T_+\rangle & \epsilon_1/\hbar &= \omega_0 - J_{ex} + d/2 \\ |2\rangle &= \cos \phi_{mix} \cdot |S\rangle + \sin \phi_{mix} \cdot |T_0\rangle & \epsilon_2/\hbar &= \Omega - d/2 \\ |3\rangle &= -\sin \phi_{mix} \cdot |S\rangle + \cos \phi_{mix} \cdot |T_0\rangle & \epsilon_3/\hbar &= -\Omega - d/2 \\ |4\rangle &= |T_-\rangle & \epsilon_4/\hbar &= -\omega_0 - J_{ex} + d/2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\Omega = \sqrt{(J_{ex} + d/2)^2 + \Delta\omega^2}$$

$$\tan \phi_{mix} = \Delta\omega / J_{ex} + d/2 + \Omega$$

Der Mischwinkel ϕ_{mix} gibt an, inwieweit $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ zu den neuen Eigenzuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ mischen. Es wird darauf hingewiesen, daß in der Literatur

in der Regel der Ausdruck $\tan 2\phi_{mix} = \Delta\omega / (J + d/2)$ benutzt wird, der aus dem hier gegebenen abgeleitet werden kann. Dabei geht aber die Vorzeicheninformation verloren, was gleichbedeutend mit einem Vertauschen von $|2\rangle$ und $|3\rangle$ ist. Zur Berechnung von Übergangsenergien ist das unwichtig. Wenn in Simulationsprogrammen die Liouvillegleichung integriert wird, ist jedoch die volle Information erforderlich.

Es gibt zwei Grenzfälle. Die Spins sind stark gekoppelt, wenn $|J_{ex}| \gg |\Delta\omega|$ ist. Dann ist der Mischwinkel ϕ_{mix} näherungsweise Null und die Eigenzustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ näherungsweise gleich $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. Für schwach gekoppelte Spins, d. h. $|J_{ex}| \ll |\Delta\omega|$, sind die Eigenzustände dagegen durch die Produkte der Eigenzustände der ungekoppelten Radikale gegeben.

2.2 Spinpolarisierte Spektren ohne Relaxation und Rekombination

Bei den später untersuchten Modellsystemen entsteht das Radikalpaar durch Elektronentransfer aus dem Triplettzustand des angeregten Porphyrin-Donators. Der Elektronentransfer ist nicht adiabatisch. Deshalb bleibt der Spinzustand erhalten und das Radikalpaar wird im Triplettzustand erzeugt. Dadurch ergibt sich die Dichtematrix zur Zeit $t = 0$:

$$\rho = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2 \phi_{mix} & \sin \phi_{mix} \cos \phi_{mix} & 0 \\ 0 & \sin \phi_{mix} \cos \phi_{mix} & \cos^2 \phi_{mix} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Die Kohärenzterme zwischen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ führen zu den Quantenschwebungen, die an einigen Radikalpaarsystemen beobachtet wurden. Sie relaxieren jedoch schnell und sind für die weitere Diskussion uninteressant.

Mit den Matrixelementen für \hat{S}_y

$$\hat{S}_y = i\frac{1}{2}\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sin \phi_{mix} & -\cos \phi_{mix} & 0 \\ \sin \phi_{mix} & 0 & 0 & -\sin \phi_{mix} \\ \cos \phi_{mix} & 0 & 0 & -\cos \phi_{mix} \\ 0 & \sin \phi_{mix} & \cos \phi_{mix} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ergeben sich für den spinpolarisierten Zustand vier EPR-Übergänge mit gleicher absoluter Intensität

$$I \sim (\rho_{ii} - \rho_{kk}) (\hat{S}_y)_{ik}^2 = \frac{1}{6} \sin^2 \phi_{mix} \cos^2 \phi_{mix} \quad . \quad (2.9)$$

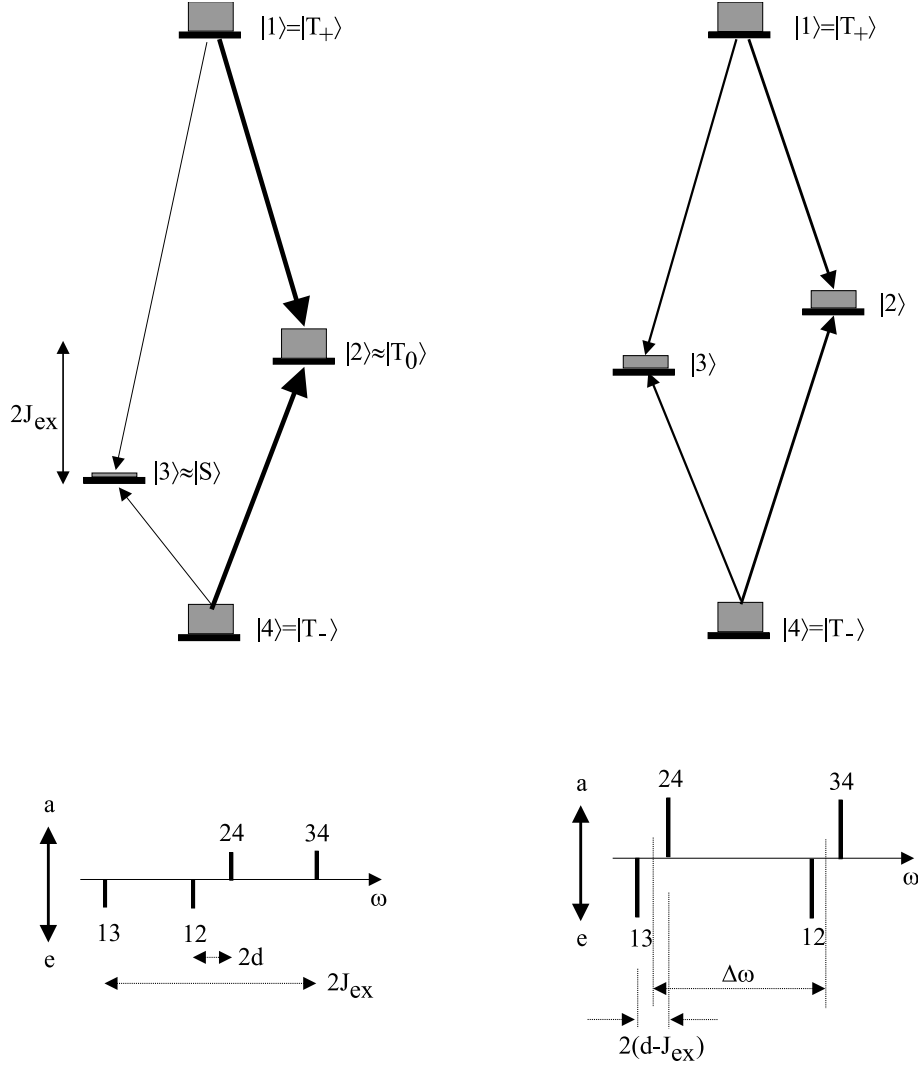


Abbildung 2.1: Energieniveaus und Strichspektren schematisch für ein stark gekoppeltes Radikalpaar (links) und für ein schwach gekoppeltes Radikalpaar (rechts). Die Besetzungszahlen sind angedeutet, wie sie nach einem Triplet-Elektronentransfer entstehen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind durch die Strichdicke angedeutet. Wenn keine weiteren Effekte die Besetzungszahlen beeinflussen, sind die absoluten Intensitäten alle gleich, wobei die Intensität des stark gekoppelten Radikalpaars sehr klein ist. J_{ex} und $\Delta\omega$ wurde negativ angenommen.

Zwei Übergänge sind in Absorption, die zwei anderen in Emission:

$$\begin{aligned}
 \omega_{12} &= \omega_0 - \Omega - J_{ex} + d \\
 \omega_{13} &= \omega_0 + \Omega - J_{ex} + d \\
 \omega_{24} &= \omega_0 + \Omega + J_{ex} - d \\
 \omega_{34} &= \omega_0 - \Omega + J_{ex} - d \\
 I_{24} &= I_{34} = -I_{12} = -I_{13} = I
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

In Abb. 2.1 sind die vier Spinzustände mit Besetzungszahlen und Übergangs-

wahrscheinlichkeiten für den Fall starker Kopplung mit $|\Delta\Omega| \ll |J_{ex}|$ und schwacher Kopplung mit $|\Delta\omega| \gg |J_{ex}|$ eingezeichnet. Der Zustand $|2\rangle$ enthält mehr Beimischungen von T_0 als von S , mit $|3\rangle$ verhält es sich umgekehrt. Da durch den Triplett-Elektronentransfer die Triplettzustände bevölkert werden ist die Besetzungszahl von $|2\rangle$ dementsprechend größer als die von $|3\rangle$. Übergänge zwischen den Triplettzuständen sind erlaubt, die zwischen dem Singulett und den Triplettzuständen sind verboten. Deshalb ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu der Triplettbeimischung, was in der Abbildung durch die Strichdicken ausgedrückt ist. Die unterschiedlichen Besetzungszahldifferenzen gleichen sich mit den unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten aus, so daß alle vier Übergänge die gleiche EPR absolute Intensität haben.

Das Schema in Abb. 2.1 gilt prinzipiell für starke wie für schwach gekoppelte Radikalpaare, die Signalintensität hängt jedoch von der Größe der Kopplung ab. Maximale Intensität hat das Spektrum für $\phi_{mix} = 45^\circ$, d.h. wenn fast keine Kopplung zwischen den Spins besteht. Ist die Kopplung allerdings zu klein, liegen sowohl die absorptiven als auch die emissiven Linien bei den Übergangsfrequenzen der freien Radikale und löschen sich aus. Die Herleitung wurde für den Triplett-Elektronentransfer durchgeführt. Bei Singulett-Elektronentransfer ist die Polarisation in dem beschriebenen Modell entgegengesetzt und etwas größer. Auch dann erhält man vier EPR-Übergänge mit gleicher absoluter Intensität.

Das Schema in Abb. 2.1 beschreibt den Beitrag einer Orientierung des Moleküls im Magnetfeld. Zur Beschreibung der Experimente an den ungeordneten Pulverproben muß über die Beiträge aller Orientierungen integriert werden:

$$S(\omega) = \sum_{ik} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I_{ik}(\phi, \theta) f_{ik}(\omega - \omega_{ik}(\phi, \theta)) \sin(\theta) d\phi d\theta \quad (2.11)$$

Die Summe wird über die vier Übergänge in dem System (12, 13, 24, 34) ausgeführt. $f_{ik}(\omega)$ ist eine Gaußfunktion, deren Linienbreite die nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur enthält.

Mit diesem Modell, das Rekombination und Relaxation vernachlässigt, konnten die Spektren des schwach gekoppelten sekundären Radikalpaares in den Photosystemen gut beschrieben werden. Diese Vernachlässigung ist aber nur zulässig, wenn die jeweiligen Zeitkonstanten groß gegenüber der Beobachtungszeit sind. Es wird sich außerdem zeigen, daß stark gekoppelte Radikalpaare wesentlich empfindlicher auf Rekombination und Relaxation reagieren als schwach gekoppelte Radikalpaare, da dort die Balance zwischen Übergangswahrscheinlichkeit und Besetzungszahldifferenz einfacher zu stören ist.

Es wurde hergeleitet, daß sich bei einem Triplett-Elektronentransfer ohne Polarisationsübertrag für jede Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld vier Re-

sonanzlinien mit gleicher absoluter Intensität ergeben. Führen zusätzliche, beispielsweise dynamische Mechanismen für $|2\rangle$ und $|3\rangle$ zu einer Abweichung der Besetzungszahlen n von denen, die sich aus dem Elektronentransfer ergeben, reagieren die Intensitäten $I_{12} = I_{24}$ wegen der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten prinzipiell verschieden zu den Intensitäten $I_{13} = I_{34}$:

$$\begin{aligned}\frac{d I_{12}}{d \Delta n_{12}} &= \sin^2 \phi_{mix} \\ \frac{d I_{13}}{d \Delta n_{13}} &= \cos^2 \phi_{mix}\end{aligned}\quad (2.12)$$

Im Grenzfall vollkommener Depopulation von $|2\rangle$ und $|3\rangle$ werden die maximalen Signalintensitäten erreicht. Sie sind durch die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt:

$$\begin{aligned}I_{12}^{\max} &= \sin^2 \phi_{mix} \\ I_{13}^{\max} &= \cos^2 \phi_{mix}\end{aligned}\quad (2.13)$$

In einem schwach gekoppelten Radikalpaar mit $\phi_{mix} \approx 45^\circ$ ist der Effekt ziemlich gering und die Intensitäten $I_{12} = I_{24}$ und $I_{13} = I_{34}$ sind nicht so sehr verschieden. In einem stark gekoppelten Radikalpaar mit $\phi_{mix} \approx 0^\circ$ ist der Effekt jedoch drastisch. Ohne zusätzliche Mechanismen sind die Intensitäten so klein, daß in der Regel kein EPR-Signal detektiert werden kann. Zusätzliche Mechanismen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden, führen zu einer großen Verstärkung der Intensitäten $I_{13} = I_{34}$ der spinerlaubten Übergänge, wogegen $I_{12} = I_{24}$ der spinverbotenen Übergänge klein bleiben. In der Regel werden deshalb nur die zwei Übergänge $|T_\pm\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ detektiert.

Im Allgemeinen wird die Dynamik des Radikalpaares unter Berücksichtigung von Ladungstransferreaktionen und Spinrelaxation durch die Liouville Gleichung beschrieben:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} &= \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}_0, \rho]_- + k_{SCS}[\hat{P}_S, \rho]_+ + k_{TCS}[\hat{P}_T, \rho]_+ \\ &\quad - k_{SRC}[\hat{P}_S, \rho]_+ + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\rho_{\beta\beta'} - \rho_{\beta\beta'}^0) \quad .\end{aligned}\quad (2.14)$$

Dabei sind $[\dots]_-$ der Kommutator, k_{SCS} die Singulett-Elektronentrennungsrates, k_{TCS} die Triplett-Elektronentrennungsrates und k_{SCR} die Singulett-Elektronenrekombinationsrate. Die Antikommutatoren $[\dots]_+$ beschreiben die Projektion der Dichtematrix entsprechend der Projektionsoperatoren \hat{P}_S auf den Singulettzustand und \hat{P}_T auf die Triplettzustände. Ist der Triplett-Vorläuferzustand spinpolarisiert, muß die Triplett-Elektronentrennung für die drei Triplett-Radikalpaarzustände getrennt berücksichtigt werden. Der letzte Summand beinhaltet die Elektronenspinrelaxation. Sie wird in Kap. 2.4 behandelt.

2.3 Stark gekoppelte Radikalpaare

Es soll ein Modell für die lichtinduzierten Radikalpaare der Porphyrin-Chinon-Modellsysteme entwickelt werden. Deshalb wird im folgenden im wesentlichen auf stark gekoppelte Radikalpaare nach Triplett-Elektronentransfer eingegangen. Die Eigenzustände werden der besseren Lesbarkeit wegen mit $|T_+\rangle$, $|S\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_-\rangle$ bezeichnet, auch wenn $|S\rangle$, $|T_0\rangle$ nicht exakte Eigenzustände sind. Wo es darauf ankommt, wird mit den exakten Eigenzuständen gearbeitet.

Im vorigen Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, daß stark gekoppelte Radikalpaare empfindlich auf Mechanismen reagieren, die die Elektronenspinpolarisation vergrößern. Es werden pro Orientierung des Moleküls von den vier möglichen Übergängen in Abb. 2.1 nur die zwei inneren, spinerlaubten EPR-Übergänge detektiert:

$$\begin{aligned} |T_+\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle : \quad \omega_{+0} &= \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{\hbar} (g_1(\phi, \theta) + g_2(\phi, \theta)) B_0 + \frac{3}{2} d \\ |T_0\rangle \leftrightarrow |T_-\rangle : \quad \omega_{0-} &= \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{\hbar} (g_1(\phi, \theta) + g_2(\phi, \theta)) B_0 - \frac{3}{2} d \end{aligned} \quad (2.15)$$

Betrag und Vorzeichen der Signale hängen von den aktiven Polarisationsmechanismen ab, die unterschiedlich für verschiedene Orientierungen wirken können. Im folgenden werden verschiedene Polarisationsmechanismen untersucht, da die Form der Spektren entscheidend davon abhängt.

In Abb. 2.2 ist das Reaktionsschema gezeigt, wie es bei den in Kap. 3 diskutierten Systemen vorliegt. P steht für das Porphyrin, das nach Lichtanregung und Inter-System-Crossing in den angeregten Triplettzustand P^{T*} übergeht, von dem aus ein Elektronentransfer stattfindet. Daraus entsteht das Radikalpaar, das in den Singulett-Grundzustand P^S rekombiniert. In einem solchen stark gekoppelten Radikalpaar gibt es mehrere Mechanismen, die zu vergrößerter Elektronenspinpolarisation führen:

1. Triplett-Mechanismus (TM)
2. ST_0 - und ST_- -Mischung zusammen mit Singulett-Elektronenrekombination
3. Spin-Bahn-Kopplung
4. Spin-Gitter-Relaxation

Spin-Gitter-Relaxation wurde zwar schon öfter bei der Berechnung von Radikalpaarspektren berücksichtigt und der Formalismus ist bekannt. Aber es wurden entweder nur schwach gekoppelte Radikalpaare behandelt (z. B. [20]) oder, wenn sie in stark gekoppelten Radikalpaaren berücksichtigt wurde [15, 21, 22], ergab sie nur einen kleinen Effekt, der nicht ursächlich für das beobachtete Polarisationsmuster ist. Zudem fanden diese Untersuchungen an diffundierenden Radikalpaaren statt, bei denen alle anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt werden.

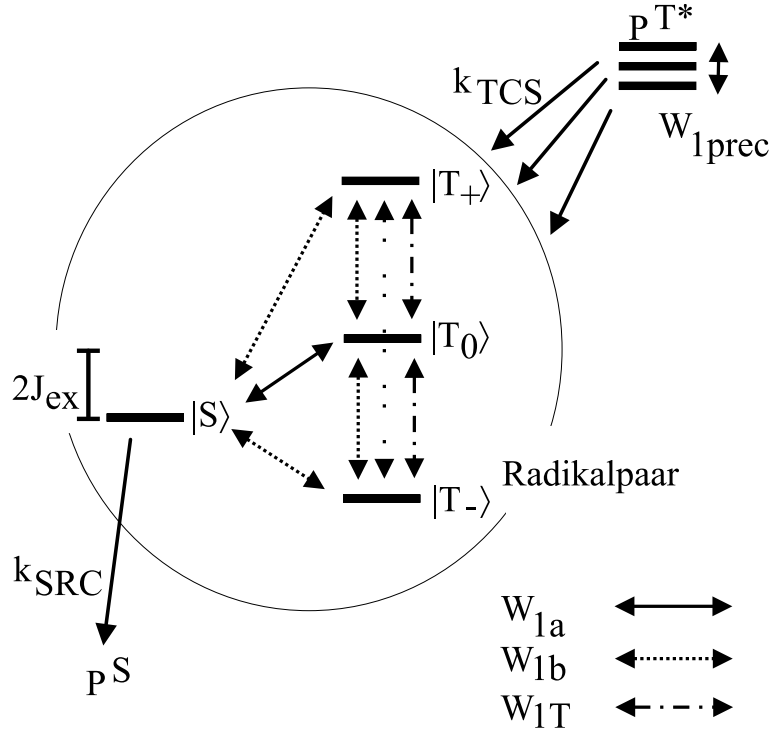


Abbildung 2.2: Stark gekoppeltes Radikalpaar mit den wesentlichen Elektronentransfer- und Relaxationspfaden.

Wie aus dem Schema in Abb. 2.2 hervorgeht, kann die Spin-Gitter-Relaxation jedoch Ursache der Elektronenspinpolarisation sein, wenn $|T_0\rangle$ und $|T_{\pm}\rangle$ unterschiedlich nach $|S\rangle$ relaxieren. Besonders ausgeprägt ist der Effekt, wenn $|S\rangle$ mit schneller Singulett-Elektronenrekombinationsrate k_{SRC} rekombiniert. Dann besteht ein direkter selektiver Depopulationspfad für die Triplettzustände. Bei Radikalpaaren, deren anisotrope Wechselwirkungen nicht durch schnelle Diffusion ausgemittelt werden, können auch die einzelnen Raten orientierungsabhängig sein, wodurch eine orientierungsabhängige Elektronenspinpolarisation entsteht. Im folgenden wird zunächst ein kurzer Überblick über die ersten drei der aufgezählten Mechanismen, wie sie in der Literatur bekannt sind, gegeben. Der Einfluß der Spin-Gitter-Relaxation wird dann in Abschnitt 2.4 ausführlich behandelt und zur Interpretation der Untersuchung der Porphyrin-Chinon-Systeme in Kap. 3 verwandt.

2.3.1 Triplett-Mechanismus

Der Triplett-Mechanismus spielt eine Rolle, wenn Radikalpaare durch Triplett-Elektronentransfer aus dem angeregten Triplettzustand des Donators entstehen. Für den Fall schneller Rotationsdiffusion muß in einer komplizierten Rechnung die Bewegung des Moleküls berücksichtigt werden [3, 4, 5]. Die Systeme im Rahmen

dieser Arbeit befinden sich in fester Matrix. Dadurch vereinfacht sich das Problem deutlich.

Der angeregte Triplettzustand des Donators P^{T^*} entsteht aus dem angeregten Singulettzustand P^{S^*} durch Inter-System-Crossing (ISC). Das ist ein spinverbotener Übergang, der durch Spin-Bahn-Kopplung erzeugt wird. Die verschiedenen Triplettzustände werden selektiv bevölkert, wobei die Geometrie der Wellenfunktionen eine große Rolle spielt. In einem organischen Molekül kommt der größte Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung von eingebauten Metallatomen. Die Umrechnung der Dichtematrix in der Nullfeldbasis mit den Eigenzuständen $|T_X\rangle$, $|T_Y\rangle$ und $|T_Z\rangle$ in die Hochfeldbasis $|T_-\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ ergibt sich aus einer Drehung in das Laborsystem und der anschließenden Transformation

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -i & 0 \end{bmatrix} . \quad (2.16)$$

Im Zink-Porphyrin, das als Donator bei den Porphyrin-Chinon-Systemen eingesetzt wird, wird bevorzugt der $|T_z\rangle$ Zustand bevölkert. $|T_z\rangle$ ist der niederenergetischste Nullfeld Eigenzustand. Im Magnetfeld werden die Zustände entsprechend des orientierungsabhängigen Anteils an $|T_z\rangle$ bevölkert. Ist beispielsweise das Magnetfeld parallel zur molekularen Z -Achse, so ist $|T_0\rangle = |T_z\rangle$ und wird populiert. Ist das Magnetfeld senkrecht zur Z -Achse, wird zur Hälfte $|T_+\rangle$ und zur Hälfte $|T_-\rangle$ bevölkert.

Ist der dem ISC folgende Elektronentransfer nicht-adiabatisch, so bleibt die Spinpolarisation des Donator-Triplett-Vorläufers erhalten. Diese Elektronenspinpolarisation muß in Gl. 2.7 und 2.14 berücksichtigt werden. Ist der Elektronentransfer adiabatisch, ergeben sich für schwach gekoppelte Radikalpaare erhebliche Abweichungen, in stark gekoppelten Radikalpaaren, in den $|T_-\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_+\rangle$ wie im Vorläufer Eigenzustände sind, bleibt die Spinpolarisation wie im nicht-adiabatischen Fall erhalten.

Der Effekt ist immer dann von Bedeutung, wenn der Elektronentransfer schneller als die Spin-Gitter-Relaxation im Donator-Triplett-Vorläufer ist, durch die der spinpolarisierte Zustand in den thermischen Gleichgewichtszustand relaxiert. Sind die Zeitskalen ähnlich, muß die Dynamik in Gl. 2.14 explizit berücksichtigt werden.

2.3.2 ST_0 - und ST_- -Mischung

Die Singulett-Elektronenrekombination entvölkert auch die Triplettzustände entsprechend ihres Anteils von $|S\rangle$. Das ist in Gl. 2.14 explizit enthalten. Der Anteil

ergibt sich aus dem Mischwinkel. Die Singulett-Rekombination trägt danach mit der Rate

$$k_{SRC} \sin^2 \phi_{mix} = k_{SRC} \frac{\Delta\omega^2}{(2J_{ex} + d)^2} \quad (2.17)$$

zur Entvölkerung von T_0 bei Mischung zwischen $|S\rangle$ und $|T_-\rangle$ wurden bis jetzt noch nicht berücksichtigt. Sie wird analog berechnet und ist umgekehrt proportional zum Energieabstand der beiden Zustände. Bei starker ST_- -Mischung weisen die Radikalpaarspektren emissive Polarisation auf. Bei Modulation der Austauschwechselwirkung mit großer Amplitude tritt Entvölkerung sowohl durch ST_0 - und ST_- -Mischung auf. Die Rechnung verkompliziert sich erheblich. Das wird in Kap. 2.5 dargestellt.

2.3.3 Spin-Bahn-Kopplung

Da bei einem Singulett-Triplett-Übergang der Spin-Drehimpuls nicht erhalten bleibt, wird dazu eine Wechselwirkung benötigt, die die Spinfunktionen an die Orbitalfunktionen und an das Gitter koppelt. Spin-Bahn-Kopplung kann deshalb Übergänge zwischen den verschiedensten Zuständen ergeben. Da die g Faktoren die Spin-Bahn-Kopplung der freien Radikale enthalten, ist ein großer Teil der Spin-Bahn-Kopplung bereits mit der ST -Mischung durch unterschiedliche g Faktoren berücksichtigt. Noch nicht berücksichtigt ist aber die Wechselwirkung der Radikale mit dem Elektron des jeweils anderen Radikals. Dadurch enthält die Spin-Bahn-Kopplung theoretisch weitere nichtverschwindende Matrixelemente zwischen den Radikalpaar-Singulett- und Radikalpaar-Triplettzuständen, die Übergänge im Radikalpaar, $(P^+Q^-)^T \longrightarrow (P^+Q^-)^S$, erzeugen.

Entsprechend dem elektronischen Matrixelement des Spin-Bahn-Operators zwischen dem Radikalpaar-Triplett- und dem Singulett-Grundzustand entsteht Triplett-Rekombination (TR), $(P^+Q^-)^T \longrightarrow (PQ)^{S0}$. Die Möglichkeit zu TR in Zusammenhang mit CIDNP-Experimenten wurde von Kanter und Kaptein [53] diskutiert. Grundlegender sind die Artikel von Salem und Rowland [54] und Steiner [55]. TR kann unterschiedlich auf die einzelnen Triplettzustände wirken und dadurch Spinpolarisation im Radikalpaar erzeugen.

Der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung kann kaum abgeschätzt werden, da zu viele unbekannte Parameter eingehen. Es müssen die Wellenfunktionen mit großer Genauigkeit bekannt sein. Dazu kommt, daß sich die Elektronen nicht in einem Zentralfeld bewegen, wodurch zusätzliche Terme auftreten [56]. Eines ist jedoch sicher: Der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung ist sehr stark abstandsabhängig. Damit Spin-Bahn-Kopplung auftritt, wird nicht nur ein großes elektronisches Überlappungsintegral benötigt, wie es zur Austauschwechselwirkung und dem elek-

tronischen Matrixelement der Singulett-Rekombination beiträgt, sondern dieses große Überlappungsintegral muß in der Nähe eines relativ schweren Kerns entstehen, in dessen Zentralfeld die Spin-Bahn-Kopplung mit $1/r^3$ abnimmt.

2.4 Relaxation und Rekombination in stark gekoppelten Radikalpaaren

In einem stabilen Spinsystem führt stochastische, inkohärente Mischung von Zuständen zur Relaxation in den thermischen Gleichgewichtszustand. Das wird mit Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. In einem instabilen Spinsystem wie einem Radikalpaar, dessen Lebensdauer durch Rekombination begrenzt ist, kann der gleiche Mechanismus zu Spinpolarisation führen, wie es in Kap. 2.3 verdeutlicht wurde. Trotzdem ist es sinnvoll, ihn Relaxation zu nennen, da er mit den gleichen mathematischen Methoden behandelt wird.

In diesem Abschnitt wird die Wirkung verschiedener Relaxationsmechanismen beschrieben, die Orientierungsabhängigkeit der Spin-Rotations-Relaxation bei anisotroper Rotationsdiffusion und die daraus folgende Orientierungsabhängigkeit der Elektronenspinpolarisation hergeleitet. Die Ergebnisse werden in Kap. 3 zur Analyse der Ergebnisse an den Porphyrin-Chinon-Systemen benutzt. Dort findet sich dann auch eine Abschätzung der absoluten Raten.

2.4.1 Redfield-Formalismus für Relaxation im Radikalpaar

Die meisten magnetischen Wechselwirkungen werden durch die Bewegung des Moleküls stochastisch moduliert. Das führt zur Relaxation und kann unter bestimmten Bedingungen mit der Redfield-Theorie beschrieben werden [57, 52]. Dazu wird die Relaxation mit zeitabhängiger Störungstheorie berechnet und als zusätzlicher Term, der die Relaxationsraten $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ zwischen allen möglichen Elementen der Dichtematrix enthält, in der Liouvillegleichung berücksichtigt. Die Bewegung des Spinsystems wird in Frequenzeinheiten beschrieben durch (vgl. Gl. 2.14)

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = -i[\hat{H}_0, \rho]_- + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\rho_{\beta\beta'}) \quad . \quad (2.18)$$

\hat{H}_0 ist der zeitunabhängige Teil des Hamiltonoperators aus Gl. 2.2, der sich als zeitlicher Mittelwert ergibt. Der Gesamthamiltonoperator ergibt sich als Summe von \hat{H}_0 und der stochastisch modulierten Störung $\hat{H}'(t)$, deren zeitlicher Mittelwert Null ist:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten im Redfield-Formalismus ergeben sich aus den Korrelationsfunktionen der Matrixelemente der zeitabhängigen Störung

$$G(\tau)_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = \overline{\langle \alpha | \hat{H}(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{H}(t) | \alpha' \rangle} \quad (2.19)$$

Um Übergänge zwischen den Spinzuständen zu erzeugen, muß $\hat{H}'(t)$ die Spinoperatoren enthalten. Es wird jetzt der Fall behandelt, daß $\hat{H}'(t)$ dargestellt werden kann als $\sum_q \hat{S}_q V_q(t)$. In die Übergangswahrscheinlichkeiten geht die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktionen, die spektrale Dichte, ein. Sie ist ein Maß für den Anteil einer bestimmten Frequenzkomponente an der stochastischen Modulation. Die spektrale Dichte einer mit der Korrelationszeit τ_{cq} exponentiell abfallenden Korrelationsfunktion ist dann:

$$j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) = \sum_q \langle \alpha | \hat{S}_q | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{S}_q | \alpha' \rangle \overline{V_{qq}^2} \frac{\tau_{cq}}{1 + \omega_{\alpha\beta}^2 \tau_{cq}^2} \quad (2.20)$$

Die spektrale Dichte hat eine lorenzförmige Frequenzabhängigkeit mit der Breite $1/\tau_{cq}$. Diese ist multipliziert mit der Amplitude der Modulation $\overline{V_{qq}^2}$ und den Matrixelementen der Spinoperatoren. Aus den spektralen Dichten werden die Gitter-induzierten Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{\alpha\beta}$ errechnet

$$W_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} j_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (2.21)$$

In diese Herleitung gehen etliche Näherungen ein, für die folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- Die Beiträge von $\hat{H}'(t)$ zur Relaxation können mit der Redfield-Theorie berechnet werden, solange $\overline{\hat{H}'^2} \tau_c^2 / \hbar^2 \ll 1$, wobei τ_c die Korrelationszeit der jeweiligen Störung und $\overline{\hat{H}'^2}$ die Amplitude in Frequenzeinheiten ist. Das ist die Bedingung des „motional narrowing regime“, nach der die Störung im Spektrum nicht aufgelöst wird. Wenn die Bedingung verletzt wird, werden die Beiträge der Störung im Spektrum teilweise aufgelöst („slow motional regime“) bis im Grenzfall des „rigid lattice regime“ die Störung auf der Zeitskala des Experiments eingefroren ist und zur inhomogenen Linienbreite beiträgt.
- Es werden nur Beiträge zwischen den Zuständen berücksichtigt, für die $\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\beta\beta'}$. Diese Näherung wird problematisch, wenn zwei Übergänge energetisch dicht liegen.
- Die Zeitentwicklung der Dichtematrix muß langsam gegenüber der Korrelationszeit sein (also z. B. $T_1 \gg \tau_c$).
- In der gewählten Basis darf keine Korrelation zwischen V_q und V_l für $k \neq l$ bestehen. Sie muß sonst auch in die Summe aufgenommen werden.

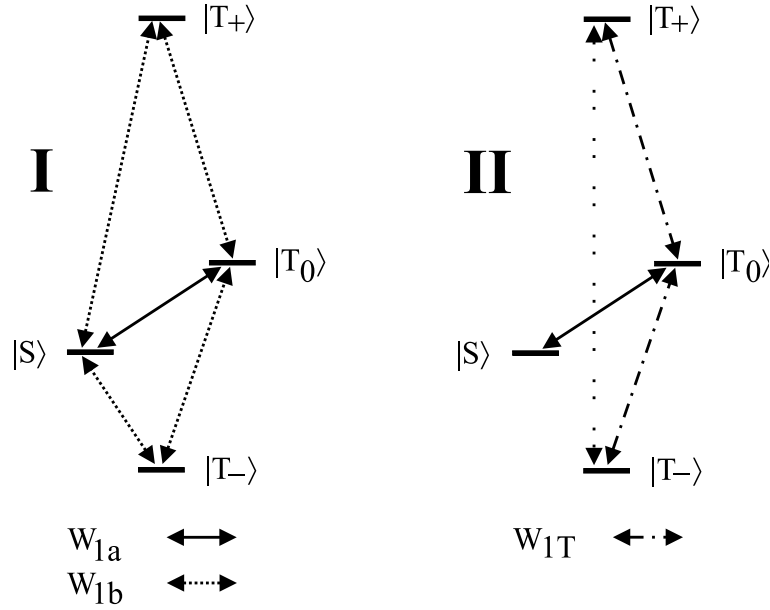


Abbildung 2.3: Relaxationspfade für Typ I und Typ II Wechselwirkungen in einem stark gekoppelten Radikalpaar

Die Relaxationszeiten ergeben sich aus den Übergangswahrscheinlichkeiten für ein zwei Niveausystem zu

$$T_1^{\alpha\beta} = \frac{1}{2W_{\alpha\beta}} \quad (2.22)$$

Für ein Mehrniveausystem mit Hyperfeinaufspaltung muß das ganze Netzwerk, das zusammen mit der Kernspinrelaxation entsteht, analog einer Reihen- und Parallelschaltung von Widerständen berücksichtigt werden. Die Relaxationszeit für den Elektronenspin kann dadurch deutlich kleiner werden. Das ist nicht einfach abzuschätzen, da die NMR Relaxationsraten bekannt sein müssen. Für Chinon-Anionradikale haben es Leniart et al. [58] versucht und kamen auf effektive Relaxationszeiten, die bis zu einem Faktor fünf kleiner als die waren, die ohne die Hyperfeinaufspaltung berechnet wurde.

Korrelierte und unkorrelierte Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen, die das Spinsystem an das Gitter koppeln, können in zwei Kategorien eingeteilt werden [16, 17]:

I Wechselwirkungen, die an den Spinoperator nur eines Spins \hat{S}_A oder \hat{S}_B koppeln. Zu dieser Kategorie gehören die Modulation der Zeeman-Energie durch stochastische Bewegung des \bar{G} -Tensors eines Radikals, die Modulation der Hyperfeinstruktur und die Spin-Rotations-Wechselwirkung.

II Wechselwirkungen, die an den Gesamtspin $\hat{S} = \hat{S}_A + \hat{S}_B$ koppeln. Zu dieser

Kategorie gehören die Modulation des Nullfeldtensors durch innermolekulare Bewegung, die Bewegung des Nullfeldtensors im Magnetfeld und die Modulation der Austauschwechselwirkung.

Die Wirkung der Relaxation der beiden Kategorien auf die Besetzungszahlen der einzelnen Zustände hängt sehr stark von der Kopplung ab. Für den Grenzfall der starken Kopplung sind die jeweiligen Relaxationspfade in Abb. 2.3 dargestellt.

In einem stark gekoppelten Radikalpaar induziert eine Wechselwirkung des Typs I, die nur auf das auf dem Radikal B lokalisierte Elektron wirkt, Übergänge zwischen den Eigenzuständen $\alpha\beta$ entsprechend der Matrixelemente $\langle\alpha|\hat{\mathbf{S}}_{Bq}|\beta\rangle$ in der T_+ , S , T_0 , T_- Eigenbasis

$$\begin{aligned} \hat{S}_{BX} &= \frac{1}{4}\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{S}_{BY} &= i\frac{1}{4}\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{S}_{BZ} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Diese Art Wechselwirkung erzeugt also Übergänge zwischen allen Zuständen, auch zwischen Triplet und Singulett. Dabei verbinden Störungen, die mit \hat{S}_{BX} und \hat{S}_{BY} korreliert sind, alle Zustände bis auf $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. Dagegen induzieren die Störungen, die mit \hat{S}_{BZ} korreliert sind, Übergänge zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. X , Y und Z sind im Laborsystem gegeben, in dem das Magnetfeld entlang der Z -Achse gerichtet ist.

Die Wechselwirkungen des Typs II induzieren Übergänge entsprechend der Matrixelemente des Gesamtspinoperators. Dabei führt eine stochastische Modulation der Austauschwechselwirkung zu Übergängen zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$, wogegen Modulation der dipolaren Wechselwirkung nur Übergänge in der Triplettmannigfaltigkeit erzeugt.

Polarisation durch Relaxation und Rekombination

Wie schon in Kap. 2.3 angesprochen, führt die Relaxation zu Elektronenspinpolarisation, insbesondere dann, wenn $|S\rangle$ durch schnelle Elektronenrekombination depopuliert wird und die Relaxationsraten der Triplettzustände zu $|S\rangle$ unterschiedlich sind. Der Vergleich der Raten in Abb. 2.2 und Abb. 2.3 zeigt, daß besonders die unkorrelierten Relaxationsmechanismen vom Typ I dafür verantwortlich sind.

In schnell diffundierenden Radikalen werden anisotrope Effekte ausgemittelt. Sie sind eventuell durch Berechnung der Raten erschließbar, aber nicht mehr sichtbar. Das ist bei ungeordneten Pulverproben anders. EPR-Spektren ungeordneter Pulverproben werden dann erhalten, wenn in Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität, unterkühlten Flüssigkeiten, Proteinen oder im Festkörper die Molekülbewegung sehr langsam ist. In diesem Fall können schnelle stochastische Fluktuationen mit kleiner Winkelauslenkung im Potential einer Bindungstasche oder innermolekulare Bewegungen Relaxation erzeugen [59, 60, 61, 62, 63, 64]. Sie kann aus zwei Gründen anisotrop sein: (1) Die Wechselwirkung, mit der die Fluktuation an das Spinsystem gekoppelt ist, ist anisotrop. (2) Die Fluktuation selbst ist anisotrop. Im nächsten Abschnitt wird die Anisotropie der Spin-Rotations-Relaxation bei anisotroper Rotationsdiffusion hergeleitet.

2.4.2 Anisotrope Spin-Rotations-Relaxation

Relaxationsstudien an Chinon-Anionradikalen und an Stickoxydradikalen (TEMPO) haben gezeigt, daß die stochastische Modulation der Spin-Rotations-Wechselwirkung den Hauptbeitrag zur Spin-Gitter-Relaxation in viskosen Lösungsmitteln liefert [58, 61]. Eine Abschätzung der Beiträge der verschiedenen Relaxationsmechanismen wird bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Kap. 4 gegeben. Hier geht es um die Herleitung eines einfachen Ausdrucks für die Anisotropie der Spin-Rotations-Relaxation bei anisotroper Rotationsdiffusion mit nur einem Freiheitsgrad, d. h. wenn nur eine Rotationsachse vorliegt. Mit dieser Einschränkung, die zum Beispiel für ein Molekül mit einer innermolekularen Rotationsachse erfüllt ist, kann die Herleitung von Hubbard [65] und Atkins [66] für schnell diffundierende Radikale modifiziert werden.

Die Herleitung von Hubbard und Atkins gilt für anisotrope Rotationsdiffusion, die ungehindert und so schnell geschieht, daß alle anisotropen Effekte ausgemittelt werden und im Spektrum unsichtbar sind. Ebenso verhält es sich mit den Ausdrücken für die Spin-Rotations-Relaxation in dem theoretisch umfassenden Artikel von Spieß [67].

Orientierungsabhängige Spin-Rotations-Relaxation in hochviskosen Flüssigkeiten, in denen sich die anisotropen Effekte nicht ausmitteln, wurde von Goldman et al. [68] berücksichtigt. Goldman nimmt jedoch eine Rotationsdiffusion an, deren Symmetrie durch den Trägheitstensor des Moleküls bestimmt ist. Die Rechnung beschreibt deshalb den Spezialfall, daß der Rotationsdiffusionstensor kollinear mit dem Trägheitstensor ist. Diese Annahme ist nicht mehr gerechtfertigt, wenn die Relaxation durch Bewegung in einem äußeren Potential oder durch innermolekulare Bewegung verursacht ist. Das aber ist der Fall in den untersuchten Porphyrin-Chinon-Systemen. Deshalb folgt jetzt die Herleitung für diesen Fall.

Der Spin-Rotations-Wechselwirkungs-Hamiltonoperator für den Spin auf Radikal B ist gegeben als [65, 66, 69]

$$\hat{H}_{SR} = \hat{\mathbf{J}} \bar{\bar{C}} \hat{\mathbf{S}}_B \quad . \quad (2.24)$$

$\hat{\mathbf{J}}(t)$ ist der Drehimpuls mit zeitlichem Mittelwert Null, der näherungsweise klassisch behandelt werden kann, und $\bar{\bar{C}}$ ist die Kopplungskonstante, die mit der Abweichung des $\bar{\bar{G}}$ -Tensors vom Wert des freien Elektrons und der Rotationskonstante A zusammenhängt:

$$\bar{\bar{C}} = -2 \cdot \bar{\bar{A}} (\bar{\bar{G}} - g_e) \hbar^2 \quad (2.25)$$

Rotationsdiffusion des Moleküls wirkt sich in zwei Arten auf \hat{H}_{SR} aus. Erstens führt die Reorientierungsbewegung mit der Korrelationszeit τ_r zu einer Modulation von $\bar{\bar{C}}$, zweitens wird direkt der Drehimpuls \mathbf{J} stochastisch mit der Korrelationszeit τ_J moduliert. Wenn, wie es in hochviskosen Lösungsmitteln in der Regel der Fall ist, $\tau_r \gg \tau_J$, kann der Beitrag der Modulation von $\bar{\bar{C}}$ vernachlässigt werden.

Einsetzen von Gl. 2.24 in Gl. 2.19 und Herausziehen der Matrixelemente $\hat{\mathbf{S}}_B^{\alpha\beta}$ ergibt:

$$\overline{\hat{H}_{SR}^{\alpha\beta}(t - \tau) \hat{H}_{SR}^{\beta'\alpha}(t)} = \overline{(\hat{\mathbf{S}}_B^T)^{\alpha\beta} R(\phi, \theta) (\bar{\bar{C}} \mathbf{J}(t - \tau)) (\bar{\bar{C}} \mathbf{J}(t))^T R^{-1}(\phi, \theta) (\hat{\mathbf{S}}_B)^{\beta'\alpha'}} \quad . \quad (2.26)$$

Der Ausdruck ist basisinvariant. Um einfache Ausdrücke für die verschiedenen Relaxationspfade im Radikalpaar vorzubereiten, werden die Spinoperatoren im Laborsystem dargestellt. Der Ausdruck unter dem Zeitmittelwert läßt sich am einfachstem im Hauptachsensystem von $\bar{\bar{C}}$ beschreiben¹. $R(\phi, \theta)$ ist die Transformationmatrix in das Laborsystem, das durch den Magnetfeldvektor im $\bar{\bar{C}}$ -System

$$\mathbf{B}_0 = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \cdot B_0 \quad (2.27)$$

¹Für viele Moleküle ist das $\bar{\bar{G}}$ -Tensor Hauptachsensystem kollinear mit dem des Trägheitstensors. Das ist in diesem Fall gleich dem von $\bar{\bar{C}}$.

definiert ist.

Die Orientierung eines axialsymmetrischen Rotationsdiffusionstensors sei durch die Polarwinkel γ, δ gegeben. Im Fall freier Diffusion besteht im Hauptachsensystem des Rotationsdiffusionstensors keine Korrelation zwischen den einzelnen Komponenten des Drehimpulses, also (s. z. B. [65])

$$\overline{J_i(t) J_k(t - \tau)} = 0 \quad \text{für } i \neq k \quad . \quad (2.28)$$

Die in J_x, J_y, J_z gemischten Terme in Gl. 2.26 werden Null gesetzt, und durch Matrizenmultiplikation erhält man die spektrale Dichte entsprechend Gl. 2.20. Goldmans Spezialfall ergibt sich dann für $\gamma, \delta = 0$ und den Spinmatrixelementen für ein Dublett-Radikal.

Ob Gl. 2.28 im Fall gehinderter Rotation in dieser Form gilt, ist eine schwierige Frage. Darauf soll hier nicht eingegangen werden. Stattdessen wird die Annahme gemacht, daß nur eine Rotationsachse existiert, also $\overline{J_x^2}, \overline{J_y^2} = 0, \overline{J_z^2} \neq 0$. Dann ergibt sich für die Größen in Gl. 2.20:

$$\begin{aligned} \overline{V_{xx}^2} &= \overline{J_z^2} (A \cos \theta - B \sin \theta)^2 \\ \overline{V_{yy}^2} &= \overline{J_z^2} C^2 \\ \overline{V_{zz}^2} &= \overline{J_z^2} (A \sin \theta + B \cos \theta)^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \sin \delta (C_{xx} \cos \gamma \cos \phi + C_{yy} \sin \gamma \sin \phi) \\ B &= \cos \delta C_{zz} \\ C &= \sin \delta (C_{xx} \cos \gamma \sin \phi - C_{yy} \sin \gamma \cos \phi) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Mit den Matrixelementen für $\hat{\mathbf{S}}_B$ im stark gekoppelten Radikalpaar aus Gl. 2.23 sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Relaxation:

$$\begin{aligned} W_{1a} &= \frac{1}{4\hbar^2} \overline{J_z^2} \frac{\tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} (A \sin \theta + B \cos \theta)^2 \\ W_{1b} &= \frac{1}{8\hbar^2} \overline{J_z^2} \frac{\tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} [(A \cos \theta - B \sin \theta)^2 + C^2] \end{aligned} \quad (2.31)$$

W_{1a} und W_{1b} stellen die in Abb. 2.3 I definierten Relaxationspfade dar. Aus den Ausdrücken folgt, daß die Relaxation symmetrisch zu einer Achse \mathbf{L} mit einer $\cos^2 \angle(\mathbf{L}, \mathbf{B}_0)$ und $\sin^2 \angle(\mathbf{L}, \mathbf{B}_0)$ für W_{1a} und W_{1b} ist. Für den Spezialfall, daß die Rotationsdiffusionsachse entlang einer der Hauptachsen von $\bar{\mathbf{C}}$ zeigt, ist \mathbf{L} entlang dieser Achse.

2.4.3 Orientierungsabhängige Elektronenspinpolarisation

Im letzten Abschnitt wurden die beiden verschiedenen, orientierungsabhängigen Relaxationsraten der Spin-Rotations-Relaxation bei anisotroper Rotationsdiffusion entsprechend den Abbildungen 2.2 und 2.3 I hergeleitet. Der Effekt auf die Elektronenspinpolarisation kann damit leicht veranschaulicht werden.

Angenommen, die Rotationsachse einer Winkelfluktuation sei die molekulare X' -Achse und die magnetische Wechselwirkung, die moduliert wird, die dargestellte Spin-Rotations-Wechselwirkung, die mit $\hat{\mathbf{S}}_B$ korreliert ist (Typ I). Die Amplituden $\overline{V^2}_{qq}$ der Matrixelemente in Gl. 2.29 sind im Laborsystem bestimmt worden und sind deshalb orientierungsabhängig: Ist das Molekül so orientiert, daß die Rotationsachse entlang dem äußeren Magnetfeld zeigt, also $x' \parallel B_0$, dann ist $V_{zz} \neq 0$ und $V_{xx}, V_{yy} = 0$. Es ergibt sich ein W_{1A} Relaxationspfad zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$. Dann ist $|T_0\rangle$ weniger bevölkert als $|T_{\pm}\rangle$. Ist das Molekül so orientiert, daß $x' \perp B_0$, ist $V_z = 0$ und $V_x, V_y \neq 0$. es ergibt sich W_{1B} zwischen $|S\rangle$ und $|T_{\pm}\rangle$, die dadurch entvölkert werden.

Dagegen ist bei Spinpolarisation, die durch ST_0 -Mischung zustande kommt, unabhängig von der Orientierung $|T_0\rangle$ immer weniger bevölkert als $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$. Triplett-Mechanismus und Triplett-Rekombination können auch anisotrope Polarisation erzeugen. Die Symmetrie der Anisotropie liegt dabei durch die Spinselektivität fest. Durch Untersuchung der Symmetrie können demnach die verschiedenen Mechanismen unterschieden werden.

2.5 Singulett-Triplett-Übergangsraten bei starker Modulation der Austauschwechselwirkung

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die stochastische Modulation der magnetischen Wechselwirkungen im Rahmen des Redfield-Formalismus als kleine zeitabhängige Störung eines zeitlich gemittelten Hamiltonoperators behandelt. Wenn die Modulation der Austauschwechselwirkung so stark wird, daß $|S\rangle$ zeitweilig mit $|T_0\rangle$ und zeitweilig mit $|T_-\rangle$ energetisch entartet ist, kann der Formalismus nicht mehr angewandt werden, da die Störung größer als der Energieabstand der stationären Lösung ist. Einen wesentlichen Beitrag zur Entvölkerung von $|T_-\rangle$ und $|T_0\rangle$ liefert dann die in Kap. 2.3.2 beschreibende ST_0 - und ST_- -Mischung, die jetzt gleichzeitig auftreten und zusammen mit der stochastischen Modulation behandelt werden müssen. Die Situation ist in Abb. 2.4 verdeutlicht. Zusammen mit schneller Singulett-Elektronenrekombination werden beide TREPR-Übergänge emissiv.

Die Motivation zur Untersuchung dieser Situation ergab sich, nachdem eini-

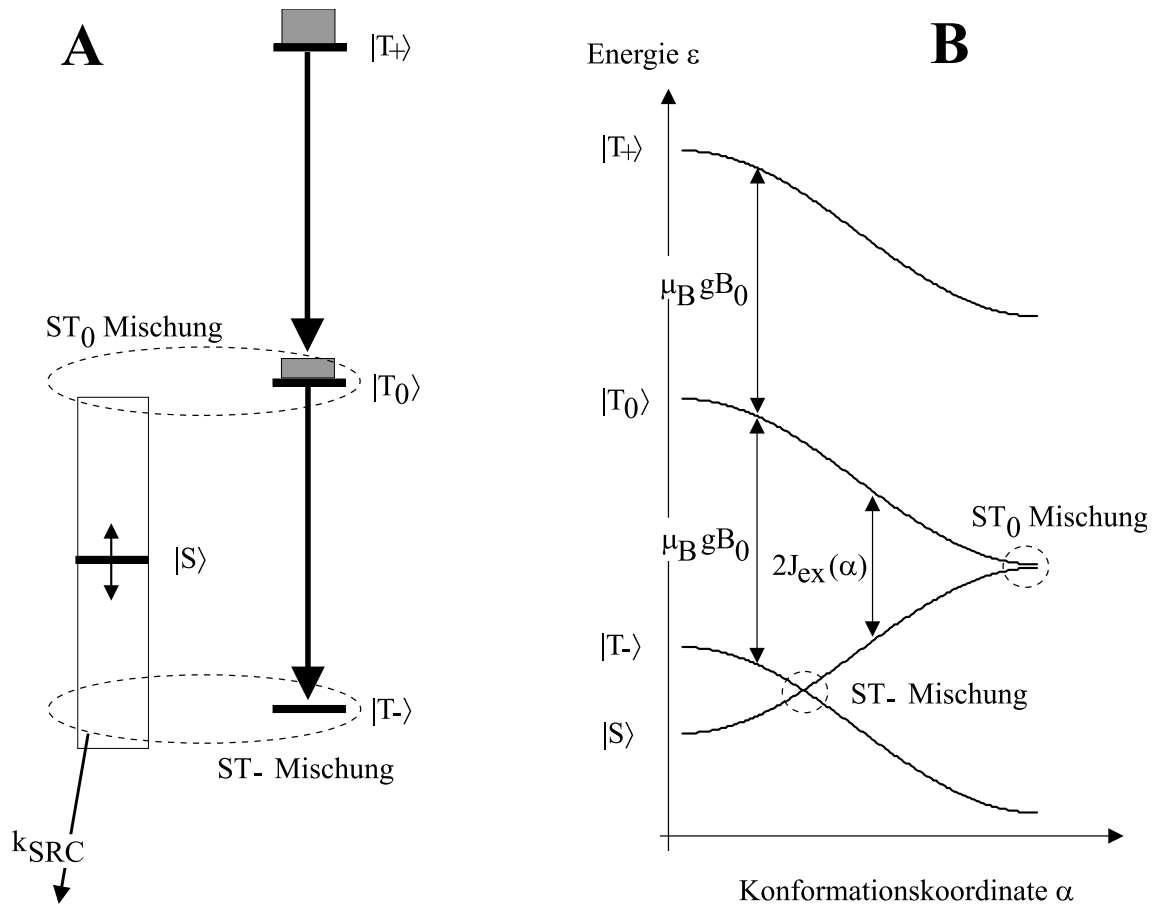


Abbildung 2.4: Situation bei Modulation der Austauschwechselwirkung mit großer Amplitude. **A:** Entvölkerung von $|S\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ durch Rekombination und ST -Mischung. Alle EPR-Übergänge werden emissiv. **B:** Energie der einzelnen Zustände in Abhängigkeit von der Konformationskoordinate α . k_{SRC} ist die Singulett-Rekombinationsrate.

ge Porphyrin-Chinon-Systeme, bei denen das Chinon flexibler an das Porphyrin gebunden ist, rein emissive Spektren zeigten. Der Effekt tritt mit X- und W-Band-EPR auf, ist also unabhängig von der Mikrowellenfrequenz bzw. der Stärke des äußeren Magnetfeldes (s. Kap. 3.3.4). Deshalb mußte angenommen werden, daß, unabhängig vom äußeren Magnetfeld, $|T_-\rangle$ durch ST_- -Mischung entvölkert wird. Da die Energie von $|T_-\rangle$ entsprechend der Zeeman-Wechselwirkung magnetfeldabhängig ist, die Energie von $|S\rangle$ aber nur von der Austauschwechselwirkung abhängt, bedeutet das, daß es eine schnelle Modulation der Austauschwechselwirkung J_{ex} über einen großen Bereich gibt. In den Porphyrin-Chinon-Systemen liegt der Abstand der beiden Radikale fest. Die Modulation der Austauschwechselwirkung wird deshalb nur über eine Rotationsdiffusion des Chinons um seine Bindungsachse erzeugt, bei der sich das Überlappintegral der beiden Molekülorbitale ändert. Die dipolare Kopplung bleibt durch diese Bewegung unbeeinflusst.

Im Unterschied zu den in der Literatur behandelten frei diffundierenden Radikalen in Lösung, bei denen der Radikalpaarmechanismus wirkt, werden in diesem Fall EPR-Spektren bei einem großen mittleren \bar{J}_{ex} gemessen. Das System ist im zeitlichen Mittel also immer noch ein stark gekoppeltes Radikalpaar. Dazu kommt, daß es eine Untergrenze für den absoluten Wert von J_{ex} gibt, es kann nicht Null werden. In diesem Sinne ähnliche Systeme sind die Acylalkyl-Biradikale von Avdievich und Forbes [21, 22], bei denen die J_{ex} -Modulation jedoch über eine Modulation des Radikalabstandes erzeugt wird, für den durch die Kette eine obere Grenze besteht. Die Autoren beobachten eine Entvölkerung sowohl von T_0 als auch von T_- , analysieren die Raten jedoch im Rahmen des Redfield-Formalismus. Das wird von den Autoren selber als problematisch erkannt, jedoch damit gerechtfertigt, daß es die experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend beschreibt. Es wird vorgeschlagen, die Experimente bei noch mehr verschiedenen Magnetfeldstärken durchzuführen. Der im Rahmen dieses Abschnitts vorgestellte Formalismus sollte auch zum besseren Verständnis der Spindynamik in diesen Systemen benutzt werden können.

Modell von Salikhov und Schlüpmann

Der erste Ansatz wurde von Salikhov und Schlüpmann [24] entwickelt. Die grundlegende Idee ist, daß der Chinon-Elektronenakzeptor in einem Potential um seine kovalente Bindungsachse an den Porphyrin-Donator diffundiert. Dadurch wird J_{ex} moduliert, es tritt ST_- -Mischung auf und $|T_- \rangle$ wird entvölkert. Durch Erhöhung des Potentials friert das Chinon in seinem Gleichgewichtszustand ein und die Entvölkerung von $|T_- \rangle$ unterbleibt.

Durch Integration der Liouvillegleichung über die Zeit wurde eine numerische Lösung für effektive Lebensdauern der Triplettzustände gefunden. Die Lebensdauern wurden dann in ST -Mischungskoeffizienten entsprechend Abschnitt 2.3.2 umgerechnet und mit Werten verglichen, die aus den experimentellen Kinetiken der EPR-Spektren an bestimmten Feldpositionen unter zusätzlicher Annahme von Relaxationszeiten gewonnen wurden. Es konnte gezeigt werden, daß mit einer solchen Annahme prinzipiell die Beobachtung erklärt werden kann, daß sowohl mit X-Band-EPR als auch mit W-Band-EPR ST_- -Mischung auftritt und die Spektren emissiv sind.

Dieser Ansatz hat aber einige Widersprüche. Damit die ST_- -Mischung effizient genug ist, wurde als Mischterm zusätzlich zur Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung eine kohärente Spin-Rotations-Wechselwirkung an dem Chinon angenommen. Gleichzeitig wurde behauptet, die Spin-Rotations-Wechselwirkung zeige sich nicht im Spektrum, da sie mit einer sehr kurzen Korrelationszeit sto-

chastisch moduliert sei. Letzteres ist bestimmt richtig. Aber gerade deshalb kann die Wechselwirkung nicht zur kohärenten Mischung beitragen sondern allenfalls, wie oben schon besprochen, Relaxation erzeugen. Es besteht ein zweiter Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen: es wurde eine Gleichgewichtslage des Chinons angenommen, die senkrecht zu der des Porphyrins liegt, dadurch ist J_{ex} im eingefrorenen Zustand klein. Die Röntgenstruktur und die numerische Geometrieoptimierungen zeigen jedoch, daß im Gleichgewichtszustand Porphyrin und Chinon planar liegen. Die neueren, in meiner Arbeit vorgestellten Ergebnisse, zeigen, daß auch im eingefrorenen Zustand J_{ex} relativ groß ist und die Systeme stark gekoppelt sind.

Weiterentwicklung des Modells

Um die Widersprüche des ersten Ansatzes zu beheben, wurde unter Beibehaltung der ursprünglichen Idee nach einer neuen Lösung für das Problem gesucht. Das Ziel ist, einen Formalismus zur Verfügung zu stellen, mit dem nicht nur in sehr indirekter Weise Lebensdauern und Mischeffizienzen, sondern direkt die zeitabhängigen TREPR-Spektren berechnet werden können. Dabei sollen die experimentellen Ergebnisse mit glaubwürdigen Parametersätzen simuliert werden und die Spin-Rotations-Wechselwirkung nicht fälschlicherweise als kohärenter Mischterm eingehen. Die neue Lösung des Problems geschah in enger Zusammenarbeit mit A. Osintsev, dem insbesondere die analytische Behandlung und die mathematische Formulierung der durchgeführten Näherungen zu verdanken ist. Die längere Rechnung und die Ergebnisse werden in Kürze veröffentlicht [70]. In dem Abschnitt, der nun folgt, werden diese Ideen nur skizziert dargestellt.

Es wird angenommen, daß für J_{ex} folgende Winkelabhängigkeit besteht

$$J_{ex}(\alpha) = J_{ex0} + J_{ex1} \cos^2 \alpha \quad (2.32)$$

α ist der Winkel der Molekülebenen des Porphyrin-Donators und des Chinon-Akzeptors. Die Winkelabhängigkeit ergibt sich aus der Symmetrie der π -Molekülorbitale, die ihren maximalen Überlapp für $\alpha = 0$ haben. Da das Chinon um α diffundiert, ergibt sich die in Abb. 2.4 dargestellte Situation. Als Potential, in dem die Rotationsdiffusion von α stattfindet, wird

$$U(\alpha) = U_0 \sin^2 \alpha \quad (2.33)$$

angenommen. Die Dichtematrix $\rho(\alpha)$ wird explizit winkelabhängig und die Rotationsdiffusion wird in der Liouville-Gleichung (Gl. 2.14) durch den zusätzlichen Diffusionsoperator

$$\hat{L}(U(\alpha), \alpha) = D \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{\partial U(\alpha)/k_B T}{\partial \alpha} \right) \quad (2.34)$$

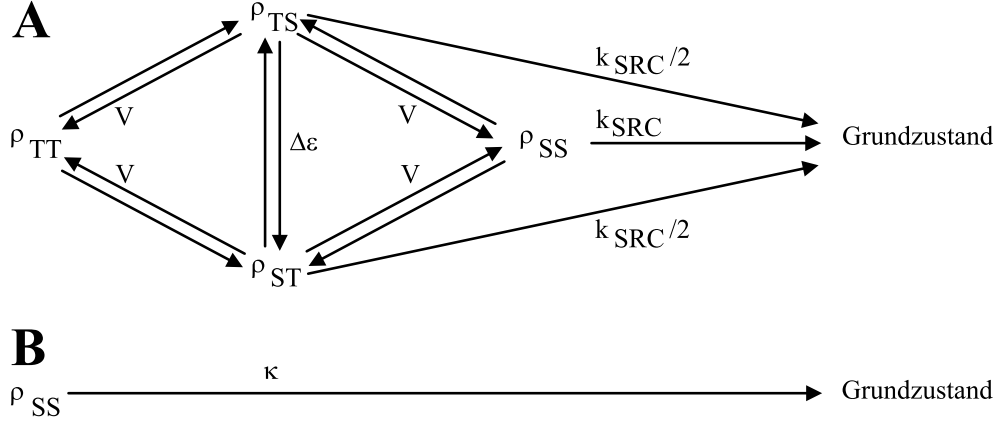


Abbildung 2.5: Kinetisches Modell: Symbolisierung des Differentialgleichungssystems für die Dichtematrix. Durch Näherungen soll das System A auf das System B reduziert werden

berücksichtigt. D ist die Diffusionskonstante für die gilt $D \sim 1/\tau_c$. Neben der relativ schnellen Rotationsdiffusion um α gibt es natürlich noch Diffusion des ganzen Donator-Akzeptor-Komplexes. Diese wird als so langsam angenommen, daß sie keinen Einfluß auf das TREPR-Spektrum hat.

Da die Singulett-Rekombinationsrate k_{SRC} sehr groß ist, wird angenommen, daß $|S\rangle$ immer entvölkert ist. Deshalb ist die Näherung gerechtfertigt, daß die Kinetiken der Besetzung von $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ getrennt berechnet werden können. Die Dichtematrix kann dann auf jeweils einen Triplettzustand und den Singulett-Zustand beschränkt werden und hat mit $\rho_{SS}(\alpha, t)$, $\rho_{TT}(\alpha, t)$ für die Populationen und $\rho_{ST}(\alpha, t)$, $\rho_{TS}(\alpha, t)$ für die Kohärenzen vier Komponenten. Der Hamiltonoperator für dieses Teilsystem ist:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_S & \hbar V_m \\ \hbar V_m & \epsilon_T \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

m ist dabei 0 oder -1 . Für $m = 0$ sind die Matrixelemente die aus Gl. 2.4. Die Liouvilgleichung ergibt jetzt vier gekoppelte Differentialgleichungen für die Komponenten der Dichtematrix:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{SS}}{\partial t} &= iV(\rho_{ST} - \rho_{TS}) - k_{SRC} \rho_{SS} + \hat{L} \rho_{SS} \\ \frac{\partial \rho_{TT}}{\partial t} &= -iV(\rho_{ST} - \rho_{TS}) + \hat{L} \rho_{TT} \\ \frac{\partial \rho_{ST}}{\partial t} &= iV(\rho_{SS} - \rho_{TT}) + \left(i\Delta\epsilon - \frac{k_{SCR}}{2} + \hat{L} \right) \rho_{ST} \\ \frac{\partial \rho_{TS}}{\partial t} &= -iV(\rho_{SS} - \rho_{TT}) + \left(-i\Delta\epsilon - \frac{k_{SCR}}{2} + \hat{L} \right) \rho_{ST} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Es wurde $\Delta\epsilon = \epsilon_T - \epsilon_S$ gesetzt. Es soll betont werden, daß $\Delta\epsilon$, V und ρ von α

abhängen. In Abb. 2.5A ist das den Differentialgleichungen entsprechende kinetische Modell dargestellt. Das Ziel der analytischen Rechnung ist, zu einer Vereinfachung gemäß Abb. 2.5B zu gelangen. Dazu wurden eine Laplace-Transformation und anschließend eine Reihe von Näherungen durchgeführt. Hier sollen jetzt nur die Näherungen veranschaulicht werden.

Die Dichtematrix ist eine Funktion von α und t . Für zwei Grenzfälle kann man die Entwicklung der Elemente der Dichtematrix für α und t separieren. Wenn (i) die Diffusionskonstante D klein im Vergleich zu den anderen Raten $k \gg D$ ist, zerfällt das System in der Art $\rho(\alpha, t) = \rho(\alpha, 0) \exp(-kt)$. Wenn (ii) die Diffusion schnell ist, also $k \ll D$, dann bildet sich erst eine Gleichgewichtsverteilung $\rho_0(\alpha)$, die dann exponentiell zerfällt. Die einzelnen Elemente der Dichtematrix verhalten sich bezüglich dieser Näherung unterschiedlich. An dieser Stelle wird ausgenutzt, daß die Diffusion klein gegenüber der Rekombination, $D \ll k_{SRC}/2$, und groß gegenüber der reziproken kleinsten Beobachtungszeit, $1/t \ll D$, ist. ρ_{SS} und die Kohärenzterme entsprechen dann dem ersten Grenzfall, deshalb können die Diffusionsoperatoren vor ihnen vernachlässigt werden. ρ_{TT} entspricht dem zweiten Grenzfall, und in der EPR werden die Übergänge für die Zustände mit über die Zeit gemittelten Energien und über α gemittelten Besetzungszahlen gemessen.

Die zweite wesentliche Näherung betrifft die Ableitungen von ρ_{SS} und den Kohärenztermen. Sie werden Null gesetzt. Das ist die Gleichgewichtsnäherung in der chemischen Reaktionskinetik [71], bei der, wenn die Population intermediärer Zustände sehr klein ist, zwar nicht die Population, aber die Ableitung Null gesetzt wird. Der Näherung entspricht, daß Beobachtungszeiten t ausgeschlossen werden, die kürzer als der Zerfall der intermediären Spezies sind. In dem hier behandelten Fall entspricht dem, daß die Lösung nur für $t \gg 1/k_{SRC}$ gilt.

Jetzt kann die Triplett-Entvölkerungsrate $\kappa(\alpha)$ berechnet werden:

$$\kappa(\alpha) = \frac{4V^2(\alpha) k_{SRC}}{k_{SRC}^2 + 4\Delta\epsilon^2(\alpha) + 4V^2(\alpha)} \quad (2.37)$$

Es soll wieder betont werden, daß der Ausdruck wegen der durchgeführten Näherungen nur für große k_{SRC} und schnelle Diffusion um α gilt. Aus dem Ausdruck folgt, daß $\kappa \ll k_{SRC}$, d. h. daß die Population von ρ_{SS} nahezu Null ist. Das Differentialgleichungssystem vereinfacht sich zu einer Differentialgleichung für den Triplettzustand:

$$\frac{\partial \rho_{TT}(\alpha, t)}{\partial t} = [-\kappa(\alpha) + \hat{L}(U(\alpha), \alpha)] \rho_{TT}(\alpha, t) \quad (2.38)$$

Hier wird explizit klar, daß die zeitliche Entwicklung von $\rho_{TT}(\alpha, t)$ langsamer als die Diffusion ist (Grenzfall ii), da $\kappa \ll D$. Deshalb wird eine über alle Winkel

gemittelte Triplettpopulation $\rho'_{TT}(t)$ berechnet. Mit

$$\begin{aligned}\rho_{TT}(\alpha, t) &= p_0(\alpha) \rho'_{TT}(t) \\ p_0(\alpha) &= \frac{1}{C} e^{(-U(\alpha)/k_B T)}\end{aligned}\tag{2.39}$$

kann die Differentialgleichung für ρ_{TT} über α integriert werden und es ergibt sich das allgemeine Ergebnis

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho'_{TT}(t)}{\partial t} &= -\kappa' \rho'_{TT}(t) \\ \kappa' &= \int_0^{\pi/2} \frac{4V^2(\alpha) k_{SRC}}{k_{SRC}^2 + 4\Delta\epsilon^2(\alpha) + 4V^2(\alpha)} p_0(\alpha) d\alpha\end{aligned}\tag{2.40}$$

Die Bedingung $\kappa(\alpha) \ll k_{SRC}$ wird abgeschwächt, wenn $\kappa(\alpha)$ z. B. durch eine δ -Funktion approximiert werden kann. Das liegt daran, daß nicht nur das Verhältnis der Rate $\kappa(\alpha)$ zur Rekombinationsrate k_{SRC} , sondern auch die Zeit, in der sich das System im Zustand mit hoher Rate $\kappa(\alpha)$ befindet, berücksichtigt werden muß. Sowohl V als auch $\Delta\epsilon$ hängen von α ab. V enthält die Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung, deren Anisotropie die Winkelabhängigkeit gibt. $\Delta\epsilon$ enthält die Austauschwechselwirkung, deren Winkelabhängigkeit mit Gl. 2.32 angenommen werden soll. Im folgenden sollen jetzt zwei Grenzfälle für diesen Ausdruck untersucht werden. Wenn $V = konst.$, dann ist der einzige Beitrag zur Entvölkerung die ST -Mischung, die analog zu Fermis Goldener Regel ausgedrückt werden kann. Ist $\bar{V}^2 \neq 0$ und $\Delta\epsilon = konst.$, so ergibt sich ein Relaxations Ausdruck analog zum Redfield-Formalismus, der $|T\rangle$ entvölkert.

Ist also $V = konst.$ und ist die Steigung von $\Delta\epsilon(\alpha)$ am ST Kreuzungspunkt $\alpha = \alpha_c$ groß, wie es normalerweise der Fall ist, dann kann $\Delta\epsilon(\alpha)$ als erster Term einer Reihenentwicklung approximiert werden. Mit dem Ausdruck

$$R = \frac{k_{SRC}}{|\partial\Delta\epsilon/\partial\alpha|_{\alpha=\alpha_c}}\tag{2.41}$$

ergibt sich für κ'

$$\kappa' = \frac{2V^2}{|\partial\Delta\epsilon/\partial\alpha|_{\alpha=\alpha_c}} \int_0^{\pi/2} \frac{R}{R^2 + (\alpha - \alpha_c)^2} p_0(\alpha) d\alpha\tag{2.42}$$

R hat den Charakter einer effektiven Kreuzungszone in Abb. 2.4B. Im Grenzfall $R \rightarrow 0$ ergibt sich unter Ausnutzen der Darstellung für die Dirac δ -Funktion $\delta(x) = 1/\pi \lim_{a \rightarrow 0} (a/x^2 + a^2)$

$$\kappa(\alpha) = \frac{2V^2}{|\partial\Delta\epsilon/\partial\alpha|_{\alpha=\alpha_c}} \delta(\alpha - \alpha_c)\tag{2.43}$$

Die δ -Funktion über die Winkel entspricht der Energieerhaltung in der analogen Goldenen Regel von Fermi, da $\Delta\epsilon(\alpha_c) = 0$. Integration ergibt

$$\kappa' = \frac{2\pi V^2}{|\partial\Delta\epsilon/\partial\alpha|_{\alpha=\alpha_c}} p_0(\alpha_c) \quad (2.44)$$

Die Bedingung für die Gültigkeit der Beziehung ist $R \ll \pi/2$. Dann kann die Kinetik des Triplettzustandes so beschrieben werden, als ob die Übergänge nur am direkten Kreuzungspunkt stattfinden. Die Stärke der Störung, also ein effektives Matrixelement, entspricht dem Bruch, und die Wahrscheinlichkeit, daß das System den Kreuzungspunkt erreicht, ist $p_0(\alpha_c)$.

Der andere Grenzfall ist, daß $\Delta\epsilon = konst.$, das System diagonalisiert, also $\bar{V} = 0$ und $\bar{V}^2 \neq 0$ sind. Dann ist in Gl. 2.40 der einzige winkelabhängige Beitrag der von V^2 und der Ausdruck hat die Form (mit $\bar{V}^2 \ll \Delta\epsilon^2$)

$$\kappa' = 2\bar{V}^2 \frac{2/k_{SRC}}{1 + \Delta\epsilon^2(2/k_{SRC})^2} \quad (2.45)$$

Dabei ist also ähnlich wie im Redfield-Formalismus $2\bar{V}^2$ das Matrixelement und $2/k_{SRC}$ spielt die Rolle der Korrelationszeit. Der letzte Punkt bedarf der Kommentierung. In einem einfachen Beispiel, in dem dem System nur ein 2-Sprung-Prozeß erlaubt wird, kann mit einer komplizierten Rechnung gezeigt werden, daß eine verallgemeinerte Korrelationszeit $\tau_c^* = (k_{SRC}/2 + 1/\tau_c)^{-1}$ gilt. In der hier durchgeführten Rechnung wurde die Näherung $1/\tau_c = D \ll k_{SRC}$ benutzt. Deshalb ergibt sich die verallgemeinerte Korrelationszeit $\tau_c^* = 2/k_{SRC}$. Im folgenden wird die physikalische Bedeutung dieses Sachverhalts diskutiert.

Die spektrale Dichte mit der Breite k_{SRC} gibt die Energieunschärfe des Singulett-Zustandes wieder, wie sie sich aus der Lebensdauerbeschränkung durch die Ladungsrekombination mit der Zeitkonstante $T_{SRC} = 1/k_{SRC}$ ergibt. Der Wert an der Stelle $\Delta\epsilon$ gibt also eine Art Wahrscheinlichkeit an, mit der das System entartet ist. Im Zustand der Entartung wird $|T\rangle$ entsprechend der ST -Mischung entvölkert. Die Herkunft des Faktors $1/2$ ist damit aber noch nicht geklärt. Aus Gl. 2.36 ist ersichtlich, daß $k_{SRC}/2$ den Zerfall der Kohärenzterme ρ_{ST} und ρ_{TS} bestimmt. Eine Vorstellung von der Wirkung des Zerfalls der Kohärenzterme kann die Vektordarstellung der Feynman, Vernon, Hellwarth [72] Verallgemeinerung der Bloch-Gleichungen auf ein quantenmechanisches System liefern (nach [73]). Die Z -Komponente des Zustandsvektors \mathbf{z} beschreibt die Differenz der Populationen von $|S\rangle$ und $|T\rangle$, die X und Y -Komponenten beschreiben die Differenz der Kohärenzterme. Die Zeitentwicklung wird durch Präzession von \mathbf{z} um einen Vektor \mathbf{v} beschrieben, dessen X -Komponente dem V und dessen Z -Komponente $\Delta\epsilon$ entspricht. Zerfallen die Kohärenzterme nicht, präzediert das System bei kon-

stantem V um \mathbf{v} mit fester Frequenz $\sqrt{\Delta\epsilon^2 + V^2}$. Ein Abklingen der Kohärenzterme z_X und z_Y durch Rekombination hat den Effekt, daß das System nicht oszillieren kann. Ist $k_{SRC}/2$ klein gegen die Frequenz, mit der \mathbf{v} oszilliert, ist der Effekt klein, die Oszillationen finden statt und der jeweilige Anteil an $|S\rangle$ zerfällt proportional zu k_{SRC} . Ist $k_{SRC}/2$ jedoch gleich oder größer der Oszillationsfrequenz, zerfallen die Tangentialkomponenten z_X und z_Y schneller als das System oszillieren kann und es finden keine ST -Übergänge statt. Insofern ist es nicht erstaunlich, daß bei steigendem k_{SRC} die Depopulationsrate κ durch ein Maximum bei $\Delta\epsilon = k_{SRC}/2$ geht und danach wieder abfällt. Das Vektormodell erlaubt leider nicht, den Zerfall der Singulett Population anschaulich darzustellen. Es gibt aber einen Anhaltspunkt dafür, daß der Zerfall der Kohärenzterme mit $k_{SRC}/2$ die entscheidende Größe ist: es sind die Kohärenzterme, über die die quantenmechanischen Übergänge vermittelt sind.

Das ist ein sehr schönes Ergebnis, das die Relaxation mit der Lebensdauerbeschränkung eines der beteiligten Zustände verknüpft. Dadurch ergibt sich eine von der Korrelationszeit τ_c unabhängige Relaxationsrate, solange τ_c die eingeführten Näherungen erfüllt, auch wenn das System noch nicht im „rigid lattice regime“ ist. Dieser Effekt wurde bislang in den Arbeiten zu Relaxation an Radikalpaarzuständen noch nicht berücksichtigt.

Fazit

Mit dem zweiten Ansatz wurde mit Gl. 2.40 ein allgemeiner Ausdruck gefunden, mit dem die komplizierte Kinetik der einzelnen Elemente der Dichtematrix auf eine einfache Ratengleichung entsprechend Abb. 2.5B reduziert werden konnte. Die Integration ergibt die jeweilige über α gemittelte zeitabhängige Besetzungszahl der $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$, aus denen entsprechend Gl. 2.1 das TREPR-Spektrum berechnet werden kann. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der durchgeführten Näherungen ist:

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} &\ll D \ll k_{SRC} \\ \kappa &\ll k_{SRC} \end{aligned} \tag{2.46}$$

Dabei ist t eine untere Schranke für die Beobachtungszeit.

2.6 Anisotrope Elektronenspinpolarisation und Modulation der Austauschwechselwirkung

Es wurden zwei Modelle behandelt. In Abschnitt 2.4 wurde das 1. Modell vorgestellt, bei dem eine anisotrope Rotationsdiffusion anisotrope Elektronenspinpola-

risation erzeugt. Die Rotationsdiffusion findet in einem tiefen Potentialtopf statt, wodurch die Auslenkungen auf kleine Winkel beschränkt bleiben. Die Analyse kann im Rahmen des Redfield-Formalismus durchgeführt werden. Im letzten Abschnitt wurde die Situation diskutiert, bei der der Potentialtopf so flach werden kann, daß die Winkelauslenkung zu größeren Winkeln stattfindet und J_{ex} mit großer Amplitude moduliert wird. Dieses Problem konnte nicht mehr im Rahmen des Redfield-Formalismus behandelt werden. Dieses 2. Modell beschreibt auch den Übergang von einem flachen zu einem tiefen Potential, durch den das System in seiner Gleichgewichtslage eingefroren wird, wenn in Gl. 2.39 der Grenzfall $p(\alpha) \rightarrow \delta(\alpha_{therm})$ gebildet wird. Insofern ist das 1. Modell als Grenzfall enthalten. Andererseits wurden im 2. Modell so viele Näherungen durchgeführt, daß es nicht alle Charakteristika beschreibt. Die härteste Einschränkung ist, daß es eine untere Grenze für die Beobachtungszeit gibt und die Ladungstrennung und Dynamik im Vorläufer nicht explizit berücksichtigt werden kann.

Es spricht aber nichts dagegen, für den Fall, in dem die Austauschwechselwirkung nicht stark moduliert wird, mit dem 1. Modell zu arbeiten. Es wird sich in Kap. 3.3 zeigen, daß damit die Linienform und die gesamte Kinetik der TREPR-Spektren der entsprechenden Systeme gut zu simulieren ist und anschaulich verstanden werden kann. Das 2. Modell dient dann dazu, qualitativ verständlich zu machen, daß in flexibleren Systemen die Spektren rein emissiv werden. Die Linienform der emissiven Spektren und mit größeren Ungenauigkeiten auch der Zerfall der Spektren werden damit in Kap. 3.3.4 simuliert. Die beiden Modelle sind kompatibel.