

Teilprojekt B3: **Energie-, Elektronen- und Teilchen-Transferprozesse nach Photoanregung von molekularen Aggregaten in geordneter Matrix**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Dietmar Stehlik, Prof. Dr. Hans-Martin Vieth**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 5069/5062 Fax: 0049 30 838 6081
E-Mail: stehlik@physik.fu-berlin.de vieth@physik.fu-berlin.de

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Experimentalphysik; Photoprozesse in geordneter organischer Umgebung; Optische und Magnetische Resonanzspektroskopie**

Keywords: **Photoreactions with energy-, electron- and, H-atom transfer, time-resolved optical and magnetic resonance spectroscopy**

Summary of Results from 1995-98

The main focus of project B3 is the investigation of photo-induced primary processes (excitation energy, charge, H-Atom or spin polarization transfer) in molecular aggregates. In particular, the processes have been studied in solid spatial environments in fixed reaction geometries. One goal is the determination of the molecular mechanisms and dynamics of the processes. These results then provide the groundwork necessary for addressing the equally important questions of influencing and optimising the function and dynamics through specific modifications of the systems or by constructing model systems. The use of appropriate time resolved magnetic resonance and fast optical spectroscopic methods is crucial to the results achieved. For the ESR studies, the use of high-field techniques, made possible through the collaboration with project B4 (Möbius), was an important step forward which is currently being continued in a programme supported by the DFG. In terms of instrumentation, the past several years were marked by the revamping of our fast optical spectrometers following Prof. Borzykowski's move to the TU Chemnitz (93/94) and the transfer of his research projects there. Different experimental set-ups are needed depending on whether studies are to be carried out with high sensitivity electronic detection in the picosecond range or pump-probe techniques in the ultra fast time domain. In the later case, our focus has been on the detection of changes induced in the IR by photo-reactions, i.e. characteristic vibrations of the chromophores taking part in the photo-reaction and their surroundings. The current state of these in

strumental developments in given in section I.2. The organisation of the sub-projects is the same as in the last grant application.

I. The dynamics of photo-reactions in systems with fixed reaction geometries

Because of their structured and optimised protein environment, the highly complex, natural photosynthetic reaction centres offer the best prospect of providing an understanding of the fundamental photo-processes, excitation energy transfer and electron transfer, in an optimised reaction geometry at a molecular level. This has been made apparent by various investigations of the first stabilised charge separated state following light excitation, P^+Q^- . In particular, decisive use was made of comparisons between (i) different types of reaction centres with their respective characteristic protein environments (ii) reaction centres in which the natural quinone (Q) cofactors have been substituted with artificial quinones and (iii) reaction centres in which the first few modifications of the protein environment have been carried out. In contrast, the investigations of synthetic complexes (so-called photosynthetic model compounds) carried out in our lab as well as the much more extensive examples in other projects (B4, B9) and those in the literature show that in general difficult characterisation problems occur which are different in each individual case. The explicit case of a triad-complex which allows charge separation via the singlet channel was characterised as completely as the bacterial reaction centre and clearly shows the type and extent of the increased interpretation problems. Finally, valuable new results were obtained through the use of high pressure cell technology for the special solid state photo-reaction with intermolecular hydrogen (H)-transfer in the fixed reaction geometry of a single crystal matrix which has been investigated throughout the entire lifetime of the Sfb. The investigations were completed with a quantitative interpretation within the framework of a tunnel mechanism.

II. Energy and charge transfer in self-assembled molecular aggregates

With the departure of Prof. von Borczykowski, a large part of the research program which had carried out here was transferred to Chemnitz. A new project was introduced on electrostatically bound porphyrin heterodimers and promising results on energy transfer and spin polarisation effects were obtained. The formation of radical pairs plays an important role in these studies. However, the stabilised charge separated intermediate states which were postulated could not be detected directly. Accordingly the model system character of the complexes

could not be shown. For the interesting class of substances, J-aggregates, several specific investigations carried out in collaboration with project B11 (Daehne) were completed using the methods available in our lab.

III. Polarisation transfer and spin coherence

The goal of the work in this sub-project was to use light-induced dynamic nuclear spin polarisation for the analysis of photo-reactions and for the characterisation of aggregates. While investigations aimed at resolving and optimising the mechanism of the multi-step polarisation process played a central role in the previous grant periods, these studies have been essentially completed through the establishment of a quantitative model for the coupling of highly polarised electron spins to neighbouring nuclear spins. As a result, applications of the new methods which we have developed (rapid field cycling; polarisation transfer through pulsed RF pumping with high time resolution) now play a more central role. Biradical reactions are one area of interest, especially the characterisation of intermediates, the determination of spin dependent reaction rates as well as the discrimination of intramolecular and aggregate dependent influences. To vary the ordering behaviour in aggregates in a controlled manner, a series of liquid crystalline polymers were synthesised and characterised. However, because of the considerable effort required for the syntheses, the production of sufficient quantities for use as a reaction medium has not been carried out yet. Newly developed methods for NMR spectral and relaxation analysis were applied to investigations of motional heterogeneities and their connection with structural disorder. Here, the high sensitivity of these methods made a quantitative description of motional disorder possible in pure and doped single crystal matrices as well as mixed glasses and polymers.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

Kennzeichnend für das Teilprojekt ist die Untersuchung lichtinduzierter Elementarprozesse (Anregungsenergie-, Ladungs-, H-Atom-, Spinpolarisationstransfer) in molekularen Aggregaten. Als besonderer Aspekt ist der Einbau in fester räumlicher Umgebung und dadurch bedingt eine festgelegte Reaktionsgeometrie zu erwähnen. Die Aufklärung der molekularen Prozeßmechanismen und deren Dynamik ist ebenso von Bedeutung wie die darauf aufbauende Problemstellung der Beeinflussung (bzw. Optimierung) von Prozeßfunktion und Dynamik durch gezielte Systemmodifikation oder Modellsysteme. Entscheidend für die erzielten

Ergebnisse ist der Einsatz geeigneter Methoden der zeitauflösenden Magnetischen Resonanz und der optischen Kurzzeitspektroskopie. Auf Seiten der ESR war zunehmend während der letzten Jahre die durch Zusammenarbeit mit B4 (Möbius) mögliche Einbeziehung der Hochfeld-ESR ein wichtiger Fortschritt, der aktuell zu einer DFG-Schwerpunktsförderung weitergeführt werden konnte. Methodisch waren bei uns die letzten Jahren, nach der Wegberufung (von Borczyskowski) und Verlagerung seiner im Sfb geförderten Forschungsprojekte zur TU Chemnitz (93/94), durch den Neuaufbau der optischen Kurzzeitspektroskopie geprägt. Unterschiedliche apparative Technik ist erforderlich, ob Untersuchungen mit elektronischer Detektion bei hoher Empfindlichkeit im Pikosekundenbereich, oder mit 'pump-probe' Techniken im Ultrakurzbereich gefragt sind. Im letzteren Fall liegt unser Schwerpunkt auf der Detektion von photoreaktionsinduzierten Änderungen im IR-Bereich, d.h. von charakteristischen Schwingungen der an der Photoreaktion beteiligten Chromophore und ihrer Umgebung. Der erreichte Stand dieser methodischen Entwicklungen ist in Abschnitt I.2 ausgeführt. Die Einteilung der Unterprojekte folgt dem letzten Antrag.

I. Dynamik von Photoreaktionen in Systemen mit fester Reaktionsgeometrie

Hervorzuheben ist die deutliche Tendenz, daß es gerade die hochkomplexen, natürlichen Reaktionszentren der Photosynthese aufgrund der geordneten und optimierten Proteinumgebung sind, die am ehesten ein Verständnis der elementaren Photoprozesse des Anregungsenergie-transportes und der Ladungstrennung in optimierter Reaktionsgeometrie auf molekularer Basis in Aussicht stellen. Dies konnte durch vielfältige Untersuchungen am nach Lichtanregung ersten stabilisierten, ladungstrennten Zustand P^+Q^- deutlich gemacht werden. Insbesondere konnte aus dem Vergleich unterschiedlicher Typen von Reaktionszentren mit jeweils charakteristischer Proteinumgebung aber auch dem Vergleich bei Substitution der natürlichen Chinon(Q)-Kofaktoren durch künstliche Chinone sowie bei erst einigen wenigen Modifikationen der Proteinumgebung entscheidender Nutzen gezogen werden. Demgegenüber zeigen sowohl die bei uns durchgeführten Untersuchungen an synthetischen Komplexen (sog. Modellsystemen der Photosynthese) als auch die wesentlich umfangreicheren Beispiele in anderen Teilprojekten (B4, B9) und in der Literatur, daß in der Regel schwierige, und in jedem Einzelfall verschieden gelagerte Charakterisierungsprobleme auftreten. Der konkrete Fall eines Triadenkomplexes, der lichtinduzierte stabile Ladungstrennung im Singulettkanal ermöglicht, konnte so vollständig wie im bakteriellen Reaktionszentrum aufgeklärt werden und

belegt gut Art und Ausmaß der erhöhten Interpretationsprobleme. Schließlich konnten zu der schon während der ganzen Sfb-Laufzeit untersuchten besonderen Festkörper-Photoreaktion mit intermolekularem Wasserstoff(H)-Transfer in der festen Reaktionsgeometrie eines Einkristallgitters durch die Einbeziehung der Hochdruckzellentechnologie wertvolle neue Ergebnisse erzielt und mit quantitativen Interpretationen im Rahmen eines Tunnelmechanismus abgeschlossen werden.

II. Energie- und Ladungstransfer in selbstorganisierten molekularen Aggregaten

Mit der Wegberufung (von Borczykowski) wurde ein Großteil des hier bearbeiteten Forschungsprogrammes nach Chemnitz verlagert. Neu eingeleitet wurden Arbeiten an der besonderen Klasse von elektrostatisch bindenden Porphyrin-Heterodimeren. Vielversprechende Ergebnisse zur Energietransfer- und Spinpolarisationseffekten wurden erzielt. Dabei spielt Radikalpaarbildung zwar eine wichtige Rolle, jedoch konnten in der Literatur postulierte stabilisierte ladungsseparierte Zwischenzustände nicht direkt nachgewiesen und demnach Modellsystemcharakter nicht belegt werden. Für die interessante Substanzklasse der J-Aggregate konnten in Kooperation mit B11 (Daehne) einige konkrete Untersuchungen mit den bei uns zur Verfügung stehenden Methoden abgeschlossen werden.

III. Polarisationsstransfer und Spinkohärenzen

Die Arbeiten in diesem Unterprojekt hatten als Ziel, die aus Lichtanregung resultierende dynamische Polarisation von Kernspins zur Analyse von Photoreaktionen und zur Charakterisierung von Aggregaten zu nutzen. Während in den vorausgegangenen Förderungsperioden Untersuchungen zur Klärung des zugrundeliegenden mehrstufigen Polarisationsprozesses und zu seiner Optimierung breiten Raum einnahmen, konnte diese Problemstellung inzwischen durch die Etablierung eines quantitativen Modells für die Kopplung von hochpolarisierten Elektronenspins mit benachbarten Kernspins im wesentlichen abgeschlossen werden. Dementsprechend bekamen neue Anwendungen der von uns entwickelten Methoden (schnelle Magnetfeldzyklisierung; Polarisationsstransfer durch gepulstes HF-Pumpen mit hoher Zeitauflösung) auf Photoprozesse, insbesondere auf Reaktionsschritte mit kurzlebigen paramagnetischen Zwischenprodukten, größeres Gewicht. Einen Schwerpunkt bildeten Biradikalreaktionen, vor allem die Charakterisierung von Intermediaten, Bestimmung der spinabhängigen Reaktionsraten sowie Diskriminierung von intramolekularen und aggregatsabhängigen Einflüssen. Um

das Ordnungsverhalten im Aggregat gezielt variieren zu können, wurde eine Serie von flüssigkristallinen Polymeren synthetisiert und charakterisiert, wegen des großen synthetischen Aufwandes steht die Herstellung ausreichender Mengen für die Verwendung als Reaktionsmedium allerdings noch aus. Zur Untersuchung von Bewegungsheterogenitäten und deren Zusammenhang mit struktureller Unordnung kamen neuentwickelte Verfahren der NMR Spektral- und Relaxationsanalyse zum Einsatz, wobei die hohe Empfindlichkeit dieser Methoden die quantitative Beschreibung von Bewegungsunordnung in reiner und dotierter Einkristallmatrix, aber auch Mischgläsern und Polymeren ermöglichte.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)

I. Dynamik von Photoreaktionen in Systemen mit fester Reaktionsgeometrie

In den Primärprozessen der Photosynthese realisiert die Natur die licht-getriebenen Prozesse des Anregungsenergie- und Elektronentransports zum Erreichen einer stabilen Ladungstrennung (elektrische Energie aus Licht) in unerreichter Effizienz und Adaptionfähigkeit. Die dafür eingesetzten membrangebundenen Kofaktor-Protein-Komplexe sind eine Form makromolekularer Aggregate, ausgezeichnet durch eine spezifische Reaktionsgeometrie. Auf dem Weg zum Wunschziel eines Prozeßverständnisses auf molekularer Ebene werden alle denkbaren Ansätze verfolgt. Einerseits konnte eine leistungsstarke makromolekulare Chemie mit der Synthese von "Modellsystemen" eine beachtliche Vielfalt multifunktionaler Systeme bereitstellen, wenn auch die Modellierung konkreter Funktionsmerkmale natürlicher Photosysteme sich als enorm schwierig erweist. Andererseits haben, ungeachtet der höheren Komplexität der natürlichen Photosysteme, die Erfolge bei der atomaren Strukturaufklärung und bei der gezielten Modifikation (Vergleich der verschiedenen in der Natur vorkommenden Typen von Reaktionszentren (RZ), Kofaktoraustausch, gerichtete Mutation etc.) die Ermittlung von Struktur-Funktionsbeziehungen entscheidend vorangebracht.

Mit den von uns eingesetzten zeitauflösenden Verfahren der optischen und magnetischen Resonanz-Spektroskopie konnten auf diesem Weg aussagekräftige Beiträge geleistet werden. Im Vordergrund stand die in diesem Sfb seit Beginn entwickelte und ausgebaut Methode der transienten Elektronen-Spin Resonanz-Spektroskopie (ESR) bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen zur direkten Beobachtung von funktionellen paramagnetischen Zwischenzustän

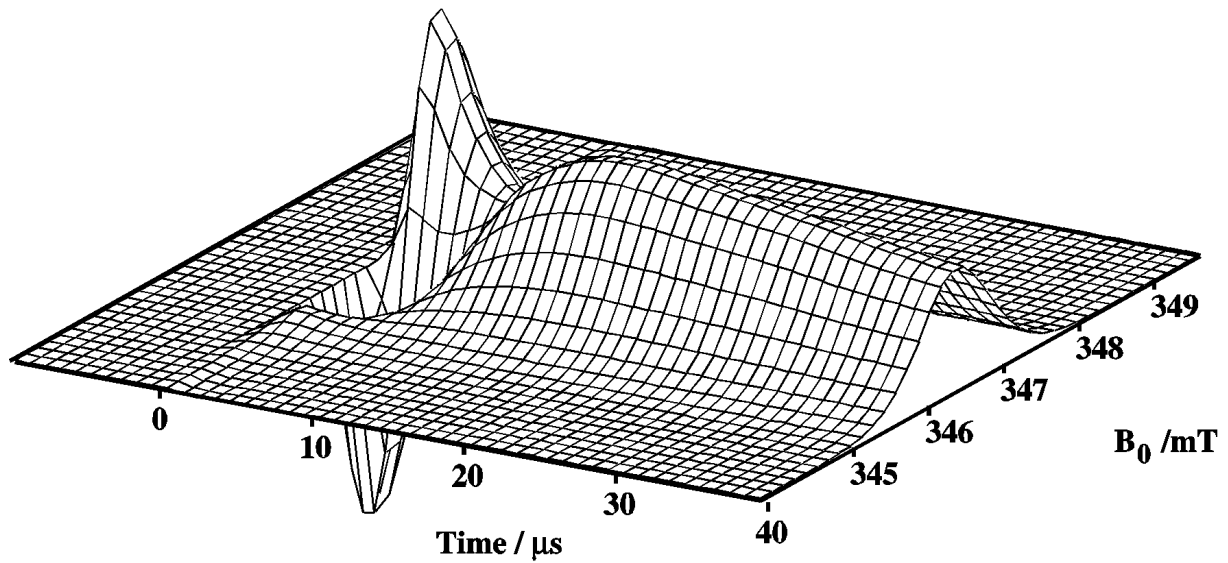
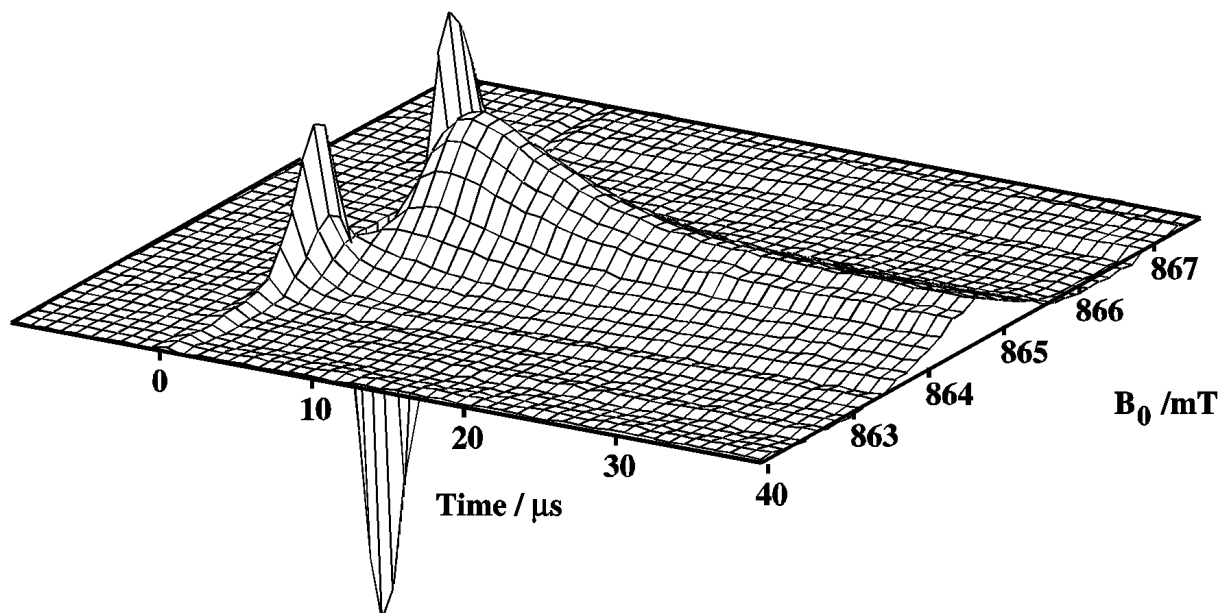
X-Band 25 K**K-Band 50 K**

Abb. I.1: Beispiel eines vollständigen Datensatzes eines transienten ESR-Signales in Abhängigkeit von Zeit- und Magnetfeld nach Lichtpuls ($t = 0$) bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen (X-Band: 9.7 GHz und K-Band: 24.2 GHz). Das Signal stammt vom P_{865}^+ Beitrag des Radikalpaarzustandes im Reaktionszentrum von *Rb. Sphaeroides Y* (vgl. I.1.2).
den im Ablauf der Ladungsseparations- und Stabilisierungsschritte. Abb. I.1 zeigt zur Veranschaulichung den kompletten Datensatz des zeit- und magnetfeldabhängigen Signales eines

bakteriellen Reaktionszentrums (bRZ) (s. I.1.2) bei zwei Mikrowellenfrequenzen. Auf die entlang der Magnetfeldachse erhaltene spektrale Information beziehen sich die meisten der im folgenden erläuterten Ergebnisse. Entlang der Zeitachse ist außerdem in Abb. I.1 die zeitliche Entwicklung von einem anfänglich spinpolarisierten Spektrum aufgrund von Spinrelaxationsprozessen in ein spätes absorptives Signal mit Boltzmann-Polarisation erkennbar. Zur Gesamtwertung der im weiteren dargestellten Ergebnisse wurden im Berichtszeitraum mehrere zusammenfassende Überblicksartikel mit jeweils unterschiedlicher Schwerpunktsetzung /EsS 96/, /SEK 96a und b/, /StM 97/ veröffentlicht.

I.1 Ladungstrennung in photosynthetischen Reaktionszentren

(van der Est, Frankemöller, Fücksle, Kamlowski, Sieckmann, Stehlik und als Gäste: Kandrashkin, Salikhov)

Hauptziel der letzten Jahre war die möglichst weitreichende strukturelle und funktionelle Charakterisierung bestimmter, während des lichtinduzierten Elektronentransfers entlang der Akzeptorkette durchlaufener (transienter) Intermediat-Zustände, insbesondere des ersten stabilisierten Ladungstrennungszustandes. In den untersuchten photosynthetischen Reaktionszentren handelt es sich um ein Radikationenpaar P^+Q^- (P: Donator, Q: erster Chinonakzeptor). Wegen seiner paramagnetischen Natur bieten sich zeitauflösende ESR-Methoden als Methode der Wahl an. Wesentlich war der Einsatz eines breiten Spektrums von ESR-Meßfrequenzen, bis zu dem im TP B4 (Möbius) erfolgreich entwickelten Hochfeld-ESR Bereich (hier 95 GHz). Hochfeld heißt, daß die feldproportionalen magnetischen Wechselwirkungen dominieren, d. h. getrennt ausgewertet werden können. Auf dieser Basis lassen sich dann die bei niederen Meßfrequenzen ebenfalls wirksamen feldunabhängigen magnetischen Kopplungen mit adäquater Genauigkeit bestimmen. Dennoch stößt, selbst bei bekannter Röntgenstruktur mit atomarer Auflösung (verfügbar bisher nur im Fall einiger Reaktionszentren der Purpurbakterien, bRZ), die Zahl der zur vollständigen Interpretation der ESR-Daten noch erforderlichen Parameter an die Machbarkeitsgrenze. Unter Verwendung aller bisher akkumulierten und in der Literatur verfügbaren Informationen können im Fall des bRZ zentrale Teilprojektziele, wie quantitative Spektreninterpretation, verlässliche Strukturaussagen an funktionell relevanten RZ-Zuständen und darauf aufbauend eine erste Stufe des Verständnisses der Spin- und Reaktionsdynamik als erreicht angesehen werden.

Die aktuelle Photosyntheseforschung gilt vor allem den Primärprozessen in den höher entwickelten, pflanzenähnlichen Photosystemen (PS I und PS II). Dabei hat die Natur i.w. zwei

unterschiedliche Typen von Reaktionszentren realisiert, deren wesentliche Vertreter mit Elektronentransferkette, Energetik und Kinetik in Abb. I.2 nach /1/ zusammengefaßt sind. Außer für einige Spezies von bRZ (Typ 2) liegt nur für PS I (Typ 1) eine Röntgenstruktur vor /2/, jedoch aktuell nur bis zu intermediärer Auflösung von 4 Å (d. h. noch ohne Information zu Seitenketten der Aminosäuren, Kofaktordetails, etc.). In dieser Situation erweist sich die von uns verfolgte Strategie eines Vergleiches von spektroskopischen Daten, einerseits vom Reaktionszentrum des Photosystems von Interesse, andererseits vom bereits gut charakterisierten bRZ, als besonders wertvoll. Bereits Relativänderungen in den experimentell zugänglichen, strukturell und funktionell relevanten Parametern reichen aus, um zu detaillierten Struktur- und sogar Funktionsaussagen für die untersuchten Ladungstrennungszustände, insbesondere P^+Q^- , und deren maßgebliche lokale Proteinumgebung zu gelangen. Diese Konzeption ist gleichermaßen anwendbar, wenn gezielte Systemänderungen, etwa durch Kofaktorsubstitution und andere Systemmodifikationen, möglich sind. Einige der entlang dieser Linie erzielten Ergebnisse werden im folgenden berichtet.

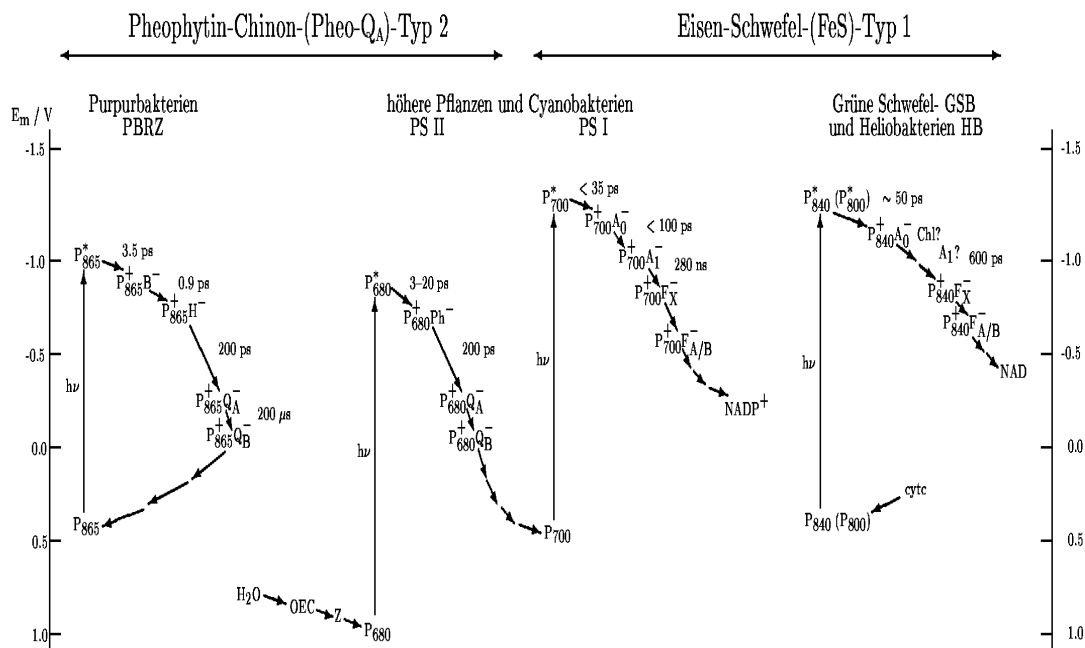


Abb. I.2: Energetik, Kinetik und Elektronentransfer-Kofaktorkette der beiden Grundtypen von Reaktionszentren und deren Hauptvertreter der pflanzlichen (PS I und PS II) und bakteriellen (bRZ und Grün-Schwefel-Bakterien) Photosynthese.

I.1.1 Vergleich verschiedener Reaktionszentren

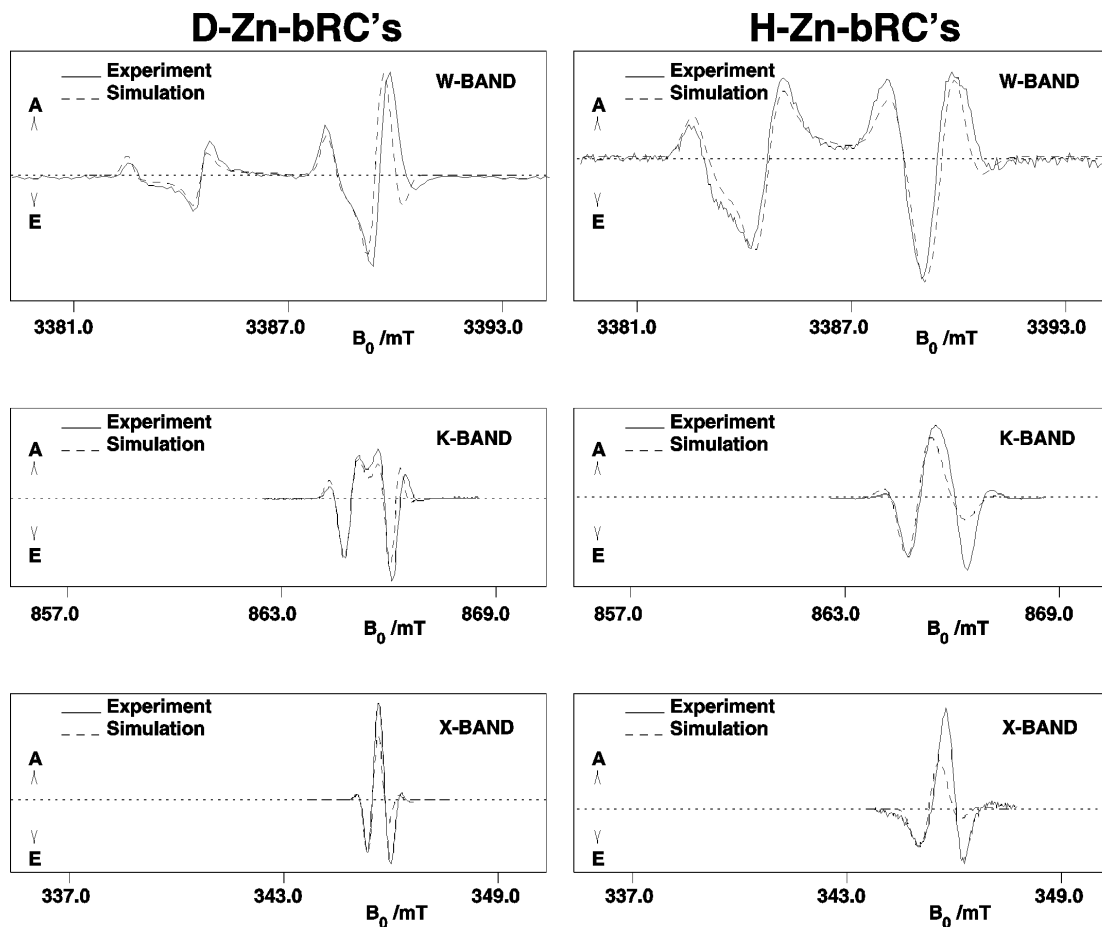


Abb. I.3: Transiente ESR-Spektren des $P_{865}^+ Q_A^-$ -Zustandes von deuterierten (links) und protonierten Reaktionszentren (Zn-bRZ) von *Rb. sphaeroides*. Experiment und Simulation.

Mit dem ersten erfolgreichen Einsatz der zeitaufösenden Hochfeld-ESR (95 GHz) wurde ausreichende spektrale Auflösung für die noch fehlende vollständige Festlegung der benötigten g -Tensoren im bRZ erreicht /PEB 95/. Schrittweise gelang es auf dieser Grundlage, die quantitative Interpretation aller weiteren, im Laufe der letzten Jahre angesammelten $P^+Q_A^-$ Spektren, abzuschließen. In Abb. I.3 sind die Spektren für protonierte und deuterierte bRZ bei drei Meßfrequenzen zwischen X- (9 GHz) und W-Band (95 GHz) zusammen mit den Simulationen auf der Basis eines gemeinsamen Parametersatzes wiedergegeben. Dabei steht die Strategie im Vordergrund, die Simulation auf der Basis möglichst vieler unabhängig bestimmter Parameter, d. h. ohne Anpaßparameter vorzunehmen (z. B. /EsS 96/). Für die Vollständigkeit des Datensatzes spricht, daß daran allerdings weniger konsequent konzipierte

Simulationsversuche von anderen Gruppen vorgenommen wurden, z. B. /3/. Scheinbar bessere Simulation wurde durch Verwendung zusätzlicher Anpaßparameter erreicht, wobei im konkreten Fall eine Variation der g -Anisotropie (inkorrekt als Variation des gemittelten isotropen g -Faktors im Rahmen der Kalibrationsgenauigkeit ausgegeben) und der Restlinienbreite benutzt wurden, obwohl unabhängige Messungen dieser Parameter von ausreichender Genauigkeit vorlagen.

Festzuhalten bleibt, daß bei bRZ demonstriert werden konnte, daß und inwieweit quantitative Aussagen zur räumlichen Anordnung und elektronischen Struktur bestimmter Kofaktoren - und das im funktionell aktiven Ladungstrennungszustand - aus einem entsprechend umfangreichen Satz von ESR-Daten getroffen werden können.

Mit dem Ziel, vergleichbar gute Aussagen für Reaktionszentren zu erreichen, bei denen keine

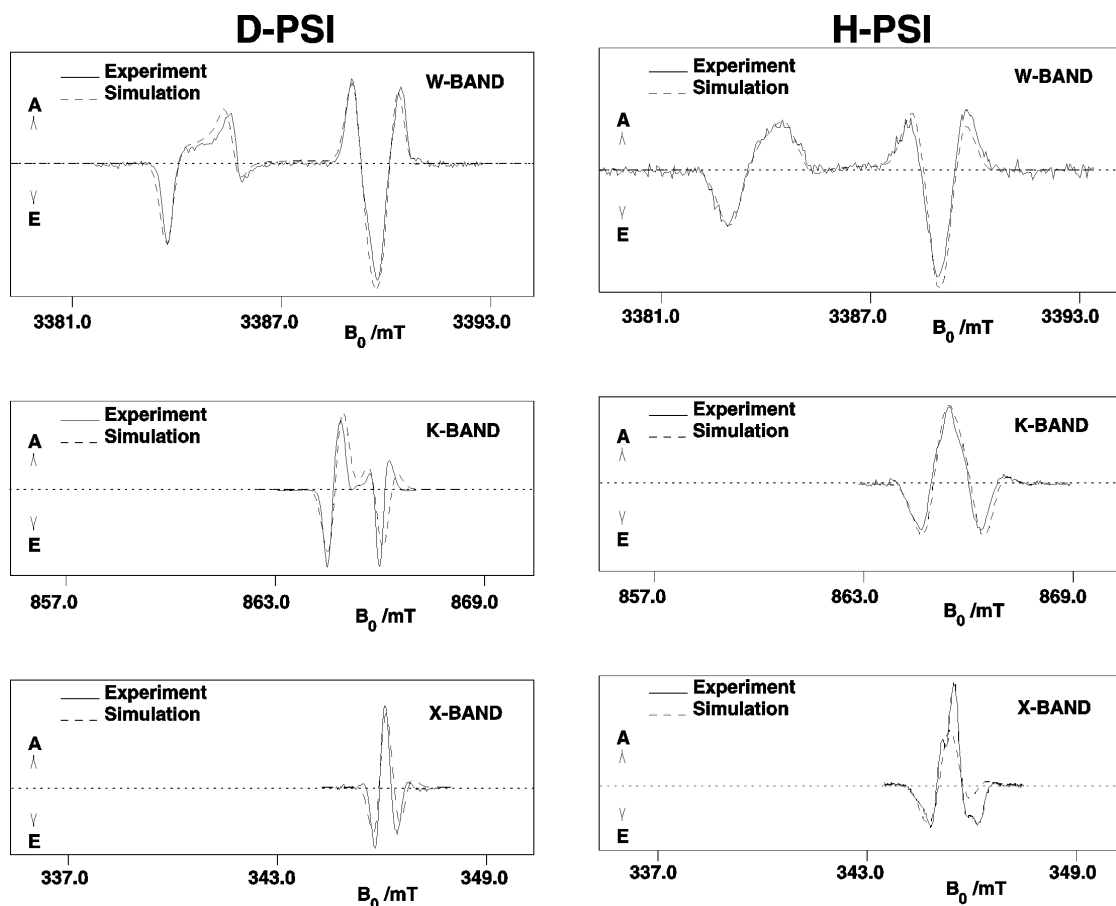


Abb. I.4: Transiente ESR-Spektren des $P_{700}^+ A_1^-$ Zustandes von deuteriertem (links) und protoniertem (rechts) Photosystem I (PS I) von Cyanobakterien. Experiment und Simulation. Gefrorene Lösung bei $T=150$ K.

Röntgenstrukturanalyse, bzw. noch keine solche bei atomarer Auflösung vorliegt, wurde ein entsprechend umfangreicher Datensatz für den P^+Q^- Zustand, also $P_{700}^+A_1^-$, in Photosystem I über die letzten Jahre erarbeitet, zunächst für protoniertes PS I /EPB 97/, inzwischen auch für deuteriertes PS I.

Diese Ergebnisse sind analog zu Abb. I.3 in Abb. I.4 mit zugehörigen Simulationen (Parameter in /EPB 97/, /RHZ 98/, /Kam 97/) zusammengefaßt. Der direkte Vergleich der beiden Reaktionszentrentypen über ihre Spinpolarisationsmuster im W-Band ist in Abb. I.5 vorgenommen und belegt sowohl deutlich verschiedene g-Tensor Anisotropie als auch unterschiedliche Lage des jeweiligen Chinonakzeptors. Ebenso deutlich sind nur geringe Unterschiede der entsprechenden Eigenschaften im Spektralbereich des jeweiligen Donators P zu erkennen. Diese Untersuchungen ließen sich vergleichend an Lösungen unter physiologischen Bedingungen, an gefrorenen Lösungen und an Einkristallproben durchführen. Dabei wurde eine Reihe wichtiger Struktur- und Funktionsaussagen erarbeitet, die hier nur in ihren

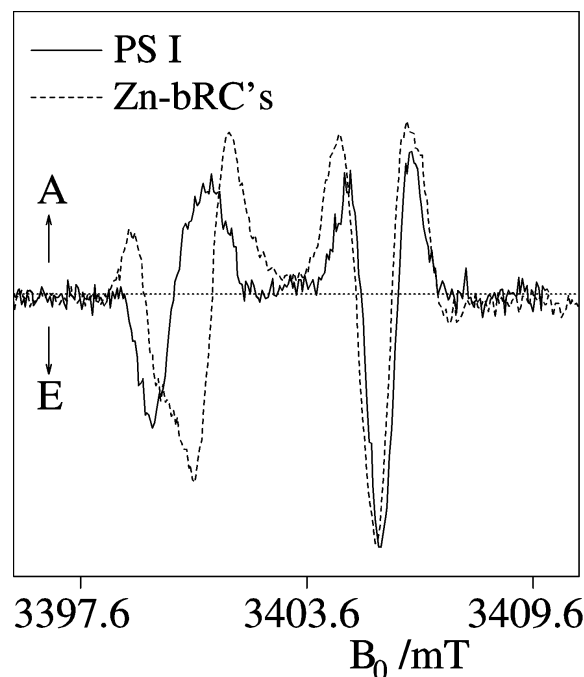


Abb. I.5: Vergleich der transienten W-Band Spektren des $P_{700}^+A_1^-$ Zustandes in PS I und von $P_{865}^+Q_A^-$ in Zn-bRC.

Schlußfolgerungen wiedergegeben werden können.

(1) Im P^+Q^- Zustand ist die Orientierung des jeweiligen Chinonakzeptors in den beiden Reaktionszentren-Typen deutlich verschieden. Die quantitative Auswertung wurde mehrfach verbessert und in den Fehlergrenzen eingeeengt, u. a. /EsS 96/, /SEK 97a und b/, /StM 97/, /KZF 98/. Durch unabhängige Puls-ESR Messungen /4/ wurden die Orientierungsaussagen durch PQ Abstandswerte (2.54 nm in PS I versus 2.84 in bRZ) entscheidend ergänzt. Erste Ansätze wurden erarbeitet, diese Strukturunterschiede ebenso wie unterschiedliche vom Q-Akzeptor ausgehende Elektronentransferraten mit der Funktion des Chinonakzeptors als entscheidende Schaltstelle auf dem Elektronentransferweg zu ganz unterschiedlichen terminalen Akzeptor-Anordnungen in den jeweiligen RZ-Typen zu korrelieren /SEK 97/.

(2) Erstmals realisierte Untersuchungen an PS I Einkristallen konnten in enger Abstimmung mit der noch nicht bei atomarer Auflösung vorliegenden Röntgenstruktur /2/ verbesserte Strukturaussagen bezüglich der Kofaktoranzordnung und z. T. ihrer molekularen Proteinumgebung liefern. Die relative Anordnung der terminalen [4Fe-4S] Akzeptorzentren F_A und F_B samt ihrer unmittelbaren Proteinumgebung relativ zum Reaktionszentrum wurde bis auf eine symmetriebedingte Zweideutigkeit bestimmt /KEF 95/, /KEF 97a und b/. Die Kombination mehrerer ESR-Methoden erlaubte die Festlegung der absoluten Lage des Chinonakzeptors im ladungstrennten Zustand $P_{700}^+ A_1^-$ /KZF 98/ und /4/.

(3) Einbeziehung des Vergleichs mit der bei atomarer Auflösung im bRZ bekannten Chinon-Bindungstasche erlaubt weitreichende Schlüsse auf die entsprechende Bindungstasche im PS I /KAZ 98/ und /EKA 98/. Deutliche Hinweise ergeben sich auf unterschiedliche Bedeutung und relative Stärke der in Frage kommenden molekularen Mechanismen für die jeweilige Chinonbindung (H-Brücken, Pi-Pi-Wechselwirkung u.a.). Einerseits können diese Ergebnisse durch die in den nächsten Jahren zu erwartende Röntgenstruktur bei atomarer Auflösung überprüft und verfeinert werden, andererseits sind bereits jetzt konkrete Überlegungen zu den unterschiedlichen Struktur/Funktionsbeziehungen in den beiden Reaktionszentren-Typen möglich und später bei genaueren Strukturkenntnissen auf höherem Niveau durchführbar.

I.1.2 Ausdehnung des Vergleichs auf weitere Reaktionszentren

Eingeschränkt waren die hierzu vorgesehenen Untersuchungen einerseits durch Engpässe auf der präparativen Versorgungsseite, andererseits durch den wesentlich weniger umfangreichen Charakterisierungsstand. Einige der vorgesehenen Untersuchungen konnten jedoch abgeschlossen werden. Wichtigste weitere Vertreter der Typ 1 Reaktionszentren sind die der schon

relativ intensiv untersuchten Grün-Schwefel- und Heliobakterien (Abb.I.1). Elektronentransfer zu den terminalen FeS-Zentren findet hier schneller als in PS I (auf der Subnanosekundskaala) statt, sodaß ein direkter ESR-Nachweis des vermuteten Chinonakzeptors nicht möglich war. Indirekt kann jedoch aus dem Spinpolarisationsmuster des beobachtbaren transienten Ladungstrennungszustandes $P^+(FeS)^-$ unter geeigneten Bedingungen auf die Existenz von Vorläufer-Radikalpaaren geschlossen werden. Hierzu wurde zunächst die Dynamik der Spinpolarisation im Fall sequentiell durchlaufener Radikalpaarzustände in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Salikhov (Kazan) genauer behandelt /KSS 97/, /KSE 98/. Damit ließen sich die bereits detailliert vermessenen Ergebnisse am PS I als Fall eines langlebigen P^+Q^- Vorläuferzustandes erfolgreich interpretieren. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse an den Grün-Schwefel- und Heliobakterien /EHL 98/, /ESH 98/ klar, daß der entgegengesetzte Fall eines kurzlebigen Radikalpaarvorläufers vorliegt. Die Existenz eines Chinonakzeptors in diesen Typ 1 Reaktionszentren ist damit zwar nicht ausgeschlossen, jedoch sind transiente EPR-Methoden für deren weitere Charakterisierung nicht direkt verwendbar.

Als Vertreter eines Typ 2 Reaktionszentrums konnte das von *Rb. sphaeroides Y* untersucht werden /ERS 98/. Gegenüber den sonstigen Purpurbakterien ist hier statt des Nicht-Häm Eisen-Ions ein Mangan eingebaut. Beide Partner des ladungstrennten $P_{865}^+(Q_A^- Mn^{2+})$ Zustandes konnten beobachtet werden. Trotz der massiv unterschiedlichen Einflüsse des Fe- bzw. Mn-Ions auf die magnetischen Wechselwirkungstensoren des Elektronenakzeptors wurden überraschend keine nennenswerten Änderungen des P^+ -Beitrages zum jeweiligen Radikalpaarzustand-Spektrum beobachtet. Eine befriedigende Erklärung dieses unerwarteten Befundes ist erst in Ansätzen erkennbar.

I.1.3 Chinon(Q)-Substitution

Eine dritte Linie der übergeordneten Strategie des Ergebnis-Vergleichs in unterschiedlichen Reaktionszentren besteht in der gezielten Modifikation, zuerst der beteiligten Kofaktoren, dann der relevanten Proteinumgebung, was allerdings weit höheren Aufwand erfordert. So wurde bei uns zunächst die Extraktion/Substitution des natürlichen Chinonakzeptors (Q_A : Ubichinon UQ_{10} in bRZ bzw. A_1 : VK_1 oder Phyllochinon in PS I) eingesetzt. Bei Substitution durch einfache Chinongrundkörper wie Naphthochinon (NQ) bzw. Durochinon (DQ), einschließlich der volldeuterierten Form, wurde nachgewiesen, daß die substituierten Chinone in PS I mit deutlich unterschiedlicher Orientierung, in bRZ jedoch bei gleichbleibender

Orientierung eingebaut werden /ESL 95a und b/. Dies ist als erster Hinweis auf eine flexiblere Chinonbindung in PS I gegenüber bRZ zu werten. Laufende Untersuchungen erlauben dazu bereits genauere Angaben und verweisen auf Unterschiede in den maßgebenden Bindungsmechanismen.

Zunächst war jedoch der wichtige Einwand auszuräumen, daß zusätzliche, mit der harschen Chinonextraktion einhergehende chemische Änderungen (z. B. Extraktion von Antennen-Chlorophyllen), weitere unspezifische Chinon-Einbauplätze einführen. Hierzu konnte mit ei

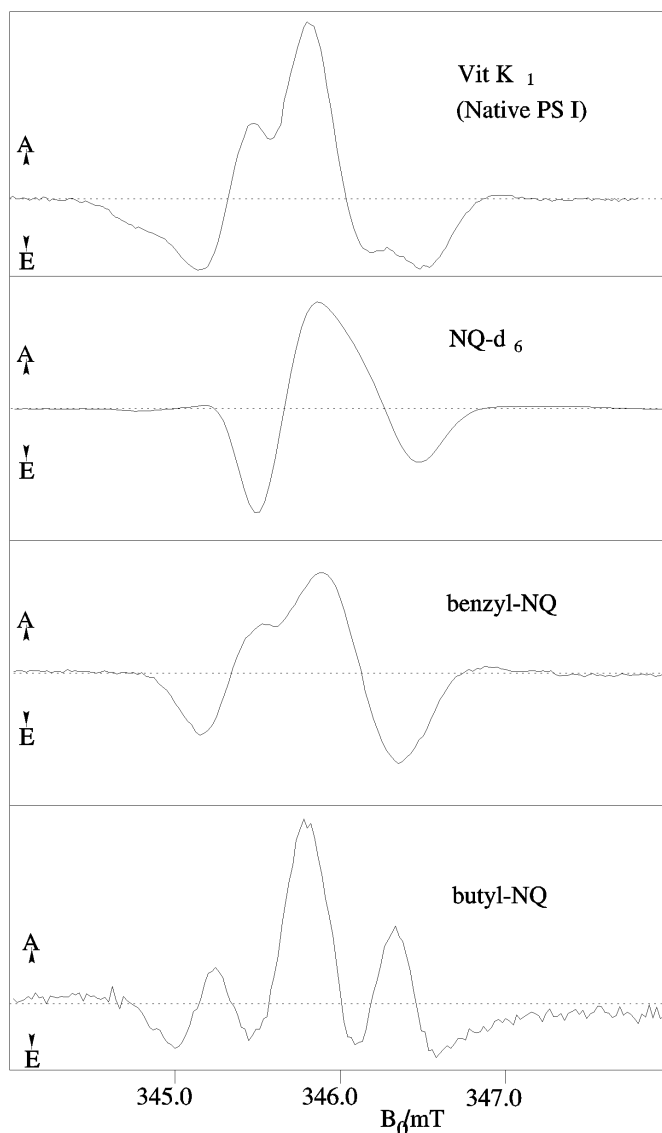


Abb. I.6: Transiente X-Band Spektren des $P_{700}^+ Q^-$ Zustandes in PS I mit dem natürlichen VK_1 Akzeptor oben und 3 verschieden substituierten Naphthochinonen.

nem gepulsten ESR-Verfahren zur Beobachtung der Radikalpaar-spezifischen Außer-Phasen

Echomodulation /4/ eine eindeutige Antwort gegeben werden /ZEB 97/. Die im Rahmen der Meßgenauigkeit identischen P^+Q^- Abstände von (2.54 ± 0.03) nm vom Donator P zum jeweils substituierten bzw. natürlichen Akzeptor Q belegen in engen Fehlergrenzen den Einbau des jeweiligen Chinonakzeptors auf dem gleichen Elektronentransfer-aktiven A_1 Bindungsplatz. Für PS I ist damit gesichert, daß die beobachtete unterschiedliche Orientierung des jeweils eingebauten Chinons für den gleichen A_1 Bindungsplatz zutrifft. Sie stellt sich als abhängig von den Substituenten des jeweils gleichen NQ-Grundkörpers heraus, wie die in Abb. I.6 wiedergegebenen Spinpolarisationsmuster für verschieden substituierte NQ's zeigen. Maßgebender Einfluß scheint danach dem statt der Phytol-Seitenkette des natürlichen VK_1 Akzeptors eingebauten Substituenten zuzukommen. Während der blanke NQ-Akzeptor mit einer um nahezu 90° verdrehten Orientierung gegenüber VK_1 eingebaut ist (angezeigt durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Spinpolarisation im niedrigen Feldbereich), sind die kurzen Seitenketten einer Butyl- bzw. Benzyl-Seitengruppe ausreichend, um wieder nahezu die Orientierung des nativen Chinonakzeptors zu realisieren. Die ebenfalls deutlichen Änderungen im Hyperfeinaufspaltungsmuster lassen unschwer die starke Asymmetrie der Spindichtevertelung bzgl. der beiden C-O Gruppen des NQ erkennen. Eine zuverlässige Analyse wird erst mit zusätzlicher Auflösung, insbesondere aus Puls ENDOR-Messungen, möglich sein.

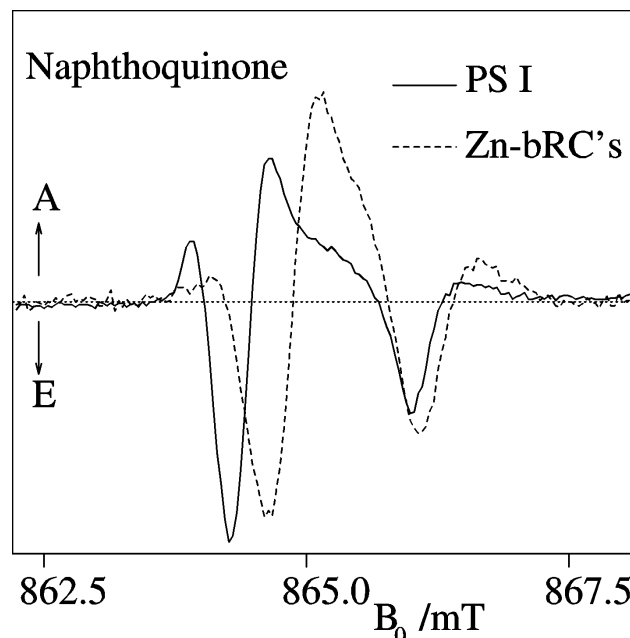


Abb. I.7: Vergleich der transienten K-Band Spektren des P^+Q^- Zustandes mit dem gleichen Akzeptor Q = Naphthochinon, jedoch bei verschiedener Reaktionszentrumsgebung (PS I und Zn-BRZ).

Ein weiterer aussagekräftiger Vergleich konnte dadurch erschlossen werden, daß der gleiche Chinonakzeptor in unterschiedlicher Protein-Umgebung, insbesondere in der von Typ 1 bzw. Typ 2 Reaktionszentren, untersucht wird. Abb. I.7 zeigt den Vergleich für NQ, eingebaut einmal anstelle von Q_A in bRZ, zum andern anstelle von A_1 in PS I. Neben erwarteten Unterschieden in der Orientierung, die bei diesem Vergleich sehr gering ausfallen, verdienen die deutlichen Unterschiede in der g -Anisotropie, wohlgerneht des gleichen NQ-Akzeptors, in den unterschiedlichen Proteinumgebungen hervorgehoben zu werden. Sie lassen sich zufriedenstellend mit unterschiedlichen Kombinationen der wirksamen Chinon-Bindungsmechanismen (H-Brückenbindungen, δ - δ -Wechselwirkung, elektrostatische Kopplung durch geladene Seitengruppen u.a.) korrelieren und zu weiterführenden Struktur- und Elektronentransferfunktionsaussagen zur jeweiligen Chinon-Bindungstasche umsetzen /EsS 96/, /SEK 96a und b/, /StM97/, /KAZ 98/.

I.1.4 Untersuchungen zur Spindynamik

Die geplanten Untersuchungen zu den bei lichtinduzierten Radikalpaaren bereits früher beobachteten Spinkohärenzeffekten /5/ wurden zurückgestellt, da sie, obwohl als physikalisches Phänomen höchst interessant, wenig zusätzliches Potential für Aussagen zum untersuchten biologischen System im Vergleich zu den präsentierten Daten versprochen. Es wurde aber die Durchführbarkeit eines quantenphysikalischen Grundlagenexperimentes nach Einstein-Podolsky-Rosen in der Bohm'schen Spinversion analysiert /SEK 96a/. Vorrangig wurden die für die weiteren Meßvorhaben wichtigen Spindynamikprozesse bei sequentiell durchlaufenen Spinpaaren /KSS 97/, /KSE 98/ und für Dreispin-Wechselwirkung bei zusätzlichem „Beobachterspin“ des transienten Radikalpaares /SES 98/ bearbeitet.

I.2 Ausbau und bisherige Anwendungen der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie (Byrdin, Diller, Dziewior, Heyne, Rimke, Roelofs, Stehlik)

Apparativ und methodisch müssen sehr unterschiedliche Wege begangen werden, um bei der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie sowohl den Piko- bis Nanosekundenbereich als auch den Subpikosekundenbereich der Ultrakurzzeitphysik für Anwendungen an biologischen Systemen zu erschließen. Im ersteren Fall sind hohe Wiederholrate (MHz) und elektronische Detektion wegen der enormen Empfindlichkeitsvorteile charakteristisch. Im letzteren Fall bestimmen die Erzeugung ultrakurzer Femtosekundenpulse (Wiederholrate 1–5 kHz) und optische Multiplexdetektion die experimentellen Konzepte. Letztere waren darüber hinaus auf

eine neue Teilprojektkonzeption im seit 6/98 gestarteten Sfb 450 "Analyse und Steuerung ultraschneller Photoreaktionen" ausgerichtet.

I.2.1 Pikosekunden Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie

Das weiterentwickelte ps Fluoreszenzspektrometer erreicht mit der Methode des "single photon timing" im derzeitigen Ausbaustadium eine zeitliche Systemantwortfunktion mit ~30 ps Halbwertsbreite, was nach Entfaltung der Zerfallskurven eine Zeitauflösung von bis zu 5 ps ermöglicht. Die spektrale Auflösung liegt bei 2 nm. Die Anregung (durch einen synchron-gepumpten, cavity-gedumpten Farbstofflaser) kann kontinuierlich von 550 bis 800 nm (nach Frequenzverdopplung außerdem von 280 bis 400 nm) durchgestimmt werden. Die Wiederholfrequenz kann von maximal 82 MHz stufenweise reduziert werden.

Durch Einsatz von zwei unabhängig durchstimmbaren Farbstofflasern (siehe weiter unten) besteht die Möglichkeit zu Pump-Probe Fluoreszenzinduktions-Experimenten. Dabei kann für eine frei wählbare Zeit nach dem Start eines Photoprozesses (ausgelöst vom Pumpimpuls) die ps Kinetik transienter Zustände über ihre durch einen zweiten Laserpuls erzeugte Fluoreszenz abgefragt werden.

Der Hauptteil der Entwicklungsarbeiten betraf den Aufbau des auf hohe Empfindlichkeit ausgerichteten Zwei-Farben ps Pump-Probe Absorptionsspektrometers. Die besonderen Spezifikationen dieser Anlage sind: i) unabhängige Durchstimbarkeit der Pump- und Probe-Wellenlängen zwischen 550–800 nm durch zwei unabhängig durchstimmbare Farbstofflaser; ii) für die zeitliche Kreuzkorrelation von Pump- und Probe-Puls ist eine Halbwertsbreite von ca. 15 ps ermittelt, was nach Entfaltung der Absorptionstransienten eine Zeitauflösung von bis zu 5 ps erlaubt (erreicht durch die Synchronisation der beiden Laser über eine "Master-Slave"-Konfiguration der beiden Cavity-Dumper-Treiber); iii) das intrinsische Rauschen beträgt $< 10^{-4}$ OD, dank einer hohen Wiederholrate des Experiments, kombiniert mit unabhängiger Amplitudenmodulation von Pump- und Probe-Pulsen, gefolgt von Lock-in-Detektion auf der Summenfrequenz. Die erreichte Leistungsfähigkeit der Anlage wurde anhand von Messungen an bekannten Farbstoffen überprüft /BRF 98/. Die Kombination von zeitlicher Auflösung, spektral unabhängiger Durchstimbarkeit und vor allem hoher Empfindlichkeit ist unerlässlich, um annihilationsfreie ps Absorptionmessungen an Photosystemen (d. h. mit vielen gekoppelten Chromophoren), zu ermöglichen.

I.2.2 Untersuchungen zum Energie- und Ladungstransfer in Photosystemen

Photosystem I

Für die ersten Fluoreszenzexperimente an PS I Core-Komplexen aus *Synechococcus elongatus* stand der Vergleich der Löschungeffizienz von P und P⁺ im Vordergrund /BRF 98/. Mittels Fluoreszenzinduktions-Experimenten wurde gezeigt, daß bei Raumtemperatur P die Anregungsenergie geringfügig besser abbaut als P⁺ (~15 % Zunahme der Fluoreszenzquanten ausbeute durch Schließung des RZ). Bei 77 K dagegen löscht P⁺ zweimal so effizient wie P (~ 50 % Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute durch Schließung des RZ).

Die ps Fluoreszenzkinetik ergibt folgendes Bild: Bei Raumtemperatur kann die Kinetik sowohl im offenen als auch im geschlossenen PS I als Summe von 4 Exponentialfunktionen beschrieben werden: 15 ps (Energietransfer), 38 ps (Energie-Einfang), 180 ps und 2.2 ns

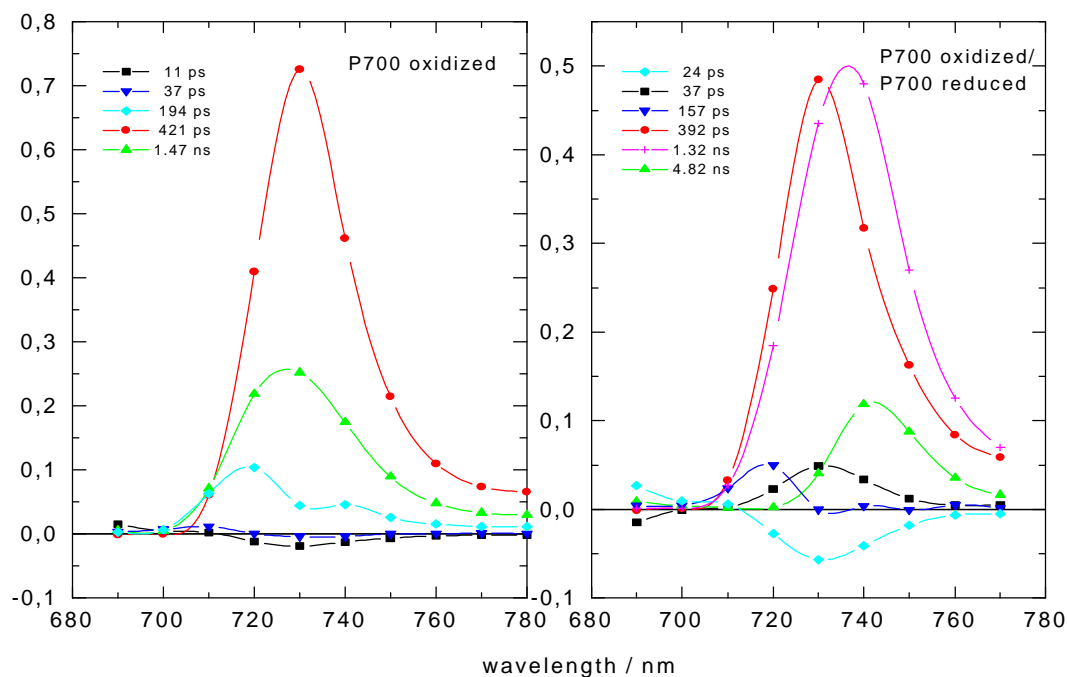


Abb. I. 8: Zerfall-assoziierte Emissionsausbeuten-Spektren von geschlossenem PS I (links) sowie von einer gemischten PS I Probe (offen/geschlossen), rechts, bei 5 K. Angeregt wurde bei 630 nm. Siehe Text für Details.

(beide mit deutlich geringerer Amplitude), in Übereinstimmung mit der Literatur.

Bei 5 K wurden Messungen an Proben mit geschlossenem RZ sowie an Proben mit einer ca. 50/50 Mischung von offenen und geschlossenem RZ durchgeführt. Abb. I.8 zeigt Zerfall-

assoziierte Spektren (DAS) für beide Proben. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt verstehen. In offenem PS I ist die Fluoreszenzquantenausbeute bei 5 K ca. 20mal so groß wie bei Raumtemperatur, was hauptsächlich durch die 1.7 ns Komponente mit einem Maximum um 730 nm verursacht wird. Dies repräsentiert die Anregungsenergie, die aufgrund fehlender thermischer Energie irreversibel auf die roten Pigmente übergegangen ist. Die schnelleren Komponenten (25 ps und 40 ps) werden Energietransfer und Energie-Einfang zugeordnet. Für geschlossenes PS I bei 5 K wird die Kinetik durch schnelle Energietransferkomponenten (14 ps und teilweise 40 ps) und von einer 425 ps Komponente mit einem Maximum um 730 nm dominiert. Diese Komponente wird als Energietransfer von den roten Pigmenten zu P^+ interpretiert, wodurch sich eine periphere Anordnung der roten Pigmente relativ zum RZ abschätzen läßt. Die kinetischen Daten lassen sich mit einem „3-pool-Modell“ beschreiben. Die Antennenpigmente werden in zwei Gruppen eingeteilt (85 Chl mit einem Absorptionsmaximum bei 680 nm, 9 Chl bei 715 nm), während das RZ als „pool“ von 6 Chl bei 700 nm dargestellt wird. Als wichtige Konsequenz dieses Modells zeigt sich, daß weder eine reine Trap-Limitierung vorliegt, noch eine reine Transfer-Limitierung, wie bisher kontrovers postuliert. Vielmehr ist von einer kinetisch-intermediären Situation auszugehen.

Photosystem II

Für PS II wurden erste Ergebnisse zur Anregungswellenlängenabhängigkeit der Einfangzeit mittels ps Fluoreszenzmessungen an PS II Core-Komplexen aus *Syn. elongatus*. vorgestellt /RBS 98/. Die Daten zeigen deutlich, daß für den Anregungswellenlängenbereich zwischen 670 nm und 700 nm die gleiche Kinetik der Energie- und Ladungstransferprozesse vorliegt. Somit sind unsere Daten kompatibel mit einer schnellen und kompletten Energie-Äquilibrierung über die Antenne und das RZ. Vergleichende Messungen an PS II aus höheren Pflanzen sind in Arbeit.

I.2.3 Kurzzeitspektroskopie im Infraroten und Dynamik von Photoreaktionen

Mit der Berufung von C. von Borczyskowski an die TU Chemnitz wurde seit 1994 ein Neuaufbau der optischen Arbeitsgruppe angegangen. Im Rahmen des Habilitationsprojektes Diller wurde ein Kurzzeit-Infrarot-Spektrometer aufgebaut. Erste Messungen seit 1996, parallel zu ständiger apparativer Weiterentwicklung, kennzeichnen die Arbeiten im Berichtszeitraum. Derzeit können transiente Absorptionsänderungen (10^{-3} OD-Einheiten) einer Probe im mittleren Infrarot nach elektronischer Anregung (Zeitauflösung 0.5 ps) abgefragt werden. Als

Strahlungsquelle für die IR-Strahlung dient ein Kohlenmonoxid(CO)-Dauerstrichlaser, dessen Durchstimmbereich sich durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff von 1900 cm^{-1} bis hinunter zu ca. 1300 cm^{-1} erstreckt. Die Zeitauflösung wird durch ein optisches "gate" erreicht, bei der der kontinuierliche IR-Abtaststrahl nach Durchlaufen der Probe mit einem kurzen optischen Puls in einem nichtlinearen Kristall überlagert wird. Dabei entsteht ein kurzer Puls bei der Summenfrequenz. Bei gewählter IR-Abtastwellenlänge wird die transiente Absorption dadurch aufgenommen, daß die Energie des Pulses bei der Summenfrequenz als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und "gate"-Puls detektiert wird. Der angegebene IR-Wellenlängenbereich erschließt wichtige Schwingungsübergänge von Molekülen (z. B. C-C-, C-N-, C-O - Streckschwingungen), so daß einerseits die Schwingungsdynamik der an Photoreaktionen beteiligten chromophoren Gruppen, andererseits die der Proteinumgebung dem Experiment zugänglich sind.

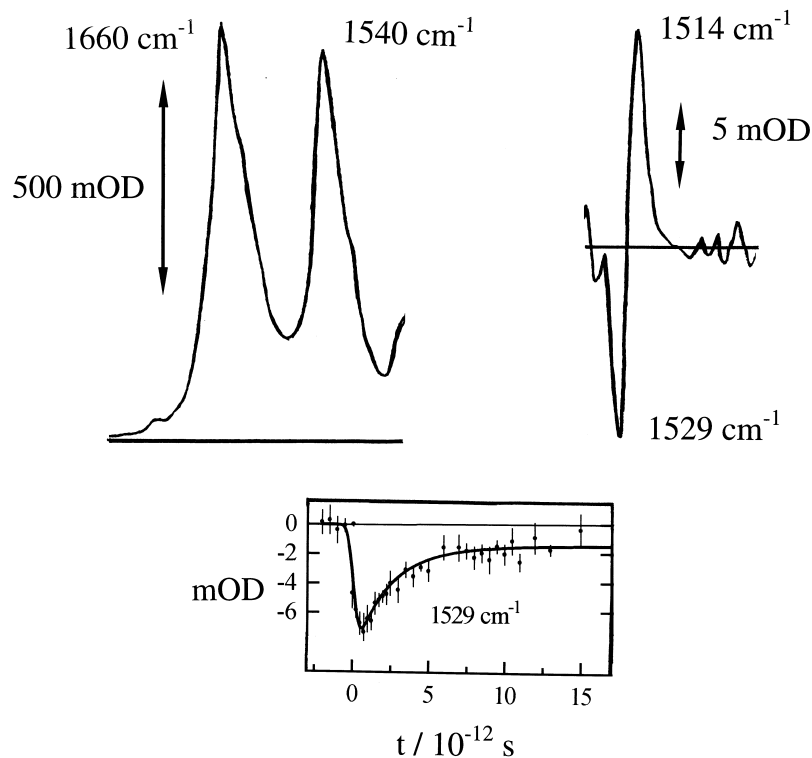


Abb. I.9: Untersuchung der Dynamik photoinduzierter Reaktionen mittels zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie. Links: Stationäres IR-Absorptionsspektrum von Bakteriorhodopsin mit starken Amid-I- und Amid-II-Banden. Rechts: Belichtung und Differenzbildung führt zu transienten Differenzspektren, hier im C=C-Streckschwingungsbereich des Retinal-Chromophors. Unten: Pikosekunden zeitaufgelöstes Differenzabsorptionssignal bei 1529 cm^{-1} .

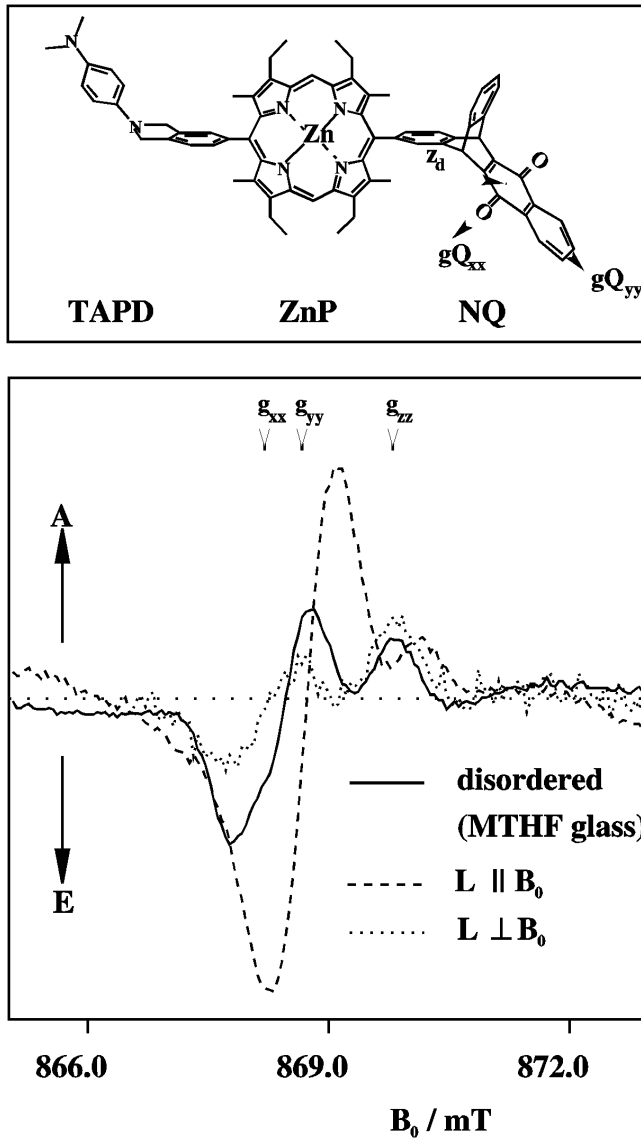
Der jetzt erreichte Stand der Apparatur wurde in /DzD 96/ beschrieben, zusammen mit ersten Ergebnissen für die all-trans zu 13-cis Isomerisierung des Retinal-Chromophors in Bakteriorhodopsin (bR). Diese Photoreaktion ist der Ausgangspunkt für einen aktiven Protonentransport durch das Protein, der zum Aufbau eines elektrochemischen Potentials zwischen den Zellmembranflächen führt. Die Isomerisierung läuft innerhalb von weniger als 1 ps mit einer Quantenausbeute von 0.64 ab. Mit Messungen im Bereich der C-C Streckschwingung des Chromophors ($1498 - 1542 \text{ cm}^{-1}$) war es möglich, diese Verzweigungsreaktion zeitlich zu verfolgen und zu charakterisieren (Abb. I.9). Es wurde die Bildung des 13-cis-Produktes, im elektronischen Grundzustand K, und des teilweise wieder zurückgebildeten all-trans-Ausgangszustands (bR_{570}) beobachtet. Die Rückbildung von bR_{570} mit 2 ps erscheint etwas schneller zu erfolgen als die K-Bildung mit 3 - 4 ps, die sich durch vollständige Isomerisierung auszeichnet und damit eine größere "Störung" für die Proteinmatrix bedeutet. Innerhalb von weniger als 1 ps nach der Photoanregung wurde die Bildung weiterer Schwingungszustände beobachtet, die entweder auf ein heißes oder auf ein torsionsmäßig noch nicht relaxiertes Molekül zurückgeführt werden /Dil 98/ /DHD 98/.

I.3 Experimente an Donator-Akzeptor (D-A) Modellkomplexen

(van der Est, Fücksle, Stehlik, Kooperation mit Wasielewski)

Die für die Untersuchung der Primärprozesse der Photosynthese wichtigen Methoden sind von ebensolcher Bedeutung für die Charakterisierung von synthetischen D-A Modellkomplexen, die mit dem erklärten Ziel einer Reproduktion der wesentlichen Funktionsmerkmale einer effizienten Ladungstrennung und -stabilisierung synthetisiert werden. Die Strategien variieren zwischen dem biomimetischen Zugang einer Nutzung möglichst naturnaher Komponenten (z. B. in TP B9, Kurreck) bis zur alleinigen Erzielung effizienter Solarenergiekonversion, auf welchem Wege sie erreichbar sein mag. Herausragender jüngster Erfolg in diesem Forschungsgebiet ist die Realisierung eines vollständig künstlichen membrangebundenen Systems, das wie natürliche Photosynthese ausgehend von Solarenergie effiziente Konversion in chemische Energie durch ATP-Synthese erreicht /6/. Demgegenüber wurden von uns lediglich Modellsysteme für den ersten Teilschritt einer effektiven lichtinduzierten Ladungstrennung untersucht. Der in Abb.I.10 abgebildete mehrstufige Komplex stellt eines der bisher relativ wenigen Beispiele dar, welche effektive Ladungstrennung zu einem metastabi

len Radiakalpaar-Zustand über den Singulett-Kanal ermöglichen und zu analogen ESR-Beob-



achtungen wie in Reaktionszentren führen.

Abb. I.10: Vergleich der spinpolarisierten K-Band-Spektren des transienten TAPD⁺-ZnP-NQ⁻ Zustandes des dargestellten Triadenkomplexes. Die Spektren (unten) zeigen die drei Fälle: statistische Orientierung in Methyltetrahydrofuran (MTHF) Glas und teilorientiert im Flüssigkristall E7 mit dem Direktor L parallel oder senkrecht zum äußeren Magnetfeld B₀.

Wegen der geringeren Abstände unter den Einzelkomponenten im Vergleich zum RZ erwies sich die Detailanalyse der Spinpolarisationsmuster erheblich schwieriger als im natürlichen System /EFS 96 und 97/. Entscheidend für eine Trennung der unterschiedlichen Beiträge zur magnetischen Spin-Spin-Kopplung erwies sich die Verwendung teilorientierter Proben im

Flüssigkristall. In Abb. I.10 ist deutlich zu erkennen, daß sich Signalbeiträge für die Orientierung (L parallel B_0) addieren, für die dazu senkrechte Orientierung (L senkrecht B_0) nahezu kompensieren. Damit läßt sich zuverlässig die isotrope J-Kopplung nach Vorzeichen und Größe relativ zur anisotropen Dipolkopplung ermitteln und mit der molekularen Komplexstruktur korrelieren. Nochmals sei betont, daß entgegen der Erwartung die bei einfacher aufgebauten Modellsystemen komplexeren Wechselwirkungsverhältnisse eine aufwendigere Datenaufnahme und Analyse als im natürlichen Photosystem erfordern.

I.4 Festkörper-Photoreaktionen mit H-Transfer

(Stehlik, als Gäste: Chan, Praß, Trakhtenberg)

Für die Modell-Festkörper-Photoreaktion mit intermolekularem Wasserstoff-(H-)Transfer bei fester Reaktionsgeometrie im Akridin dotierten Fluoren (Ac/Fl) Einkristall konnten alle Meßvorhaben abgeschlossen werden. Nach den Druckabhängigkeitsmessungen zur Festlegung der reaktionsfördernden Gitter- und sonstigen niederfrequenten Molekül-Schwingungsmoden /CDW 95/ konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf eine globale Interpretation der temperatur- und druckabhängigen Reaktionsrate $k(T,P)$ im Rahmen eines schwingungsunterstützten intermolekularen Tunnelmechanismus /PSC 98/. Überraschendes Interpretationsergebnis war dabei, daß trotz der unabhängig bestimmbarbeiträge mehrerer individueller Schwingungsmoden die Globalanalyse der $k(T,P)$ Daten mit einem mittleren Ein-Frequenz-Schwingungsmoden Modell auskommt und demnach keine feineren Unterscheidungsmöglichkeiten erlaubt. Zum Abschluß des Projektes konnte noch die wegen eines druckabhängigen Phasenübergangs des Wirtskristalles experimentell schwierige Aufgabe der Bestimmung des H/D Isotopeneffektes der Tunnelrate bis zu Temperaturen von 77 K gelöst werden /CHP 98/. Überraschend ergab sich in der exponentiell vom Druck P abhängigen Reaktionsrate $k_{TR}(T,P) = K_{TR}(P=0)\exp[S(T)P]$ ein für H- bzw. D-Transfer unterschiedlicher Temperaturgang des Druck-Koeffizienten $S(T)$. Das Verhältnis S_H/S_D steigt von 1 bei Raumtemperatur bis 2.6 bei 77 K an. Ein intuitives Erklärungsmodell basiert auf der in den effektiven, dynamischen Tunnelabstand eingehenden Massenabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates in den einzelnen reaktionsfördernden Schwingungsmoden. Diese zur Verfeinerung der Theorie der chemischen Tunnelprozesse nützlichen Ergebnisse werden von der Gruppe Trakhtenberg in Moskau weiter ausgewertet.

II. Energie- und Ladungstransfer in selbstorganisierenden molekularen Aggregaten

(van der Est, Fücksle, Lindrum, Stehlik, Gäste: Berg, Hugerat)

Bereits bei den Modellsystemen der Photosynthese (I.3) war nicht zu übersehen, daß die Charakterisierung der „einfacheren“ Modellsysteme meist schwierigere und dazu noch für jeden Einzelfall eigene Probleme aufwirft als die der natürlichen, meist strukturell festgelegten photoreaktiven biologischen Systeme. Andererseits sind Prinzipien der Selbstorganisation von besonderer Bedeutung in weiten Bereichen der Naturwissenschaften, sodaß übergeordnete Fragestellungen neben der Modellsystemeignung für lichtinduzierte Ladungstrennung hinzukommen. Nach der wesentlichen personellen Umordnung der Arbeitsgruppe im Anschluß an die Wegberufung (von Borczyskowski) wurden lediglich die Untersuchungen an elektrostatisch bindenden Komplexen und an J-Aggregaten weitergeführt.

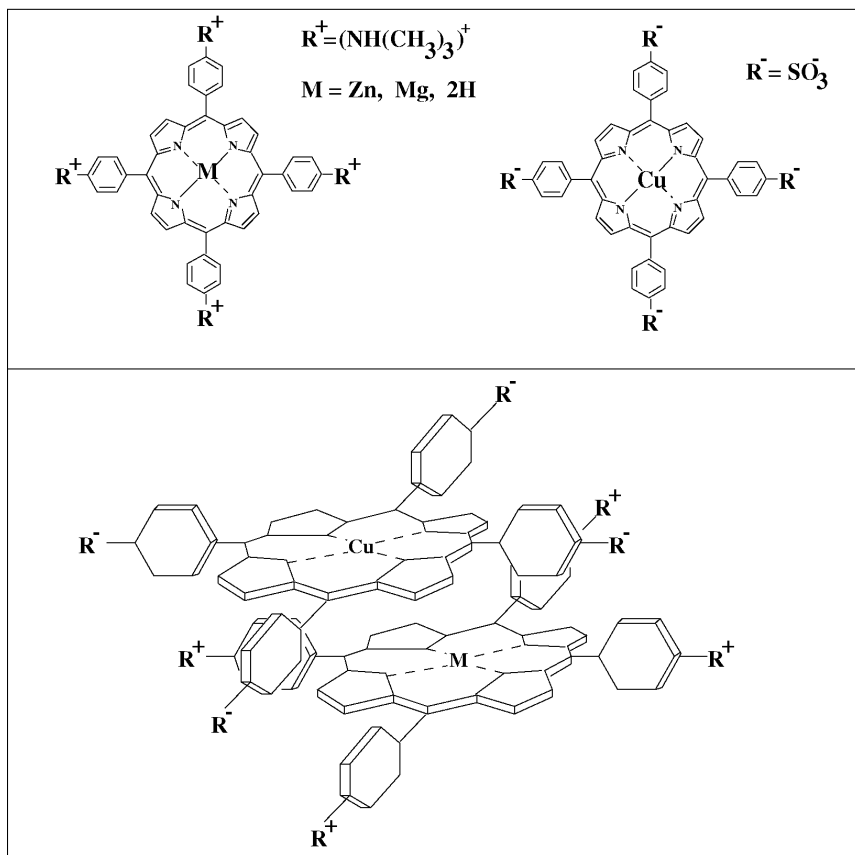


Abb. II.1: Molekülstrukturen (oben) der Bausteine von elektrostatisch bindenden Porphyrin-Heterodimeren, für die eine mögliche „face to face“ Anordnung dargestellt ist (unten).

II.1 Energie- und Spindynamik in elektrostatisch bindenden Aggregaten

Abb.II.1 vermittelt einen Eindruck der mit entgegengesetzt geladenen Seitengruppen an Metallo-Porphyrinen ermöglichten elektrostatischen Bindung zu Heterodimer-Aggregaten. Ein anfänglich gesehenes Indiz für lichtinduzierte Ladungstrennung /7/ konnte nicht verifiziert werden. Dagegen konnten Aggregat-spezifische Triplettzustände und Spinpolarisation nach dem Radikal-Triplett Paar Mechanismus (RTPM) in Aggregaten mit Kupfer-Porphyrin (CuP) Hälfte beobachtet und die darin ablaufenden Photoprozesse zumindest qualitativ verstanden werden /HEO 96/. Weiterführende Untersuchungen zeigten, daß erneute Hinweise auf lichtinduzierte Ladungstrennung im MgP-H2P Heterodimer nicht zutreffen. Die Aufarbeitung eines umfangreichen Datenmaterials konnte leider noch nicht ganz abgeschlossen werden.

II.2 Photoprozeßcharakterisierung in J-Aggregaten

Die hier durchgeführten Arbeiten beschränkten sich auf die Unterstützung der im Teilprojekt B11 (Daehne) bearbeiteten Forschungsprojekte zu der ebenso von der Grundlagen-Photophysik wie von der Anwendung her wichtigen Klasse selbstorganisierender Systeme, den J-Aggregaten. Neben speziellen optischen Methoden /LiD 95/, /RDL 96/ wurde vor allem die in I.1.4 eingesetzte Hochdruckzellen-Technik auf J-Aggregate übertragen /LiC 96/, um charakteristische Rückschlüsse auf die Aggregatsstruktur ermöglichende Änderungen durch äußere Kräfte als geeignete Untersuchungsmethode zu etablieren. Weiterführende Anwendungen der in unserem Teilprojekt eingeführten Druckzellen-Methode sind in B11 beschrieben.

Literatur

- /1/ R. E. Blankenship, Photosyn. Res. **33**, 91 - 111(1992)
- /2/ N. Krauß, W. D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, Nat. Struct. Biol. **3**, 965-973 (1996); W. D. Schubert, O. Klukas, N. Krauß, W. Saenger, P. Fromme, H. T. Witt; J. Mol. Biol. **272**, 741 (1997)
- /3/ J. Tang, Chem. Phys. Lett. **290**, 49-57 (1998)
- /4/ R. Bittl, S. G. Zech, J. Phys. Chem. B **101**, 1429-1436 (1997); R. Bittl, S. G. Zech, P. Fromme, H. T. Witt, W. Lubitz, Biochem. **36**, 12001-12004 (1997)
- /5/ R. Bittl, A. van der Est, A. Kamlowksi, W. Lubitz, D. Stehlik, Chem. Phys. Lett. **226**, 349-358 (1994)
- /6/ G. Steinberg-Yfrach, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, Nature (1997)
- /7/ M. Hugerat, H. Levanon, E. Ojadi, L. Biczok, H. Linschitz, Chem. Phys. Lett. **181**, 400 (1991)

III. Polarisationstransfer und Spinkohärenzen

III.1 Optische Kernspinpolarisation

(Benkert, Grosse, Vieth)

Die nach Lichteinstrahlung in vielen Festkörpern zu beobachtende starke Polarisierung von Kernspins (optische Kernspinpolarisation, ONP) wird seit längerem als effektiver Weg zur Erzeugung hoher Polarisation genutzt. Grundlage ist ein mehrstufiger Prozeß, bei dem primär transiente paramagnetische Zustände erzeugt und spinselektiv bevölkert werden. Die resultierende Elektronenspinpolarisation wird

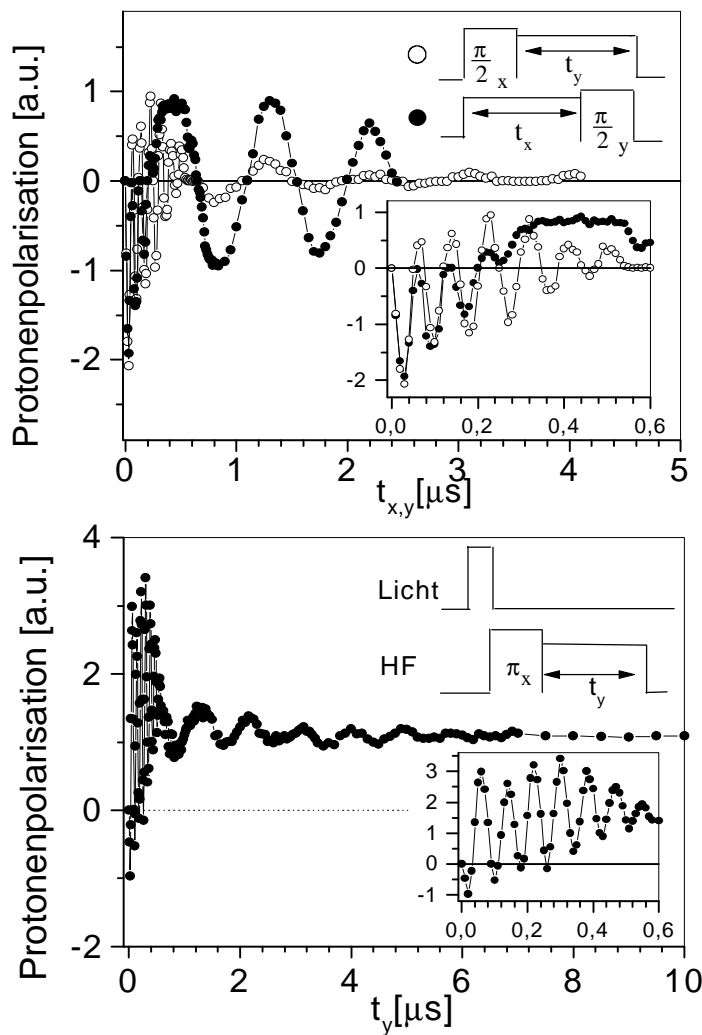


Abb. III.1: Transiente Oszillationen der ONP als Funktion der HF-Impulslänge in einer Sequenz zweier Pulse mit 90° Phasendifferenz.
Oben: ein Puls variabel, anderer Puls $\pi/2$.
Unten: ein Puls variabel, anderer Puls π

auf benachbarte Kernspins übertragen und bleibt auch nach Zerfall der paramagnetischen Intermediate im diamagnetischen Endzustand erhalten. Der Transfer von Ordnung zwischen Elektronen- und Kernspins als zentraler Schritt ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und teilweise kontroverser Erklärungsversuche. In einkristalliner Matrix unter festen geometrischen Bedingungen gelang es (Dr.-Arbeit Benkert), die unterschiedlichen Pfade bei der Bildung optischer Kernspinpolarisation voneinander zu diskriminieren und die zugrundeliegenden Mechanismen aufzuschlüsseln, so daß am Ende des Berichtszeitraums der komplexe

Gesamtprozeß als prinzipiell geklärt gelten kann. Aufbauend auf früheren Untersuchungen, die den großen Einfluß kohärenter Spindynamik in den

paramagnetischen Zuständen nachgewiesen hatten, wurde das Konzept einer rein quantendynamischen Beschreibung der dipolar gekoppelten Elektronen- und Kernspins in Anlehnung an bekannte Ansätze aus der Festkörper-NMR weiterentwickelt, ohne aber wie bisher auf thermodynamische Argumente zurückzugreifen /Ben96/. Die experimentelle Überprüfung basiert hauptsächlich auf Messungen an Gast-Wirt-Modellsystemen aus isolierten, hochgradig polarisierbaren Elektronenspins und Matrix-Kernspins (z.B. 10 ppm Pentacen in Naphthalin) mit einer Zeitauflösung von wenigen Nanosekunden. Durch Einstrahlung von HF-Pulssequenzen in Resonanz mit EPR-Übergängen ließen sich bei Wahl entsprechender Evolutions- und Mischphasen unterschiedliche Mehrquantenkohärenzen anregen, die als Oszillationen der Magnetisierung des diamagnetischen Endzustandes ausgelesen werden konnten. (s. Abb. III.1) Analyse von Frequenz und Amplitude dieser Oszillationen erlaubte es, den Anteil der einzelnen Kohärenzen zu bestimmen. Als wesentlicher Faktor zeigte sich dabei die relative Stärke von äußeren und lokalen Feldern. Unsere Messungen erfolgten vorwiegend in äußeren Magnetfeldern, deren Stärke ($\sim 30\text{mT}$) sich um weniger als eine Größenordnung von der Stärke der relevanten Hyperfeinfelder unterscheidet. Unter diesen Bedingungen tragen sämtliche Kopplungsmoden gleichberechtigt zum Transfer bei und sind damit einer direkten Untersuchung zugänglich, während bei vergleichbaren Messungen im Hochfeld ($\sim 300\text{mT}$) im wesentlichen nur eine einzige niederfrequente Kopplungsmode die Dynamik in Form von Flip-Flip Prozessen bestimmt, was in Analogie zum Hartman-Hahn „energy matching“ interpretiert worden war. Der genaue Einfluß der lokalen Felder wurde durch Vergleich von protonierten und deuterierten Gastmolekülen experimentell überprüft (Kooperation mit H. Zimmermann, Heidelberg). Die eigentliche Umwandlung der Spinkohärenzen in Polarisation geschieht im angeregten Tripletzustand als Folge von Spin-Gitter-Relaxation und beim Zerfall in den Grundzustand. Über diesen Mechanismus ließen sich sowohl Daten anderer Arbeitsgruppen zu zeitauflösender und stationärer HF- und MW-induzierter ONP erklären als auch bislang unverstandene Strukturen in der ONP-Feldabhängigkeit nahe von Niveaufeldern (LAC-ONP). Von daher kann auf einen sehr großen Gültigkeitsbereich geschlossen werden. Damit konnte nicht nur eine viele Jahre alte Kontroverse, ob thermisches Mischen oder kohärente Spinbewegung ausschlaggebend ist, abschließend entschieden werden, sondern es folgen unmittelbar Möglichkeiten zur Steuerung des Polarisationsprozesses. Als Anwendung der ONP zur Empfindlichkeitssteigerung von Festkörper-NMR sind ^{13}C -Untersuchungen zur Bestimmung aller Elemente der Chemischen-Verschiebungs-Tensoren für

sämtliche Kohlenstoffpositionen in Fluoren zu erwähnen, die als Grundlage für ausgedehnte Molekülrechnungen dienen /BHK98/ (Kooperation mit T. Kupka, Katowice).

Der oszillatorische Transfer zwischen zwei Reservoirs von elektronischer Spinordnung wurde von uns im Hinblick auf hochempfindliche mechanische Detektion magnetischer Resonanz im Detail untersucht (Kooperation mit IBM, San Jose). Die Anwendung der Technik der zyklischen adiabatischen Inversion auf Elektronenspins erlaubt den bislang empfindlichsten direkten Nachweis von magnetischer Resonanz im Festkörper /YZW95/, /RWB96/; damit wird die Aussicht auf Einzelspin-Kraftmikroskopie eröffnet.

III.2 Optische Kernspinpolarisation von Flüssigkeiten: CIDNP und SNP-Messungen (Grosse, Scheelken, Vieth; Dvinskikh, Yurkovskaya als Gäste)

Unter dem Einfluß molekularer Dynamik ergeben sich in flüssiger Phase entscheidende Modifikationen des optisch induzierten Polarisationsprozesses (hier üblicherweise als CIDNP bezeichnet). Die aus der Beweglichkeit resultierende Fluktuation lokaler Magnetfelder führt einerseits zu einem komplexen Wechselspiel zwischen Spin-, Molekül- und Reaktionsdynamik, andererseits ändern sich relevante zeitliche und spektrale Parameter erheblich, so daß zur Analyse andere experimentelle und theoretische Verfahren herangezogen werden müssen als im Festkörper. Dazu wurde der im vorigen Berichtszeitraum begonnene Aufbau eines hochauflösenden 300 MHz NMR-Spektrometers um eine neuartige mechanische Feldzyklisierung mit digitaler Steuerung erweitert (Dipl.-Arbeit Scheelken), mit der früher mögliche Zyklisierungszeiten um eine Größenordnung herabgesetzt werden konnten. Zum anderen ermöglicht der neue Aufbau die für hohe spektrale Auflösung notwendige Probenrotation sowie das Arbeiten in einem bislang unerreicht großen Bereich von Viskosität und Temperatur. Die Entwicklung mehrerer Doppelresonanz-Probenköpfe gestattet die parallele Untersuchung unterschiedlicher Kernsorten (^1H , ^{13}C , ^{15}N) bei Photoreaktionen in flüssiger Phase. Bei einem zugänglichen Feldintervall von 0 ... 7,0T ist nicht nur der für Reaktionsraten und -ausbeuten besonders interessante Niederfeldbereich voll abgedeckt, sondern auch der quantitative Vergleich mit den bisher üblichen Hochfeldmessungen möglich. Für zeitauflösende Messungen mit Hilfe von hochfrequenzstimulierter Polarisation (Stimulated Nuclear Polarization, SNP) stehen gegenwärtig Probenköpfe mit Resonanzfrequenzen von 75 und 300MHz zur Verfügung, die in Verbindung mit einem schnellen Excimer-Laser (4ns) eine Auflösung von insgesamt 10ns bei hervorragender Nachweisempfindlichkeit zulassen. Mit diesen bislang einmalig-

gen Spezifikationen ist das Potential für die Detailanalyse einer breiten Klasse interessanter Photoreaktionen gegeben; für den Abschluß des Unterprojektes in der Förderungsperiode war andererseits die Konzentration auf wenige Teilbereiche notwendig.

Zum einen ging es darum, methodische Grundlagen zu klären und mögliche Anwendungsbe-

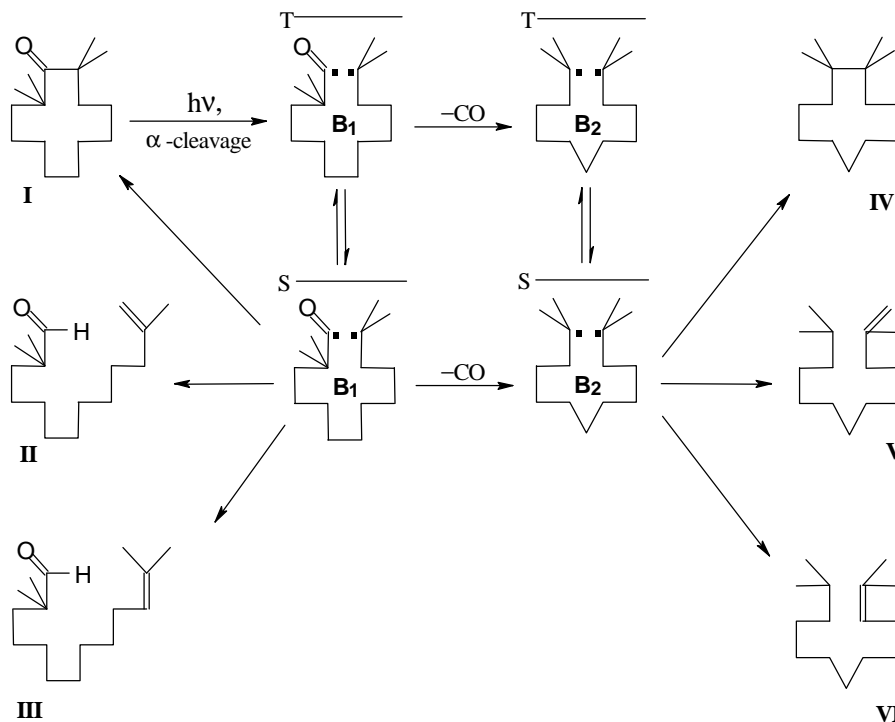


Abb. III.2: Schematische Darstellung der Photolyse von 2,2,12,12,-tetramethyldodecanon (I)

reiche zu überprüfen. Die im Fall niedriger Magnetfelder ($B_0 < J$) für die Bildung von SNP relevanten Mechanismen konnten durch SNP-Spektroanalyse und Vergleich mit einem neuentwickelten analytischen Modell sowie numerischen Rechnungen ermittelt werden, wobei die hohe

Empfindlichkeit bezüglich nicht-spinselektiver Prozesse hervorzuheben ist /DGB 97/.

Im Mittelpunkt standen photoinduzierte Reaktionen, in deren Verlauf Radikalpaar-Zwischenzustände (spinkorrelierte Radikalpaare, SCRPs) gebildet werden und die daher spinselektiv ablaufen. Bei der Gruppe der Biradikale sind die paramagnetischen Zentren durch eine Kette chemischer Bindungen verknüpft, so daß Trennung des Paares durch Diffusion unmöglich ist. Der Einfluß solcher geometrischer Restriktionen im primären Reaktionskäfig und die Kopplung mit der Spindynamik war Gegenstand mehrerer Untersuchungen an photolytisch gespaltenen Cycloketonen unterschiedlicher Ringgröße. Durch Analyse der CIDNP Feldabhängigkeiten bei Anwesenheit von Quenchemolekülen und Variation von deren Konzentration ließ sich die Kinetik der geminaten Rekombination bestimmen; insbesondere konnte nachgewiesen werden, daß zwei konkurrierende Kanäle (T_0 -S- und T-S-Mischung) zur Singulett-Tri-

plett-Interkonversion im Niederfeld beitragen und den CIDNP Verlauf bestimmen /YMS95/. Bei der Photolyse von 2,2,12,12-tetramethylcyclododecanon ließ sich aus der Feldabhängigkeit von ^1H - und ^{13}C -CIDNP zeigen, daß zwei Biradikale (acyl-alkyl und bisalkyl)

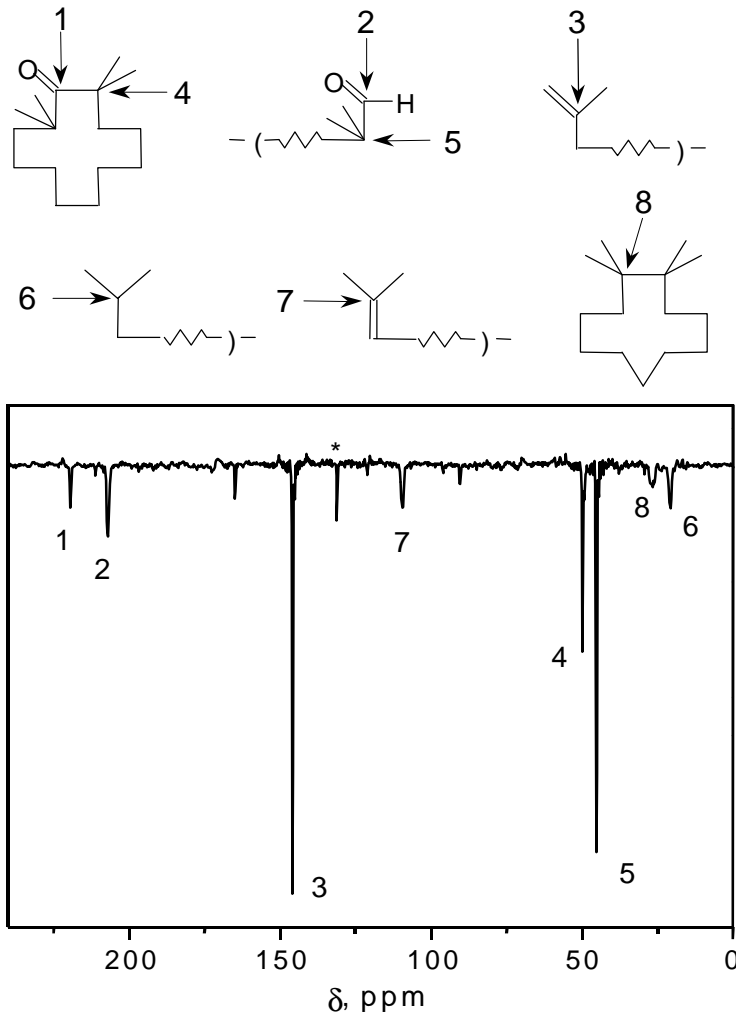


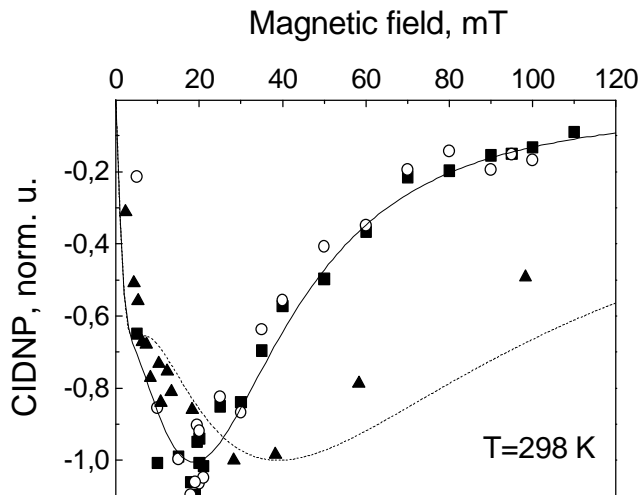
Abb. III.3: ^{13}C CIDNP Spektrum ($B_0=20\text{mT}$, Raumtemperatur) bei Photolyse von I-d₁₂ in Ethanol.
Oben: Linienzuordnung (* Spektrenmitte).

von unterschiedlicher Kettenlänge einen Beitrag zur Spinpolarisation liefern. Aus der genauen kinetischen Analyse der CIDNP-Effekte gelang es, alle chemischen Transformationsschritte aufzuklären und die Wahrscheinlichkeit der 'unsichtbaren' Rekombination der Biradikale zum Ausgangsketon zu bestimmen sowie die Produktverteilung zu ermitteln /MYT 97/. Insbesondere konnte mit Hilfe schneller gepulster SNP-Messungen und Verwendung von spezifischen Quenchemolekülen gezeigt werden, daß der Zerfall der stimulierten Polarisation durch die Lebensdauer des photoangeregten Triplett-

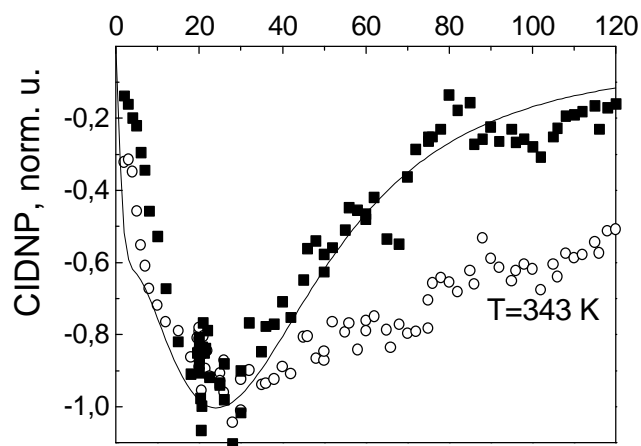
zustandes des Ausgangsketons bestimmt ist, während die Maximalamplitude sich aus der Konkurrenz von spin-abhängigen und spin-unabhängigen Prozessen ergibt /DYV 96/.

Die Änderungen im Reaktionsablauf bei Variation der Temperatur schlagen sich sowohl in der Kinetik der SNP als auch der CIDNP-Feldabhängigkeit nieder (Abb. III.4); bei hohen Temperaturen wird der Einfluß des durch CO-Abstraktion gebildeten sekundären Biradikals und seiner Folgeprodukte sichtbar, bei tiefen Temperaturen tritt als ratenbestimmender Schritt das aufgrund abnehmender Moleküldynamik verlangsamte Aufeinandertreffen (Re-encounter)

der paramagnetischen Zentren an die Stelle des T-S-Intersystem Crossing /DEV 97/. Dagegen hat die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, wie sich bei Änderung der Viskosität zeigt, nur geringe Auswirkungen. Insgesamt wird deutlich, daß die Analyse der dynamischen Spin-



a



b

polarisation sehr gut geeignet ist, die verschiedenen Einflußgrößen bei derartigen Photoreaktionen separat zu untersuchen /YGD 98/. Die bisher ermittelten Daten zeigen deutliche Schwächen der gängigen theoretischen Beschreibungen auf; um eine zuverlässige Basis für die notwendigen Modifikationen zu erreichen, werden jedoch weitere Experimente notwendig sein.

Abb. III.4: ^{13}C CIDNP Feldabhängigkeit der Signale 3 (o), 5 (■) und 2 (▲) aus Abb. 3, bei Raumtemperatur (a) und bei 353K (b). Simulation mit HFS-Kopplung von $A=4,6\text{mT}$ (—) und $A=11,4\text{mT}$ (---)

III.3 Ladungsbewegung in teilgeordneter Umgebung

(Hindennach, Privalov, Vieth; Dvinskikh, Grosescu als Gäste)

Der Zusammenhang zwischen struktureller und dynamischer Unordnung, der die Analyse und Interpretation der von uns untersuchten Photoreaktionen in teilgeordneter Umgebung in verschiedener Weise beeinflusst, wurde exemplarisch durch Festkörper-NMR an einfachen kristallinen Systemen über Variation der Gast-Dotierung studiert. Ziel war neben der Charakterisierung und Korrelation von Heterogenitäten auch die Entwicklung geeigneter NMR-Analyseverfahren für die komplexeren Photoprozesse. Als Materialklasse wurden sogenannte Supe-

rionenleiter (SICs) gewählt, da dort eine enge Beziehung zwischen Unordnung in einem der kristallinen Untergitter und dem Ionentransport angenommen wird. Wegen des großen Anwendungspotentials dieser Materialien sind einerseits die nötigen Probesubstanzen in ausreichender Variation und guter Qualität erhältlich, zum anderen liegen viele Basisdaten aus unterschiedlichen Meßverfahren vor, selten sind bisher jedoch Untersuchungen auf atomarer Skala, wie sie für NMR charakteristisch sind. Als Sondenspin wurde ^{19}F gewählt, mit dem sich die anionische Bewegung in SICs mit Fluorit- oder Tysonitgitter empfindlich beobachten

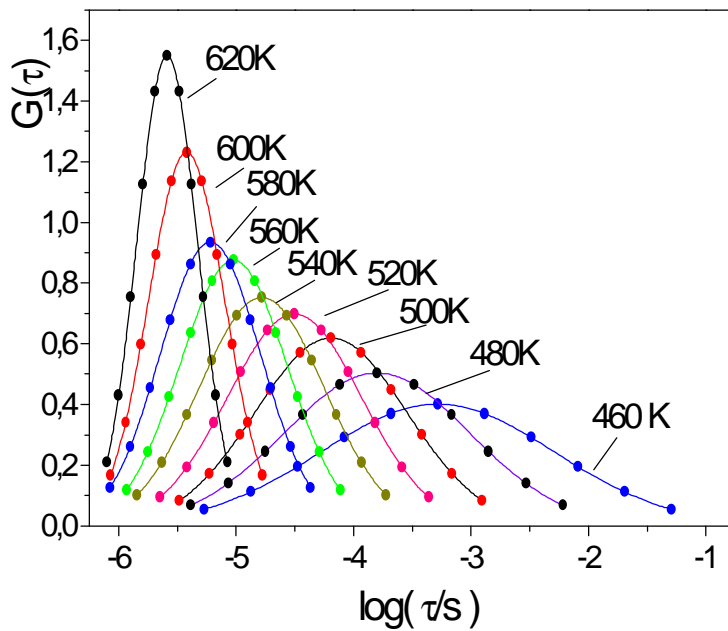


Abb. III.5: Verteilung der Korrelationszeiten, $G(\tau)$ für Sprünge zwischen den Untergittern F_1 und $F_{2,3}$ in undotiertem LaF_3 als Funktion der Temperatur

läßt. Begonnen wurde mit dem System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$, bei dem die heterovalente Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} die Ordnung im Tysonitgitter von LaF_3 stört (Kooperation mit Prof. I.V. Murin, Univ. St. Petersburg), ohne jedoch die geometrischen Parameter merklich zu beeinflussen. Die NMR Spektren und die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1(\omega)$ reagieren empfindlich auf Beweglichkeit der F-Ionen und deren Änderung mit Dotierung und Temperatur. Während die Bewegung bei niedrigen Temperaturen auf das F_1 -Untergitter beschränkt ist, zeigt sich bei Erwärmung auch ein Austausch zwischen den F_1 - und $F_{2,3}$ -Untergittern. Schon im undotierten LaF_3 sind im Spektrum deutliche Merkmale von Heterogenitäten der Ionenbewegung erkennbar, die sich mit Hilfe einer neuentwickelten Entfaltungsmethode durch eine Verteilung von Sprungzeiten, $G(\tau_{F_1})$ bzw. $G(\tau_{F_1-F_{2,3}})$, beschreiben lassen /PMV96/. Beide Verteilungen haben in guter Näherung log-Gauss Charakter (vgl. Abb. III.5). Schon geringe Dotierungen erhöhen die F-Mobilität; die Breite der Verteilung nimmt ab /PMV97, MFG97/. Die Erweiterung des sensitiven Zeitfensters ist möglich durch Analyse der Dispersion der Spin-Gitter-Relaxation /PDF98/; über Modellrechnungen (Kooperation mit TP C2, Prof. Gabriel) läßt sich eine Korrelation mit der

läßt. Begonnen wurde mit dem System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$, bei dem die heterovalente Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} die Ordnung im Tysonitgitter von LaF_3 stört (Kooperation mit Prof. I.V. Murin, Univ. St. Petersburg), ohne jedoch die geometrischen Parameter merklich zu beeinflussen. Die NMR Spektren und die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1(\omega)$ reagieren empfindlich auf Beweglichkeit der F-Ionen und deren Änderung mit Dotierung und Temperatur. Während die Bewegung bei niedrigen Temperaturen auf das F_1 -Untergitter beschränkt ist, zeigt sich bei Erwärmung auch ein Austausch zwischen den F_1 - und $F_{2,3}$ -Untergittern. Schon im undotierten LaF_3 sind im Spektrum deutliche Merkmale von Heterogenitäten der Ionenbewegung erkennbar, die sich mit Hilfe einer neuentwickelten Entfaltungsmethode durch eine Verteilung von Sprungzeiten, $G(\tau_{F_1})$ bzw. $G(\tau_{F_1-F_{2,3}})$, beschreiben lassen /PMV96/. Beide Verteilungen haben in guter Näherung log-Gauss Charakter (vgl. Abb. III.5). Schon geringe Dotierungen erhöhen die F-Mobilität; die Breite der Verteilung nimmt ab /PMV97, MFG97/. Die Erweiterung des sensitiven Zeitfensters ist möglich durch Analyse der Dispersion der Spin-Gitter-Relaxation /PDF98/; über Modellrechnungen (Kooperation mit TP C2, Prof. Gabriel) läßt sich eine Korrelation mit der

Potentialverteilung im gestörten Ionengitter herstellen /PCF97/. Die Arbeiten wurden auf weitere kristalline und glasförmige /DMP98/ Systeme ausgedehnt und sollen im Rahmen anderer Förderungsprogramme weitergeführt werden.

III.4 Flüssigkristalline Polymere (Harmsen, Vieth; Gerecke als Gast)

Um die Einflußmöglichkeiten auf das Reaktionsmedium zu erweitern, insbesondere um den Grad struktureller Ordnung im Aggregat variieren zu können, ist die Materialklasse der flüssigkristallinen (LC-) Polymere geeignet, da sich durch Wahl molekularer Baugruppen (Mesogen, Spacer, Polymergefüge) die Eigenschaften in Hinblick auf Flexibilität und Tendenz zur Ordnung systematisch beeinflussen lassen. Ausrichtung im hohen Magnetfeld und Einstellung des Ordnungsgrades durch Vorgabe der Temperatur erlauben einfache Manipulation. Ziel einer Zusammenarbeit mit der AG Koßmehl (FB Chemie, FU Berlin) war es, solche Polymere darzustellen, die als mesogene Elemente photoaktive, fluorenähnliche Einheiten besitzen, und sie umfassend chemisch und physikalisch zu charakterisieren. Ausgehend von verschiedenen Grundtypen fluorenhaltiger Haupt- und Seitenkettenpolymere wurden zahlreiche Varianten synthetisiert und verglichen. Außerdem wurden das Ordnungs- und Bewegungsverhalten von aromatischen Gastmolekülen in den teilgeordneten Aggregaten sowie die Tendenz zur Phase-separation mit Hilfe von ^2H -NMR studiert. Im Falle der Hauptkettenpolymere, bei denen zur Senkung flüssigkristallinen Übergangstemperaturen und damit zur besseren Verwendung als Matrix für Wirts-Gast-Aggregate das Fluoren in siloxanhaltige Polymerketten eingebettet wurde, zeigte sich, daß Siloxane jedoch nicht nur die Übergangstemperatur erniedrigen, sondern auch die Tendenz zur Ordnung senken. Insbesondere reicht linear eingebundenes Fluoren allein nicht aus, um flüssigkristallines Verhalten zu gewährleisten. Zusätzliche Versteifung des Fluorens mit Hilfe zweier Benzoesäureester (Dreikernmesogen) ist geeignet, um mesogenes Verhalten zurückzugewinnen. Mit diesem Typ von Mesogen wurden durch Variation von Methylene- und Dimethylsiloxanspacerlängen und durch Austausch von Fluoren gegen Fluorenon ca. 25 neue Polymere synthetisiert und sowohl mit niedermolekularen Modellverbindungen als auch mit hydrochinonhaltigen Hauptkettenpolysiloxanen analoger Bauart verglichen /KGH95/. Zur direkten Charakterisierung von Dynamik, Ordnung und intramolekularer Mobilität durch ^2H -NMR wurden diese polymeren Systeme an innerem bzw. äußeren

Ring(en) teildeutert dargestellt. Ergebnisse vom repräsentativen Beispiel *2,7-Bis[4-(*w*-alkenyloxy)benzoyloxy]fluoren-Polysiloxan* finden sich in Abb. III.6.

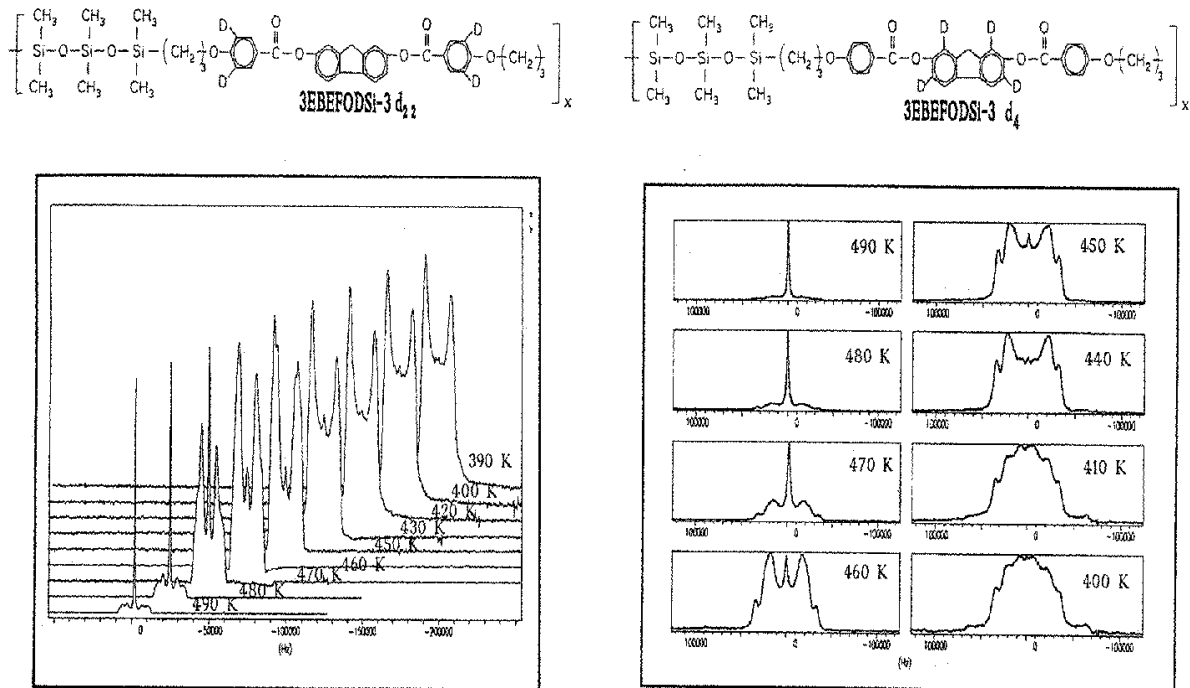


Abb. III.6: Temperaturabhängigkeit der ²H-NMR Spektren der Phenylringe (links) und des Fluorenes (rechts) von *2,7-Bis[4-(*w*-alkenyloxy)benzoyloxy]fluoren-Polysiloxan*

Die NMR-Spektalanalyse gibt unter anderem das Phasenverhalten wieder (glasartig 343K smektisch Typ A 400K nematisch 473K isotrop), belegt, daß cis- und trans-Form des Dreikernmesogens gleichzeitig vorliegen und weist auf die unterschiedliche Beweglichkeit von Fluoren- und Phenyleinheiten im Mesogen hin: während oberhalb des Glaspunktes das Fluoren vor allem translatorische Beweglichkeit zeigt, sind bei den Phenylringen zusätzlich Ringflip und freie Rotation sichtbar. Bei den Wirt-Gast-Untersuchungen zeigt sich eine hauptsächlich von der Formanisotropie der Sondenmoleküle abhängige Ordnung, während die Länge der Alkylenspacer im Polymer keinen Einfluß hat. Im Gegensatz zu den entsprechenden LC-Seitenketten-Polysiloxanen ist die Tendenz zur Phasenseparation unterdrückt, in den flüssigkristallinen Phasen sind isotrop bewegliche Gastmoleküle kaum zu beobachten; von daher ergibt sich eine gute Eignung zur Wirtsmatrix mit variablem Ordnungsgrad. Kleine Sondenmoleküle zeigen auch in der Glasphase noch merkliche Beweglichkeit und belegen die Flexibilität der Siloxanketten auch in diesem Temperaturbereich (Dr.-Arbeit Harmsen).

Publikationen

1995

- CDW 95 Y. Chan, M. Dernis, Chung M. Wong, B. Prass, D. Stehlik
High Pressure Studies of the Acridine/Fluorene Photoreaction: Vibration Assisted Tunneling
J. Chem. Phys. **103**, 2959-2969 (1995)
- DMW 95 R. Diller, S. Maiti, G. C. Walker, B. R. Cowen, R. Pippenger, R. A. Bogomolni, R. M. Hochstrasser
Femtosecond Time-Resolved Infrared Laser Study of the J-K Transition of Bacteriorhodopsin
Chem. Phys. Lett. **241**, 109-115 (1995)
- ESL 95a A. van der Est, I. Sieckmann, W. Lubitz and D. Stehlik
Differences in the Binding of the Primary Quinone Acceptor in Photosystem I and Reaction Centers of Rb. sphaeroides R-26 Studied with Transient EPR Spectroscopy
Chem. Phys. **194**, 349-359 (1995)
- ESL 95b A. van der Est, I. Sieckmann, W. Lubitz and D. Stehlik
Quinone Binding in Rb. sphaeroides and Photosystem I Studied by Transient EPR
Photosynthesis: From Light to Biosphere (P. Mathis, ed.), Vol. II, pp. 143-146, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995)
- KEF 95 A. Kamlowski, A. van der Est, P. Fromme and D. Stehlik
Structural Organization of the Acceptors A_1 , F_X , F_A and F_B in Photosystem I from EPR in Solution and Single Crystals
Photosynthesis: From Light to Biosphere (Mathis, P. ed.), Vol. II, pp. 29-34, Kluwer (1995)
- KES 95 A. Kamlowski, A. van der Est and D. Stehlik
The Triplet State $^3P_{680}$ in Photosystem II Studied with Time-Resolved EPR
Photosynthesis: From Light to Biosphere (Mathis, P. ed.), Vol. I, pp. 787-790, Kluwer (1995)
- KGH 95 G. Koßmehl, B. Gerecke, N. Harmsen, F. Schröder, H.-M. Vieth
Liquid Crystalline Main Chain Polysiloxane Esters and their Monomers. Part I: Synthesis of some di (w-Unsaturated Esters) and their Thermal Behavior
Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Vol. **269**, S. 39-53 (1995)
- LiD 95 M. Lindrum, S. Daehne
Light-Induced Structural Changes of J-Aggregates of Organic Dyes at Low Temperature
Phys. State Sol. **189**, 51-57 (1995)

- PEB 95 T. F. Prisner, A. van der Est, R. Bittl, W. Lubitz, D. Stehlik and K. Möbius
Time-Resolved W-Band (95 GHz) EPR Spectroscopy of Zn-Substituted Reaction Centers of Rb. sphaeroides R-26
Chem. Phys. **194**, 361-370 (1995)
- YMS 95 A. Yurkovskaya, O. B. Morozova, R. Z. Sagdeev, S. V. Dvinskikh, G. Buntkowsky, H.-M. Vieth
The Influence of Scavenging on CIDNP Field Dependences in Biradicals during the Photolysis of Large-Ring Cycloalkanes
Chem. Phys. **197**, 157-166 (1995)
- YZW 95 C. S. Yannoni, O. Zueger, K. Wago, S. Hoen, H.-M. Vieth, D. Rugar
Magnetic Force Microscopy: Recent Results
Braz. J. Phys. **25**, 417-425 (1995)
- 1996**
- Ben 96 M. Benkert
Kohärenzphänomene beim Transfer von Spinpolarisation innerhalb gekoppelter Elektron-Kern Spin
VWB, Verl. für Wiss. und Bildung, Berlin 1996
- DYV 96 S. V. Dvinskikh, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth
A Time-Resolved Stimulated Nuclear Polarization Study of Biradicals in Low Magnetic Field
J. Phys. Chem. **100**, 8125-8130 (1996)
- DzD 96 R. Dziewior and R. Diller
Femtosecond Infrared Spectroscopy on Bacteriorhodopsin using a Broad Band Carbon Monoxide Laser
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 2103-2106 (1996)
- EFS 96 A. van der Est, G. Fuchsle, D. Stehlik and M. Wasielewski
X- and K-band Transient EPR of the Light Induced Radical Ion Pairs in Photosynthetic Model Systems
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 2081-2085 (1996)
- EsS 96 A. van der Est, D. Stehlik
Structural and Functional Properties of the State $P^{+} Q^{-}$ from Transient EPR-Spectroscopy
Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria, Structure and Dynamics, Ed. M. E. Michel-Beyerle, Springer, S. 321-332 (1996)

- HEO 96 M. Hugerat, A. van der Est, E. Ojadi, L. Biczik, H. Linschitz, H. Levanon and D. Stehlik
Transient EPR Studies of Ion-Paired Metallo-Porphyrin Heterodimers
J. Phys. Chem. **100**, 495-500 (1996)
- KFE 96 A. Kamlowski, L. Frankemöller, A. van der Est, D. Stehlik and A. Holzwarth
Evidence for the Delocalization of the Triplet State $^3P_{680}$ in the $D_1D_2\text{cyt}b_559$ -Complex of Photosystem II
Ber. der Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 2045-2051 (1996)
- KWS 96 M. Kanowski, H. Werner, R. Schlögl, H.-M. Vieth, K. Lüders: ^{87}Rb NMR
Investigations on Binary and Ternary Fullerene Compounds: Rb_3C_{60} , $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ and $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$
Appl. Magn. Reson. **11** (1996) 285-292
- LiC 96 M. Lindrum, I. Y. Chan
High Pressure Investigation of Absorption Spectra of J-Aggregates
J. Chem. Phys. **104**, 5359-5364 (1996)
- MGP 96 I. V. Murin, O. V. Glumov, A. F. Privalov, A. V. Petrov
Structural Features and Transport Processes of Superionic Conductors Based on Tin(II) Fluoride
Ionics **2**, 446-450 (1996)
- PDV 96 A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, H.-M. Vieth
Coil Design for Large-Volume High- B_1 Homogeneity for Solid-State NMR Applications
J. Magn. Reson., Series A **123**, 157-160 (1996)
- PMV 96 A. F. Privalov, I. V. Murin, H.-M. Vieth
Superionic Conductors with Tysonite Structure: Evidence for a Distribution of Motional Correlation Times from ^{19}F -NMR Data
Ionics **2**, 319-322 (1996)
- RDL 96 U. de Rossi, S. Daehne, M. Lindrum
Increased Coupling Size in J-Aggregates through N-n-Alkyl-Betain Surfactants
Langmuir **12** No. 5, 1159-1165 (1996)
- RLL 96 T. A. Roelofs, W. Liang, M. J. Latimer, R. Cinco, A. Rompel, J. C. Andrews, K. Sauer, V. K. Yachandra and M. P. Klein
Oxidation States of the Manganese Cluster during the Flash-Induced S-State Cycle of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Complex
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **93**, 3335-3340 (1996)

- RWB 96 D. Rugar, K. Wago, D. Botkin, O. Züger, H.-M. Vieth, R. Kendrick, C. Yannoni, T. Stowe, K. Yasumura, T. Kenny
Magnetic Resonance Force Microscopy
Proc. Robert A. Welch Found. C. Chem. Res. **40**, 223-232 (1996)
- SEK 96a D. Stehlik, A. van der Est and A. Kamlowski
Time Resolved EPR Studies of Light-Induced Charge Separation in Photosynthetic Reaction Centers
Mol. Phys. Rep. **13**, 21-36 (1996)
- SEK 96b D. Stehlik, A. van der Est and A. Kamlowski
Transient Spin States in the Primary Processes of Photosynthesis
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 2028-2035 (1996)
- 1997**
- DBS 97 S. V. Dvinskikh, G. Buntkowsky, K. M. Salikhov, H.-M. Vieth
Low and Zero Field Stimulated Nuclear Polarization in Cyclic Ketones.
Chem. Phys. Lett. **268**, 401-407 (1997)
- DEV 97 S. V. Dvinskikh, A. V. Egorov, H.-M. Vieth
Temperature Dependence of Low Field CIDNP and Time Resolved SNP in Cyclic Ketones
Appl. Magn. Res. **12**, 465-476 (1997)
- EFS 97 A. van der Est, G. Fuchsle, D. Stehlik and M. Wasielewski
Separation of the Exchange and Dipolar Contributions to the Spin-Spin Coupling in the Donor-Acceptor Complex TAPD-ZnP-NQ
Appl. Magn. Res. **13**, 317-335 (1997)
- EPB 97 A. van der Est, T. Prisner, R. Bittl, P. Fromme, W. Lubitz, K. Möbius and D. Stehlik
Time-Resolved W-Band (95 GHz) EPR of the State $P_{700}^+ A_1^-$ in Photosystem I and a Comparison with $P_{865}^+ Q_A^-$ in Bacterial Reaction Centers
J. Phys. Chem. **101** (8), 1437-1443 (1997)
- KEF 97a A. Kamlowski, A. van der Est, P. Fromme, D. Stehlik
Low Temperature EPR on Photosystem I Single Crystals: Orientation of the Iron-Sulfur Centers F_A and F_B .
Biochim. Biophys. Acta **1319**, 185-198 (1997)
- KEF 97b A. Kamlowski, A. van der Est, P. Fromme, N. Krauß, W.-D. Schubert, O. Klukas D. Stehlik
The Structural Organisation of the PsaC Protein in Photosystem I from Single Crystal EPR and X-Ray Crystallographic Studies
Biochim. Biophys. Acta **1319**, 199-213 (1997)

- KVL 97 M. Kanowski, H.-M. Vieth, K. Lüders, G. Buntkowsky, T. Belz, H. Werner, M. Wohlers, R. Schlögl
The Structure of Fullerene Black and the Incorporation of C 60 Investigated by ^{13}C NMR
Carbon **35**, 685-695 (1997)
- KSS 97 Yu. E. Kandrashkin, K. M. Salikhov, D. Stehlik
Spin Dynamics and EPR Spectra of Consecutive Spin-Correlated Radical Pairs. Model Calculations
Appl. Magn. Reson. **12**, 141-166 (1997)
- MFG97 I. V. Murin, F. Fujara, O. V. Glumov, A. F. Privalov, H.-M. Vieth
Transport Properties of Superionic Crystals with Tysonite Structure
Mater. Sci. Forum **239-241**, 407-412 (1997)
- MYT 97 O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya, Y. P. Tsentalovich and H.-M. Vieth
 ^1H and ^{13}C Nuclear Polarization in Consecutive Biradicals during the Photolysis of 2,2,12,12-Tetramethylcyclododecanone
J. Phys. Chem. A **101**, (1997) 399-406
- PCF 97 A. F. Privalov, A. Cenian, F. Fujara, H. Gabriel, I. V. Murin, H.-M. Vieth
The Distribution of Motional Correlation Times in Superionic Conductors. ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance of Tysonite-like LaF_3
J. Phys., Condens. Matter **9**, 9275-9287
- PMV 97 A. F. Privalov, I. V. Murin, H.-M. Vieth
Disorder of Ionic Mobility in Crystalline Superionic Conductors Characterized by ^{19}F -NMR
Solid State Ion. **101-103**, 393-396 (1997)
- RZE 97 J. Rendell, D. Zimmerman, A. van der Est and D. Burnell
Orientalional Order of 1,3-dichloro-2-ethenylbenzene in Liquid Crystal Solvents
Can. J. Chem. **75**, 1156-1161 (1997)
- StM 97 D. Stehlik, K. Möbius
New EPR Methods for Investigating Photoprocesses with Paramagnetic Intermediates
Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 745-784 (1997)
- ZEB 97 S. Zech, A. van der Est and R. Bittl
Measurement of Cofactor Distances Between P_{700}^+ and A_1^- in Native and Quinone Substituted Photosystem I using Pulsed EPR Spectroscopy
Biochem. **36**, 9774-9779 (1997)

1998

- BHK 98 G. Buntkowsky, W. Hoffmann, T. Kupka, G. Pasterna, M. Jaworska, H.-M. Vieth
Application of Optical Nuclear Polarization Enhanced ^{13}C NMR
J. Phys. Chem. A **102**, 5794-5801 (1998)
- BRF 98 M. Byrdin, I. Rimke, C. Flemming, E. Schlodder and T. A. Roelofs
Excitation Energy Transfer and Trapping in PS I: Fluorescence Induction and Kinetics Picosecond Fluorescence Kinetics
Photosynthesis: Mechanisms and Effects, G. Garab (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, in press
- CHP 98 I Y. Chan, A. J. Hallock, B. Prass, D. Stehlik
Deuterium Effect on the Pressure Coefficient of the Tunneling Rate in the Acridin-Fluorene Solid State Photoreactive System
J. Phys. Chem. B, 1998, in press
- DHD 98 R. Dziwior, K. Heyne and R. Diller
Femtosecond Time Resolved Infrared Spectroscopy of the Ethylenic Stretch Vibration during the all-trans to 13-cis Isomerization of Bacteriorhodopsin
Laser Chem., (1998), in press
- Dil 98 R. Diller
Vibrational Relaxation during the Retinal Isomerization in Bacteriorhodopsin
Chem. Phys. Lett. **295**, 47-55 (1998)
- DMP 98 S. Dvinskikh, I. V. Murin, A. F. Privalov, A. A. Pronkin, E. Rössler, H.-M. Vieth
Microscopic Structure of the Glassy Ionic Conductor $x\text{LiF} + (1-x) \times \text{LiPO}_3$ from NMR Data
J. Non-Cryst. Solids **240**, 79-90 (1998)
- EHL 98 A. van der Est, C. Hager-Braun, W. Leibl, G. Hauska and D. Stehlik
Transient EPR Spectroscopy on Green-Sulfur Bacteria and Heliobacteria at two Microwave Frequencies
Biochim. Biophys. Acta **1409**, 87-98 (1998)
- EKA 98 A. van der Est, A. Kamlowski, B. Altenberg-Greulich and D. Stehlik
A Comparison of the Quinone Binding Sites in Photosystem I and Purple Bacteria
Photosynthesis: Mechanisms and Effects, G. Garab (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1998), in press

- ERS 98 A. van der Est, F. Reiss-Husson and D. Stehlik
An Investigation of the Light-Induced Spin Polarization in Reaction Centers of Rhodobacter Sphaeroides Y
Photosynth. Res. **55**, 217-225 (1998)
- ESH 98 A. van der Est, H. Scheller, C. Hager-Braun, G. Hauska and D. Stehlik
Forward Electron Transfer in Chlorobium Reaction Centers Studied by Transient EPR
Photosynthesis: Mechanisms and Effects, G. Garab (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1998), in press
- KAZ 98 A. Kamlowski, B. Altenberg-Greulich, S. G. Zech, R. Bittl, A. van der Est, P. Fromme, W. Lubitz and D. Stehlik
The Quinone Acceptor A₁ in Photosystem I: Binding Site and Comparison to Q_A in Purple Bacteria Reaction Centers
J. Phys. Chem. B **102**, 8278-8287 (1998)
- KSE 98 Yu. E. Kandrashkin, K. M. Salikhov, A. van der Est, D. Stehlik
Electron Spin Polarisation in Consecutive Correlated Radical Pairs: Application to Short-Lived and Long-Lived Precursors in Type I Photosynthetic Reaction Centers
Appl. Magn. Res. (1998), in press
- KZF 98 A. Kamlowski, S. G. Zech, P. Fromme, R. Bittl, W. Lubitz, H. T. Witt and D. Stehlik
The Radical Pair State P₇₀₀⁺ A₁⁻ in Photosystem I Single Crystals: Orientation Dependence of the Transient Spin-Polarized EPR Spectra
J. Phys. Chem. B **102**, 8266-8277 (1998)
- PDF 98 A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, F. Fujara and H.-M. Vieth
Frequency Dependent Spin-Lattice Relaxation Study of Transport Processes in Superionic Conductors
Appl. Magn. Res. **15**, 353-361 (1998)
- PSC 98 B. Prass, D. Stehlik, I. Y. Chan, L. I. Trakhtenberg, V. L. Klochikhin
Vibration-Assisted Intermolecular Hydrogen Tunneling in Photoreactive Doped Molecular Crystals: Effect of Temperature and Pressure
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 498-503 (1998)
- RBS 98 I. Rimke, M. Byrdin, E. Schlodder and T. A. Roelofs
Energy Transfer and Trapping in PS II Core Particles: PS Fluorescence Kinetics upon Excitation at Different Wavelengths
Photosynthesis: Mechanisms and Effects, G. Garab (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, (1998), in press

1999

- CHP 99 I Y. Chan, A. J. Hallock, B. Prass, D. Stehlik
Deuterium Effect on the Pressure Coefficient of the Tunneling Rate in the Acridin-Fluorene Solid State Photoreactive System
J. Phys. Chem. B, **A 103**, 344-349(1999)
- DHD 99 R. Dziwior, K. Heyne and R. Diller
Femtosecond Time Resolved Infrared Spectroscopy of the Ethylenic Stretch Vibration during the all-trans to 13-cis Isomerization of Bacteriorhodopsin
Laser Chem., **19**, 173-178, (1999)
- SES 99 K. Salikhov, A. van der Est, D. Stehlik
Transient EPR Spectra and Spin Dynamics of Coupled Three Spin Systems in Photosynthetic Reaction Centers
Appl. Magn. Res., **16**, 101 –134 (1999)
- YGD 99 A. Yurkovskaya, S. Grosse, S. Dvinskikh, O. Morozova, H.-M. Vieth
Spin and Molecular Dynamics of Biradicals as Studied by Low Field Nuclear Polarization at Variable Temperature
J. Phys. Chem. A, **103**, 980 –988, (1999)

Mitarbeiter

Dr. Art van der Est, Dipl.-Chem., N. Harmsen, Dr. Privalov, Dr. Roelofs, Prof. Dietmar Stehlik, Dr. Peter Steidl, Prof. Hans-Martin Vieth, Dr. Rolf Diller, Dipl.-Phys. R. Dziwior, Dipl.-Phys. M. Benkert, Dipl.-Phys. G. Fuchsle