

Teilprojekt B4: **Struktur und Funktion bioorganischer Molekül-Aggregate in lichtinduzierten Energie- und Ladungstransfer-Prozessen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Klaus Möbius**

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

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 52770

E-Mail: moebius@physik.fu-berlin.de

Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-moebius>

Fachgebiet und

Arbeitsrichtung: **Molekülphysik, Primärprozesse der Photosynthese**

Keywords: **Photoinduced reactions, time-resolved EPR**

**Summary of results in the period 1995 -1998**

To the great challenges in these years belongs the elucidation of the structure-dynamics-function relationship for the primary processes in photosynthesis. Fundamental questions are still unanswered, for instance: What are the structural and dynamic factors that govern the high quantum yield of photosynthesis in natural reaction centers (RCs)? Which functional role do the weak cofactor-protein interactions play in optimizing the long-range electron transfer (ET)? In recent years, remarkable progress is to be noticed towards a better understanding of the photosynthetic ET processes on the molecular level that originates in the fields of X-ray structure determination of bacterial and plant RCs in their ground and light-excited states /1-3/, controlled modifications of the RCs by site-directed mutagenesis /4/, ps and sub-ps laser spectroscopy /5/ as well as time-resolved electron spin resonance (EPR) /StM 97/. Because of the complexity of the natural RCs there is a world-wide effort to synthesize and study, by spectroscopy, suitable donor-acceptor model systems /6, LeM 97/. By means of such biomimetic models it is attempted to reproduce the characteristic features of the biological system and to understand the underlying strategies for efficient ET. Novel instrumental developments in terms of higher time-resolution (10 - 100 ns) and higher spectral resolution by applying higher magnetic fields and microwave frequencies ( $\geq 95$  GHz) have dramatically improved the significance of EPR spectroscopy for biological systems.

In the period 1995-98 we have increased our efforts to further improve our EPR spectroscopic methods with regard to detection sensitivity and spectral and temporal resolution. This refers

particularly to the development of both new probeheads for zero-field ODMR, X-band (9.5 GHz) EPR/ENDOR and W-band (95 GHz) high-field EPR /GKD 97, Möb 97, WMC 97, ETM 98, Dipl. thesis A. Schnegg, 1998/ and methods to optimize data collection and analysis for powder and single crystal type biochemical samples in their doublet and triplet states /CPT 96, DLM 97, DLS 97, SEM 98, WMP 98, SzM 98, BMP 98, PhD thesis G. Elger, 1998/. Our high-field W-band EPR spectrometer turned out to be particularly powerful in characterizing structure and dynamic of photosynthetic cofactors in protein systems and their model complexes /Möb 95, HTP 95, PLM 95, PEB 95, RPM 95, MPR 96, MöP 96, Möb 96, RGM 96, EPB 97, FIO 97, Pri 97, TUK 97, KTU 97, RMP 98/. Its Zeeman field is high enough to resolve the small  $g$  anisotropies of quinones and NO spin labels, thereby allowing to even detect the anisotropy of their molecular motions /RGM 96/. To be able to resolve the still smaller  $g$  anisotropy of chlorophylls, we currently build up a 360 GHz high-field EPR spectrometer. The development of this instrument is effectively supported by the DFG Schwerpunktprogramm "High-field EPR in Biology, Chemistry and Physics".

**Structure and Dynamics of Photosynthetic Reaction Centers in Primary Processes:** In this subproject (UP I) we have studied primarily doublet, triplet and radical pair states of bacterial RCs /DHG 95, HTP 95, PIM 95, PEB 95, MöP 96, MPR 96, RGM 96, HDK 97, LLP 97, RMP 98, KPP 98/ as well as of Photosystem I (PS I) /EPB 97/ and PS II /DKG 96/ in order to elucidate the 3-dimensional and electronic structures of donor and acceptor cofactors and their dynamics. Of particular significance in this respect are the time-resolved W-band high-field EPR and ENDOR experiments on the quinone acceptor  $Q_A^\bullet$  in bacterial RCs (RGM 96, RPM 98/ and on the radical pairs  $P_{865}^+Q_A^\bullet$  of *Rb. sphaeroides* /PEB 95/ and  $P_{700}^+A_1^\bullet$  in PS I of *S. elongatus* /EPB 97/ which were carried out in cooperation with TP B9 (Stehlik/Vieth) /StM 97/. These experiments enabled us to give precise data of coordinates and relative orientations of the cofactors in their binding site after light-induced charge separation.

**Structure and Dynamics of Biomimetic Model Systems in Photoinduced Transfer Processes:** In this subproject (UP II) the fruitful cooperation with TP B9 (Kurreck) /6/ and the Levanon group (Jerusalem) /LeM 97/ was continued. By time-resolved EPR on photoexcited triplet and radical pair states it was possible to characterize the electronic structure of transient intermediates of the light-induced ET. The analysis of the spin-polarized spectra provided information about the precursor states of the ET chain /BSM 95, HLG 95, KDM 95, KKB 95,

KAB 95, HuF 96, FBM 96, FGD 96, EKW 97, FMH 97, EMT 97, FIO 97, KDM 97, LeM 97, MME 97, SSP 97, EPW 98, EFM 98, EWM 98, KaM 98/. The model complexes of covalently linked porphyrin-quinones with well-defined spacer have been synthesized as "diads" and "triads" in TP B9; they were systematically varied in their redox properties. The achieved results of this cooperation are described in detail in the report of TP B9, for this reason they will be only briefly summarized in our report (see below).

Finally, it is gratifying to mention that the scientific accomplishments of our work were recognized by several Awards to the Principal Investigator of TP B4 (International Zavoisky Award 1994, Philip Morris Research Award 1996 together with Dr. T.F. Prisner and Dr. M. Rohrer, Silver Medal in Chemistry 1996 of the International EPR Society, AMPERE Prize 1998).

### **Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98**

Eine der großen wissenschaftlichen Herausforderungen dieser Jahre ist die Aufklärung der Struktur-Dynamik-Funktion-Zusammenhänge für die Primärprozesse der Photosynthese. Fundamentale Fragen sind immer noch ungelöst, zum Beispiel: Was sind die bestimmenden strukturellen und dynamischen Faktoren für die hohe Quantenausbeute der Photosynthese in den natürlichen Reaktionszentren (RCs)? Welche funktionale Rolle spielen die schwachen Kofaktor-Protein-Wechselwirkungen für die Optimierung des langreichweitigen Elektronentransfers (ET)? Auf dem Wege zu einem besseren Verständnis der photosynthetischen ET-Prozesse auf molekularer Basis hat es in den letzten Jahren große Fortschritte gegeben, die aus den Bereichen der Röntgen-Strukturbestimmung bakterieller und pflanzlicher RCs im Grund- und lichtangeregten Zustand /1-3/, der kontrollierten Modifikation der RCs durch ortsspezifische Mutagenese /4/, der ps- und sub-ps-Laserspektroskopie /5/ sowie der zeitaufgelösten Elektronenspinresonanz (EPR) /StM 97/ stammen. Wegen der Komplexität der natürlichen RCs gibt es weltweit Bemühungen, geeignete Donator-Akzeptor-Modellsysteme zu synthetisieren und zu spektroskopieren /6, LeM 97/. Mit diesen biomimetischen Modellen wird versucht, wesentliche Charakteristika des biologischen Systems zu reproduzieren und die zugrundeliegenden Strategien für effizienten ET zu verstehen. Die Aussagekraft der EPR-Spektroskopie für biophysikalische Systeme konnte durch instrumentelle Entwicklungen hin zu höherer Zeitauflösung (10 - 100 ns) und höherer spektraler Auflösung mit hohen Magnetfeldern und

Mikrowellenfrequenzen ( $\geq 95$  GHz) dramatisch gesteigert werden.

Wir haben deshalb im Berichtszeitraum verstärkt Anstrengungen unternommen, unsere Palette an EPR-spektroskopischen Methoden hinsichtlich Nachweisempfindlichkeit sowie spektraler und zeitlicher Auflösung weiter zu verbessern. Dies betrifft besonders neue Probenköpfe für Nullfeld-ODMR, X-Band (9,5 GHz)-EPR/ENDOR und W-Band (95 GHz)-Hochfeld-EPR /GKD 97, Möb 97, WMC 97, ETM 98, Dipl.-Arb. A. Schnegg, 1998/ sowie Verfahren zur Optimierung der Datenaufnahme und -Analyse pulverförmiger und Einkristall-artiger biochemischer Proben im Dublett- und Triplett-Zustand /CPT 96, DLM 97, DLS 97, SEM 98, WMP 98, SzM 98, BMP 98, Diss. G. Elger, 1998/. Als besonders leistungsfähig zur Charakterisierung von Struktur und Dynamik photosynthetischer Kofaktoren in Proteinsystemen und ihrer Modellkomplexe hat sich unser Hochfeld-EPR-Spektrometer im W-Band erwiesen /Möb 95, HTP 95, PLM 95, PEB 95, RPM 95, MPR 96, MöP 96, Möb 96, RGM 96, EPB 97, FIO 97, Pri 97, TUK 97, KTU 97, RMP 98/, dessen Zeemanfeld die geringe g-Faktoranisotropie von Chinonen und NO-Spinlabels aufzulösen vermag, so daß auch die Anisotropie molekularer Bewegungen nachgewiesen werden kann /RGM 96/. Für die Auflösung der noch kleineren g-Faktoranisotropie von Chlorophyllen bauen wir z.Zt. ein 360-GHz-Hochfeld-EPR-Spektrometer auf. Die Entwicklungsarbeiten werden im DFG-Schwerpunktprogramm "Hochfeld-EPR in Biologie, Chemie und Physik" nachhaltig gefördert.

**Struktur und Dynamik von photosynthetischen Reaktionszentren in Primärprozessen:** In diesem Unterprojekt (UP I) wurden im Berichtszeitraum vorrangig Dublett-, Triplett- und Radikalpaar-Zustände bakterieller RCs /DHG 95, HTP 95, PIM 95, PEB 95, MöP 96, MPR 96, RGM 96, HDK 97, LLP 97, RMP 98, KPP 98/ sowie vom Photosystem I (PS I) /EPB 97/ und PS II /DKG 96/ studiert, um die 3-dimensionalen und elektronischen Strukturen der Donator- und Akzeptorkofaktoren und deren Dynamik aufzuklären. Besonders hervorzuheben sind dabei die zeitaufgelösten W-Band-Hochfeld-EPR- und ENDOR-Experimente am Chinon-Akzeptor  $Q_A^\bullet$  in bakteriellen RCs /RGM 96, RMP 98/ sowie an den Radikalpaaren  $B_{65}^+ - Q_A^\bullet$  von *Rb. sphaeroides* /PEB 95/ und  $P_{60}^+ A_1^\bullet$  im PS I von *S. elongatus* /EPB 97/, die in Zusammenarbeit mit dem TP B3 (Stehlik/Vieth) durchgeführt wurden /StM 97/. Durch sie gelang es, präzise Aussagen über die Koordinaten und relativen Orientierungen der Kofaktoren in ihren Bindungstaschen nach lichtinduzierter Ladungstrennung zu machen.

**Struktur und Dynamik biomimetischer Modellsysteme in photoinduzierten Transferprozessen:** In diesem Unterprojekt (UP II) wurde die bewährte Zusammenarbeit mit dem TP B9 (Kurreck) /6/ und der Arbeitsgruppe Levanon (Jerusalem) fortgesetzt /LeM 97/. Die zeitaufgelöste EPR-Spektroskopie ermöglichte es, an photoangeregten Triplet- und Radikalpaarzuständen die elektronische Struktur der transienten Zwischenstufen des lichtinduzierten ET zu charakterisieren und aus der Analyse der spinpolarisierten Spektren auf die Vorläuferzustände (angeregter Singulett- oder Triplet-Zustand) der ET-Kaskaden zu schließen /BSM 95, HLG 95, KDM 95, KKB 95, KAB 95, HuF 96, FBM 96, FGD 96, EKW 97, FMH 97, EMT 97, FIO 97, KDM 97, LeM 97, MME 97, SSP 97, EPW 98, EFM 98, EWM 98, KaM 98/. Die Modell-Komplexe aus kovalent verknüpftem Porphyrin-Chinonen mit wohldefinierter Brücke wurden als "Diaden" und "Triaden" im TP B9 synthetisiert und hinsichtlich ihrer Redoxeigenschaften systematisch variiert. Die erzielten Ergebnisse dieser Kooperation werden ausführlich im Bericht des TP B9 beschrieben, weshalb sie in unserem Bericht nur kurz zusammenfassend dargestellt werden sollen (s. weiter unten).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß erfreulicherweise die wissenschaftlichen Erfolge unserer Arbeiten in den letzten Jahren durch eine Reihe von Preisen an den Teilprojektleiter gewürdigt wurden (International Zavoisky Award 1994, Philip-Morris-Forschungspreis 1996 zusammen mit Dr. T.F. Prisner und Dr. M. Rohrer, Silver Medal in Chemistry 1996 der International EPR Society, AMPERE Prize 1998).

### **Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**

Bevor mit den Einzelberichten begonnen wird, soll betont werden, daß die im Berichtszeitraum durchgeführten Experimente und Interpretationen der Resultate ganz wesentlich von den Kooperationen mit folgenden Arbeitsgruppen profitiert haben bzw. erst ermöglicht wurden:

*Prof. H. Kurreck* (TP B9) und *Prof. H. Levanon* (Jerusalem, TP B4): Zeitaufgelöste EPR an spinpolarisierten ladungstrennten Radikalpaar-Zuständen mehrstufiger biomimetischer Donator-Akzeptor-Komplexe;

*Prof. W. Lubitz* (TU Berlin): EPR und ENDOR an Primärprodukten in Wildtyp- und mutierten Reaktionszentren (RCs) der bakteriellen Photosynthese;

*Prof. D. Stehlik* (TP B3): Spindynamik in Radikalpaaren der bakteriellen und pflanzlichen Photosynthese;

*Prof. K.M. Salikhov* (Kazan): Theorie der Spindynamik und Elektronentransfer-Prozesse in biomimetischen Donator-Akzeptor-Systemen;

*Prof. Yu.A. Grishin* (Novosibirsk): Entwicklung neuartiger EPR/ENDOR-Probenköpfe;

*Prof. G. Feher* (San Diego) und *Prof. J. Fajer* (Brookhaven): Röntgen-Strukturbestimmung bakterieller RCs und biomimetischer Porphyrin-Chinon-Komplexe, EPR/ENDOR/TRIPLE an RC- und Modellsystemen.

Der Bericht beginnt mit den für beide Unterprojekte des TP B4 gleichermaßen wichtigen instrumentellen Weiterentwicklungen unserer EPR-spektroskopischen Methoden bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen:

### **Instrumentelle Weiterentwicklungen**

(Bloß, Doubinskii, Elger, Fuchs, Fuhs, Johnen, Kay, Köhne, Möbius, Müller, Prisner, Rohrer, Schnegg, Törring, Weber, Weis)

/RPM 95, MPR 96, DLM 97, DLS 97, GKD 97, Pri 97, WMC 97, WMP 98, ETM 98/

Im Berichtszeitraum wurden unsere EPR-spektroskopischen Methoden hinsichtlich Nachweisempfindlichkeit sowie zeitlicher und spektraler Auflösung wesentlich verbessert und erweitert, wodurch neue Anwendungsbereiche erschlossen werden konnten.

#### 1 Zeitaufgelöste Nullfeld-ODMR-Spektroskopie

Gepulste ODMR-Methoden zeichnen sich durch hohe Nachweisempfindlichkeit aus, wodurch angeregte transiente Zustände kurzer Lebensdauer der EPR-Spektroskopie zugänglich werden. Allerdings muß bei der Nullfeld-ODMR wegen des Fehlens eines Zeeman-Magnetfeldes die Mikrowelleneinstrahlung über einen weiten Frequenzbereich durchstimmbare sein. Durch die Entwicklung eines durchstimmbaren "bridged loop-gap"-Resonators mit relativ hohem Gütefaktor ( $Q \approx 800$ ) konnten im Frequenzbereich 2-8 GHz  $\delta$ -Puls-längen von nur 45 ns (bei 20 W Mikrowellenleistung) erreicht werden /WMC 97/. Dadurch ließ sich die Zeitauflösung der gepulsten Nullfeld-ODMR gegenüber der konventionellen "slow-wave helix" ( $Q \approx 1$ ) Konfiguration um eine Größenordnung verbessern. Mit dem neuen ODMR-Resonator konnten an den photoangeregten Triplet-Zuständen von den Testsystemen Acridin, Fluoren und Benzophenon neben den Nullfeld-auch Hyperfein-Kopplungen durch optisch nachgewiesene Elektron-Spin-Echo-Modulationen (ESEEM-Effekt) bestimmt werden /WMP 98/, (Doktorarbeit V. Weis).

Nullfeld-ESEEM erweist sich damit als eine leistungsfähige Variante zur Kernquadrupol-

Resonanz (NQR) für die Bestimmung von quadrupolaren und/oder dipolaren Hyperfein-Wechselwirkungen.

## 2 Zeitaufgelöste X-Band-EPR/ENDOR-Spektroskopie

Bei dem Bemühen, die Zeitauflösung der EPR-Spektroskopie in den Bereich von 10 ns zu erhöhen, um die von schnellen Laserpulsen erzeugten spinpolarisierten Molekülzustände ohne Bandbreitenbedingte Artefakte studieren zu können, ist häufig der Mikrowellen-Resonator das limitierende Glied. Hohe Gütefaktoren sind aus Gründen der erforderlichen Nachweisempfindlichkeit erstrebenswert, begrenzen aber die Zeitauflösung. Gegenüber konventionellen Mikrowellen-Resonatoren haben sich in dieser Hinsicht die "loop-gap"-Resonatoren bewährt, die große Bandbreite mit hoher Nachweisempfindlichkeit kombinieren. Abb. 1 und 2 zeigen zwei Beispiele von kürzlich hier entwickelten Loop-Gap-Probenköpfen, die neben hoher Stabilität bei gepulster Laseranregung die angestrebte Nachweisempfindlichkeit und Zeitauflösung im 10 ns-Bereich aufweisen /GKD 97, ETM 98/.

Eine wesentliche Weiterentwicklung unserer zeitaufgelösten X-Band-EPR/ENDOR-Spektrometer mit direkter Detektion (ohne Magnetfeld-Modulation) und kontinuierlicher (cw) Mikrowellen-Einstrahlung wurde kürzlich durch den Ausbau zur gepulsten Einstrahlung der Mikrowellen und kohärenter Detektion erreicht (Doktorarbeit G. Elger, Diplomarbeit P. Müller). Dazu wurde eine kommerzielle Mikrowellenbrücke (BrukerER047MRP) umschaltbar um einen programmierbaren Puls-Zweig hoher Leistung (mit 1 kW Traveling Wave Tube Amplifier, TWT) sowie um eine 10 ns schnelle Mischerdetektion erweitert. Die Totzeit des Spektrometers wird zwar momentan noch durch die Schaltcharakteristik des TWT auf 150 ns begrenzt, soll aber demnächst weiter herabgesetzt werden. Für Messungen an laserangeregten Proben, bei denen die Spektrenakkumulation durch die Wiederholrate des PulsLasers bedingt ist, ist dieses Eigenbau-Spektrometer dem kommerziellen Puls-EPR-Spektrometer (Bruker) durchaus ebenbürtig, dabei aber viel kostengünstiger.

Mit diesem Aufbau konnten bereits zahlreiche Pulsexperimente (Saturation Recovery, Inversion Recovery, Fourier-Transform-EPR) erfolgreich durchgeführt werden, die wesentlich zum besseren Verständnis der Elektronentransfer- und Spindynamik in lichtinduzierten Radikalpaaren biomimetischer Modellsysteme (s. UP II) beigetragen haben.

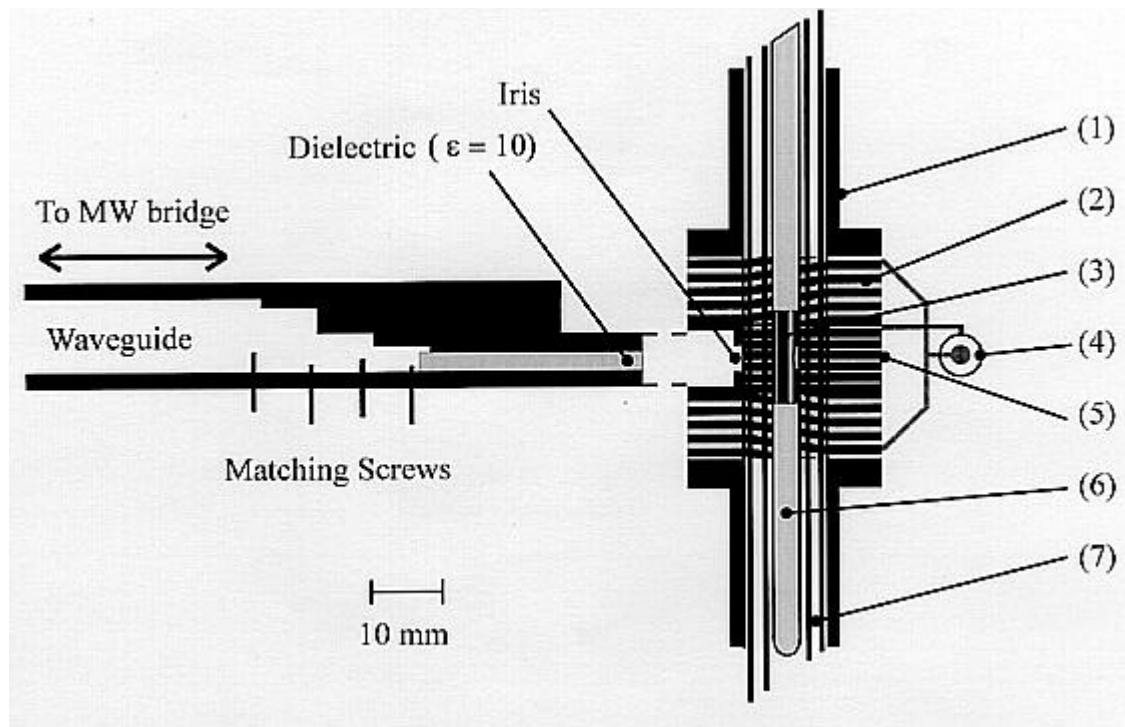


Abb. 1: 1-Loop-2-Gap-Resonator (rechts) mit Wellenleiter-Transformator (links) für X-Band-EPR/ENDOR. (1) Mikrowellen-Abschirmung, (2) RF-Spule, (3) LG-Resonator, (4) RF-Stecker, (5) Beleuchtungsloch, (6) Probenröhrchen, (7) Dewar. /GKD 97/.

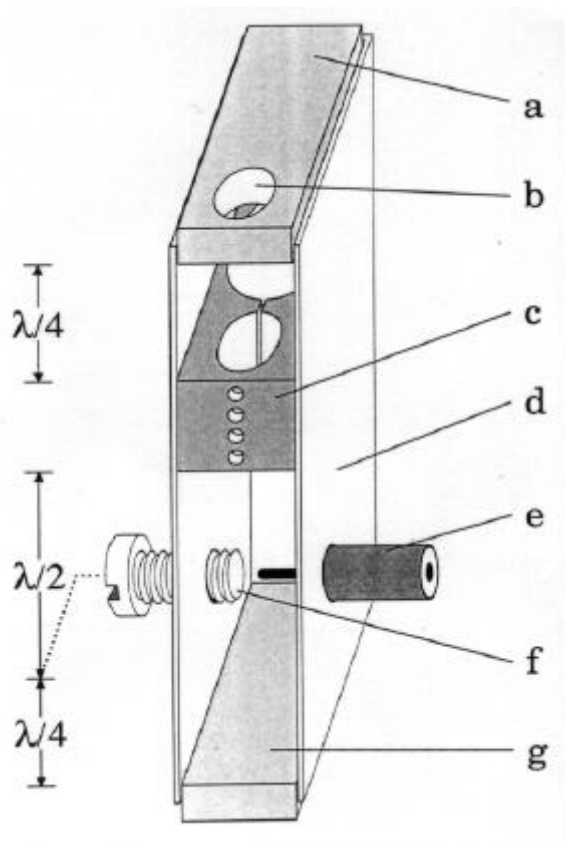


Abb. 2: 2-Loop-1-Gap-Resonator mit Kopplungsmechanismus für X-Band-EPR.

- (a, g) obere, untere Mikrowellen-Abschirmung,
- (b) Probenzuführung,
- (c) LG-Resonator mit Beleuchtungslochern,
- (d) Mikrowellen-Abschirmung durch rechteckigen Q-Band-Wellenleiter,
- (e) Koaxialkabel mit Antenne,
- (f) Kopplungsschraube. /ETM 98/.

### 3 Hochfeld-EPR/ENDOR-Spektroskopie



Von vielen bioorganischen Proben, besonders wenn sie in gefrorener Lösung spektroskopiert werden müssen, kann die konventionelle X-Band (9,5 GHz)-EPR/ENDOR-Spektroskopie die magnetischen Wechselwirkungen nicht mehr auflösen, da die g-Faktoranisotropie oder die Differenz der g-Faktoren der beteiligten Radikalsysteme zu klein im Vergleich zur inhomogenen Linienbreite ist. In Analogie zur modernen NMR läßt sich die spektrale Auflösung drastisch steigern, wenn man zu höheren Zeeman-Magnetfeldern und damit korrespondierenden höheren Mikrowellenfrequenzen übergeht. Für den häufigen Fall, daß unaufgelöste Hyperfeinstruktur die inhomogene Linienbreite ( $\sim B_{1/2}^{\text{hf}}$ ) dominiert, muß das Zeeman-Feld  $B_0$  soweit gesteigert werden, daß die Hochfeld-EPR-Bedingung

$$\frac{\tilde{g}}{g_{\text{iso}}} \cdot B_0 > \sim B_{1/2}^{\text{hf}}$$

erfüllt ist. Nach unseren bisherigen Hochfeld-EPR-Erfahrungen kann diese Bedingung für zahlreiche Chinon-Radikale (z.B. primäre Akzeptoren im lichtinduzierten Elektronentransfer der Photosynthese) sowie für  $\bullet\text{ON}$ -spinmarkierte Proteine in gefrorener Lösung mit der W-Band (95 GHz)-EPR erfüllt werden, d.h. bei 10 mal höheren Magnetfeldern und Mikrowellenfrequenzen als im X-Band. Für Chlorophyll-Donatoren dagegen kann die Hochfeld-Bedingung im W-Band nur für Protein-Einkristalle bzw. deuterierte Proben annähernd erfüllt werden.

Für Wildtyp-Proben in gefrorener Lösung werden deshalb noch höhere Zeeman-Felder als bei der W-Band-EPR benötigt. Dies ist die Hauptmotivation für unseren Aufbau eines 360 GHz/14 T-EPR/ENDOR-Spektrometers (s. unten).

Neben der größeren Zeeman-Magnetoselektion kanonisch orientierter Moleküle in Pulverproben zeichnet sich die Hochfeld-EPR weiterhin durch ihre höhere Nachweisempfindlichkeit aus, was essentiell wird, wenn nur geringe Probenmengen, z.B. isotonenmarkierte Proteine oder winzige Protein-Einkristalle, verfügbar sind. ENDOR im Hochfeld hat darüber hinaus den Vorteil, auch an ungeordneten Proben mit kleiner g-Anisotropie einkristallartige Hyperfeinspektren aufnehmen zu können.

Im Berichtszeitraum konzentrierten sich unsere apparativen Weiterentwicklungen im Bereich "Hochfeld-EPR/ENDOR" auf folgende Projekte:

### 3.1 Gepulstes W-Band (95 GHz)-EPR/ENDOR-Spektrometer

Unser cw und gepulstes 95 GHz-Hochfeld-Spektrometer /7, 8/ wurde für Anwendungen auf biologische Proben in gefrorenen Lösungen verbessert /RPM 95, MPR 96, Pri 97/. Weiterhin wurde für teilorientierte Membranfragmente, z.B. vom pflanzlichen Photosystem I, ein Fabry-Perot-Resonator mit plan-konkaver Spiegelanordnung konstruiert (Diplomarbeiten I. Köhne, 1996, A. Schnegg, 1998), mit dem orientierungsabhängig die lichtinduzierten spinpolarisierten Radikalpaar-Spektren beobachtet werden konnten.

Eine wesentliche Verbesserung betrifft unseren ENDOR-Aufbau für das 95 GHz-Spektrometer, der für breitbandige NMR-Radiofrequenzeinstrahlung hoher Leistung (im kW-Bereich) optimiert wurde /RPM 95/. Über ein Impedanz-Anpassungsnetzwerk können jetzt ENDOR-Messungen mit RF-Feldern von bis zu 30 G (rotating frame) am Probenort über einen Frequenzbereich von  $(150 \pm 40)$  MHz durchgeführt werden. Abb. 3 zeigt am Beispiel eines Chinon-Radikalanions in gefrorener Lösung, das als Akzeptor in den photosynthetischen Elektronentransfer-Prozessen vorkommt, das gepulste Spinecho-detektierte W-Band-EPR-Spektrum mit den teilweise aufgelösten Hauptwerten des g-Tensors ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) sowie die gepulsten Davies-ENDOR-Linien entlang dieser kanonischen Orientierungen. Die rechts schraffiert gezeichneten Bereiche auf der Kugeloberfläche veranschaulichen die erreichten Orientierungsselektionen durch Hochfeld-ENDOR.

In unseren bisherigen gepulsten W-Band-Hochfeld-EPR-Experimenten benutzen wir kohärente Mikrowelleneinstrahlung mit Heterodyn-Detektion der EPR-Signale (s. Abb. 4).

Eins der Hauptprobleme in der gepulsten Hochfeld-EPR ist jedoch die geringe verfügbare Mikrowellenleistung im mm- und sub-mm-Frequenzbereich. So ist es uns z.Zt. noch nicht möglich,  $\delta/2$ -Pulse kürzer als 30 ns bei 95 GHz zu erzeugen. Folglich ist die Anregungsbandbreite dieser Pulse zu gering, um breite EPR-Spektren vollständig anregen zu können. Aus der NMR ist bekannt, daß große Anregungsbandbreiten erreicht werden, wenn die Probe mit Rausch-modulierten Feldern angeregt wird. Der FID des Spinsystems wird als lineares Response-Signal durch Kreuz-Korrelation der Input- und Output-Signale erhalten. Nicht-lineare Response-Signale werden durch Kreuz-Korrelation höherer Ordnung gewonnen; sie enthalten die Informationen der mehrdimensionalen Spektroskopie. Mit dieser Rauschanregung lassen sich im Prinzip auch für die gepulste EPR analog zur gepulsten NMR große Vorteile, wie z.B. gesteigerte Nachweisempfindlichkeit und 2D-Spektroskopie, erreichen, obgleich nur geringe Mikrowellenleistungen verfügbar sind.

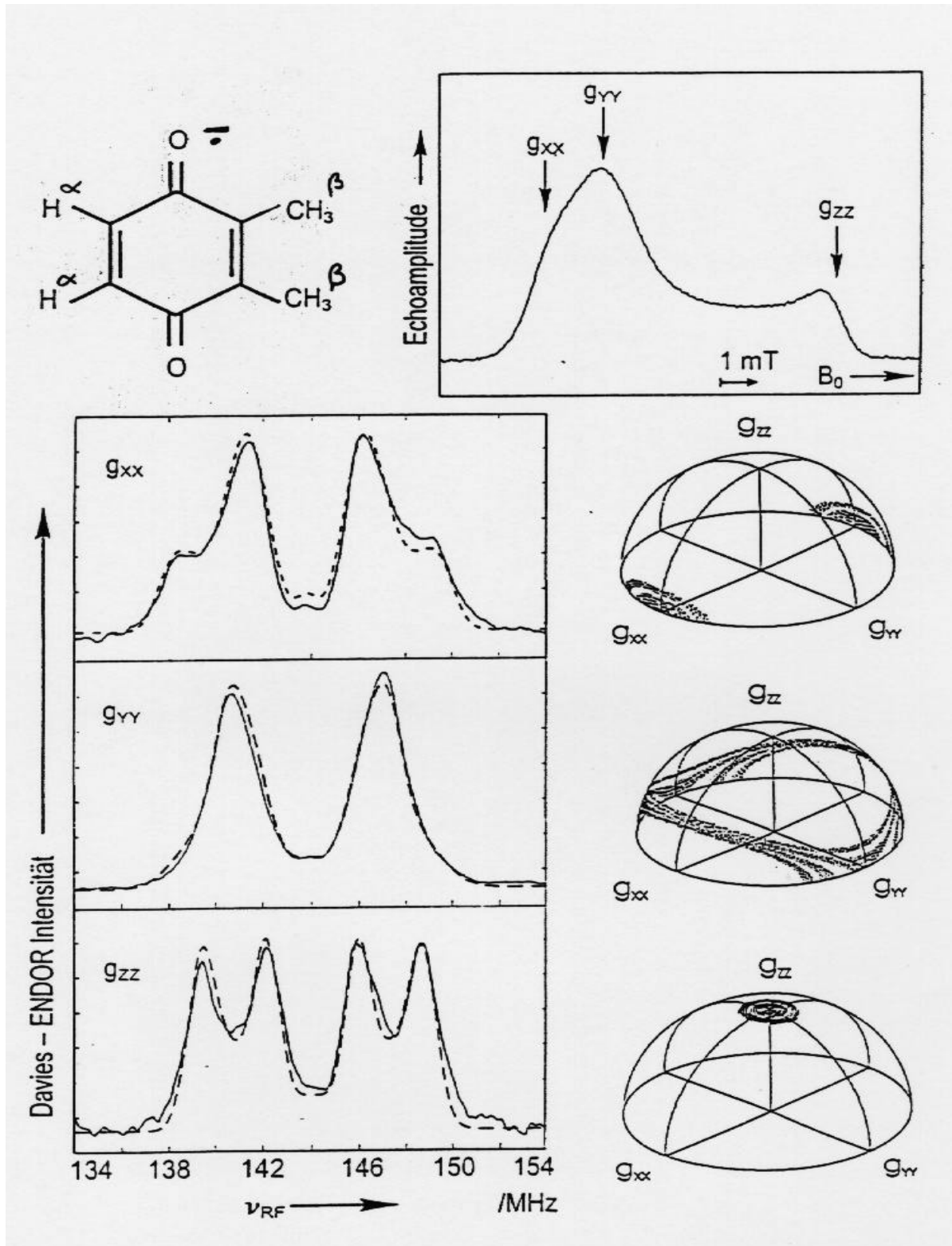


Abb. 3: Echo-detektiertes W-Band-EPR-Spektrum und die an den kanonischen Feldpositionen aufgenommenen orientierungselektiven gepulsten ENDOR-Spektren des Chinon-Radikalanions in gefrorener Lösung. Den gestrichelten Simulationen liegen die Hyperfeintensoren der  $\hat{a}$ - und  $\hat{\alpha}$ -Protonen zugrunde sowie die relativen Orientierungen der g- und Hyperfeintensor-Hauptachsensysteme /MPR 96/.

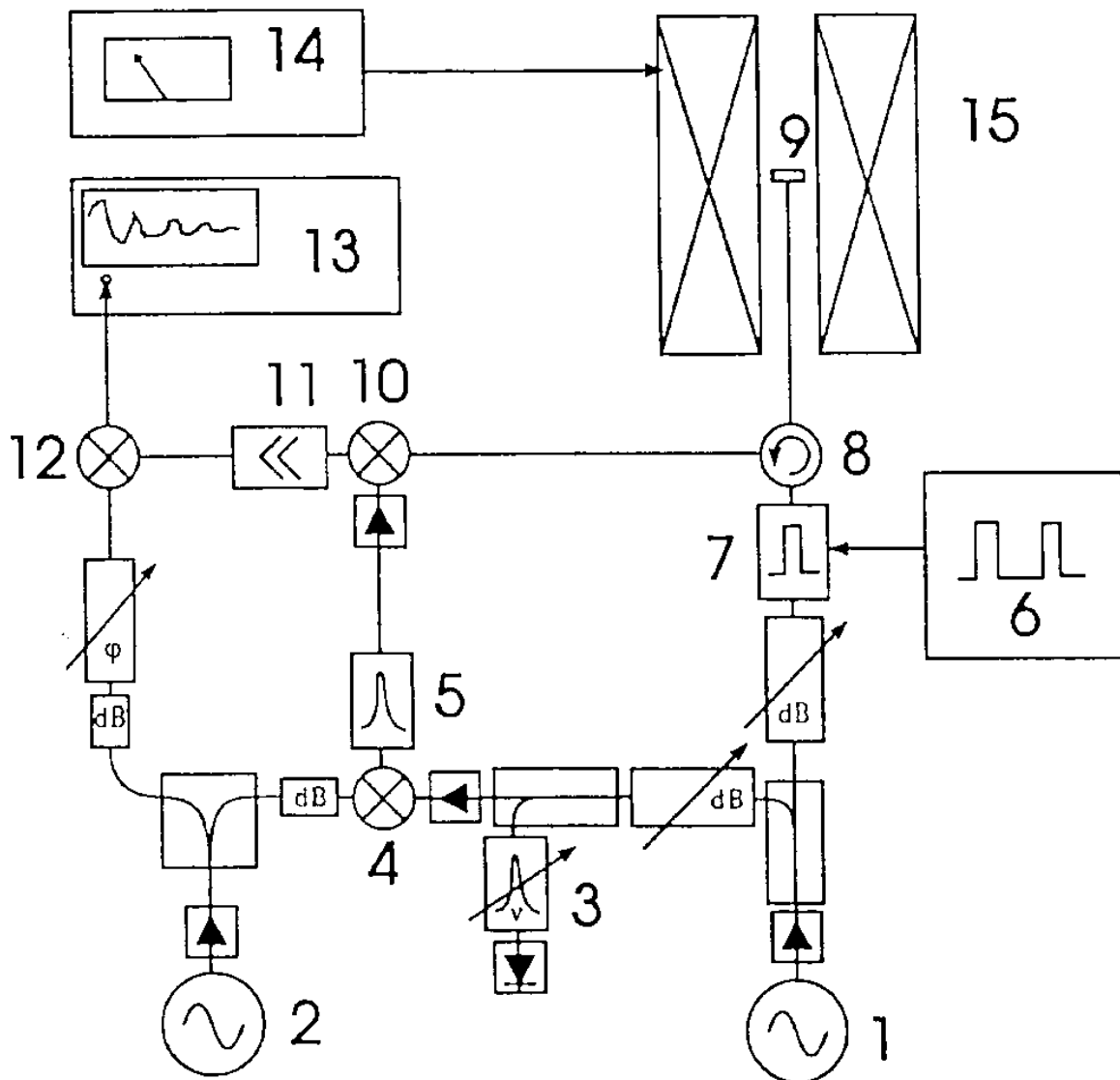


Abb. 4: Blockschaltbild unseres gepulsten W-Band (95 GHz)-Heterodyn-EPR-Spektrometers. (1) 95 GHz-Klystron, (2) 4 GHz-DRO-Quelle, (3) W-Band-Frequenzmesser, (4) Upconverter, (5) Single-sideband-Filter, (6) Puls-generator, (7) 95 GHz-Pindioden, (8) Zirkulator, (9) 95 GHz-TE<sub>011</sub>-Resonator, (10) W-Band-Mischer, (11) rauscharmer 4 GHz-Vorverstärker, (12) 4 GHz-Mischer, (13) Transienten-Recorder, (14) Magnet-Stromversorgung, (15) supraleitender Magnet. /8, Pri 97/.

Mit diesem Ziel vor Augen wurde deshalb eine Stochastik-Variante des Mikrowellenteils des gepulsten W-Band-Spektrometers aufgebaut (Doktorarbeit M. Fuhs), in der die Rauschanregung durch schnelles Phasenschalten der 95 GHz-Mikrowellen unter Benutzung des pseudo-stochastischen Output eines binären Schieberegisters realisiert wird. Damit wurde eine

Anregungsbandbreite von  $\pm 150$  MHz (entsprechend  $\pm 50$  G) erreicht. Erste Testergebnisse konnten bereits auf dem "International Expert's Workshop" (Univ. of Illinois, USA, 1.-2.3.1998) und dem DFG-Rundgespräch "Auflösungssteigerung in der Magnetischen Resonanz: Methoden und Anwendungen" (Hirscheegg, 21.-25.9.1998) präsentiert werden.

### 3.2 Zeitaufgelöstes 360 GHz/14 T-EPR-Spektrometer

Der Aufbau unseres sub-mm-Hochfeld-EPR-Spektrometers (360 GHz,  $\lambda = 0,83$  mm) wurde im letzten Jahr soweit vorangetrieben, (Doktorarbeit M. Fuchs), daß bereits erste Ergebnisse auf Fachtagungen vorgestellt werden konnten ("International Expert's Workshop" (Univ. of Illinois, USA, 1.-2.3.1998; "Joint 29<sup>th</sup> AMPERE / 13<sup>th</sup> ISMAR Intern. Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena", Berlin, 2.-7.8.1998). Das 360-GHz-Spektrometer erlaubt es, g-Faktoranisotropien von nur  $10^{-4}$  aufzulösen. Es besitzt eine quasi-optische Mikrowellenbrücke mit Reflexionsoptik außerhalb, dagegen einen korrigierten Wellenleiter innerhalb des Kryomagneteten, wodurch Verluste und Kreuzpolarisationseffekte minimiert werden. Ein Fabry-Perot-Bimodalresonator erlaubt den Induktionsnachweis der EPR-Signale mit hoher Empfindlichkeit ( $N_{\min} \approx 2 \cdot 10^9$  Spins/G bei 1 s Bandbreite) mittels Heterodyn-Mischerdetektion. Die hohe Bandbreite (100 MHz) dieser Mischerdetektion ermöglicht auch zeitaufgelöste Messungen an kurzlebigen transienten paramagnetischen Zuständen, wie z.B. lichtinduzierten Radikalen und Radikalpaaren. Schwerpunkte der Weiterentwicklung des 360-GHz-Spektrometers liegen jetzt bei den Probenköpfen, der Erhöhung der Mikrowellenleistung und der ENDOR-Erweiterung. Diese Aktivitäten werden im Rahmen des neuen DFG-Schwerpunktprogramms "Hochfeld-EPR in Biologie, Chemie und Physik" weiter gefördert.

#### **Unterprojekt I (UP I):**

##### **Struktur und Dynamik von photosynthetischen Reaktionszentren in Primärprozessen**

(Doubinskii, Huber, Kay, Möbius, Plato, Prisner, Rohrer, Törring, Weber)

/DHG 95, HTP 95, Möb 95, RPM 95, PEB 95, PIM 95, DKG 96, Möb 96, MöP 96, MPR 96, RGM 96, EPB 97, HDK 97, LLP 97, StM 97, RMP 98, KPP 98/

Der Bericht über unsere Untersuchungen zum UP I gliedert sich in Abschnitte über den primären Donator (Dublett- oder Triplett-Zustand), den Akzeptor (Dublett-Zustand) sowie den ladungstrennten spin-korrelierten Radikalpaar-Zustand aus Donator und Akzeptor. Die Hauptzielrichtung dieser Untersuchungen bestand darin, unter Zugrundelegung der 3-dimensionalen Röntgenstrukturen der Reaktionszentren (RCs) wichtige Details der *Elektronenstruktur und*

*Dynamik* der Redoxpartner aufzuklären, um dadurch zum besseren Verständnis der Struktur-Funktion-Zusammenhänge des photoinduzierten langreichweitigen Elektronentransfers (ET) über die photosynthetische Membran beizutragen.

#### I.1 Elektronenstruktur des primären Donators P in bakteriellen und pflanzlichen Reaktionszentren

Sowohl von den *Radikalkationen*  $P^{+\cdot}$  /HTP 95, PIM 95, MöP 96, LLP 97/ als auch von den photoangeregten *Triplet-Zuständen*  $P^T$  /DHG 95, DKG 96, HDK 97/ wurden - in Fortsetzung unserer Arbeiten aus dem letzten Berichtszeitraum, s. Ber. 92-94 - mit EPR/ENDOR/TRIPLE die g- und Hyperfein-Tensorkomponenten von verschiedenen photosynthetischen Organismen gemessen und im Rahmen semiempirischer MO-Theorien interpretiert. Dabei ging es vorrangig um die für den ET wichtige Frage, ob die primären Donatoren aus gekoppelten Dimeren bestehen und welche Symmetrie die Spindichte-Verteilungen aufweisen. Unsere bisherigen Untersuchungen der Spindichte-Verteilungen verschiedener Wildtyp- und Mutanten-RCs und die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen (z.B. G. Feher, San Diego; W. Lubitz, TU Berlin; S.E.J. Rigby, London) haben gezeigt, daß in den meisten Fällen ausgeprägte Asymmetrien in der Spindichte-Verteilung über die Dimere vorliegen. Deshalb wird vermutet, daß dieser Symmetriebruch für die Effizienz des photosynthetischen ET von allgemeiner Bedeutung ist, und die Frage erhebt sich, welche Faktoren - Wechselwirkungen innerhalb des Dimers oder mit der Proteinumgebung - für diese Funktionalisierung durch Asymmetrie verantwortlich sind.

Als Beispiel aus dem Berichtszeitraum sei hier der photoangeregte Triplet-Zustand von  $P_{680}$  in isolierten Reaktionszentren vom Photosystem II in gefrorener Lösung genannt, von dem durch zeitaufgelöste ENDOR-Spektroskopie die z-Komponenten der Protonen-Hyperfein-Tensoren gemessen werden konnten /DKG 96/ (s. Abb. 5). Sie stellen empfindliche Sonden für die Spindichte-Verteilung im Dimer dar. Die Ergebnisse zeigen, daß bei tiefen Temperaturen (10 - 20 K) die Dimeren-Partner im primären Donator  $P_{680}$  nur schwach gekoppelt sind, wobei der Triplet-Zustand weitgehend auf einem monomeren Chlorophyll a-Molekül lokalisiert ist.

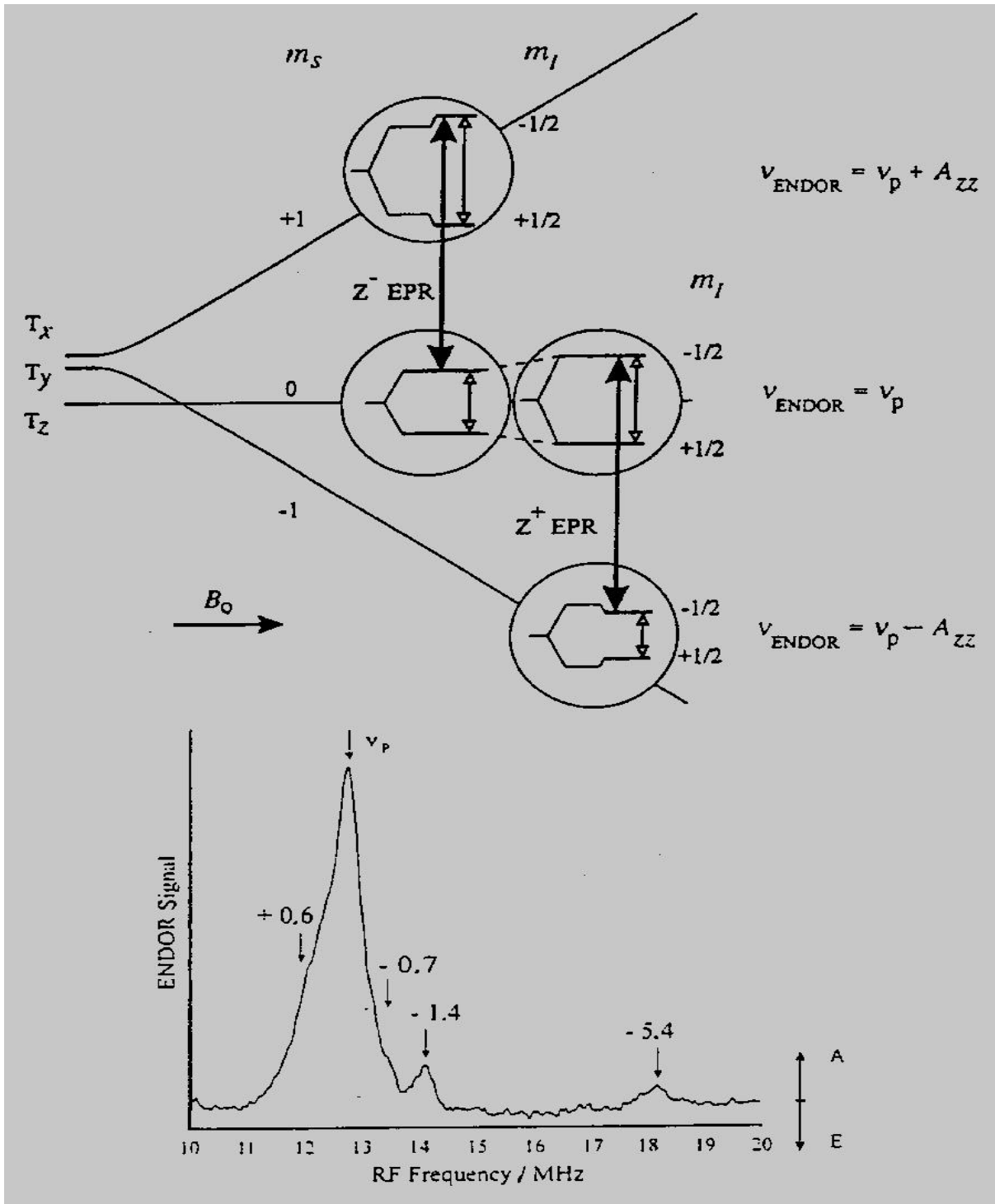


Abb. 5: Oben: Spin-Energieniveaus eines Triplett-Moleküls (z-Achse  $\parallel B_0$ ),  $D > 0$ , mit Hyperfeinwechselwirkung mit 1 Proton ( $A_{zz} > 0$ ). EPR- und ENDOR-Übergänge sind durch Pfeile markiert.

Unten: Zeitaufgelöstes X-Band-ENDOR-Spektrum vom Triplett-Zustand  $T_{P680}$  in PS II-Reaktionszentren, die aus Spinat isoliert wurden ( $T = 10$  K). Der  $Z^+$ -EPR-Übergang wurde gesättigt. Die Zahlen an den Pfeilen bedeuten die durch Simulation gewonnenen  $A_{zz}$ -Hyperfeinkopplungen /DKG 96/.

I.2 Spinkorrelierte Radikalpaare nach lichtinduzierter Ladungstrennung

In den bakteriellen und pflanzlichen RCs photosynthetisierender Organismen werden im Verlauf des lichtinduzierten ET auf der sub-ns-Zeitskala ladungstrennte Radikalpaare  $P^{+\bullet}Q^{\bullet}$  aus Chlorophyll-Kation und Chinon-Anion gebildet. Da die Bildungszeit kurz gegen die Zeitkonstanten der Wechselwirkungen im Spinsystem ist, wird  $P^{+\bullet}Q^{\bullet}$  spinpolarisiert geboren. Bei genügend schneller EPR-Detektion (im ns-Bereich) lassen sich spinpolarisierte Spektren mit stark gesteigerter Nachweisempfindlichkeit beobachten, deren charakteristische Emissions-/Absorptions-Linienform Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte aus den Vorläuferzuständen zu ziehen erlaubt.

In Fortsetzung unserer Hochfeld-EPR-Experimente am spinkorrelierten Radikalpaar  $P_{65}^{+\bullet}Q_A^{\bullet}$  in bakteriellen RCs von *Rb. sphaeroides* (s. Ber. 92-94) wurden in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Stehlik (TP B3) und Lubitz (TU Berlin) an lichtinduzierten Radikalpaaren  $P_{700}^{+\bullet}A_1^{\bullet}$  im Photosystem I von Cyanobakterien *S. elongatus*, das dem pflanzlichen PS I entspricht, gepulste W-Band-EPR-Messungen durchgeführt /EPB 97/. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Struktur dieses Radikalpaares ( $A_1$  ist das Phyllochinon Vitamin  $K_1$ ) mit der des bakteriellen  $P_{65}^{+\bullet}Q_A^{\bullet}$  zu vergleichen und die Position von  $A_1$  relativ zu  $P_{700}$  zu bestimmen. Diese Information ist besonders deshalb interessant, weil in den neuesten Röntgenstruktur-Untersuchungen des PS I mit 4 Å Auflösung /3/ der Akzeptor  $A_1$  nicht eindeutig identifiziert und lokalisiert werden konnte.

Ein wesentlicher Schritt zur Lösung dieses Problems gelang mit der Auflösung und Analyse der spinpolarisierten W-Band-Spektren von  $P_{700}^{+\bullet}A_1^{\bullet}$  in gefrorenen PS I-Präparationen. Abb. 6 zeigt die Radikalpaar-Spektren von PS I und vom bakteriellen RC (Zn-b RC) im X(9,7 GHz)-, K(24 GHz)- und W(95 GHz)-Band und demonstriert, daß erst mit der Hochfeld-EPR die Unterschiede in der relativen Orientierung von Donator und Akzeptor aufgelöst werden können. Offensichtlich ist  $A_1$  völlig anders orientiert bezüglich der Richtung der magnetischen Dipolachse zwischen den Radikalpaar-Partnern als  $Q_A$  (s. Tieffeldseite des EPR-Spektrums), während dagegen die Donatoren  $P_{700}$  und  $P_{865}$  sehr ähnliche Orientierungen aufweisen (s. Hochfeldseite). Inzwischen wurden weitere EPR-Experimente - auch an PS I-Einkristallen - in den Gruppen Lubitz und Stehlik durchgeführt und die Position von  $A_1$  eindeutig bestimmt /StM 97/.



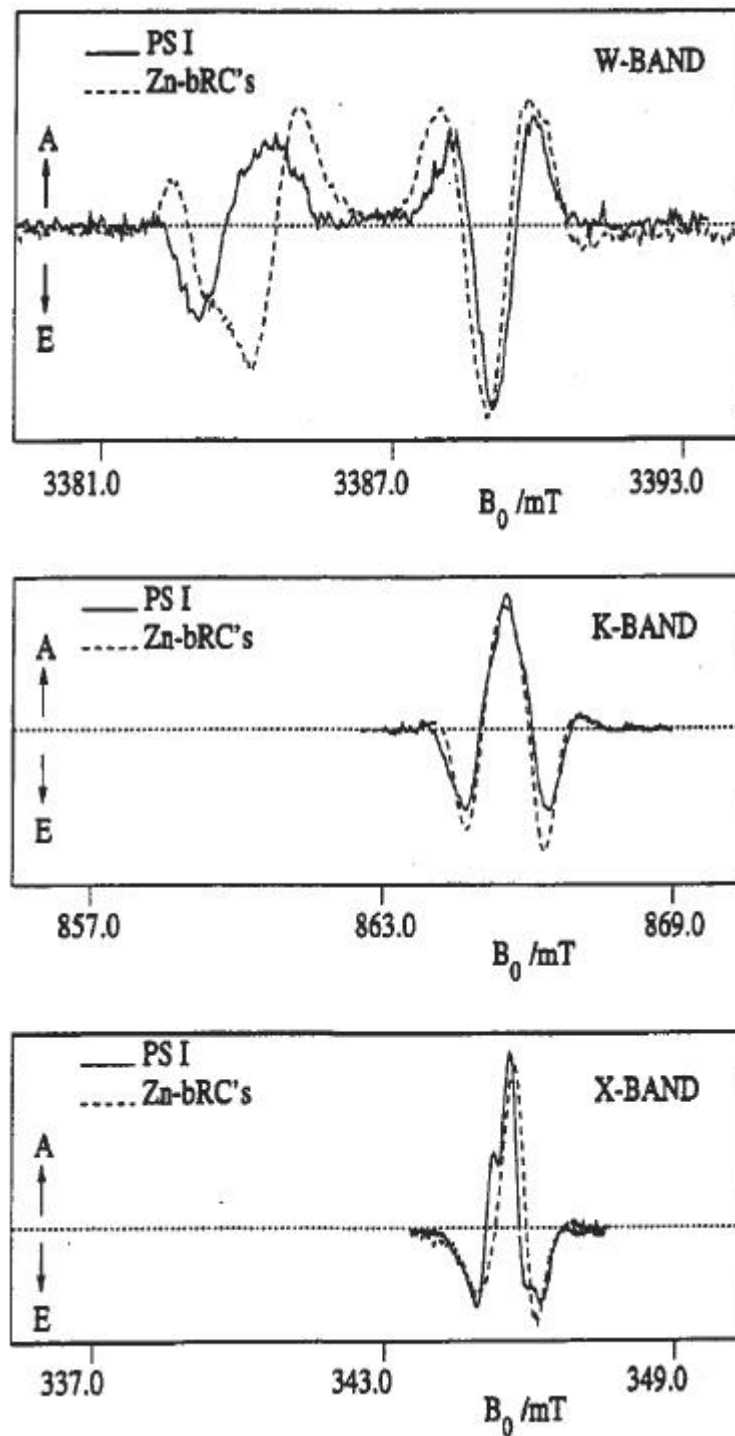


Abb. 6: Vergleich der spinpolarisierten EPR-Spektren von  $P_{700}^+A_1^-$  in PS I und  $P_{865}^+Q_A^-$  in Zn-substituierten bakteriellen RCs bei drei Mikrowellenfrequenzen (X-, K-, W-Band) in gefrorener Lösung /EPB 97/.

Ein ganz wesentlicher Anwendungsaspekt der gepulsten Hochfeld-EPR an spinkorrelierten Radikalpaaren in Photoprozessen ist die Möglichkeit, eventuelle Konformationsänderungen der Kofaktoren infolge lichtinduzierter Ladungstrennung mit hoher Präzision nachzuweisen. Derartige molekulare Umlagerungen sind für die Quantenausbeute lichtinduzierter Elektronentransfer-Prozesse sehr wichtig, und am Beispiel des sekundären Chinonakzeptors  $Q_B$  in *Rb. sphaeroides* wurden sie kürzlich erstmals durch Vergleich von Hell/Dunkel-Röntgenbeugungen, d.h. mit/ohne ET, an RC-Einkristallen nachgewiesen /2/. Auch zeitaufgelöste Hochfeld-EPR-Spektren an den Radikalpaaren können im Prinzip derartige Informationen mit großer Präzision der Koordinaten liefern, und das sogar an gefrorenen RC-Lösungen. Tatsächlich zeigt die Spektrenanalyse der W-Band-Experimente am  $R_{65}^+Q_A^{\bullet}$ , daß innerhalb einer Fehlergrenze in den Koordinaten von  $\pm 0,3 \text{ \AA}$  das  $Q_A$  in seiner Bindungstasche keine lichtinduzierten Konformationsänderungen erfährt. Offensichtlich ist  $Q_A$  von den Aminosäure-Resten seiner Proteinumgebung stärker durch H-Brücken fixiert als  $Q_B$ . Informationen dieser Art sind höchst aufschlußreich für ein detailliertes Verständnis der ET-Charakteristika auf molekularer Ebene (s. unten).

### I.3 Chinon-Akzeptoren in der Photosynthese

Chinone spielen in der Photosynthese eine wichtige Rolle als Akzeptoren im lichtinduzierten Elektronentransfer in pflanzlichen und bakteriellen RCs. Im RC von *Rb. sphaeroides* beispielsweise ist das gleiche Ubichinon-10 sowohl als 1-Elektronen-Akzeptor ( $Q_A$ ) als auch als 2-Elektronen-Akzeptor ( $Q_B$ ) am ET beteiligt; ihre unterschiedliche Funktion wird durch spezifische Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung erreicht, z.B. durch H-Brückenbildung zu benachbarten Aminosäureresten.

In Fortführung erster Hochfeld-EPR-Untersuchungen an Chinon-Anionradikalen in gefrorener Lösung (s. Ber. 92-94) haben wir gepulste EPR- und ENDOR-Experimente im W-Band (95 GHz) am Ubisemichinon-Anion in bakteriellen RCs von *Rb. sphaeroides* und an Modellchinonen durchgeführt /RPM 95, RMP 98/. Durch Vergleich von protonierten und deuterierten Proben konnten die Hyperfeinkopplungen von innermolekularen Protonen und H-Brücken-Protonen der Umgebung getrennt werden. Infolge der hohen Orientierungsselektivität von Hochfeld-ENDOR (s. Abb. 3) konnten auch die Richtungen der H-Brücken bestimmt werden. Die Ergebnisse der Spektrensimulationen der Hochfeld-Spektren zeigen, daß sowohl die g-Tensor- als auch die Hyperfeintensor-Komponenten geeignete Sonden zur Charakterisierung der Chinonradikale und ihrer H-Brücken-Wechselwirkungen in ihrer Proteinbindungstasche

sind. Derartige Informationen tragen wesentlich zum Verständnis der Funktionalisierung der Kofaktoren im ET-Prozeß infolge Wechselwirkungen mit dem umgebenden Protein bei.

Neben diesen *statischen* Kofaktor-Protein-Wechselwirkungen sind auch die *dynamischen* Eigenschaften der Kofaktoren in ihrer Bindungstasche von großem Interesse, besonders wenn die Zeitkonstanten der molekularen Bewegungen vergleichbar mit den Zeitkonstanten des Elektronentransfers sind. In diesem Fall erwartet man, daß auch die Dynamik von Kofaktor und Protein wesentlichen Einfluß auf die biologische Funktion hat. Aus diesem Grund besteht z.Zt. ein großes Interesse an Experimenten, die relativ langsame Bewegungsvorgänge (im  $\text{ps}$ -Bereich) in Echtzeit beobachten können, da in diesem Zeitbereich die ET-Dynamik der Chinon-Akzeptoren liegt und die Computer-Simulation derartig langsamer Prozesse durch Molecular-Dynamics-Verfahren (noch) nicht möglich ist.

Deshalb haben wir die anisotrope stochastische Bewegung von Ubisemichinon-Radikalen in gefrorenen RC-Lösungen von *Rb. sphaeroides* und in gefrorenen Isopropanollösungen mit der gepulsten Hochfeld-EPR im W-Band untersucht [RGM 96]. Unter Ausnutzung der hohen spektralen und zeitlichen Auflösung unseres Spektrometers konnte aus den Echo-detektierten 2 D-Spektren die Anisotropie der  $T_2$ -Relaxationsprozesse der  $Q^{\bullet}$  in beiden LösungsmittelMatrices - bestimmt und dadurch die Richtung der H-Brückenbindungen zur Matrix aufgeklärt werden. Die anisotrope  $T_2$ -Relaxation wird durch die stochastischen Torsionsschwingungen ("Librationen") der Chinone um H-Brücken zwischen den C-O-Gruppen im Chinon und spezifischen Aminosäuren der  $Q_A$ -Bindungstasche im Protein ("*in vivo*") bzw. zum Isopropanol ("*in vitro*") bewirkt. Die Information über die Librationsbewegung steckt in den anisotropen Echo-Zerfällen der 2 D-EPR-Spektren, in denen das Zeeman-Magnetfeld und die zeitliche Puls-Separation die beiden Variablen sind (s. Abb. 7). Deutlich erkennt man, daß die Echo-Zerfälle entlang der kanonischen Orientierungen  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  verschieden sind und daß sich darüber hinaus die *in vivo*-Spektren von den *in vitro*-Spektren unterscheiden. Die Analyse im Rahmen der hier noch gültigen Redfield-Näherung in der Relaxationstheorie zeigt, daß bei tiefen Temperaturen  $Q_A^{\bullet}$  (*in vivo*) vorwiegend um die x-Achse (C-O-Richtung),  $Q^{\bullet}$  (*in vitro*) dagegen um die z-Achse (senkrecht zur Chinon-Ebene) oszilliert. Diese Ergebnisse lassen sich z.B. an Hand der aus der Röntgenstruktur bekannten Aminosäure-Umgebung von  $Q_A$  verstehen. Sie beweisen, daß Hochfeld-2 D-EPR-Methoden sehr geeignet sind zur Aufklärung der Kofaktor-Protein-Dynamik im  $\text{ps}$ -Bereich.

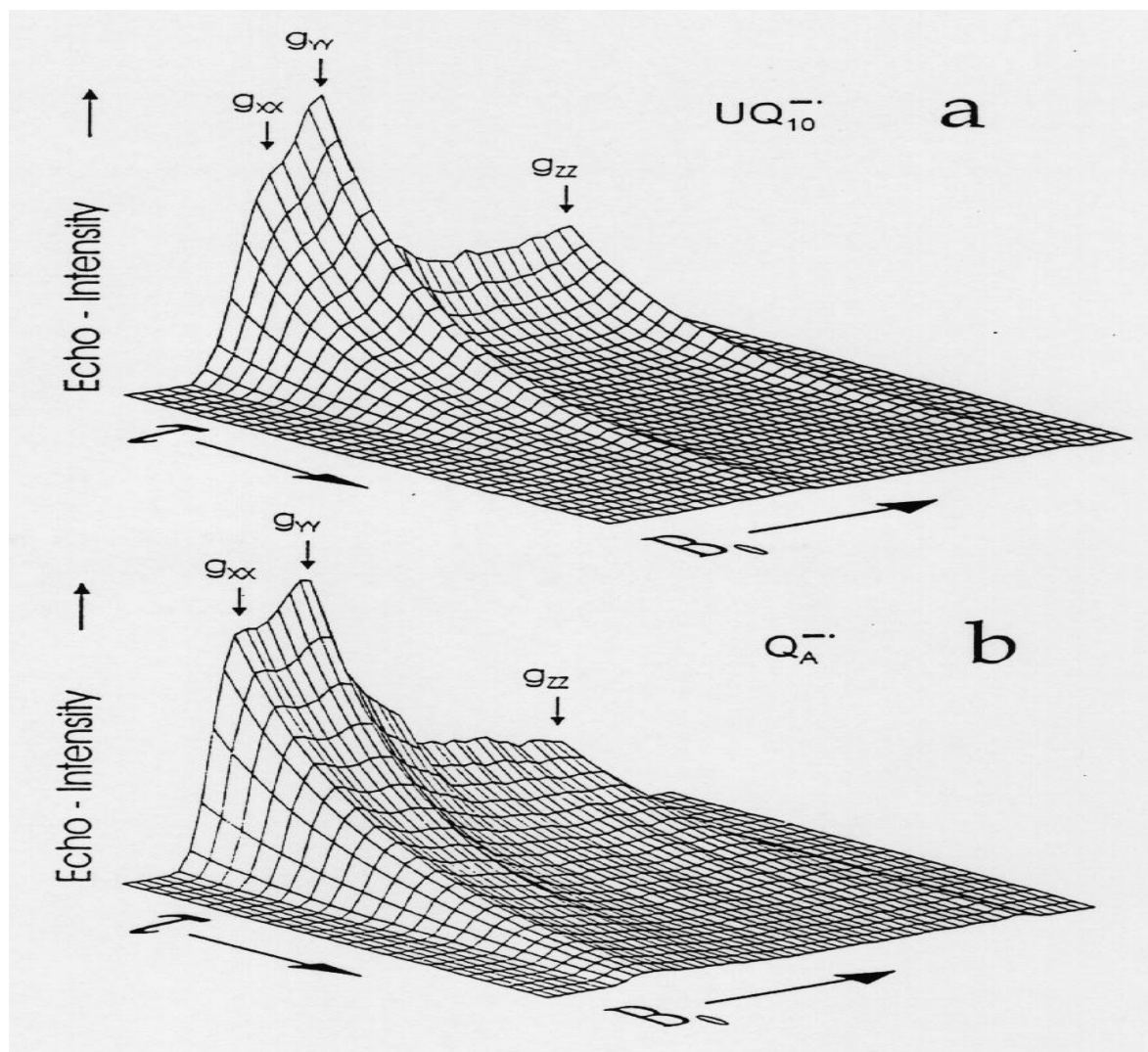


Abb. 7: Zweidimensionale 2-Puls-Echo-EPR-Spektren (Pulsseparation  $\hat{\theta}$ , Magnetfeld  $B_0$ ) vom (a) Radikalanion von Ubichinon-10 in perdeutertem Isopropanol und vom (b) primären Akzeptor-Chinon  $Q_A^{\bullet-}$  (Ubichinon-10) in Zn-substituierten RCs von *Rb. sphaeroides*. T = 115 K. /RGM 96/.

Zum Abschluß dieses Kapitels über die Hochfeld-EPR soll noch darauf hingewiesen werden, daß die wachsende Verfügbarkeit von präzisen g-Faktor-Daten, wie sie durch die hohe Zeeman-Auflösung der mm- und sub-mm-EPR-Spektroskopie ermöglicht wird, jetzt nach verbesserten g-Faktor-Theorien zu deren molekularer Interpretation verlangt. In dieser Hinsicht läßt sich in der Literatur der letzten Jahre ein bemerkenswerter Fortschritt konstatieren, zu dem auch Arbeiten aus dem TP B4 beigetragen haben /MöP 96, KTU 97, TUK 97/.

### **Unterprojekt II (UP II):**

#### **Struktur und Dynamik biomimetischer Modellsysteme in photoinduzierten Transferprozessen**

(Batchelor, Doubinskii, Elger, Endeward, Fuchs, Fuhs, Huber, Johnen, Kay, Lopez, Möbius, Müller, Osintsev, Plato, Prisner, Rohrer, Saniter, Savitsky, Schlüpmann, Törring, Weber, Weis, Wittenberg; AG Levanon: Berg, Berman, Galili, Hasharoni, Levanon, Michaeli, Shuali)

/BSM 95, HLG 95, KAB 95, KDM 95, KKB 95, FBM 96, HuF 96, FGD 96, EKW 97, EMT 97, FIO 97, FMH 97, KDM 97, LeM 97, MME 97, SSP 97, EFM 98, EPW 98, EWM 98, KaM 98; AG Levanon: BIL 95, HaL 95, HLG 95, KKB 95, LeH 95, MML 95, GSW 96, HEO 96, HLG 96, Lev 96, ALS 98, HWB 98, KBK 97 LGR 98/

Die im Berichtszeitraum erzielten Ergebnisse der zeitaufgelösten EPR an biomimetischen Modellsystemen der Photosynthese wurden in Zusammenarbeit mit der AG Kurreck (TP B9) und AG Levanon (Jerusalem) erzielt. Die Ergebnisse an kovalent verknüpften Porphyrin-Chinon-"Diaden" und -"Triaden" aus der AG Kurreck sind ausführlich im Bericht des TP B9 beschrieben, weshalb sie hier nur zusammenfassend dargestellt werden sollen. Weiterhin wird hier über die Ergebnisse der Zusammenarbeit mit der AG Levanon am wichtigen Beispiel der flüssigen Kristalle als anisotropes Lösungsmittel für ET-Systeme berichtet werden. Für die weiteren Ergebnisse wird auf die Liste der Veröffentlichungen des TP B4 verwiesen.

#### II.1 Zeitaufgelöste 9,5 GHz- und 95 GHz-EPR an lichtinduzierten Radikalpaaren kovalent verknüpfter Porphyrin-Chinon-Systeme

An Porphyrin-Chinon-Diaden und Porphyrin-Chinon-Chinon-Triaden wurde die Spin- und ET-Dynamik der lichtinduzierten Radikalpaare (RPs) mit Hilfe der spinpolarisierten EPR-Spektren aufgeklärt. Die Elektronenspin-Polarisation der RPs wird durch ein komplexes Zusammenspiel der Prozeßdynamik der Ladungsrekombination, der Elektronen-Spin-Spin-Wechselwirkung und der Spin-Gitter-Relaxation kontrolliert. Die Aufklärung der Spindynamik gelang nur durch die Messung der zeitaufgelösten EPR-Spektren bei *zwei* Magnetfeldern und

Mikrowellenfrequenzen, und zwar im X-Band und im W-Band, sowie durch Vergleich der Spektren von *unterschiedlich* verknüpften Porphyrin-Chinonen, und zwar mit einer gesättigten Cyclohexylen-Brücke und mit einer ungesättigten Phenylen-Brücke /EFM 98, EWM 98/.

Abb. 8 zeigt am Beispiel einer Zn-Porphyrin-Chinon(A)-Chinon(B)-Triade (ZnP-Q<sub>A</sub>-Q<sub>B</sub>) aus der AG Kurreck (s. Bericht TP B9) das Reaktionsschema mit den verschiedenen miteinander konkurrierenden Prozessen Fluoreszenz, Internal Conversion (IC), Intersystem Crossing (ISC), Elektronentransfer (ET) und Rekombination der RPs. Nach Absorption eines Photons wird der angeregte Singulett-Zustand des Zn-Porphyrins gebildet (\*ZnP<sup>S</sup>). Bei Raumtemperatur erfolgt Singulett-ET unter Bildung von RPs im Singulett-Zustand.

Da deren Rekombination schneller als  $10^8 \text{ s}^{-1}$  erfolgt, zerfallen die Singulett-RPs, bevor Singulett-Triplett-Zustandsmischung Triplett-RPs in EPR-detektierbarer Konzentration bilden kann. Bei tieferer Temperatur kann dagegen ISC zum angeregten Triplett-Zustand \*ZnP<sup>T</sup> mit dem Singulett-ET konkurrieren. Die aus \*ZnP<sup>T</sup> geborenen Triplett-RPs sind EPR-detektierbar und ihre Spindynamik sowie deren zeitliche Entwicklung in unterkühlter Ethanol-Lösung (140 - 160 K) und in der nematischen Phase vom Flüssigkristall E7 (230 - 280 K) konnten mit schneller EPR im X- und W-Band beobachtet und analysiert werden (Doktorarbeiten G. Elger und M. Fuhs).

Es zeigt sich, daß zwei verschiedene Spinpolarisations-Mechanismen berücksichtigt werden müssen: ISC im \*ZnP bevölkert die Triplett-Niveaus im \*ZnP<sup>T</sup> selektiv, die anschließende Spin-Gitter-Relaxation (SLR) hat im Temperaturbereich, in dem die RPs beobachtbar sind, eine Zeitkonstante  $T_1$  des Triplett-Zustandes von ca. 50 ns. Elektronentransfer auf dieser Zeitskala transferiert die Spinpolarisation zu den Triplett-RPs (ZnP<sup>S+</sup>-Q<sub>A</sub><sup>S-</sup>-Q<sub>B</sub>)<sup>T</sup> und (ZnP<sup>S+</sup>-Q<sub>A</sub><sup>S-</sup>-Q<sub>B</sub><sup>S+</sup>)<sup>T</sup> über den Triplett-Mechanismus. Die gebildeten RPs sind relativ stark Austausch-gekoppelt mit stationären Austauschwechselwirkungen  $J$  von 50 - 200 mT. Durch den Radikalpaar-Mechanismus im Zusammenspiel mit schneller anisotroper SLR und schneller Singulett-Elektronenrekombination wird die an den RP-Spektren beobachtete Spinpolarisation auf der  $\mu\text{s}$ -Zeitskala erzeugt.

Ein wesentlicher Aspekt in diesem Interpretationsmodell für die beobachteten Spinpolarisationen in den X- und W-Band-EPR-Spektren ist die angenommene anisotrope SLR in den unterkühlten Lösungen der Donator-Akzeptor-Komplexe. Wir führen sie auf eine zeitliche Modulation der Austauschwechselwirkung infolge der restlichen Flexibilität der Brücke zwischen den RP-Partnern zurück /SSP 97, A. Osintsev, M. Fuhs, G. Elger, A. Popov, K.

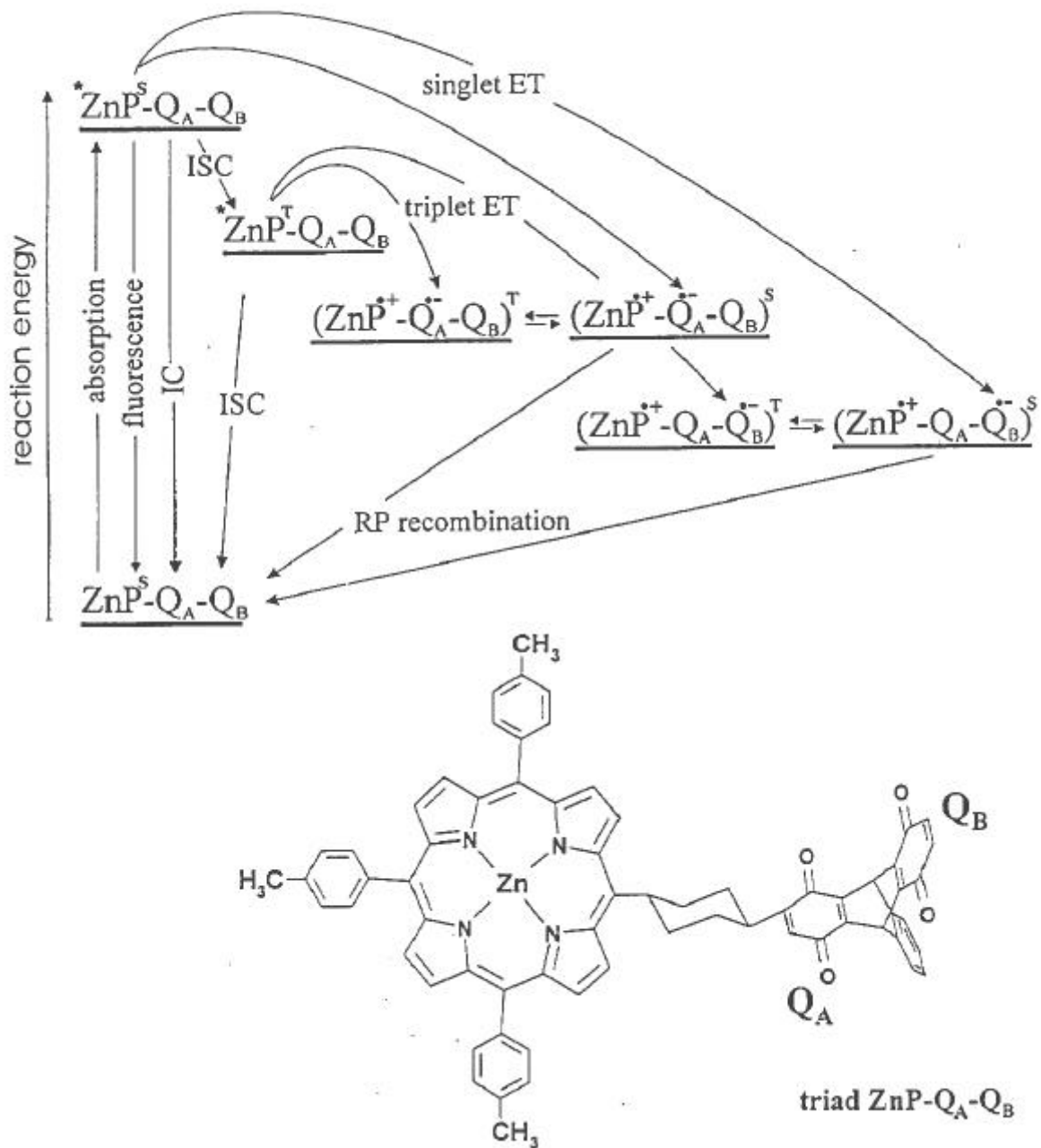


Abb. 8: Reaktionsschema nach Lichtanregung einer Zn-Porphyrin-Chinon-Chinon-Triade (ZnP-Q<sub>A</sub>-Q<sub>B</sub>). Die verschiedenen Zerfallskanäle sind im Text erklärt. /EWM 98/.

Möbius, Publikation in Vorbereitung/. Die Modulationsamplitude von J muß sich über einen Bereich von 10 mT bis 2 T erstrecken, damit der Singulett-Zustand einerseits energetisch nahe an  $T_0$  und andererseits sowohl für X-Band- als auch W-Band-EPR nahe an T- kommen kann. Diese Forderung ist notwendig, um über  $ST_0$ - und ST-Mischung die beobachteten emissiven Spektren im X-Band und im W-Band erklären zu können.

Die Dynamik des RP infolge der Spinwechselwirkungen und Ladungsrekombination wird mit der stochastischen Liouville-Gleichung beschrieben, wobei zur Vereinfachung des Lösungsweges als einzige zeitlich fluktuierende Konformationskoordinate der Winkel  $\mathcal{E}(t)$  zwischen den Porphyrin- und Chinonebenen eingeführt wird (s. Abb. 9).

Das Chinon kann zwar nicht frei um die Bindungsachse rotieren, aber behinderte Torsionsoszillationen in Form von Rotationsdiffusion in dem Potential  $U(t) = U_0 \cdot \sin^2 \mathcal{E}(t)$  ausführen. Die Austauschwechselwirkung hängt dann ebenfalls vom Winkel  $\mathcal{E}(t)$  ab:

$$J(t) = J_0 + J_1 \cdot \cos^2 \mathcal{E}(t),$$

da  $J_1$  proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals S zwischen den  $p_z$ -Orbitalen an der Verknüpfungsstelle von Porphyrin und Chinon ist, wobei S proportional zu  $\cos \mathcal{E}$  angesetzt wird.

In Abhängigkeit von  $\mathcal{E}(t)$  kann dann ST-Mischung ( $S \leftrightarrow T$ ) oder  $ST_0$ -Mischung ( $S \leftrightarrow T_0$ ) stattfinden (s. Abb. 9). Da in den unterkühlten Probenlösungen ("soft glass") die Rekombinationszeit des Singulett-RP kurz ist gegen die Rotationsdiffusionszeit der Fluktuation von  $\mathcal{E}(t)$ , wird der Singulett-Zustand vollständig entvölkert werden, sobald er in die Nähe von  $T_0$  oder T. kommt.

Auf der Grundlage dieser Modellvorstellungen lassen sich die zeitaufgelösten EPR-Spektren sowohl im X-Band als auch im W-Band konsistent interpretieren.

## II.2 Flüssige Kristalle als anisotrope Lösungsmittel zum Studium von Elektronentransfer und Spinpolarisation

Der Einsatz von flüssigen Kristallen (LCs) als anisotropes Medium zum Studium von ET und Spindynamik in photoangeregten Donator-Akzeptor-Komplexen hat zwei Vorteile:

Erstens bewirken LCs - ähnlich der Proteinmatrix von *in vivo*-Systemen - anisotrope Einschränkungen bei Konformationsänderungen der Komplexe mit möglichen Konsequenzen auf die ET-Dynamik.



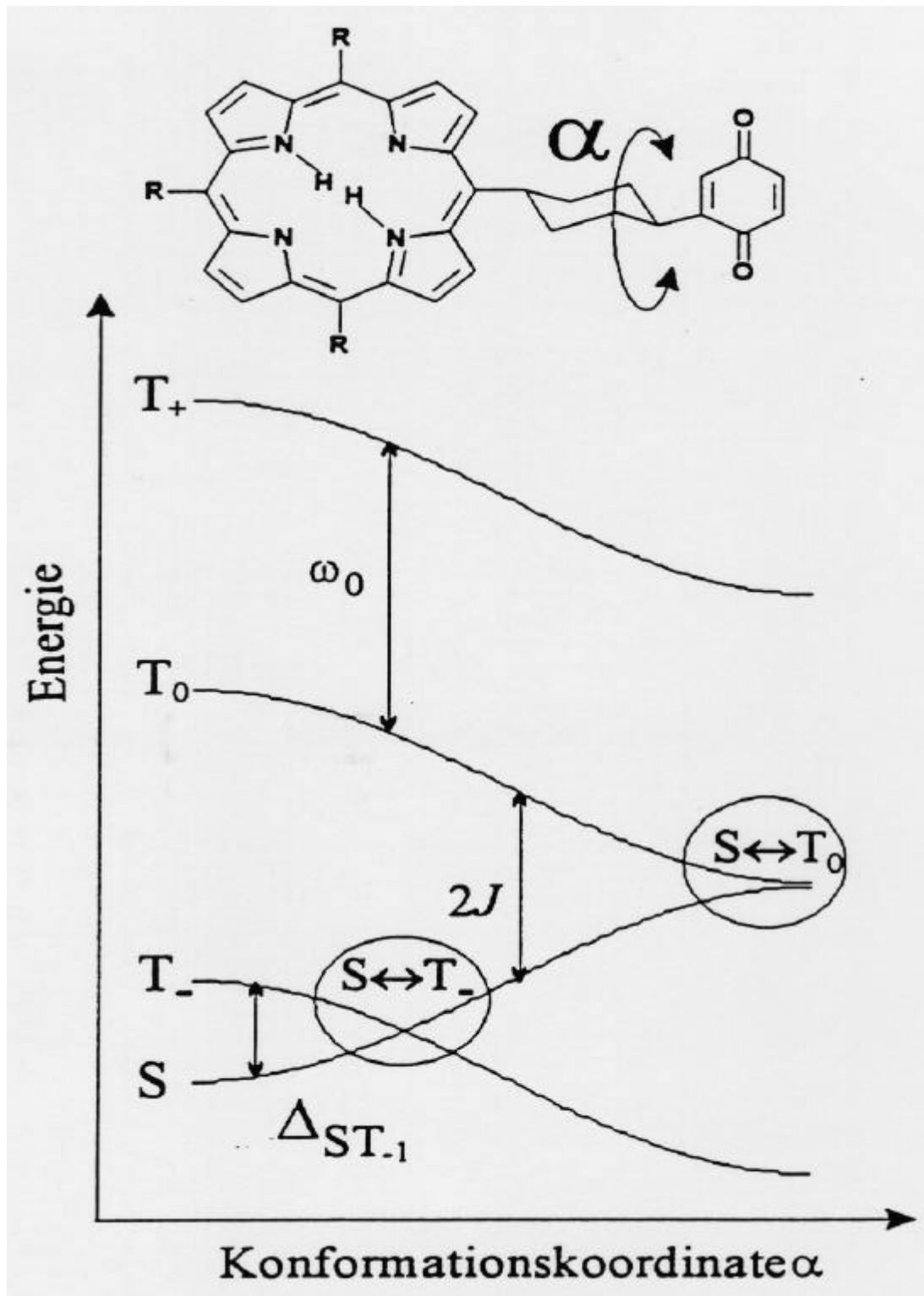


Abb. 9: Definition der Konformationskoordinate  $\alpha$  und Variation der Singulett- und Triplett-Energien bei Variation von  $\alpha$ . Die Energieabstände  $2J$  und  $\Delta_{ST.1}$  fluktuieren mit  $\alpha(t)$  und erlauben in bestimmten Bereichen von  $\alpha$  Singulett-Triplett-Mischungen (Doktorarbeit G. Elger).

Zweitens können LCs den ET soweit verlangsamen, daß die transienten Zwischenzustände in das Beobachtungsfenster der zeitaufgelösten EPR (ca. 10<sup>-10</sup> s) fallen, d.h. sie ermöglichen den EPR-Nachweis von Triplett- und Radikalpaar-Zuständen über einen weiten Temperaturbereich bis hin zur flüssigen nematischen Phase.

Um die spinpolarisierten Transienten von lichtinduzierten ET-Prozessen mit der zeitaufgelösten EPR beobachten zu können, müssen die ET-Ratenkonstanten  $k_{ET}$  um drei bis vier Größenordnungen im Vergleich zu den ultraschnellen Raten in isotroper Lösung bei Raumtemperatur reduziert werden. Glücklicherweise bewirken die inhärenten Eigenschaften von LCs, daß die relevanten ET-Raten in den Grenzbereich des Lösungsmittel-kontrollierten adiabatischen ET verschoben werden können, d.h.  $k_{ET}$  kann in den EPR-detektierbaren Bereich von 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> abgestimmt werden.

Die Physik hinter diesem "Retardierungs"-Effekt läßt sich folgendermaßen erklären /HaL 95, LeM 97/: Lichtinduzierter intramolekularer ET in einem Donator-Spacer-Akzeptor-Komplex (DsA) läßt sich als Bewegung des angeregten Reaktanden \*DsA auf seiner Freien-Energie-Hyperfläche, die sich mit der Hyperfläche des ladungsseparierten Produkt-Zustandes D<sup>+</sup>\*sA<sup>•</sup> schneidet (anticrossing), beschreiben, d.h. der Reaktand kann von einer Hyperfläche zur anderen übergehen. Nach dem Übergang ist die Ladungsverteilung im Molekülkomplex verändert und das Gleichgewicht mit der Solvathülle gestört. Deshalb muß ein dielektrischer Relaxationsmechanismus die Lösungsmittel-Dipole hinsichtlich der neuen Ladungsverteilung im ladungsseparierten Komplex reorganisieren. Die zugehörige dielektrische Relaxationszeit  $\hat{\tau}_D$ , die Debye-Relaxationszeit, hängt von den Lösungsmiteleigenschaften ab. Folglich ist die Bewegung des Reaktanden auf den Energie-Hyperflächen mit den Kernbewegungen des Lösungsmittels gekoppelt, was durch die Reorganisationsenergie  $\lambda$  beschrieben wird. Für schnelle Lösungsmittel-Relaxationsdynamik, bei der die Kernbewegungen schnell gegen die Zeitskala des ET sind (Grenzfall des nichtadiabatischen ET), ist die ET-Rate gegeben durch /9/

$$k_{ET}^{na} = \frac{2\tilde{\delta}}{h} V^2 (FC)$$

mit dem elektronischen Kopplungsmatrixelement  $V$  zwischen den Anfangs- und Endzuständen, \*DsA und D<sup>+</sup>\*sA<sup>•</sup>, sowie dem thermisch gemittelten Franck-Condon-Faktor

$$(FC) = (4\tilde{\delta} \lambda kT)^{-1/2} \cdot \exp[-(\tilde{G}^0 + \lambda)^2 / 4\lambda kT]$$

Die kritische Größe in der Marcus-Theorie des Elektronentransfers, die entscheidet, ob die

Lösungsmittelrelaxation (näherungsweise beschrieben durch eine einzige Relaxationszeit  $\hat{\tau}_L$ ) schnell ist auf der Zeitskala des ET, ist der "adiabaticity factor"  $\mathcal{E} = 4\tilde{V}^2\hat{\tau}_L/\hbar$ . Für nichtadiabatischen ET ist  $\mathcal{E} \ll 1$ , für adiabatischen ET ist  $\mathcal{E} > 1$ . In unterkühlten Lösungen ("soft glass") liegt bei den Donator-Akzeptor-Komplexen, die im TP B4 untersucht wurden, der adiabatische Grenzfall vor, und die Lösungsmitteldynamik muß bei der Beschreibung von  $k_{ET}^a$  explizit berücksichtigt werden /10,11/. Sie wird durch die longitudinale dielektrische Relaxationszeit  $\hat{\tau}_L$  des Lösungsmittels charakterisiert. Die Konsequenz ist eine adiabatische Korrektur der ET-Rate

$$k_{ET}^a = k_{ET}^{pa}/(1 + \mathcal{E}),$$

wodurch

$$k_{ET}^a = (\hbar/16\tilde{V}kT)^{1/2} \cdot \frac{1}{\hat{\tau}_L} \exp [-(\tilde{G}^0 + \hbar)^2/4\hbar kT]$$

wird. Bei langsamer Lösungsmittelrelaxation und starker elektronischer Kopplung wird also die ET-Rate unabhängig von  $V$  und proportional zu  $(\hat{\tau}_L)^{-1}$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\hat{\tau}_L$  ist durch die von  $\hat{\tau}_D$  gegeben, da  $\hat{\tau}_L = (\hat{\alpha}_\infty/\hat{\alpha}_s) \cdot \hat{\tau}_D$ . Hierin bedeuten  $\hat{\alpha}_s$  und  $\hat{\alpha}_\infty$  die statischen und optischen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

In isotropen Lösungsmitteln muß man also, um den ET vom schnellen nichtadiabatischen Bereich in einen langsameren adiabatischen Bereich zu verschieben, entweder die Temperatur bis in den soft-glass-Bereich erniedrigen oder hochviskose Lösungsmittel verwenden. Häufig ist es jedoch für die EPR-Spektroskopie günstiger, flüssige Kristalle in ihrer anisotropen Mesophase einzusetzen.

Der physikalische Grund für die Retardierung des ET in der nematischen Mesophase liegt darin, daß generell Elektronentransfer als ein Prozeß aufgefaßt werden muß, bei dem ein inneres elektrisches Feld erzeugt wird, das mit einer Rate fluktuiert, die proportional zu  $(\hat{\tau}_L)^{-1}$  ist /12/. Dieses fluktuiierende elektrische Feld erzeugt ein nematisches Potential, das die molekulare Reorientierungsrate um ca. drei Größenordnungen verlangsamt /13/. Folglich ist  $\hat{\tau}_D$  im LC um einen Retardierungsfaktor  $G$  größer als in isotroper Lösung ( $\hat{\tau}_D^0$ ):

$$\hat{\tau}_D(LC) = G \cdot \hat{\tau}_D^0$$

mit

$$G = \frac{\exp(q/kT) - 1}{q/kT},$$

worin  $q$  die Höhe des nematischen Potentials bedeutet /LeH 95/. Da die longitudinale

Relaxationszeit  $\hat{\omega}_L$  proportional zu  $\hat{\omega}_D$  ist, erfährt  $\hat{\omega}_L$  den gleichen Retardierungseffekt und verlangsamt entsprechend  $k_{ET}^a$ .

Mit dieser Reduktion der ET-Raten in LCs wird die Untersuchung der transienten Zwischenzustände durch zeitaufgelöste EPR über weite Temperaturbereiche erst möglich und erlaubt es, detaillierte Aussagen über ihre Genesis, Elektronenstruktur und Reaktionsdynamik zu machen.

## Literatur

- 1 J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber and H. Michel, *Nature* **318**, 618 (1985)
- 2 M.H.B. Stowell, T.M. McPhillips, D.C. Rees, S.M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **276**, 812 (1997)
- 3 N. Krauß, W.D. Schubert, O. Kluskas, P. Fromme, H.T. Witt, W. Saenger, *Nature Struct.Biol.* **3** (1996) 965; W.D. Schubert, O. Kluskas, N. Krauß, W. Saenger, P. Fromme, H.T. Witt, *J.Mol.Biol.* **272**, 741 (1997)
- 4 E.J. Bylina, C. Kirmaier, L. McDowell, D. Holton and D.C. Youvan, *Nature* **336**, 182 (1988)
- 5 W. Zinth, T. Arlt, S. Schmidt, H. Penzkofer, J. Wachtveitl, H. Huber, T. Nägele, P. Hamm, B. Bibikova, D. Oesterheld, M. Meyer and H. Scheer in: *The Reaction Center of Photosynthetic Bacteria*, M.E. Michel-Beyerle, Ed., Springer Verlag, Berlin, 1996, p. 159
- 6 H. Kurreck and M. Huber, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **34**, 849 (1995)
- 7 O. Burghaus, M. Rohrer, T. Götzinger, M. Plato, K. Möbius, *Meas.Sci.Techn.* **3**, 765 (1992)
- 8 T.F. Prisner, M. Rohrer, K. Möbius, *Appl. Magn.Reson.* **7**, 167 (1994)
- 9 R.A. Marcus, *Annu.Rev.Phys.Chem.* **15**, 155 (1964)
- 10 I. Rips, J. Jortner, *J.Chem.Phys.* **87**, 2090 (1987)
- 11 I. Rips, J. Jortner, *Chem. Phys.Lett.* **133**, 411 (1987)
- 12 H. Sumi, R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* **84**, 4272 (1986)
- 13 A.J. Martin, G. Meier, A. Saupe, *Symp. Faraday Soc.* **5**, 119 (1971)

## Publikationen

### 1995

- BSM 95 S.N. Batchelor, L. Sun, K. Möbius, H. Kurreck  
*Time-resolved EPR studies of covalently linked porphyrin-crown ether-quinones dissolved in liquid crystals*  
*Magn. Reson. Chem.* **33**, S28-S33 (1995)
- DHG 95 A.A. Dubinskii, M. Huber, Y. Grishin, K. Möbius  
*"Unusual" lines observed in low-frequency cw ENDOR of photoexcited triplet state molecules: the primary donor triplet in photosynthetic reaction centers as an example*  
*Appl. Magn. Reson.* **9**, 229-250 (1995)

- HLG 95 K. Hasharoni, H. Levanon, J. Gätschmann, H. Schubert, H. Kurreck, K. Möbius  
*Molecular architecture and environmental effects in intramolecular electron transfer. An electron paramagnetic resonance study*  
J. Phys. Chem. **99**, 7514-7521 (1995)
- HTP 95 M. Huber, J.T. Törring, M. Plato, U. Fink, W. Lubitz, R. Feick, C.C. Schenck, K. Möbius  
*Investigation of the electronic structure of the primary electron donor in bacterial photosynthesis - Measurements of the anisotropy of the electronic g-tensor using high-field/high-frequency EPR*  
Sol. Energy Mater. Sol. Cells **38**, 119-126 (1995)
- KDM 95 C.W.M. Kay, M. Di Valentin, K. Möbius  
*A time-resolved Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR) study of the photoexcited triplet state of free-base tetraphenylporphyrin*  
Sol. Energy Mater. Sol. Cells **38**, 111-118 (1995)
- KKB 95 C.W.M. Kay, H. Kurreck, S.N. Batchelor, P. Tian, J. Schlüpmann, K. Möbius  
*Photochemistry of a butylene linked porphyrin-quinone donor-acceptor system studied by time-resolved and steady-state EPR spectroscopy*  
Appl. Magn. Reson. **9**, 459-480 (1995)
- KAB 95 H. Kurreck, S. Aguirre, S.N. Batchelor, H. Dieks, J. von Gersdorff, C.W.M. Kay, H. Moessler, H. Newman, D. Niethammer, J. Schlüpmann, J. Sobek, M. Speck, T. Stabingis, L. Sun, P. Tian, A. Wiehe, K. Möbius  
*Mimicking primary processes in photosynthesis. Photochemistry of covalently linked porphyrin quinones by EPR spectroscopy*  
Sol. Energy Mater. Sol. Cells **38**, 91-110 (1995)
- Möb 95 K. Möbius  
*High-field/high-frequency EPR/ENDOR - a powerful new tool in photosynthesis research*  
Appl. Magn. Reson. **9**, 389-407 (1995)
- PIM 95 M. Plato, K. Möbius  
*Structural characterization of the primary donor in photosynthetic bacteria by its electronic g-tensor*  
Chem. Phys. **197**, 289-295 (1995)
- PEB 95 T.F. Prisner, A. van der Est, R. Bittl, W. Lubitz, D. Stehlik, K. Möbius  
*Time-Resolved W-band (95 GHz) EPR spectroscopy of Zn-substituted reaction centers of Rhodospirillum rubrum R-26*  
Chem. Phys. **194**, 361-370 (1995)
- RPM 95 M. Rohrer, M. Plato, F. MacMillan, Y. Grishin, W. Lubitz, K. Möbius  
*Orientation-selected 95 GHz high-field ENDOR spectroscopy of randomly oriented plastoquinone anion radicals*  
J. Magn. Reson. **A116**, 59-66 (1995)
- 1996**
- CPT 96 S.D. Chemerisov, G.D. Perekhodtsev, D.S. Tipikin, Y.S. Lebedev, A.I. Prokof'ev, A.I. Aleksandrov, A.A. Doubinskii, K. Möbius, O.G. Poluektov, J. Schmidt  
*Magnetic properties of metal-quinone high-spin complexes prepared by solid-state mechano-activation and by chemical synthesis in solution*  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 1959-1968 (1996)

- DKG 96 M. Di Valentin, C.W.M. Kay, G. Giacometti, K. Möbius  
*A time-resolved electron nuclear double resonance study of the photoexcited triplet state of  $P_{680}$  in isolated reaction centers of photosystem II*  
Chem. Phys. Lett. **248**, 434-441 (1996)
- HuF 96 M. Huber, M. Fuhs  
*Frontier orbitals of porphyrin electron donors in biomimetic model compounds*  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **100**, 2057-2064 (1996)
- FBM 96 J. Fajer, K.M. Barkigia, D. Melamed, R.M. Sweet, H. Kurreck, J. von Gersdorff, M. Plato, H.-C. Rohland, G. Elger, K. Möbius  
*Molecular structures of porphyrin-quinone models for electron transfer*  
J. Phys. Chem. **100**, 14236-14239 (1996)
- FGD 96 M. Fuchs, J. von Gersdorff, H. Dieks, H. Kurreck, K. Möbius, T.F. Prisner  
*Transient absorption and time-resolved resonance Raman experiments on covalently linked porphyrin-quinones*  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 949-955 (1996)
- Möb 96 K. Möbius  
*High-field EPR/ENDOR on primary products of photosynthesis in disordered and crystalline media*  
Mol.Phys.Rep. **13**, 9-20 (1996)
- MöP 96 K. Möbius, M. Plato  
*Structure information on the bacterial primary donor  $P^{+}$ , acceptor  $QA^{-}$  and radical pair  $P^{+}-QA^{-}$  as obtained from high-field EPR/ENDOR and MO studies*  
in: The Reaction Center of Photosynthetic Bacteria - Structure and Dynamics, (ed. M.E. Michel-Beyerle), pp. 63-80, Springer, Berlin (1996)
- MPR 96 K. Möbius, T.F. Prisner, M. Rohrer  
*Gepulste Hochfeld-Elektronenspin-Resonanz: Anwendungen in der Photosyntheseforschung*  
Physik. Blätter **52**, 877-880 (1996)
- RGM 96 M. Rohrer, P. Gast, K. Möbius, T.F. Prisner  
*Anisotropic motion of semiquinones in photosynthetic reaction centers of Rhodospira rubra R26 and in frozen isopropanol solution as measured by pulsed high-field EPR at 95 GHz*  
Chem. Phys. Lett. **259**, 523-530 (1996)
- 1997**
- DLM 97 A.A. Doubinskii, Y.S. Lebedev, K. Möbius  
*ENDOR amplitudes of triplet state molecules: I. Electric-circuit analogy treatment*  
Appl. Magn. Reson. **13**, 439-457 (1997)
- DLS 97 A.A. Doubinskii, Y.S. Lebedev, K.M. Salikhov, K. Möbius  
*ENDOR amplitudes of triplet state molecules: II. Orientational dependence of the  $\nu_p$  frequency line and S-T0 mixing*  
Appl. Magn. Reson. **13**, 459-471 (1997)
- EMT 97 G. Elger, H. Möhler, P. Tian, E. Johnen, M. Fuhs, H. Kurreck, K. Möbius  
*EPR studies of photoinduced electron transfer reactions in cyclohexylene linked chlorin-quinones*  
Nukleonika **42**, 293-306 (1997)

- EKW 97 G. Elger, H. Kurreck, A. Wiehe, E. Johnen, M. Fuhs, T. Prisner, J. Vrieze  
*Models for photosynthesis: EPR studies of cyclohexylene-linked porphyrin quinones*  
Acta Chim.Scand. **51**, 593-601 (1997)
- EPB 97 A. van der Est, T.F. Prisner, R. Bittl, P. Fromme, W. Lubitz, K. Möbius, D. Stehlik  
*Time-resolved X-, K-, and W-band EPR of the radical pair state P<sup>+</sup>700A1 - of photosystem I in comparison with P<sub>865</sub><sup>+</sup>QA<sup>-</sup> in bacterial reaction centers*  
J. Phys. Chem. **101**, 1437-1443 (1997)
- FMH 97 M. Fuhs, H. Mößler, M. Huber  
*EPR and ENDOR on chlorin anion and cation radicals: Electronic structure of models for photosynthetic electron transfer*  
Magn.Reson.Chem. **35**, 566-570 (1997)
- FIO 97 J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, K. Möbius  
*X- and W-band time-resolved electron paramagnetic resonance studies on radical-excited triplet pairs between metalloporphyrins and axial-ligating nitroxide radicals*  
J.Phys.Chem. A **101**, 5869-5876 (1997)
- GKD 97 Y. Grishin, C.W.M. Kay, A.A. Doubinskii, K. Möbius  
*A novel loop-gap resonator probehead for EPR and ENDOR at X-band*  
Appl. Magn. Reson. **13**, 387-392 (1997)
- HDK 97 M. Huber, A.A. Doubinskii, C.W.M. Kay, K. Möbius  
*ENDOR on the triplet state of the primary electron donor in the photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides - One step forward in a still unfinished story*  
Appl. Magn. Reson. **13**, 473-485 (1997)
- KDM 97 C.W.M. Kay, M. Di Valentin, K. Möbius  
*Time-resolved EPR and ENDOR study of the photoexcited triplet state of free-base tetraphenylchlorin in a crystalline toluene matrix*  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 2563-2568 (1997)
- KTU 97 M. Knüpling, J.T. Törring, S. Un  
*The relationship between the molecular structure of semiquinone radicals and their g-values*  
Chem.Phys. **219**, 291-304 (1997)
- LeM 97 H. Levanon, K. Möbius  
*Advanced EPR spectroscopy on electron transfer processes in photosynthesis and biomimetic model systems*  
Annu.Rev.Biophys.Biomolec. Struct. **26**, 495-540 (1997)
- LLP 97 W. Lubitz, F. Lendzian, M. Plato, H. Scheer, K. Möbius  
*The Bacteriochlorophyll a Cation Radical Revisited. An ENDOR and TRIPLE Resonance Study*  
Appl. Magn. Reson. **13**, 531-551 (1997)
- MME 97 S. Michaeli, V. Meiklyar, B. Endeward, K. Möbius, H. Levanon  
*Photoinduced Electron Transfer Between C<sub>60</sub> and N,N,N',N'-Tetramethylbenzidine (NTMB). Fourier Transform Electron Paramagnetic Resonance Study*  
Res. Chem. Intermed. **23**, 505-517 (1997)
- Möb 97 K. Möbius  
*ENDOR in liquids*  
in: Foundations of Modern EPR, (eds. G.R. Eaton, S.S. Eaton, K.M. Salikhov), pp. 557-576, World Scientific, River Edge, NJ (1997)

- Pri 97 T.F. Prisner  
*Pulsed high-field EPR*  
in: *Advanced Magnetic and Optical Resonance* (ed. W. Warren), pp. 245-299, Academic Press, New York (1997)
- SSP 97 K.M. Salikhov, J. Schlüpmann, M. Plato, K. Möbius  
*Calculation of triplet-singlet transition efficiencies controlled by relative rotational diffusion of the two constituents of covalently linked radical pairs*  
*Chem. Phys.* **215**, 23-35 (1997)
- StM 97 D. Stehlik, K. Möbius  
*New EPR methods for investigating photoprocesses with paramagnetic intermediates*  
*Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 745-784 (1997)
- TUK 97 J.T. Törring, S. Un, M. Knüpling, M. Plato, K. Möbius  
*On the calculation of G tensors of organic radicals*  
*J. Chem. Phys.* **107**, 3905-3913 (1997)
- WMC 97 V. Weis, W. Mittelbach, J. Claus, K. Möbius, T.F. Prisner  
*Probehead with interchangeable tunable bridged loop-gap resonator for pulsed zero field optically detected magnetic resonance experiments on photoexcited triplet states*  
*Rev.Sci.Instrum.* **68**, 1980-1985 (1997)
- 1998**
- ETM 98 G. Elger, J.T. Törring, K. Möbius  
*Novel loop-gap probe head for time-resolved electron paramagnetic resonance at 9.5 GHz*  
*Rev.Sci.Instrum.* **69**, 3637-3641 (1998)
- EPW 98 B. Endeward, M. Plato, S. Will, E. Vogel, A. Szyzewski, K. Möbius  
*Liquid-phase EPR, ENDOR and TRIPLE resonance studies on corrole and isocorrole cation radicals*  
*Appl. Magn. Reson.* **14**, 69-80 (1998)
- KEG 98 H. Kurreck, G. Elger, J. von Gersdorff, A. Wiehe, K. Möbius  
*EPR studies of photoinduced electron transfer in triad model compounds of photosynthesis*  
*Appl. Magn. Reson.* **14**, 203-215 (1998)
- RMP 98 M. Rohrer, F. MacMillan, T.F. Prisner, A.T. Gardiner, K. Möbius, W. Lubitz  
*Pulsed ENDOR at 95 GHz on the primary acceptor ubisemiquinone in photosynthetic bacterial reaction centers and related model systems*  
*J.Phys.Chem. B* **102**, 4648-4657 (1998)
- SEM 98 A. Szyzewski, B. Endeward, K. Möbius  
*ENDOR study of <sup>a</sup>-irradiated hydrated testosterone orthorhombic single crystals*  
*Appl.Rad.&Isot.* **49**, 59-65 (1998)
- WMP 98 V. Weis, K. Möbius, T. Prisner  
*Optically detected electron spin echo envelope modulation on a photoexcited triplet state in zero magnetic field - A comparison between the zero-field and high-field limits*  
*J.Magn.Reson.* **131** 17-24 (1998)



- BMP 98 A. Bloeiß, K. Möbius, T.F. Prisner  
*High-frequency/high-field electron spin echo envelope modulation study of nitrogen hyperfine and quadrupole interactions on a disordered powder sample*  
J.Magn.Reson. **134**, 30-35 (1998)
- EFM 98 G. Elger, M. Fuhs, P. Müller, J. v. Gersdorff, A. Wiehe, H. Kurreck, K. Möbius  
*Time-resolved EPR studies of photoinduced electron transfer reactions in photosynthetic model porphyrin quinone triads*  
Mol.Phys., **95**, 1309-1323 (1998)
- KaM 98 C.W.M. Kay, K. Möbius  
*A time-resolved electron paramagnetic resonance study of the photoexcited triplet state of free-base porphycene*  
Mol.Phys. **95**, 1013-1019 (1998)
- SzM 98 A. Szyzewski, K. Möbius  
*Structure of free radicals in <sup>a</sup>-irradiated 21-hydroprogesterone single crystals. An EPR/ENDOR study*  
J.Mol.Struct., in press (1998)
- EWM 98 G. Elger, A. Wiehe, K. Möbius, H. Kurreck  
*Time-resolved EPR study of electron transfer in a covalently linked porphyrin-quinone-quinone triad*  
Z.Phys.Chem., in press (1998)
- KPP 98 S. Keinan, M. Pinsky, M. Plato, J. Edelstein, D. Avnir  
*Quantitative evaluation of the near C<sub>2</sub> symmetry of the bacterial photosynthetic reaction center*  
Chem.Phys.Lett., in press (1998)

**AG Levanon** (Auszug im Zusammenhang mit dem SFB 337)

- BIL 95 A. Berman, E.S. Izraeli, H. Levanon, B. Wang, J.L. Sessler  
*Photoinduced intraensemble electron transfer in a base-paired porphyrin-quinone system by time-resolved EPR spectroscopy*  
J.Am.Chem.Soc. **117**, 8252-8257 (1995)
- HaL 95 K. Hasharoni, H. Levanon  
*Attenuation of intramolecular electron transfer rates in liquid crystals*  
J.Phys.Chem. **99**, 4875-4878 (1995)
- HLG 95 K. Hasharoni, H. Levanon, S.R. Greenfield, D.J. Gosztola, W.A. Svec, M.R. Wasielewski  
*Mimicry of the radical pair and triplet states in photosynthetic reaction centers with a synthetic model*  
J.Am.Chem.Soc. **117**, 8055-8056 (1995)
- KKB 95 N. Keren, P.J.M. van Kan, A. Berg, H. Gong, S. Shochat, H. Levanon, S. Styring, B. Andersson, Y. Ohad  
*On the mechanism of the low-light induced degradation of the D1 Protein: Involvement of back electron transfer in photosystem II*  
in: Photosynthesis: From Light to Biosphere (ed. P. Mathis) pp. 299-302, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1995)

- LeH 95 H. Levanon, K. Hasharoni  
*Electron and energy transfer in liquid crystals. Time-resolved EPR*  
Prog. Reaction Kinetics **20**, 309-346 (1995)
- MML 95 S. Michaeli, V. Meiklyar, H. Levanon  
*Photoinduced electron transfer from diazabicyclooctane (Dabco) to C<sub>60</sub>. Fouriertransform electron paramagnetic resonance study*  
in: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Vol. II (eds. K. Kadish, R.S. Ruoff,) pp. 457-467, The Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1995)
- GSW 96 S.R. Greenfield, W.A. Svec, M.R. Wasielewski, K. Hasharoni, H. Levanon  
*Molecular triads that mimic the spin-polarized triplet state in photosynthetic reaction centers*  
in: The Reaction Center of Photosynthetic Bacteria - Structure and Dynamics (ed. M.E. Michel-Beyerle) pp. 81-87, Springer, Berlin (1996)
- HEO 96 M. Hugerat, A. van der Est, E. Ojadi, L. Biczok, H. Linschitz, H. Levanon, D. Stehlik  
*Transient EPR studies of ion-paired metallo-porphyrin heterodimers*  
J.Phys.Chem. **100**, 495-500 (1996)
- HLG 96 K. Hasharoni, H. Levanon, S.R. Greenfield, D.J. Gosztola, W.A. Svec, M.R. Wasielewski  
*Radical pair and triplet state dynamics of a photosynthetic reaction-center model embedded in isotropic media and liquid crystals*  
J.Am.Chem.Soc. **118**, 10228-10235 (1996)
- Lev 96 H. Levanon  
*Time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy. Principles and applications*  
in: Advances in Photosynthesis, Vol 3 (eds. J. Ames, A.J. Hoff) pp. 211-233, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1996)
- KBK 97 N. Keren, A. Berg, P.J.M. van Kan, H. Levanon, Y. Ohad  
*Mechanism of photosystem II photoinactivation and D1 protein degradation at low-light: The role of back electron flow*  
Proc.Natl.Acad.Sci. USA **94**, 1579-1584 (1997)
- HWB 98 K. Hutchison, F. Wudl, A. Berg, Z. Shuali, H. Levanon  
*Zwitterions: New molecular systems undergoing photoinduced intramolecular electron transfer. A time-resolved EPR study*  
J.Am.Chem.Soc. **120**, 6362-6365 (1998)
- LGR 98 H. Levanon, T. Galili, A. Regev, G.P. Wiederrecht, W.A. Svec, M.R. Wasielewski  
*Determination of absolute energy levels of radical pair states in photosynthetic models oriented in liquid crystals through time-resolved electron paramagnetic resonance*  
J.Am.Chem.Soc. **120**, 6366-6373 (1998)
- ALS 98 M. Asano-Someda, H. Levanon, J.L. Sessler, R. Wang  
*Intramolecular photoinduced electron transfer in a hydrogen bonded zinc(II) porphyrin-dinitrobenzene complex by time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy*  
Mol.Phys., in press (1998)

**Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes B4 in der Förderungsperiode 95-98**

Prof. Klaus Möbius, Dr. Alexander Doubinskii, Priv.Doz. Dr. Martina Huber, Dr. Christopher Kay, Dr. Alexej Osintsev, Dr. Martin Plato, Priv.Doz. Dr. Thomas Prisner, Dr. Martin Rohrer, Dr. Anton Savitsky, Dr. Jens Törring, Dr. Jacobien Vrieze, Dr. Stefan Weber, Dipl.Phys. Gordon Elger, Dipl.Phys. Burkhard Endeward, Dipl.Phys. Martin Fuchs, Dipl.Phys. Michael Fuhs, Dipl.Phys. Volker Weis, Dipl.Phys. Matthias Wittenberg

Diplomanden: Andreas Bloß, Elmar Johnen, Ingo Köhne, Jakob Lopez, Patrick Müller, Andreas Saniter, Alexander Schnegg

AG Levanon (Jerusalem): Prof. Haim Levanon, Dr. Alexander Berg, Dr. Asia Berman, Dr. Kobi Hasharoni, Dr. Shalom Michaeli, Tamar Galili, Zohar Shuali

