Untersuchungen zum g-Tensor des primären Donors in bakteriellen Reaktionszentren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jens Thoms Törring
aus Rotenburg/Wümme

Berlin 1995

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Möbius
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Stehlik

Tag der Disputation: 17. Januar 1996

In anderer Hinsicht wieder vollzieht sich die Lösung einer geistigen Aufgabe nicht viel anders, wie wenn ein Hund, der einen Stock im Maul trägt, durch eine schmale Tür will; er dreht dann den Kopf solange links und rechts, bis der Stock hindurchrutscht, und ganz ähnlich tun wir's, bloß mit dem Unterschied, daß wir nicht ganz wahllos darauflos versuchen, sondern schon durch Erfahrung ungefähr wissen, wie man es zu machen hat.

Robert Musil
Der Mann ohne Eigenschaften

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits teilweise veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt.

Veröffentlichungen:

1. R. Klette, J. T. Törring, M. Plato, K. Möbius, B. Bönigk, W. Lubitz, "Determination of the g Tensor of the Primary Donor Cation Radical in Single Crystals of *Rhodobacter sphaeroides* R-26 Reaction Centers by 3 mm High-Field EPR", *J. Phys. Chem.* **97**, 2015 (1993)

2. N. M. Atherton, G. A. F. Hendry, K. Möbius, M. Rohrer, J. T. Törring, "A Free Radical Ubiquitously Associated with Senescence in Plants: Evidence for a Quinone", *Free Radicals Resonance Communications* **19**, 297 (1994)

3. M. Huber, J. T. Törring, "High-Field EPR on the Primary Electron Donor Cation Radical in Single Crystals of Hetero Mutant Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria – First Characterization of the *G*-Tensor", *Chem. Phys.* **194**, 379 (1995)

4. 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 Donor in Bacterial Photosynthesis – Measurements of the Anisotropy of the Electronic *G*-Tensor Using High-Field/High-Frequency EPR", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38**, 119 (1995)

Tagungen:

1. M. Huber, J. T. Törring, U. Fink, C. C. Schenck, W. Lubitz, K. Möbius, "High-Field High-Frequency EPR on Bacteriochlorophyll Radicals in Reaktion Centers of Photosynthetic Bacteria", Academy Workshop on High-Frequency EPR and Electron Spin Echo Spectroscopy, Amsterdam, Netherlands, 1993

2. M. Huber, J. T. Törring, M. Plato, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenk, W. Lubitz, K. Möbius, "The G Anisotropy of the Primary Electron Donor Cation in Bacterial Photosynthesis: 95 GHz EPR and Molecular Orbital Theory", High-Field Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Technology and Applications, Il Chiocco, Lucca), Italy, 1994

3. M. Huber, A. Doubinskii, J. T. Törring, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenck, W. Lubitz, K. Möbius, "High-Field EPR and Low Temperature ENDOR on the Primary Electron Donor in Bacterial Photosynthesis", ESP Conference of the EPR Society, Paris, France, 1994

4. M. Huber, A. Doubinskii, J. T. Törring, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenck, W. Lubitz, K. Möbius, "Magnetic Resonance Spectroskopy (EPR and ENDOR) as a Tool to Elucidate the Electronic Structure of Pigments Participating in Electron Transfer in Bacterial Reaction Centers", ESF Workshop on Electron and Energy Transfer Dynamics in Photosynthesis and Model Systems, Jyväskylä, Finnland, 1994

5. M. Huber, J. T. Törring, C. C. Schenck, K. Möbius, “Single Crystal High-Field EPR on the Primary Electron Donor of a Reaction Center Heterodimer Mutant”, 39th Annual Meeting of the Biophysical Society, San Francisco, California, USA, 1995

6. M. Huber, A. Doubinskii, J. T. Törring, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenck, W. Lubitz, K. Möbius, “Zur elektronischen Struktur von Komponenten der Elektronentransferkette in der Photosynthese: ESR bei hohen Magnetfeldern”, Chemiedozententagung, Jena, 1995

7. M. Huber, J. T. Törring, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenk, W. Lubitz, K. Möbius, “95 GHz EPR Experiments on the G Anisotropy of the Primary Electron Donor Cation in Bacterial Photosynthesis”, 6th Chianti Workshop on Magnetic Resonance, Nuclear and Electron Relaxation, San Miniato, Pisa, Italy, 1995

8. M. Huber, J. T. Törring, U. Fink, R. Feick, C. C. Schenk, W. Lubitz, K. Möbius, “Investigation of the Electronic Structure of the Primary Electron Donor in Bacterial Photosynthesis by High-Frequency (95 GHz) / High-Field EPR”, 37th Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, USA, 1995

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Photosynthese ist Grundlage fast allen Lebens auf der Erde. Nicht nur machte erst die durch die Photosynthese bewirkte Freisetzung des vorher gebundenen Sauerstoffs in die Atmosphäre die Evolution fast aller Lebensformen wie wir sie heute kennen möglich, sondern sie ist, direkt oder indirekt, der grundlegende Prozeß, auf dem die Energieversorgung allen diesen Lebens beruht. Es ist schwer vorstellbar, wie sich ein blühendes Leben auf der Erde hätte entwickeln können, wenn die Natur keinen Weg gefunden hätte, die in großen Mengen auf der Erde auftreffende Strahlungsenergie der Sonne nutzbar zu machen – wahrscheinlich bestünde das Leben auf der Erde heute nur aus Einzellern, die eine kümmerliche Existenz in der Nähe von Quellen chemischer Energie führen würden.

Die Photosynthese ist aber auch die effektivste bekannte Methode der Konversion von Strahlungsenergie in andere nutzbare Energieformen. In diesem in Jahrmillionen der Evolution optimierten Prozeß wird elektromagnetische Strahlung im optischen Bereich mit einem Wirkungsgrad von ca. 50 % in elektrische Energie umgewandelt.

Schon weil die Photosynthese ein so grundlegender Prozeß ist, ist es von inherentem Interessse zu verstehen, wie sie funktioniert. Daneben besteht aber auch die Hoffnung, daß die Aufklärung der ihr zugrundeliegenden Mechanismen helfen könnte, Wege zu finden, die Energie der Sonne direkt nutzbar zu machen – anstatt wie bisher den Umweg über die chemische Verwertung von (insbesondere fossilen) Produkten der Photosynthese zu gehen, dessen Problematik in den letzten Jahren nur zu deutlich geworden ist.

Da die Photosynthese ein sehr komplexer Prozeß ist, werden zur Aufklärung ihrer Funktionsweise die verschiedensten Methoden aus den Bereichen der Biologie, Chemie und Physik eingesetzt. Im Teilbereich der Physik sind die derzeit wichtigsten verwendeten Verfahren zum einen die Röntgenstrukturanalyse, die die räumliche Struktur der Molekülkomplexe, in denen die photosynthetischen Prozesse stattfinden, aufzuklären hilft, zum anderen die optischen Verfahren, mit denen unter anderem die Dynamik der Prozesse untersucht werden kann, und schließlich die magnetische Resonanz-Spektroskopie, mit der sowohl Informationen über die räumliche und elektronische Struktur der an der Photosynthese beteiligten Moleküle gewonnen werden können als auch über dynamische Vorgänge, wenn auch auf einer langsameren Zeitskala als dies beispielsweise mit der Ultrakurzzeit-Laser-Spektroskopie möglich ist.

Von den Methoden der magnetischen Resonanz-Spektroskopie eignet sich wiederum besonders die EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) sowie die ihr verwandten

Methoden, wie z. B. ENDOR (*Electron Nuclear DOuble Resonance*), um die elektronische Struktur der im Ablauf der photosynthetischen Prozesse auftreten paramagnetischen Moleküle zu untersuchen. Die wichtigste Rolle hat dabei bisher die Bestimmung von Hyperfein-Kopplungskonstanten und -Tensoren gespielt, da aus diesen direkt auf die Amplitude der elektronische Wellenfunktion am Ort einzelner Kerne zurückgeschlossen werden kann. Eine zweite wichtige Meßgröße der EPR, der g-Tensor, hat dagegen bisher mehr eine 'Aschenputtel'-Rolle gespielt, da er zum einen schwerer mit der notwendigen Genauigkeit zu messen ist, zum anderen die theoretische Interpretation der gemessenen Daten noch nicht soweit entwickelt ist wie dies bei den Hyperfein-Kopplungskonstanten der Fall ist.

Bevor aber hierauf detailierter eingegangen wird, soll kurz der derzeitige Wissensstand über die im Augenblick am intensivsten untersuchten Teilprozesse der Photosynthese zusammengefaßt werden, die sogenannten Primärprozesse der primären Ladungstrennung, bei denen die Energie der Photonen in elektrische Energie umgewandelt wird, die dann für die anschließenden chemischen Prozesse, die sogenannte Dunkelreaktion, zur Verfügung steht. Ausführlichere Darstellungen finden sich in der Literatur [2, 19].

1.1 Die Primärprozesse der Photosynthese

Bei dem Wort 'Photosynthese' assoziiert man fast automatisch die pflanzliche Photosynthese. Wesentlich älter als die pflanzliche ist aber die bakterielle Photosynthese. Insbesondere ist der Apparat der bakteriellen Photosynthese aber auch weniger komplex und eignet sich somit besser zur Untersuchung der grundlegenden Prinzipien. Deshalb wird auf die pflanzliche Photosynthese hier nur am Rande eingegangen.

Der Photosynthese-Apparat von Bakterien ist in eine Membran eingelagert, die das Zellinnere (*Cytoplasma*) vom äußeren *Periplasma* trennt. Für die primären Prozesse von Bedeutung ist das sogenannte Reaktionszentrum, ein Proteinkomplex mit einem Molekulargewicht von ca. 100 kDalton, sowie die Antennenkomplexe. Das einfallende Licht wird von den Antennenkomplexen absorbiert und die Energie an das Reaktionszentrum weitergeleitet. Allerdings sind diese Antennenkomplexe für die lichtinduzierte Ladungstrennung nicht von Belang, sie dienen vielmehr der Erhöhung der Lichtausbeute.

Das Reaktionszentrum z. B des Purpurbakteriums *Rhodobacter sphaeroides* besteht aus drei Proteinkomplexen, H, M und L (benannt nach den aus Elektrophorese-Messungen bestimmten Gewichten, die allerdings nicht den tatsächlichen Gewichten entsprechen: H = *heavy*, M = *medium* und L = *light*), in die die an den Primärprozessen beteiligten Chromophore eingebettet sind. Die Lage der Chromophore, wie sie mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde, ist in Abb. 1.1 dargestellt. Ihre Anordnung weist eine näherungsweise C_2-Symmetrie auf, und man bezeichnet die beiden Hälften entsprechend den sie umgebenden Proteinkomplexen als L- und M-Zweig. Die Chromophore des bakteriellen Reaktionszentrums bestehen aus einem Paar von Bakteriochlorophyll-Molekülen (BCl), die ein Dimer bilden, das

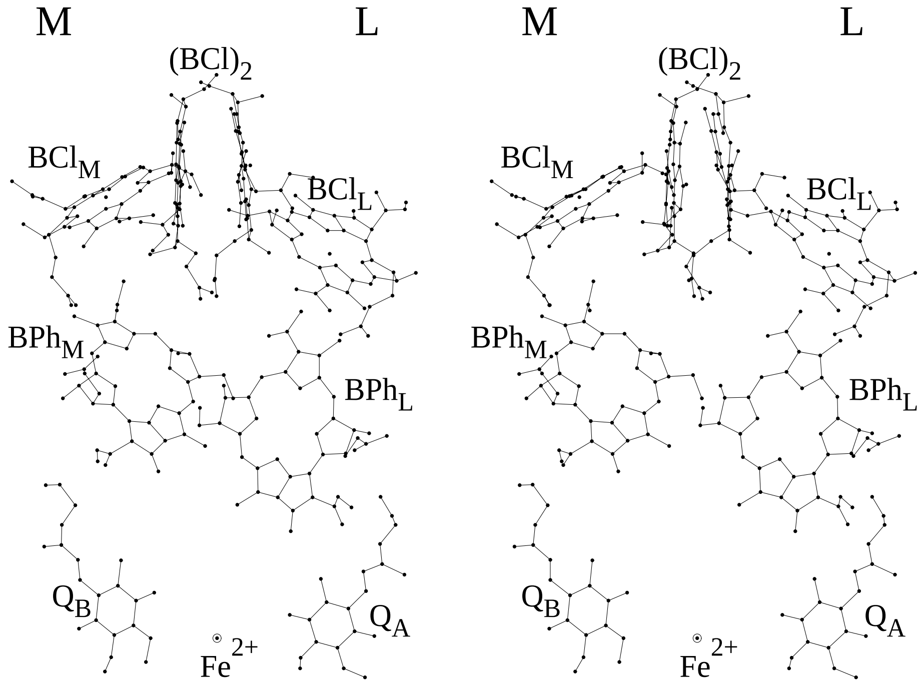

Abbildung 1.1: Stereobild der Chromophore des Reaktionszentrums von R-26 entsprechend der Röntgenstruktur aus [46]. Das L-BCl des Dimers befindet sich auf der linken, das M-BCl auf der rechten Seite.

sogenannte *special pair*, gefolgt auf beiden Zweigen des Reaktionszentrums von je einem weiteren Bakteriochlorophyll, dem sogenannten Accessory-Chlorophyll, dessen Funktion für den primären Prozeß der Photosynthese noch umstritten ist [32]. Dem schließt sich jeweils ein Bakteriopheophytin-Molekül (BPh) an, gefolgt schließlich von einem Chinon (Q). Zwischen den Chinonen der beiden Zweige des Reaktionszentrums befindet sich ein zweifach positiv geladenes Eisenatom Fe^{2+}.

Beim primären Prozeß wird zunächst vom Bakteriochlorophyll-Dimer Licht absorbiert und das Dimer dadurch in einen angeregten Singlett-Zustand überführt. Innerhalb sehr kurzer Zeit (3–4 ps) erfolgt dann der Transfer eines Elektrons vom Dimer zum Bakteriopheophytin, dem sich ein zweiter, etwas langsamerer (ca. 200 ps) Transfer zum Chinon anschließt. Nach weiteren 100 μs erfolgt schließlich noch ein dritter Elektronentransfer vom einen Chinon (Q_A) auf das zweite Chinon (Q_B) des gegenüberliegenden Zweiges (siehe Abb. 1.2). Das Reaktionsschema kann also folgendermaßen zusammengefaßt werden:

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{BCl})_2\,\mathrm{BPh}\,\mathrm{Q}_A\,\mathrm{Q}_B \;&\xrightarrow{h\nu}\; (\mathrm{BCl})_2^*\,\mathrm{BPh}\,\mathrm{Q}_A\,\mathrm{Q}_B \xrightarrow{4\,\mathrm{ps}} (\mathrm{BCl})_2^+\,\mathrm{BPh}^-\,\mathrm{Q}_A\,\mathrm{Q}_B \\
&\xrightarrow{200\,\mathrm{ps}}\; (\mathrm{BCl})_2^+\,\mathrm{BPh}\,\mathrm{Q}_A^-\,\mathrm{Q}_B \xrightarrow{100\,\mu\mathrm{s}} (\mathrm{BCl})_2^+\,\mathrm{BPh}\,\mathrm{Q}_A\,\mathrm{Q}_B^-
\end{aligned}
$$

Der geschilderte Prozeß zeichnet sich durch einige ungewöhnliche Eigenschaften aus.

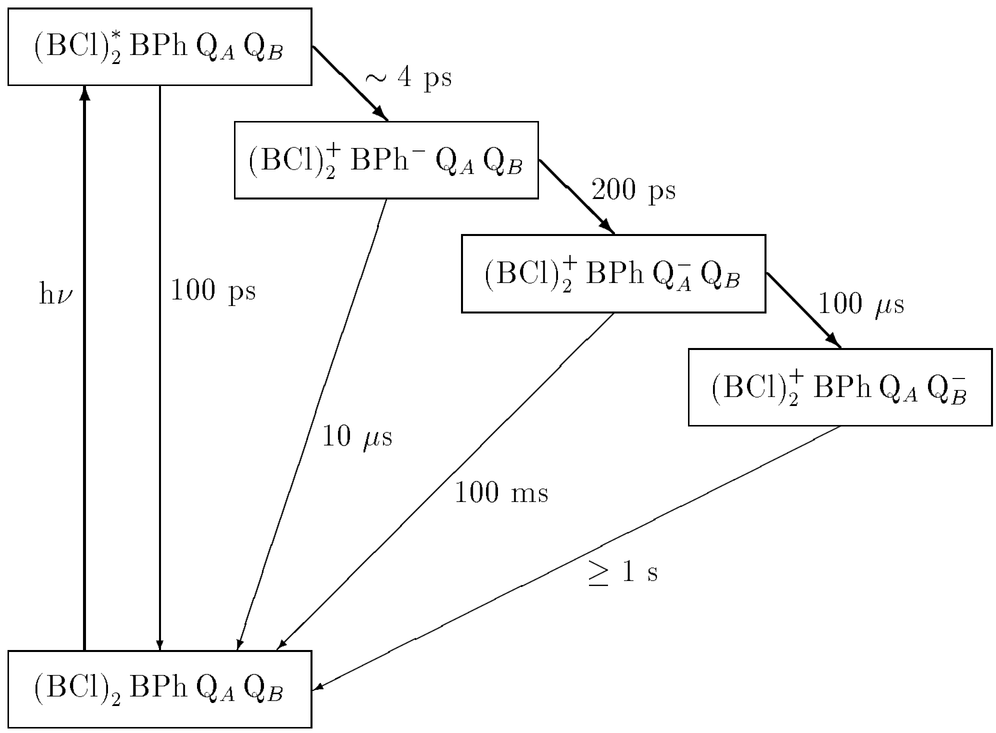

Abbildung 1.2: Elektronentransfer-Kette der lichtinduzierten Ladungstrennung im Reaktionszentrum von Purpurbakterien sowie Lebensdauern der intermediären Zustände

Zum einen erfolgt der Elektronentransfer trotz der annähernden C_2-Symmetrie der Anordnung der Chromophore im Reaktionszentrum fast ausschließlich über einen der beiden Zweige, den L-Zweig (Unidirektionalität). Zum zweiten ist bei allen Schritten der Elektronentransferkette die Rate für die Rückreaktion in den energetisch tiefer liegenden Grundzustand um deutlich mehr als eine Größenordnung langsamer als die des anschließenden Transferschritts (vektorieller Charakter des Elektronentransfers). Dadurch wird die Energie praktisch jedes absorbierten Photons in elektrische Energie umgewandelt (Photonenausbeute ≈ 1). Des weiteren ist dieser Prozeß außerordentlich effizient, immerhin stehen anschließend ungefähr 50 % der Energie des Photons als elektrische Energie zur Verfügung. Dieser Wirkungsgrad liegt deutlich über den besten bisher beispielsweise mit Solar-Zellen erreichten. Schließlich ist bemerkenswert, daß die Raten der ersten beiden Ladungstransferschritte bei tiefen Temperaturen nicht etwa langsamerer werden, sondern sogar noch leicht anwachsen.

Mit diesem Primärschritt ist die Photosynthese für das Bakterium natürlich noch nicht zu Ende. In einem nachfolgenden Zyklus erhält der oxidierte Donor-Dimer ein Elektron von einem Cytochrom, und nach Absorption eines zweiten Photons erfolgt ein weiterer Elektronentransfer, bei dem das bereits einfach negativ geladene Chinon der M-Seite, Q_B^-, zu Q_B^{2-} reduziert wird, das dann unter Aufnahme zweier Protonen das Reaktionszentrum verläßt. Die transferierten Elektronen reduzieren letztendlich das Cytochroms und die gespeicherte elektrische Energie wird zur Synthese von ATP (Adenosin-Triphosphat) und NADPH (Nicotinamid-Dinucleotid-Phosphat), der 'Energie-Währung' der Zelle, genutzt.

Bei Pflanzen besteht der Photosynthese-Komplex dagegen nicht nur aus einem, sondern zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszentren (Z-Schema). Durch diesen Aufbau reicht die schließlich aus vier Photonen gewonnene Energie aus, um Wasser zu spalten, während Bakterien die benötigten Wasserstoffatome nur aus weniger stark gebundenen Molekülen, wie z. B. Schwefelwasserstoff gewinnen können.

1.2 EPR-Untersuchungen der Primärprozesse

Die Photosynthese ist einmal als 'Garten Eden des EPR-Spektroskopikers' bezeichnet worden [31]. Wenn sich auch die Vorstellungen vom Paradies unterscheiden mögen, so ist doch nicht zu übersehen, daß die Photosynthese ein reiches Anwendungsfeld für die EPR und verwandte Techniken darstellt. So treten beim Primärprozeß zwei paramagnetische Spezies auf, die langlebig genug sind, um mit EPR gemessen zu werden. Daneben ist es auch möglich, durch Vorreduktion des Akzeptors Q_A zu verhindern, daß der primäre Donor durch Elektronenabgabe zu einem Kation wird, und so zu erzwingen, daß er in den Triplett-Zustand übergeht, der ebenfalls der EPR zugänglich ist [84]. Aus diesen Messungen ist eine Vielzahl von Informationen über die elektronische Struktur der Chromophore und Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung zu gewinnen, daneben kann aber auch die Beweglichkeit der Chromophore im Reaktionszentrum [73] bestimmt werden.

Neben der Untersuchung der in der Natur vorkommenden Systeme gibt es aber auch noch einen zweiten wichtigen Zweig der Photosynthese-Forschung, nämlich die Synthese und Charakterisierung von Modell-Systemen. Mit diesen wird versucht, die natürlichen Systeme auf ihre essentiellen Bausteine reduzieren und auf diesem Wege ein tiefergehendes Verständnis der zugrundeliegenden Prinzipien zu erreichen. Auch hier spielt wieder die EPR eine wesentliche Rolle, sowohl mit *cw*- als auch mit zeitaufgelösten Techniken, wie zweidimensionaler (2D)-EPR, CIDEP (*Chemically Induced Detection of Electron Polarisation*) oder RYDMAR (*Reaction Yield Detected MAgnetic Resonance*).

1.3 Zielstellung

Offensichtlicherweise muß man sich bei der Arbeit auf diesem Gebiet auf einen Teilbereich beschränken, sowohl bezüglich der Methodik als auch der Probenauswahl. Ein bei dieser Entscheidung bedeutsamer Punkt war, daß für die Messungen ein W-Band-Spektrometer (95 GHz, 3.3 T) zur Verfügung stand, dessen spektrales Auflösungsvermögen um eine Größenordnung höher ist als das konventioneller X-Band-EPR-Spektrometer und das deutliche Empfindlichkeitsvorteile, zumindest für nur in geringen Quantitäten vorhandene Proben, aufweist. Ein solches Spektrometer ist deshalb besonders für Messungen des g-Tensors des beim Ladungstransfer entstehenden Kations des primären Donors im Reaktionszentrum geeignet, da zum einen die g-Tensor-Hauptwerte dieses Systems sehr nahe bei dem des freien Elektrons g_e liegen und deshalb mit konventionellen X-Band-Spektrometern (9 GHz, 0.32 T) praktisch nicht zu messen sind, zum anderen die für solche Messungen benötigten Kristalle nur relativ klein sind. Hinzu kam, daß Messungen der g-Tensoren dieser Systeme bei der Aufklärung der Primärprozesse der Photosynthese bisher so gut wie keine Rolle gespielt haben, so daß es interessant erschien, mehr darüber herauszufinden, was mit Hilfe dieser bisher weitgehend vernachlässigten Meßgröße der EPR über diese Systeme gelernt werden kann.

Bisher war bereits die Messung des g-Tensors des primären Donors eines bakteriellen Systems, der Mutante R-26 von *Rhodobacter sphaeroides*, im Rahmen der Arbeit von R. Klette [43, 44] gelungen. Es war aber klar, daß diese Daten erst im Rahmen des Vergleichs mit denen anderer ähnlicher Systeme sinnvoll interpretiert werden können. Hierbei standen zwei Alternativen zur Verfügung – entweder Messungen an Reaktionszentren eines anderen Bakterienstamms, *Rhodopseudomonas viridis* oder aber an einem gentechnisch veränderten System, der M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides*. Diese Mutante war insbesondere deswegen von großem Interesse, weil bei ihr das *special pair* aus einem BCl *a* und einem BPh *a* besteht, der primäre Donor also ein Heterodimer ist. Dies führt dazu, daß sich im Kation das ungepaarte Elektron fast ausschließlich auf der aus BCl *a* bestehenden Seite des Dimers aufhält. Dies bedeutet, daß man es unter dem Gesichtspunkt der Elektronen-Spindicheverteilung mit einem monomeren System zu tun hat, dessen Eigenschaften eher denen des *in vitro* gemessenen BCl *a* entsprechen sollten, als dies bei dem in natürlichen Systemem auftretende Dimer der Fall ist.

Durch Messungen an dieser Mutante bestand also die Hoffnung, durch Vergleich mit dem BCl *a* unterscheiden zu können, welche der Eigenschaften des primären Donors in natürlichen Systemen auf den Einfluß der Proteinumgebung zurückzuführen sind, und welche eine Folge der Dimerisierung darstellen. Insbesondere stellte sich auch die Frage, ob die beobachtete Abweichung des g-Tensors von R-26 von der annähernden C_2-Symmetrie, wie sie durch die Anordnung der Chromophore im Reaktionszentrum vorgegeben ist, ein Ergebnis der Dimerisierung ist, oder ob sie bereits in den monomeren Bausteinen des Dimers angelegt ist. Aber auch im Hinblick auf Berechnungen des g-Tensors ist ein solches monomeres System von Vorteil, da dies System natürlich einfacher zu verstehen sein sollte als ein Dimer, das nicht nur doppelt so viele Atome enthält, sondern bei dem auch die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Dimer-Hälften zu berücksichtigen ist.

Die Alternative der Messungen an Einkristallen von *Rps. viridis* wurde ebenfalls verfolgt, allerdings war es wegen der spezifischen Eigenschaften dieses Systems nicht möglich, den vollständigen g-Tensor zu bestimmen.

Da andere Systeme nicht in kristallisierter Form vorhanden waren, mußten sich weitere Messungen auf solche an gefrorenen Lösungen konzentrieren, aus denen allerdings nur die Hauptwerte der g-Tensoren, nicht aber die Lagen der Hauptachsen bestimmbar sind. Zumindest konnte so der Bereich festgestellt werden, in dem sich die g-Tensor-Hauptwerte der primären Donoren verschiedener Spezies bewegen, sowie versucht werden, die beobachteten Unterschiede mit anderen bekannten Eigenschaften zu korrelieren. Hierbei waren natürlich solche Systeme von besonderem Interesse, deren elektronische Eigenschaften sich von denen von *Rb. sphaeroides* unterscheiden und die deshalb signifikant abweichende g-Tensor-Hauptwerte erwarten ließen.

Aus den Versuchen einer Interpretation der gemessenen Daten wurde deutlich, daß diese wesentlich von einer Fortentwicklung der g-Tensor-Theorie auf Basis der Molekül-Orbital-Theorie profitieren würde. Neben den experimentellen Arbeiten wurde deshalb ein aus der Literatur bekannter störungstheoretischer Ansatz weiterentwickelt, um so die häufig noch großen Unterschiede zwischen Theorie und Experiment zu reduzieren oder zumindest deutlicher herauszuarbeiten, wo diese herrühren. Da der primäre Donor ein zu großes und komplexes Molekül ist, als daß eine direkte Anwendung der Erweiterungen des theoretischen Ansatzes darauf sinnvoll war, wurde zu Tests ein Satz von vier kleinen organischen Molekülen verwendet. Die ausgewählten Testmoleküle sind chemisch so unterschiedlich, daß davon ausgegangen werden kann, daß erzielte Verbesserungen nicht nur für eine beschränkte Molekülklasse gültig sind.

1.4 Überblick

Um den Umfang der vorliegenden Arbeit nicht unnötig zu vergrößern, wurde darauf verzichtet, eine grundlegende Einführung in die Theorie der *cw*-EPR zu geben. Außerdem gibt es eine mehr als reichliche Auswahl an Büchern zu diesem Thema (siehe z. B. [12, 76]). Stattdessen werden theoretische Überlegungen, soweit sie für die Messungen relevant sind, an entsprechender Stelle behandelt.

Das der Einleitung folgende Kapitel der Arbeit beschäftigt sich zunächst mit den experimentellen Details, also dem Aufbau und der Steuerung des Hochfeld-Spektrometers. Außerdem wird auf verschiedene Gesichtspunkte eingegangen, die bei präzisen Messungen von g-Tensoren zu beachten sind.

In den nächsten beiden Kapitel werden dann die Messungen an gefrorenen Lösungen einerseits, an Kristallen andererseits vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden auch alle für die Messungen und deren Auswertung relevanten Details ausführlich beschrieben. Zum Schluß werden jeweils die Ergebnisse der Messungen diskutiert.

Im letzen Kapitel werden schließlich die Versuche zur Berechnung von g-Tensoren dargestellt. Da das Thema eng mit dem der Molekül-Orbital-Rechnungen verknüpft ist und darauf aufbaut, wird zunächst ein Abriß der Grundlagen der MO-Rechnungen sowie deren konkreter Durchführung (Parametrisierung usw.) gegeben. Anschließend wird gezeigt, wie g-Tensoren den bisher üblichen Verfahren nach berechnet werden. Im dritten Teil wird schließlich zusammen mit konkreten Rechnungen an vier Testmolekülen dargestellt, welche Erweiterungen zu diesen Verfahren gemacht wurden und welche Resultate sich damit ergaben. Umfangreichere, den Lesefluß störende theoretische Ableitungen finden sich im Anhang.

Lesern, die sich zunächst einen Überblick verschaffen möchten, sei empfohlen, zunächst die mit 'Diskussion' überschriebenen letzten Abschnitte der Kapitel 3, 4 und 5 zu lesen.

2. Experimenteller Aufbau

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurde ein bei Feldstärken von ca. 3.4 T und Mikrowellenfrequenzen von ungefähr 95 GHz (W-Band) arbeitendes Spektrometer verwendet. Der Vorteil eines solchen Spektrometers gegenüber den üblicherweise verwendeten, im X-Band arbeitenden (0.32 T, 9 GHz) Spektrometern besteht zum einen in der um den Faktor 10 erhöhten spektralen Auflösung. Diese beruht darauf, daß proportional zum Feld die Zeeman-Wechselwirkung anwächst, weshalb sich auch geringe Unterschiede im g-Faktor noch auflösen lassen. Dies führt allerdings in einigen Fällen zu einer Reduktion der Empfindlichkeit, da sich z. B. bei Pulverspektren das Signal auf ein entsprechend größeres Feldintervall verteilt.

Dieser Empfindlichkeitsverlust wird aber durch zwei Effekte wieder mehr als ausgeglichen. Zum einen erhöht sich der Boltzmann-Faktor mit steigendem Feld und die Besetzungszahldifferenz der EPR-Niveaus wird entsprechend größer, was sich in einer erhöhten Empfindlichkeit niederschlägt. Zum anderen ist die Empfindlichkeit eines Spektrometers proportional zum Füllfaktor des Resonators [68]. Die Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung und damit die Dimensionen des Resonators sind im W-Band mit ca. 3 mm um einen Faktor 10 kleiner als im X-Band. Das Volumen des Resonators und damit zusammenhängend der Füllfaktor für nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehende Proben, wie es z. B. die Einkristalle bakterieller Reaktionszentren darstellen, wächst damit also um einen Faktor von bis zu 1000. Es sei aber dabei angemerkt, daß ein entsprechend großer Empfindlichkeitsgewinn nicht vollständig realisiert werden kann, da technische Probleme im W-Band einen Teil dieser Erhöhung wieder zunichte machen. Tatsächlich ist die Empfindlichkeit des W-Band-Spektrometers (ausgedrückt durch die Spinkonzentration einer Probe mit einer Linienbreite von 0.1 mT, die mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1 gemessen werden kann) für kleine Proben 'nur' um ungefähr zwei Größenordnungen höher als die typischer X-Band-Spektrometer.

Weitere, für diese Arbeit aber nicht relevante Vorteile, ergeben sich im Bereich der zeitaufgelösten Messungen. So ist die Zeitauflösung um einen Faktor 10 höher als im X-Band, und wegen der höheren Mikrowellenfrequenz ist bei gleicher Güte das Nachschwingen des Resonators nach Pulsen und damit die Tot-Zeit entsprechend kürzer. Außerdem ist der Konversionsfaktor von eingestrahlter Mikrowellenleistung in erzeugte magnetische Mikrowellenfeldstärke im Resonator wegen des wesentlich kleineren Volumen sehr viel höher, so daß entweder mit kürzeren Pulsen (und damit erhöhter spektraler Anregungsbreite) oder mit kleineren Mikrowellenleistungen gearbeitet werden kann.

2.1 Aufbau des Hochfeldspektrometers

Der Aufbau eines Hochfeldspektrometers unterscheidet sich nicht prinzipiell von dem eines konventionellen X-Band-Spektrometers. Der offensichtlichste Unterschied besteht natürlich in dem verwendeten Magneten – da mit konventionellen Elektromagneten nur magnetische Felder von bis zu ca. 1.5 T erzeugt werden können, bei Mikrowellenfrequenzen von 95 GHz und einem g-Faktor von ungefähr 2 aber Felder von ca. 3.4 T benötigt werden, wird statt dessen ein supraleitender Magnet verwendet. Auf die daraus resultierenden Probleme wird in einem der folgenden Abschnitte eingegangen. Andere Unterschiede resultieren daraus, daß anders als für X-Band-Spektrometer fertige Mirowellenbrücken und -Resonatoren nicht kommerziell erhältlich sind. Außerdem ist die Entwicklung der verschiedenen benötigten Mikrowellenbauteile noch nicht so weit fortgeschritten wie im X-Band, so daß (insbesondere im Bereich der Mikrowellendetektion) gewisse Unterschiede zu kommerziell erhältlichen Mikrowellenbrücken, wie sie beispielsweise im X-, S- oder Q-Band verwendet werden, bestehen.

In Abb. 2.1 ist das Blockschaltbild des *cw*-EPR-Hochfeld-Spektrometers dargestellt. Der Mikrowellenteil des Aufbaus besteht aus der Mikrowellenbrücke samt dem Aufbau für die AFC, dem Resonator, der in die warme Bohrung des Magneten eingebracht wird, sowie aus einer Diode bzw. einem InSb-Detektor zur Detektion der vom Resonator reflektierten Mikrowellenleistung. Die Signale werden mittels eines Lock-In-Verstärkers demoduliert und verstärkt und mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers vom Computer aufgenommen. Die Kühlung der Probe erfolgt durch einen temperierten Stickstoff-Gasstrom. Die Lichtbestrahlung der Probe erfolgt entweder mittels einer Lampe oder eines Lasers. Zur Durchführung der Feldsweeps steht ein vom Computer angesteuertes Netzgerät zur Verfügung. Für ENDOR-Messungen wird außerdem ein ebenfalls vom Rechner angesteuerter Radiofrequenz-Synthesizer (HP 8660C) verwendet.

Wegen der Ähnlichkeit des Aufbau des Spektrometers mit dem konventioneller X-Band-Spektrometer wird in den folgenden Abschnitten nur noch auf einige Besonderheiten des Hochfeldspektrometers eingegangen.

2.1.1 Die Mikrowellenbrücke

Die Mikrowellenbrücke des *cw*-Aufbaus des Hochfeld-Spektrometers besteht aus der Mikrowellenquelle, einem kalibrierten Abschwächer (0–50 dB), mit dem die auf den Resonator treffende Leistung geregelt werden kann, und einem Zirkulator, der die Mikrowelle zum Resonator, die dort reflektierte Leistung aber zum Detektor leitet. Außerdem ist ein *bucking*-Zweig vorhanden, mit dem ein Teil der Mikrowellenleistung zur Vorbelastung direkt zum Detektor geleitet werden kann und der ebenfalls einen Abschwächer sowie einen Phasenschieber enthält.

Es stehen zwei Mikrowellenquellen zur Verfügung, zwischen denen mittels eines Mikrowellenschalters umgeschaltet werden kann: Zum einen findet ein Klystron (Varian VRB2III A-25) mit einer Ausgangsleistung von ca. 400 mW und einem (mecha-

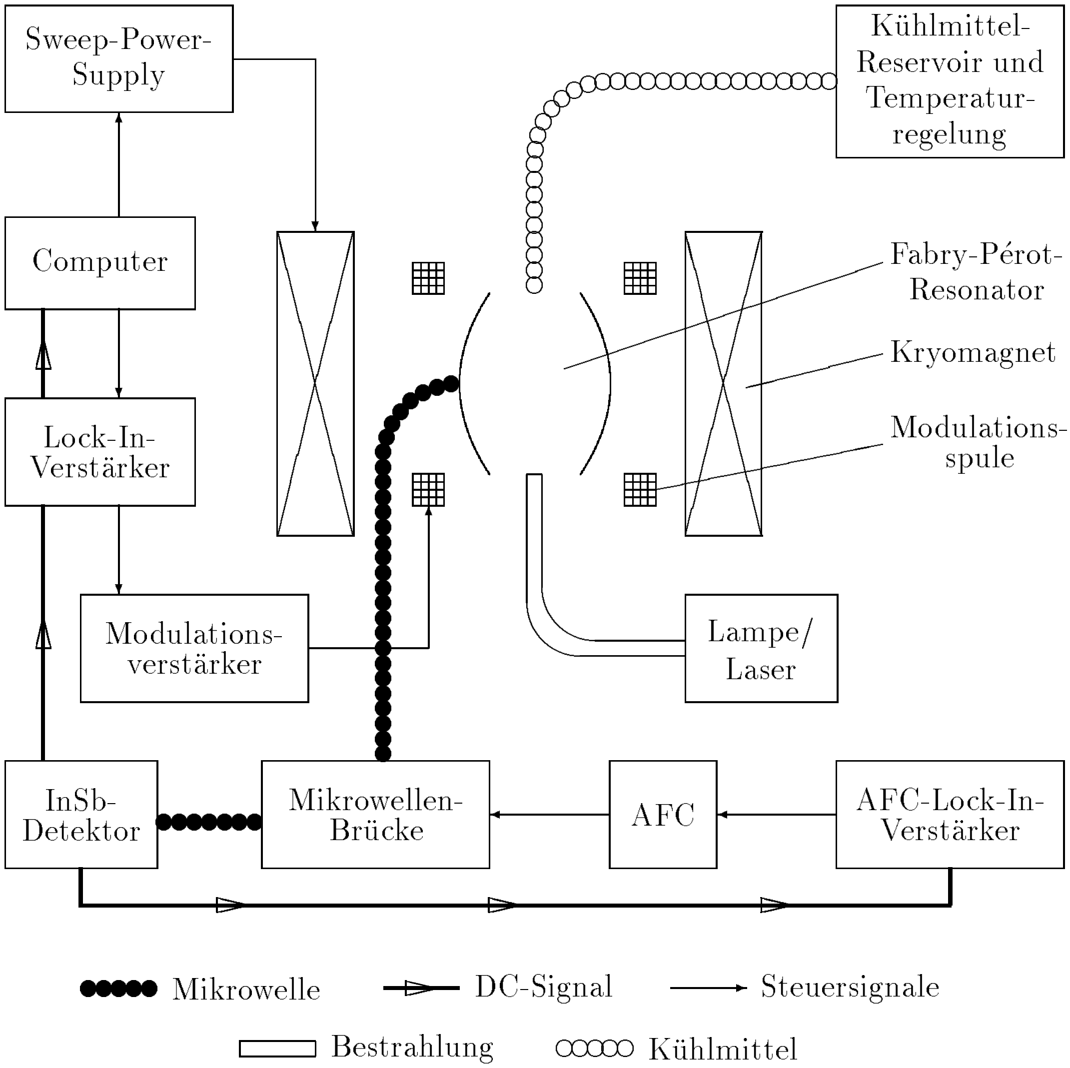

Abbildung 2.1: Blockschaltbild des W-Band-Spektrometers (*cw*-EPR-Aufbau)

nisch einstellbaren) Frequenzbereich von 94 bis 96 GHZ Verwendung, zum anderen ein Gunn-Oszillator (Micro-Now Instrument Company Inc., Millimeter Wave Sweeper System 607/94G) mit einer Ausgangsleistung von 6 mW und einem elektrisch einstellbaren Frequenzbereich von 92 bis 97 GHz. Wegen seines hohen Eigenrauschens wurde der Gunn-Oszillator fast ausschließlich für Justierarbeiten benutzt, während die eigentlichen Messungen mit dem Klystron durchgeführt wurden. Zur Frequenzstabilisierung der Mikrowellenquellen ist für beide Quellen eine am Fachbereich gebaute AFC (*Automatic Frequency Control*) mit einem Lock-In-Verstärker vorhanden, der einen sehr breitbandigen Eingangsfilter und eine sehr niedriger Ausgangszeitkonstante aufweist, um eine schnelle Response der AFC zu ermöglichen.

2.1.2 Die Mikrowellenresonatoren

Als Mikrowellenresonatoren des Hochfeldspektrometers wurden entweder ein Fabry-Pérot-Resonator mit einem 2-Achsen-Goniometer oder ein Zylinderresonatoren verwendet. Der Fabry-Pérot-Resonator war im Rahmen der Doktorarbeit von R. Klette [43] entwickelt worden, aufbauend auf den Erfahrungen der vorher verwendeten Resonatoren gleichen Typs [29, 9]. Als Zylinderresonator wurde der von T. Götzinger [28] im Rahmen seiner Diplom-Arbeit entwickelte und von M. Rohrer während seiner Doktorarbeit [73] um die Möglichkeit der Lichtbestrahlung erweiterte Resonator verwendet.

In der überwiegenden Zahl der Messungen, auch der Messungen an Pulverproben, wurde der Fabry-Pérot-Resonator verwendet, trotz des höheren Füllfaktors des Zylinderresonators und der damit höheren Empfindlichkeit. Dies lag zum einen daran, daß der lichtbestrahlbare Zylinderresonator erst verhältnismäßig spät zur Verfügung stand, zum anderen aber auch daran, daß der Zylinderresonator einen wesentlich höheren Konversionsfaktor von Mikrowellenleistung in magnetische Mikrowellenfeldstärke aufweist. Die bei hohen Feldstärken des magnetischen Mikrowellenfeldes wegen Sättigungseffekten auftretende Dispersionsbeimischung bei inhomogen verbreiterten Signale erforderte es aber, in den meisten Fällen bei sehr geringen Mikrowellenleistungen zu messen, die für den Zylinderresonator mit dem vorhandenen Abschwächer nicht mehr einstellbar waren oder zumindest die Verwendung der AFC verhinderten und dadurch das theoretisch bessere Signal-Rausch-Verhältnis wieder zunichte machten.

2.1.2.1 Der Fabry-Pérot-Resonator mit Goniometer

Wie im Bereich der Optik, wo Fabry-Pérot-Resonatoren z. B. in Lasern Verwendung finden, kann dieser Resonatortyp auch bei entsprechender Dimensionierung als Mikrowellenresonator verwendet werden, mit dem Unterschied, daß die Wellenlänge der Resonanzfrequenz nicht mehr als klein gegen die Dimensionen des Resonators angesehen werden kann.

Ein Fabry-Pérot-Resonator besteht immer aus 2 mehr oder minder gekrümmten Spiegeln, zwischen denen sich stehende elektromagnetische Wellen ausbilden können. Die wichtigste Forderung beim Entwurf eines solchen Resonators ist die Stabilitätsbedingung:

$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right)\left(1 - \frac{d}{R_2}\right) < 1$$

wobei d der Abstand der den Resonator bildenden Spiegel ist und R_1 und R_2 die Krümmungsradien der beiden Spiegel sind.

Da es zur Theorie dieses Resonatortyps bereits eine umfangreiche Literatur gibt (siehe z. B. die Review-Artikel von Kogelnik et al. [45] und Chantry [13] sowie die Arbeiten von O. Burghaus [9] und R. Klette [43]), soll hier nur auf die Besonderheiten des verwendeten Resonators eingegangen werden.

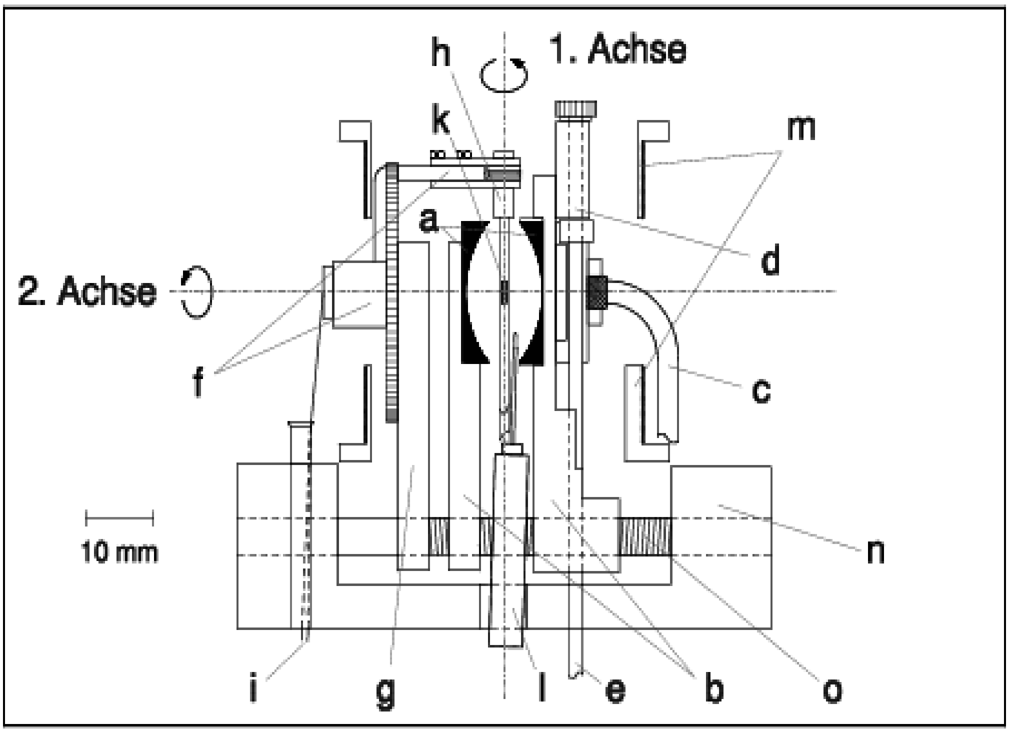

Abbildung 2.2: Fabry-Pérot-Resonator mit Goniometer
a: Resonatorspiegel, b: Spiegelträger, c: Mikrowellenhohlleiter, d, e: Mikrowellenankopplung mit Antrieb, f: Goniometerarm (drehbar um die 2. Achse), g: verschiebbarer Träger des Goniometerarms, h: Probenhalterung (drehbar um die 1. Achse), i: Fadenantrieb für Drehung um die Probenachse, k: Kapillare mit Probe, l: verstellbare Halterung mit Mn^{2+}-Standard-Probe, m: Modulationsspulen, n, o: Trägerkörper des Resonators mit Gewindestangen mit Rechts/Links-Gewinde für die gegenläufige Verschiebung der Spiegel.

Der Fabry-Pérot-Resonator besteht aus zwei gleichen Spiegeln mit Durchmessern von 19 mm und Krümmungsradien von $R_1 = R_2 = 15$ mm. Er wird in der Regel in der TEM_{007}-Mode betrieben, bei der genügend Platz sowohl für die zu vermessende Probe als auch für die g-Faktor-Standardprobe (siehe Abschnitt 2.3) vorhanden ist. Die Leergüte des Resonators beträgt ungefähr $Q = 2000$. Der Resonator wird so in das äußere Magnetfeld eingebracht, daß die Resonatorachse senkrecht zum Feld liegt. Die Polarisationsrichtung des magnetischen Mikrowellenfelds liegt senkrecht zu den beiden genannten Richtungen. Die Mikrowellenankopplung erfolgt durch ein kreisförmiges Loch im Zentrum des einen Spiegels, zur Variation der Ankopplung befindet sich hinter dieser Iris ein verschiebbarer dünner Keil aus Bornitrit mit hoher Dielektrizitätskonstante, mit dessen Hilfe sich die elektrische Größe der Iris variieren läßt.

Zum Einstellen der Resonanzfrequenz ist es möglich, den Spielgelabstand zu verändern. In der von R. Klette entwickelten Version des Resonators erfolgte (siehe Abb. 2.2) das Verschieben der Spiegel symmetrisch zum Mittelpunkt des Resonators – dies hatte den Vorteil, daß die Position der Probe auch nach einer Frequenzverstellung nicht geändert werden mußte. Allerdings setzte dies voraus, das der Mikrowellenhohlleiter, der direkt am Koppelspiegel befestigt war, eine gewisse Flexibilität aufwies, weshalb er nicht mechanisch stabil mit dem Flansch des Resonators verbunden werden konnte. Dies führte dazu, daß mechanische Erschütterungen direkt auf den Resonator übertragen wurden und zu erhöhtem Rauschen führten. Deswegen wurde inzwischen der Resonator so umgebaut, daß der Koppelspiegel bei der Frequenzverstellung nicht mitbewegt wird und es somit möglich ist, den Mikrowellenhohlleiter mechanisch stabil mit dem Resonatorflansch zu verbinden. Der so modifizierte Resonator konnte allerdings noch nicht für die hier vorgestellten Messungen verwendet werden.

Von entscheidender Bedeutung für die Messungen an kristallinen Proben war die Möglichkeit, die Probe um zwei voneinander unabhängige Achsen drehen zu können. Dazu befindet sich die Probenhalterung, mit der die Probe senkrecht zur Resonatorachse im Resonator eingebracht wird, an einem Arm (siehe auch Abb. 2.2). Dieser Goniometerarm ist in einem Winkelbereich von $\pm 120°$ um die Resonatorachse schwenkbar, wodurch die Probendrehung um diese Achse gewährleistet ist. Zusätzlich ist die Probenhalterung selbst um die Probenachse drehbar, was eine zweite, zur ersten senkrechte Drehung erlaubt. Diese Drehung erfolgt mit Hilfe eines Fadens, der durch den Goniometerarm geführt ist und aus diesem auf der Resonatorachse herausgeführt ist, wodurch die Unabhängigkeit beider Drehungen gewährleistet wird. Der Winkelbereich für diese Drehung beträgt mehr als $\pm 360°$. Die Antriebe für beide Drehachsen sind mit einer Skala versehen und die Genauigkeit, mit der die beiden Winkel eingestellt werden können beträgt deutlich weniger als 1°.

Um die Positionierung der Probe in einem Minimum des elektrischen Feldes zu gewährleisten, ist es außerdem möglich, den Goniometerarm entlang der Symmetrieachse des Resonators zu verschieben.

Die Mn^{2+}-Standardprobe hat eine eigene Halterung, mit der zum einen ihre Position eingestellt, zum anderen die Eindringtiefe in den Resonator und damit die Signalintensität reguliert werden kann.

Die Lichtbestrahlung der Proben erfolgt mittels zweier Glasfaserbündel, mit denen die Probe aus zueinander senkrechten Richtungen bestrahlt werden kann. Dies ist notwendig, um die Probe in allen Positionen gleichmäßig beleuchten zu können.

Im übrigen sei angemerkt, daß die in [45] in der Ableitung der Fundamentalmoden dieses Resonatortyps gemachen Näherungen zu einer experimentell bedeutsamen Abweichung vom beobachtbaren Verhalten führen. Für die hier relevanten Fundamentalmoden vom Typ TEM_{00q} ergibt sich nämlich für einen Resonator mit zwei Spiegeln von gleichem Krümmungsradius $R = R_1 = R_2$ in der optischen Näherung (d. h. $\lambda \ll R$ und $\lambda \ll d$) die Verteilung der elektrischen und magnetischen Felder zu [45]

$$E(\rho, z) \quad = \quad E_0 \frac{w_0}{w(z)} \, e^{\rho^2/w^2(z)} \sin\left(kz - \Psi + \frac{k\rho^2}{2R}\right)$$

$$B(\rho, z) \quad = \quad B_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{\rho^2/w^2(z)} \cos\left(kz - \Psi + \frac{k\rho^2}{2R}\right)$$

Dabei stehen E und B überall senkrecht aufeinander und beide wiederum senkrecht auf der Symmetrieachse des Resonators.

$w(z)$ ist hier der (ortsabhängige) Radius des sich ergebenden Gauß'schen Strahls und w_0 sein minimaler Radius im Zentrum des Resonators:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right)^2}$$

λ ist die Wellenlänge der Resonanzfrequenz, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Betrag des zugehörigen Wellenvektors und Ψ die Phase:

$$\Psi = \arctan\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right).$$

Die optische Näherung ergibt also, daß die Feldverteilung zylindersymmetrisch ist und daß sowohl das elektrische als auch das magnetische Feld nur eine Komponente senkrecht zur Resonatorachse haben. Dies Ergebnis trifft allerdings nur bei Vernachlässigung des vektoriellen Charakters der elektrischen und magnetischen Felder zu. Tatsächlich zeigt schon die Forderung nach geschlossenen Feldlinien, wie sie sich direkt aus den Maxwellschen Gleichungen ergibt, daß beide Felder auch eine Komponente in Richtung der Resonatorachse aufweisen müssen. Tatsächlich verschwindet diese Komponente nur in der Ebene des Resonators senkrecht zur Polarisationsrichtung des jeweiligen Feldes, die die Symmetrieachse des Resonators schneidet. Ein exakter analytischer Ausdruck für die Feldverteilung wird von Cullen et al. [17] angegeben.

Dies ist im Experiment von Bedeutung, da dort versucht werden muß, die Proben in einen Bereich mit verschwindender elektrischer und maximaler magnetischer Feldstärke einzubringen, da anderenfalls erhöhte dielektrische Verluste auftreten. Im Experiment läßt sich leicht beobachten, daß diese Bedingung nur dann erfüllt ist, wenn eine Probe, die dielektrische Verluste bewirkt, senkrecht zur Polarisationsebene des elektrischen Feldes in einem Minimum dieses Feldes in den Resonator eingebracht wird. Dreht man die Probe dagegen so, daß sie zwar immer noch im Bereich des Minimums des elektrischen Feldes liegt, aber parallel zu dessen Polarisationsebene ist, so erhöhen sich die dielektrischen Verluste merklich, beobachtbar an der Reduktion der Güte des Resonators.

2.1.2.2 Der Zylinderresonator

Der Zylinderresonator, der auch eine Lichtbestrahlung der Probe zuläßt und von M. Rohrer [73] entwickelt wurde, entspricht weitestgehend dem von T. Götzinger [28] entworfenen. Er hat einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Länge von (4 $\pm$ 1.5) mm. Seine Leergüte beträgt ca. $Q = 2000$. Er wird so in den Magneten eingebracht, daß seine Symmetrieachse senkrecht zum äußeren Feld steht.

Die Ankopplung erfolgt über eine Iris in der Mitte des Resonators, in die zur Einstellung der Ankopplung ein kleines Metallkügelchen eingebracht werden kann. Zur Frequenzeinstellung können die beiden Kolben, die die Stirnwände des Resonators bilden, symmetrisch verschoben werden.

Die Lichtbestahlung erfolgt mit Hilfe einer 0.8 mm dicken Glasfaser, mit der die Probe im Zentrum des Resonators beleuchtet werden kann.

2.1.3 Die Mikrowellendetektion

In den meisten konventionellen *cw*-Spektrometern wird homodyne Detektion mit einer Mikrowellendiode verwendet. Auch für das Hochfeldspektrometer wurde anfänglich eine GaAs-Schottky-Barrier-Diode (AEG, BD 10) verwendet, eine ganze Reihe anderer Dioden wurde ebenfalls getestet [9]. Allerdings sind die Dioden im W-Band noch nicht so weit entwickelt wie in tiefer liegenden Frequenzbändern. Dadurch stellte die Diode das rauschbestimmende und damit empfindlichkeitsbegrenzende Bauelement des Spektrometers dar, während eigentlich anzustreben ist, daß dies die Mikrowellenquelle ist. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Diode durch einen InSb-Detektor (Bolometer) ersetzt.

Bei der Entscheidung für die Modifikation der Mikrowellendetektion standen zwei Alternativen zur Auswahl: heterodyne Detektion oder Einsatz eines Bolometers. Die Vorteile der heterodynen Detektion sind zum einen die theoretisch höhere Empfindlichhkeit, zum anderen die bessere Zeitauflösung. Ausschlaggebend für die getroffene Entscheidung für einen InSb-Detektor war aber, daß die heterodyne Detektion einen technisch wesentlich komplizierteren und damit teureren und zeitaufwendigeren Aufbau zu erfordern schien. Hinzu kam, daß schon bei der Verwendung eines Bolometers eine ausreichende Empfindlichkeit gewährleistet ist (d. h., daß das Bolometer ein geringeres Eigenrauschen als das Klystron aufweist) und bei *cw*-Messungen die Beschränkung der Zeitauflösung auf Frequenzen von weniger als 1 MHz kein Problem darstellt. Ein weiterer Punkt war, daß mit dem Detektor nicht nur EPR-, sondern auch ENDOR-Messungen durchgeführt werden sollten. Die Erfahrung mit der Diode hatte aber gezeigt, daß die Diode sehr empfindlich auf die dabei auftretenden hohen rf-Leistungen reagiert (es müssen bei kritischer Kopplung Mikrowellenleistungen im Bereich von deutlich weniger als 1 μW gemessen werden, während gleichzeitig kontinuierlich mit rf-Leistungen im kW-Bereich eingestrahlt wird). Dies führte dazu, daß ENDOR überhaupt nur bei doppelter Kodierung (Feld- und rf-Modulation) des Signals gemessen werde konnte, was aber gleichzeitig eine Reduzierung des Signal-Rausch-Verhältnisses bewirkt. Im Gegensatz dazu ist das InSb-Bolometer gegen Radio-Frequenz-Einstreuungen völlig unempfindlich.

InSb-Detektoren, die überwiegend im Bereich der Infrarot-Detektion eingesetzt werden, können für Frequenzen ab einigen 10 GHz verwendet werden, wobei der für das Spektrometer verwendete Detektor sein Empfindlichkeitsmaximum bei ca. 100 GHz hat. Der Detektor besteht aus einem hochreinen InSb-Einkristall, der bei der Temperatur von flüssigem Helium (4.2 K) verwendet wird. Seine Funktion beruht auf der Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektronen des Leitungsbandes durch die auftreffende Mikrowelle, die als der Mikrowellenleistung direkt proportionale Widerstandsänderung nachweisbar ist. Die Zeit, die notwendig ist, bis sich wieder ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, beträgt ca. 1 μs, wodurch die Bandbreite des Detektors auf Frequenzen von weniger als 1 MHz beschränkt ist.

Der verwendete InSb-Detektor ist ein kommerziell erhältlicher Detektor (QMC Instruments QFI/2). Er befindet sich zur Erreichung der notwendigen tiefen Temperatur im Vakuummantel der Isolierung eines He-Kryostaten im thermischen Kontakt mit dem Helium-Bad. Zur Einkopplung wird die Mikrowelle mittels Gaußscher Optik von einem Q-Band-Wellenleiter über eine HDPE[1]-Linse durch den LN_2-Strahlungsschild hindurch auf den Detektorkristall fokusiert. Zusätzlich befinden sich im Strahlengang zwei Wärmestrahlungsfilter aus Fluorogold und graphitbeschichtetem Papier auf Temperaturen von 77 und 4.2 K.

Das System enthält außerdem einen rauscharmen und zur Vermeidung von rf-Einstrahlungen besonders abgeschirmten Vorverstärker, dessen Stromversorgung durch NiCd-Akkus erfolgt, wodurch eine vollständige elektrische Isolation der Detektion vom restlichen Spektrometer möglich ist (Vermeidung von Erdschleifen usw.). Am Ausgang des Vorverstärkers erhält man eine der auftreffenden Mikrowellenleistung direkt proportionale Spannung.

Die Rauscheigenschaften eines Detektorsystems werden üblicherweise durch die NEP (*Noise Equivalent Power*) ausgedrückt. Die NEP ist die Leistung der einfallenden Strahlung, bei der bei einer Detektionsbandbreite von 1 Hz ein Signal-Rauschverhältnis von 1 erreicht wird. Für im W-Band verwendete Dioden beträgt die NEP ca. $7 \cdot 10^{-11}$ W/$\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Die NEP des gesamten InSb-Detektorsystems einschließlich des Vorverstärkers beträgt dagegen nur $9 \cdot 10^{-13}$ W/$\sqrt{\mathrm{Hz}}$, das Eigenrauschen des Detektors liegt also fast zwei Größenordnungen unter dem der Diode.

Nach der Optimierung der Parameter des Bolometers (Änderung der Detektorvorspannung auf 2.6 V und Verwendung von Mikrowellenvorbelastung, durch die sich die Bias-Spannung von 2.6 V auf 2.2 V reduzierte) lieferte der Vergleich von mit Diode und Bolometer (und dem Klystron als Mikrowellenquelle) gemessenen EPR-Spektren an α-Aminoisobutylsäure-Kristallen eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von 15–20. Daß nicht die aufgrund der NEP-Daten zu erwartende Vebesserung erzielt wurde, ist ein deutliches Anzeichen dafür, daß bei Verwendung des InSb-Detektors dieser nicht mehr das rauschbestimmende Element des Spektrometers darstellt. Eine entsprechende Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ließ sich bei Verwendung des Gunn-Oszillators als Mikrowellenquelle nicht beobachten – das Eigenrauschen des Gunn-Oszillators ist also mindestens genauso hoch wie das der Mikrowellendiode.

Auch bezüglich der ENDOR-Messungen bestätigten sich die Erwartungen an den neuen Detektor – die hohen rf-Leistungen führten nicht mehr zu massiven Störungen, so daß in der Folge auf Doppelmodulationstechniken verzichtet werden konnte, was gleichzeitig zu einer weiteren Empfindlichkeitssteigerung führte.

[1] *High Density Polyethylene*

2.1.4 Die supraleitenden Magnete

2.1.4.1 Der Oxford-Magnet

Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei verschiedene supraleitende Magnete verwendet – der bis dahin verwendete Magnet von Oxford Instruments wurde im Herbst 1994 aufgrund verschiedener Probleme, auf die im folgenden näher eingegangen wird, durch einen neuen von Cryomagnetics Inc. ersetzt.

Mit dem zuerst verwendeten Magneten (Oxford Instruments 250/89 NMR System) konnten Felder bis zu 5.7 T erzeugt werden, die Feldhomogenität betrug im Zentrum 5 ppm über ein kugelförmiges Volumen mit einem Durchmesser von 10 mm und er wies eine warme Bohrung von 87 mm Durchmesser auf. Dieser Magnet, der bereits seit über 10 Jahren verwendet wurde, war allerdings kein speziell für die EPR entwickelter Magnet, sondern ein NMR-Magnet. Da bei der NMR-Messungen keine Feldsweeps durchgeführt werden, sondern statt dessen die Frequenz der rf-Strahlung zum Aufsuchen der Resonanz verändert wird, war dieser Magnet nicht mit einer separaten Sweepspule ausgestattet. Deshalb war es zur Durchführung von Feldsweeps notwendig, den Strom durch die Hauptspule des Magneten selbst zu verändern, der Magnet konnte also nicht im *persistent mode* betrieben werden. Dies führte, zusammen mit der relativ schlechten Isolierung des Magneten, zu einem enorm hohen Verbrauch an Kühlmitteln, also flüssigem Stickstoff und Helium.

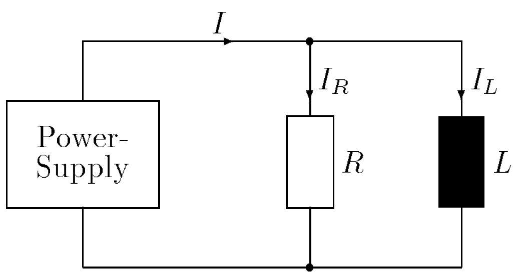

Abbildung 2.3: Ersatzschaltbild des Magneten

Für die experimentelle Arbeit besonders bedeutsam war ein spezielles Baumerkmal dieses Magneten. Zum Schutz der Hauptspule beim Quenchen (also dem Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand), das z. B. bei ungenügender Kühlung auftreten kann, war die Spule von einem Kupferkörper umgeben, der beim Zusammenbruch der Supraleitung den durch die Hauptspule fließenden Strom aufnehmen sollte, da anderenfalls die Spule thermisch zerstört würde. Dieser Kupferkörper stellte einen zum induktiven Blindwiderstand der Spule des Magneten parallel liegenden Ohmschen Widerstand dar (siehe Ersatzschaltbild in Abb. 2.3). Eine Änderung des Gesamtstroms I durch den Magneten führte deshalb nicht zu einer gleichen Änderung des Stroms I_L durch die Hauptspule, da zunächst ein Teil des Stroms I_R durch diesen zusätzlichen Ohmschen Widerstand R fließt:

$$I_L = I - I_R = I - \frac{U_L}{R} = I - \frac{L}{R}\frac{dI_L}{dt}$$

wobei L die Induktivität der Spule des Magneten und U_L die Spannung über der Spule darstellt.

Bei einer linearen Änderung $I = ct$ des in den Magneten fließenden Stroms ergibt sich somit ein Strom durch die Hauptspule I_L von

$$I_L = ct - c\frac{L}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{L}t}\right)$$

Es dauert also nach dem Start des Feldsweeps eine Zeit von der Größenordnung L/R bevor der Strom durch die Spule (und damit das magnetische Feld) sich annähernd linear mit dem in den Magneten fließenden Strom ändert. Wegen der hohen Induktivität der Spule ($L \approx 100$ H) und dem geringen Widerstand des Kupferkörpers ($R \approx 1.5\,\Omega$) ergibt sich somit eine Zeitkonstante von $\tau \approx 67$ s. Dies bedeutet, daß zu Beginn eines Feldsweeps mehrere Zeitkonstanten, also mehrere Minuten, abgewartet werden mußten, bevor die Änderung des Feldes als genügend linear anzusehen war.

Dies war von besonderer Bedeutung, da keine Möglichkeit besteht, das Feld direkt zu messen (beispielsweise mittels einer NMR-Sonde). Deshalb konnte die Feldstärke nur mit Hilfe der EPR-Linien einer zusätzlich zur eigentlich interessierenden Probe vermessenen Standardsubstanz bestimmt werden. Da die Linien der hierfür verwendeten Mn^{2+}-Standardprobe einen Abstand von fast 10 mT haben, die durchgeführten Messungen aber eine Kenntnis des Feldes mit einer Genauigkeit von mindestens 0.04 mT erforderten, war man auf eine hohe Linearität des Feldsweeps zwischen den Linien der Standardsubstanz angewiesen.

Die Linearität der Änderung des in dem Magneten fließenden Stroms selbst wurde gewährleistet durch eine von O. Burghaus im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit [8, 9] entwickelte Stromregelung. Diese war notwendig, da das Stromversorgungsgerät des Magneten wegen seiner Spezifikation als reiner NMR-Magnet nur dazu gedacht war, den Magneten zu laden bzw. zu entladen. Allerdings war es möglich, den vom Stromversorgungsgerät ausgegebenen Strom durch Anlegen einer äußeren Spannung mit ausreichender Genauigkeit anzusteuern. Als Meßgröße wurde für die Stromregelung der Spannungsabfall an einem hochpräzisen Widerstand ($R = 0.01\,\Omega$) verwendet, der in Serie zum Magneten geschaltet war. Der Spannungsabfall, der dem Strom durch den Widerstand (und damit auch durch den Magneten) direkt proportional ist, wurde mit dem jeweiligen Sollstrom verglichen und die von der Stromregelung am Stromversorgungsgerät des Magneten angelegte Spannung entsprechend (unter Verwendung eines PID-Reglers) nachgeregelt. Die genannte Sollspannung, mit der der Spannungsabfall am Widerstand verglichen wurde und die für Sweeps linear ansteigen oder abfallen mußte, wurde erzeugt, indem eine der gewünschten Sweepgeschwindigkeit proportionale Spannung an ein Integrationsglied angelegt wurde.

Mit Hilfe dieser Stromregelung waren, wenn nach dem Start eines Feldsweeps eine genügend lange Zeit von mindestens 2–3 Minuten abgewartet wurde, ausreichend lineare Sweeps möglich. Eine Kontrolle dieser Linearität war allerdings nur bedingt möglich – als Maß für Abweichungen konnten nur die Abstände der 6 Linien des Mn^{2+}-Standards verwendet werden, entsprachen diese nicht den sich theoretisch ergebenden Werten, so mußte davon ausgegangen werden, daß der Sweep nicht genügend linear war und die entsprechende Messung wurde nicht verwendet. Zumindest erhielt man aber so eine Abschätzung für die sich aus Nichtlinearitäten des Sweeps ergebenden Fehler der Feldstärken bzw. g-Faktoren.

Allerdings war es mit diesem Aufbau fast unmöglich, einen bestimmten Feldwert mit genügender Genauigkeit wieder anzufahren, um mehrere Überläufe eines Spektrums aufzunehmen und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbesseren. Mehrere Versuche in dieser Richtung zeigten, daß die Spektren aus verschiedenen Überläufen jeweils um ca. 0.05 mT gegeneinander verschoben waren.

Da die oben beschriebene Stromregelung nur für die Durchführung von Feldsweeps optimiert war, war es ebenfalls äußerst schwierig, ein konstantes Feld beizubehalten. Dies war sowohl bei ENDOR- als auch bei zeitaufgelösten Messungen von erheblichen Nachteil. Für ENDOR-Messungen mußte deshalb ein *field-frequency-lock* verwendet werden, der es allerdings nicht gestattete, auch an Nulldurchgängen von EPR-Linien zu messen. Die Durchführung von ESEEM-Messungen war mit diesem Magneten praktisch nicht möglich. Es wurde zwar versucht, das Feld mit Hilfe einer Software-Regelung zu stabilisieren, dies war aber nur als Übergangslösung zu betrachten – es besteht dabei die Gefahr, das möglicherweise auftretende Regelschwingungen des Feldes, die in Modulationen der Echoamplitude umgesetzt werden, die zu messenden Echomodulationen überlagern.

2.1.4.2 Der Cryomagnetics-Magnet

Wegen der angeführten Probleme wurde 1994 ein neuer Magnet von Cryomagnetics Inc. gekauft. Dieser Magnet ist zusätzlich zur Hauptspule mit einer ebenfalls supraleitenden Sweepspule ausgestattet. Die Hauptspule selber wird im *persistent mode* betrieben, während die Sweepspule bei Strömen von ± 10 A Feldänderungen von mehr als ± 0.1 T zuläßt. Dieser Sweepbereich ist, solange nicht Messungen an Systemen mit extrem großer g-Faktor-Anisotropie (wie z. B. bei Übergangsmetall-Komplexen) durchgeführt werden sollen, mehr als ausreichend.

Mit diesem Magneten können Felder bis zu 6 T erzeugt werden, seine Feldhomogenität beträgt (bei Einsatz der Shim-Spulen) 1 ppm über ein kugelförmiges Volumen mit 10 mm Durchmesser und die warme Bohrung hat einen Durchmesser von 114 mm. Die Isolierung des Magneten ist so gut, daß im Idealfall seine Helium-Standzeit 125 Tage beträgt, und selbst wenn regelmäßig Messungen durchgeführt werden, muß nur alle 3–4 Wochen flüssiges Helium nachgefüllt werden, so daß der Verbrauch an Kühlmitteln nur einen Bruchteil der für den Oxford-Magneten benötigten Menge beträgt.

Entscheidend für einen sweepbaren supraleitenden Magneten ist natürlich, daß die Kopplung zwischen Haupt- und Sweepspule so gering wie möglich ist. Anderenfalls würde die durch die Sweepspule bewirkte magnetische Flußänderung eine dazu proportionale Stromänderung in der Hauptspule bewirken, die der Änderung des Gesamtfeldes entgegenwirken würde. Nach Herstellerangaben ist die Kopplung zwischen Haupt-und Sweepspule vernachlässigbar, allerdings gibt es eine gewisse Kopplung zwischen der Sweepspule und sowohl der Z- als auch der Z^2-Shimspule. Dies führt aber anscheinend zu keinen Problemen beim Feldsweep. Es ergab sich allerdings bei Messungen der Linearität des Feldsweeps ein bisher unverstandenes Phänomen, auf das in Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen wird.

2.1.5 Die Probentemperierung

Da der Aufbau keinen Kryostaten enthält (dieser würde sehr lange Mikrowellenzuleitungen mit entsprechend hohen Verlusten erforderlich machen), erfolgt die Temperierung durch Kühlung der gesamten warmen Bohrung des Magneten. Voraussetzung dafür ist, daß das Rohr der warmen Bohrung aus einem Material mit geringer Wärmeleitfähigkeit, bei beiden Magneten wird nichtmagnetischer Edelstahl verwendet, besteht. Als Kühlmittel wird ein temperierter Stickstoff-Gasstrom eingesetzt. Damit lassen sich Temperaturen bis minimal 100 K erzielen.

Der Stickstoff-Gasstrom wird mit einem 1 kW-Heizelement in einer LN_2-Kanne (Volumen 200 l) erzeugt, mit einem geregelten 300 W Heizelement temperiert und durch einen Edelstahl-Dewar auf den Resonator geleitet. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe einer kommerziellen Temperaturregeleinheit (Bruker, ER 4111 VT), mit der eine Konstanz der Temperatur von besser als 1 K erreicht werden kann. Zusätzlich wurde bei Messungen die Temperatur mit einem Thermoelement kontrolliert.

2.2 Rechnersteuerung des Experiments

Praktisch alle heutzutage verwendeten EPR-Spektrometer sind mit einer Rechnersteuerung ausgestattet. Dies liegt zum einen daran, daß die mit Hilfe des Computers aufgenommenen Daten anschließend wesentlich einfacher verwendet werden können, wenn sie gefiltert oder mittels Simulationen ausgewertet werden müssen, als wenn die nur auf Papier aufgezeichneten Spektren zuerst von Hand digitalisiert werden müssen. Zum anderen werden viele der Geräte, aus denen ein Spektrometer aufgebaut ist, bereits mit der Möglichkeit zur Rechneransteuerung geliefert, und häufig sind die Geräte sogar ohne eine Rechnersteuerung überhaupt nicht mehr voll ausnutzbar, da wichtige Optionen nur über den Computer benutzt werden können.

Im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit [8, 9] hatte O. Burghaus bereits ein Programm zur Steuerung des Hochfeldspektrometers erstellt. Dieses in FORTRAN geschriebene Programm war allerdings nur auf dem vorhandenen HP1000-Rechner verwendbar. Die Benutzung dieses Rechners führte zu mehreren Problemen:

- Mehrere Experimente in der Arbeitsgruppe mußten parallel von diesem Rechner gesteuert werden.

- Aufgrund des Alters dieses Rechners war nicht sichergestellt, daß auch in Zukunft noch eine Wartung erfolgt und Ersatzteile geliefert werden können.

- Wegen der Beschränkungen durch die Hardware des Rechners (Hauptspeicher von nur 256 kByte, geringe Massenspeicher-Kapazität usw.) war es nicht möglich, auf diesem Rechner Programme zu installieren, die auch nur ansatzweise den heutigen Ansprüchen an Benutzerfreundlichkeit entsprechen.

Besonders der erste Punkt, die gleichzeitige Steuerung mehrerer Experimente durch einen verhältnismäßig langsamen zentralen Rechner, führte wegen der Eigenheiten des Magneten des Spektrometers zu größeren Problemen. Der bis vor kurzem benutzte supraleitenden NMR-Magnet war nicht für Feldsweeps konstruiert, so daß ein linearer Sweep des Feldes nur mittels einer speziellen Stromregelung möglich war und ein Anfahren eines definierten Feldpunktes praktisch unmöglich war. Deshalb war es, um eine lineare Feldachse zu erhalten, unbedingt erforderlich, daß die Datenpunkte in exakt gleichen Zeitabständen aufgenommen wurden. Ohne eine lineare Feldachse ist eine sinnvolle Auswertung der Spektren nicht möglich, da die Alternative, das Feld bei jedem Datenpunkt zu messen, nicht bestand, weil die erhältlichen Feldmesser nicht in der Lage sind, das Feld während eines Sweeps schnell und genau genug zu messen. Die Anforderung an den Rechner, gleichzeitig mehrere Spektrometer zu steuern, führte aber dazu, daß häufig Datenpunkte nicht rechtzeitig aufgenommen wurden und die gemessenen Spektren deshalb nicht zu verwenden waren. Präzise Messungen konnten deshalb nur durchgeführt werden, wenn keines der anderen Spektrometer im Betrieb war.

Aus diesen Gründen wurde das Hochfeldspektrometer mit einem eigenen Computer ausgestattet, der nur zur Steuerung dieses Experiments verwendet wird. Wegen des zum Zeitpunkt der Anschaffung besonders günstigen Preis-Leistungsverhältnisses und der einfachen Programmierbarkeit aufgrund der integrierten graphischen Benutzerfläche, die viele Eigenschaften vergleichbarer Oberflächen wie z. B. X oder Windows besitzt, wurde dafür ein ATARI MegaST 4 mit einer 80 MByte-Festplatte angeschafft. Dieser Rechner ist mit einem M68000-Prozessor ausgestattet, hat einen Arbeitsspeicher von 4 MByte und eine Taktrate von 8 MHz. Dies scheint zwar im Vergleich zu den inzwischen gängigen IBM-kompatiblen PCs sehr wenig zu sein, reicht aber zur Steuerung des Spektrometers und einer einfachen Auswertung der aufgenommenen Daten voll aus.

Um die Kommunikation des Rechners mit den zu steuernden Geräten zu ermöglichen, wurde ein Interface der Firma Godeler (Berlin) gekauft, das über 8 ADC's (Analog-Digital-Wandler) sowie 4 digitale 16-Bit Ausgänge verfügt. Erstere können zur Datenaufnahme verwendet werden, während letztere zur Ansteuerung der Geräte dienen (Stromregelung für den supraleitenden Magneten und HP-Synthesizer), die keinen IEEE-Anschluß aufweisen. Da eine funktionierende IEEE-Karte für dieses Interface nicht erhältlich war, wurde außerdem ein IEEE-Interface der Firma GTI (Berlin) gekauft[2].

Für diese Konfiguration wurde in C ein Programmpaket geschrieben, mit dem sowohl die Messungen durchgeführt als auch erste Auswertungen der Spektren vorgenommenen werden können. Die Programmiersprache C wurde verwendet, da es

[2] Mit IEEE-Bus ist der Bus entsprechend der amerikanischen Norm IEEE 448 bzw. der europäischen Norm IEC 625 gemeint, der zur Ansteuerung von bis zu 15 Geräten dient. Andere allgemeingebräuchliche Bezeichnungen für den IEEE-Bus sind GPIB (General Purpose Interface Bus) oder HPIB (Hewlett-Packard Interface Bus).

mit dieser Hochsprache verhältnismäßig einfach ist, auch systemnahe Programme zu schreiben, wie es hier zum Teil erforderlich war, und somit nur geringe Teile des Programms in Assembler geschrieben werden mußten. Im folgenden soll nun kurz eine allgemeine Beschreibung des Programmpakets gegeben werden, anschließend wird auf die Erweiterungen zur Durchführung zeitaufgelöster Messungen eingegangen.

Natürlich sind alle im folgenden beschriebenen Programme mit einer graphischen Benutzeroberfläche versehen, so daß die Bedienung praktisch selbsterklärend ist und nur kurze Einarbeitungszeiten notwendig sind, um den gesamten Funktionsumfang nutzen zu können.

Das Programmpaket besteht aus mehreren, von einem zentralen Menue aus erreichbaren Teilen, die zum einen zur Durchführung der einzelnen Messungen dienen, zum anderen eine anschließende anfängliche Auswertung ermöglichen. Direkt integriert sind die Routinen für *cw*-Messungen, nämlich

- *cw*-EPR,
- *cw*-ENDOR,
- Monitor-Modus zum Aufsuchen und Optimieren von Signalen.

Die weiteren Programmteile bestehen aus

- Darstellung und einfache Manipulation der Daten sowie Bestimmung der Feld- bzw. g-Faktor-Achse mit Hilfe der Linien des Mn^{2+}-Standards,
- Korrektur des Protokolls,
- Plotten der Spektren.

2.2.1 Die Meßroutinen

Da die Vorgehensweise bei den *cw*-EPR- und *cw*-ENDOR-Messungen sehr ähnlich ist, wird im folgenden nur bei Bedarf auf Unterschiede eingegangen. Nur der Monitor-Modus zum Aufsuchen und Optimieren von Signalen ist etwas anders aufgebaut als die anderen Routinen.

Am Anfang einer Messung steht in der Regel die Erstellung eines Protokolls. Es ist dabei möglich, alle für die jeweilige Messung relevanten Daten in Formulare einzutragen, so daß praktisch keine Notwendigkeit mehr besteht, diese Parameter zusätzlich schriftlich aufzuzeichnen. Das Protokoll enthält folgende Einträge:

- Name der gemessenen Substanz,
- Platz für zusätzliche längere Kommentare,
- Temperatur,
- Mikrowellenquelle, -frequenz und -leistung,

- Typ des Resonators (Fabry-Pérot- oder Zylinderresonator usw.),
- Einstellungen der AFC,
- Einstellungen des Lock-In-Verstärkers, d. h. Empfindlichkeit, Zeitkonstante und Phase,
- Frequenz, Hub und Art der Modulation,
- Start- und Endwert des Feldstroms sowie Sweepgeschwindigkeit (alter Magnet) oder Stromschrittweite (neuer Magnet) bei EPR-Messungen, bzw. Start- und Endwert sowie Stepweite der rf-Frequenz und rf-Leistung bei ENDOR-Messungen,
- Anzahl der Überläufe,
- Zeit zwischen der Aufnahme der Datenpunkte.

Man ist allerdings nicht gezwungen, alle Werte bereits vor Beginn der Messung einzutragen, nur die in den drei letzten Punkten erwähnten Größen müssen angegeben werden, da diese direkt zur Steuerung der Messung benötigt werden – alle anderen Werte können auch noch später nachgetragen werden. Anschließend kann die Messung gestartet werden und bis zu deren Abschluß ist kein weiteres Eingreifen mehr notwendig.

Um sicherzustellen, daß die Meßwerte tatsächlich in exakt gleichen Zeitabständen aufgenommen werden wurde folgendes Vorgehen gewählt: Zu Beginn der Messung wird ein interner Zeitgeber des Computers (Timer) so eingestellt, daß er im zeitlichen Abstand, der für die Aufnahme der Datenpunkte vorgesehen ist, einen Interrupt auslöst. Die Priorität dieses Interrupts ist so hoch, daß, wenn er ausgelöst wird, alle anderen gerade ablaufenden Prozeße (graphische Darstellung der Meßwerte, Reaktionen auf Benutzereingaben usw.) unterbrochen werden. Im dann gestarteten Interrupt-Handler können somit ohne zeitliche Verzögerungen die Daten von einem ADC oder einem anderen Gerät geholt und (für den neuen Magneten bei EPR-Messungen) ein neuer Feldstrom bzw. bei ENDOR-Messungen eine neue rf-Frequenz gesetzt werden.

Die gemessenen Daten werden in einem Puffer abgelegt, aus dem sie dann vom Meßprogramm entnommen und weiterverarbeitet werden können. Zur Kommunikation des Interrupt-Handlers mit dem Meßprogramm dienen zwei Zeiger, mit dem einen Zeiger zeigt der Interrupt-Handler, der die eigentliche Datenaufnahme vornimmt, wie weit der Puffer mit neuen Daten belegt ist, während mit dem anderen Zeiger das Meßprogramm anzeigt, wie weit die Werte bereits übernommen sind und die entsprechenden Bereiche des Puffers mit neuen Daten überschrieben werden können.

Die Datenaufnahme erfolgt also praktisch im Hintergrund, während im Vordergrund dem Meßprogramm die restliche CPU-Zeit zur Verfügung steht, um die Daten graphisch darzustellen. Die einzige zeitlich kritische Anforderung an das Meßprogramm ist, daß es in regelmäßigen Abständen die neu aufgenommenen Daten dem oben beschrieben Puffer entnimmt und dies dem Interrupt-Handler duch Setzen eines Zeigers mitteilt. Dies ist bei genügender Puffergröße problemlos möglich.

Nach Abschluß der Messung können dann alle Überläufe oder auch beliebige Kombinationen der einzelnen Überläufe dargestellt und abgespeichert werden, so daß es problemlos möglich ist, Überläufe, bei denen Störungen aufgetreten sind zu eliminieren. Zusätzlich zu den Daten wird das Protokoll zur Messung abgespeichert, so daß später eine eindeutige Zuordnung der Parameter der Messung zu den Daten möglich ist.

Im Monitor-Modus, der zum Auffinden und Optimieren der zu messenden Signale dient, kann zwar kein Protokoll erstellt werden und die Daten auch nicht gespeichert werden, ansonsten ist die Funktionalität sehr ähnlich, d. h. sowohl ein linearer Feldsweep als auch ein Sweep der rf-Frequenz sind möglich.

2.2.2 Routinen zur Auswertung

Der wichtigste nicht zu den Meßroutinen gehörende Programmteil ist natürlich der, der zur Darstellung und direkten Auswertung der gemessenen Spektren dient. Dies schließt auch diverse Möglichkeiten der Nachbearbeitung der Daten ein. Diese bestehen in

- Beschneiden des Datensatzes,
- Drehen der Feldrichtung und der Phase um 180°,
- Glätten der Daten,
- Integrieren / Differenzieren,
- graphische Baseline-Korrektur,
- Editieren einzelner Datenpunkte.

Außerdem können bei Datensätzen, die bei EPR-Messungen aufgenommen wurden, die Positionen der Linien des Mn^{2+}-Standards entweder graphisch (d. h. mit der Maus) oder durch direkte Eingabe der Nummer des entsprechenden Punktes markiert werden, woraus dann automatisch die Feld- bzw. g-Faktor-Achse samt deren Fehlern für das Spektrum berechnet wird. Das zum Datensatz gehörende Protokoll kann jederzeit dargestellt werden.

Als zweite Option des Auswertungsteils des Programms gibt es die Möglichkeit, die Einträge des Protokolls nachträglich zu editieren.

Ein dritter Teil ermöglicht es, die Spektren auf einem Plotter (HP 7475A) auszugeben, wobei auch beliebige Ausschnitte des Datensatzes geplottet werden können und die Position usw. des Spektrums auf dem Papier vorher auf dem Bildschirm überprüft werden kann.

2.2.3 Steuerung gepulster Messungen

Ist das Hochfeldspektrometer für *cw*-Messungen zumindest im Prinzip noch ohne Computerunterstützung bedienbar, so sind zeitaufgelöste Messungen mit den vorhandenen Geräten auf keinen Fall mehr ohne Computer durchführbar, da sowohl die notwendige Einstellung der Geräte als auch die Aufnahme der Daten 'per Hand' *de facto* unmöglich ist. Das deshalb zur Durchführung dieser Messungen geschriebene Programm umfaßt derzeit Routinen zur Messung von EPR (inklusive der Möglichkeit der Aufnahme transienter EPR-Signale als auch 2D-EPR), ENDOR und ESEEM. Das Programm kann sowohl vom Meßprogramm für *cw*-Messungen aufgerufen als auch als eigenständiges Programm verwendet werden.

Die Durchführung einer Messung mit diesem Programm erfolgt in mehreren Schritten:

- Einstellung des Pulsers,
- Einstellung des Transientenrecorders,
- Einstellung der Parameter des Feldsweeps bzw. des rf-Synthesizers (bei ENDOR-Messungen),
- Erstellung eines Protokolls,
- Durchführung der Messung,
- Speicherung der Messung sowie der zugehörigen Parameter.

Das Einstellen des Pulsers umfaßt insbesondere das Setzen der Pulse der vier Kanäle des Pulsers (die die PIN-Dioden zur Erzeugen der Mikrowellen- und rf-Pulse ansteuern), der Triggerung des Pulsers und bei ESEEM-Messungen die Vorgabe des zeitlichen Bereichs und der Größe der Schritte, um die während der Messung die Pulse verschoben werden sollen. Von besonderer Bedeutung bei den Einstellungen des Transientenrecorders ist zum einen die Festlegung der Anzahl der Wiederholungen der Messung eines Datenpunktes, zum anderen die Markierung des Bereichs, in dem das Echo erwartet wird. Um die Optimierung der einzustellenden Parameter zu gewährleisten ist sowohl während der Einstellung des Pulsers als auch des Transientenrecorders jederzeit die Durchführung eines Feldsweeps möglich. Die Einstellung der Parameter für den Feldsweep der Messung bzw. für den rf-Sweep ist praktisch identisch mit dem Vorgehen bei *cw*-Messungen.

Da bei zeitaufgelösten Messungen die Setzung fast aller Parameter über den Computer erfolgt, kann die manuelle Erstellung des Meßprotokolls auf folgende Punkte beschränkt bleiben:

- Name der gemessenen Substanz,
- zusätzlicher längerer Kommentare,

- Temperatur,
- Mikrowellenfrequenz und -leistung,

Alle anderen relevanten Größen sind dem Programm bereits bekannt.

Die Vorgehensweise während der Messung ist ähnlich der bei *cw*-Messungen mit dem Unterschied, daß hier die Aufnahme von Datenpunkten nicht durch einen internen Zeitgeber (Timer) des Rechners gesteuert werden kann, sondern abgewartet werden muß, daß das entscheidende Meßgerät, der Transientenrecorder, einen Interrupt auslöst, wenn ein Meßzyklus abgeschlossen ist. Daraufhin werden sofort die Daten vom Rechner übernommen und die weiteren notwendigen Schritte (Neusetzen des Feldes bzw. der rf-Frequenz oder Verschieben der Mikrowellenpulse usw.) durchgeführt. Zum Abschluß der Messung erfolgt dann die Speicherung der Daten, wobei das Meßprotokoll automatisch mit abgespeichert wird.

2.3 Probleme präziser g-Faktor-Messungen

Um zu einer Abschätzung der Fehler der in den Messungen bestimmten g-Faktoren zu kommen, ist es notwendig auf verschiedene Effekte, die präzise Messungen von g-Faktoren verfälschen können, einzugehen.

Die beiden möglichen Strategien zur Messung des g-Faktors einer einfachen Gauß- oder Lorentz-Linie bestehen darin, entweder am Nulldurchgang des (abgeleiteten) Signals sowohl die Mikrowellenfrequenz als auch die magnetische Feldstärke zu messen oder aber gleichzeitig eine Standardprobe mit bekanntem g-Faktor und Hyperfeinkonstante zu vermessen. Die zweite Methode ist der zumeist im X-Band verwendeten äquivalent, bei der man das Feld am Beginn und Ende eines Sweeps mißt und unter der Voraussetzung, daß zum einen der Feldsweep absolut linear ist und zum anderen die Mikrowellenfrequenz während der Messung konstant bleibt, die Position der Linie durch Interpolation bestimmt. Die erste genannte Methode wird dagegen nur im Fall von extrem präzisen Messungen angewandt und hat außerdem den Nachteil, daß sie nur bei einfachen Linienformen anwendbar ist.

Bei dem Hochfeldspektrometer war es, zumindest bis zur Benutzung des 'neuen' Magneten und dem erst kürzlich erfolgten Erwerb eines Feldmessers nicht möglich, das Feld zu Beginn und am Ende eines Feldsweeps mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Deshalb war die Verwendung einer Standardprobe als g-Faktor-Standard notwendig. Im folgenden wird auf die verwendeten Standardproben eingegangen und eine Reihe von Effekten, die bei der genauen Bestimmung von g-Faktoren zu beachten ist, betrachtet.

2.3.1 Anforderungen an eine g-Faktor-Standardprobe

Um als g-Faktor-Standard Verwendung finden zu können, muß eine Substanz eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen:

- Die Substanz muß eine Hyperfeinaufspaltung aufweisen, sinnvollerweise sollte dabei die Breite des Spektrums des Standards größer sein als die der damit zu vergleichenden Probe.
- Sowohl g-Faktor als auch Hyperfein-Kopplungskonstante müssen mit genügender Genauigkeit bekannt sein.
- Die g- und Hyperfein-Anisotropie müssen, sofern es sich nicht um eine flüssige Probe handelt, sehr klein sein.
- Die Linienbreite der Linien sollte so klein wie möglich und die Linienform wohldefiniert sein, da diese, wie im folgenden (Abschnitt 2.3.4) gezeigt wird, bei der Genauigkeit der Bestimmung des Nulldurchgangs eine Rolle spielen.
- Die Substanz sollte chemisch stabil sein, so daß sie keiner Alterung unterliegt, die zu einer Veränderung des g-Faktors oder der Hyperfeinkonstante führen könnte.
- Sowohl g-Faktor als auch Hyperfeinkonstante sollten temperaturunabhängig sein, zumindest aber sollte die Temperaturabhängigkeit genau bekannt sein.

2.3.2 Die Mn^{2+}- und Li-LiF-Standardproben

Als g-Faktor-Standard, von dem erwartet wurde, daß er weitestgehend den oben beschriebenen Anforderungen entspricht, wird seit einigen Jahren eine polykristalline Mn^{2+}-Probe mit einer Konzentration vom 0.02 % gemischt in MgO verwendet. Diese Probe zeigt 6 Hyperfein-Linien, da ^{55}Mn einen Kernspin von 5/2 hat. Die Linien haben Lorentz-Form und eine Linienbreite von ca. 0.16 mT. Die im X-Band gemessenen Werte [11] für den g-Faktor g_0 und die Hyperfeinkonstante a sind:

$$\begin{aligned} g_0 &= 2.00101 \pm 0.00005 \\ a &= -(8.710 \pm 0.003)\ \mathrm{mT} \end{aligned}$$

Zur genauen Bestimmung der Feldstärke bzw. des g-Faktors am Nulldurchgang der Hyperfeinlinien muß eine Störungsrechnung bis zur 2. Ordung herangezogen werden, aus der für die Feldpositionen der Hyperfein-Linien des Standards folgt:

$$H_{m_I} = H_0 - a\, m_I - \frac{a^2}{2H_0}\left[I\,(I+1) - m_I^2\right] \tag{2.1}$$

mit $I = \frac{5}{2}$, $m_I = -\frac{5}{2}, \ldots, \frac{5}{2}$ sowie

$$H_0 = \frac{h\nu}{\mu_B g_0}$$

Der Schwerpunkt des Spektrums H_c liegt damit etwas verschoben gegen H_0:

$$H_c = \frac{\sum_{m_I} H_{m_I}}{2I+1} = H_0 - \frac{35a^2}{12H_0}$$

Allerdings müssen für sehr präzise g-Faktormessungen einige Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. So ist z. B. der Abstand der Standardprobe von der eigentlichen Probe nicht unkritisch: Im Fabry-Pérot-Resonator bewirkte das Verschieben der Standardprobe von der größten Probennähe (Abstand ca. 0.5 mm) zum maximal möglichen Abstand (ca. 3 mm) eine Differenz der g-Werte von $4 \cdot 10^{-5}$. Dieser Unterschied kann nicht auf die Feldinhomogenität des Magneten zurückgeführt werden, da diese, zumindest den Spezifikationen nach, zu wesentlich geringeren Feldabweichungen führen sollte. Eher ist zu vermuten, daß der Probenkopf selbst, trotz der Verwendung nichtmagnetischer Materialien, eine gewisse Magnetisierung aufweist, die zu einer erhöhten Feldinhomogenität führt.

Ein weiterer Punkt sind Änderungen der Standardprobe selbst. So wurde beim Vergleich von Messungen im Fabry-Pérot- und im Zylinderresonator festgestellt, daß sich die gemessenen g-Faktoren um mehr als 10^{-4} unterschieden können. Dies konnte zumindest teilweise darauf zurückgeführt werden, daß im Fabry-Pérot-Resonator eine seit Jahren vorhandene Standardprobe in einer fest verschlossenen Kapillare verwendet wurde, während beim Zylinderresonator für jede Messung eine neue Standardprobe auf die Stempel aufgebracht wurde, die in einem Behälter aufbewahrt wurde, in dem die Substanz nur unzureichend gegenüber Umgebungseinflüssen geschützt war. Ein Vergleich der beiden Standards im Fabry-Pérot-Resonator ergab einen Unterschied der g-Faktoren von ca. $6 \cdot 10^{-5}$.

Bei Vergleichen von Messungen im Zylinderresonator zeigte sich außerdem, daß die Stempel, auf die die Standardprobe aufgebracht wird, einen gewissen Effekt haben. So ergaben sich Unterschiede in den g-Faktoren von ca. $3 \cdot 10^{-5}$, wenn anstelle der metallischen Stempel goldbeschichtete Stempel aus dem keramischen Material *Macor* verwendet wurden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die metallischen Stempel Reste an ferromagnetischen Substanzen erhalten (eine Abschätzung zeigte, daß der Diamagnetismus der Stempel zu klein ist, um den beobachteten Effekt zu bewirken).

Um eine hohe Präzision der g-Faktor-Messungen sicherzustellen, ist es deshalb notwendig, einen weiteren Standard zu verwenden, mit dem in regelmäßigen Abständen der Mn^{2+}-Standard kontrolliert wird. Anderenfalls kann eine absolute Genauigkeit von g-Faktor-Messungen von auch nur $5 \cdot 10^{-5}$ nicht garantiert werden. Zum anderen sollte auch regelmäßig kontrolliert werden, daß die Hyperfein-Konstante des Mn^{2+}-Standards sich nicht geändert hat, was jetzt mit Hilfe des neu beschafften Feldmessers kein Problem mehr darstellen sollte.

Zur zusätzlichen absoluten Kalibrierung wird neuerdings die CESR-Linie (*Conduction Electron Spin Resonance*) von Lithium-Partikeln in einer LiF-Matrix verwendet, deren g-Faktor mit höherer Genauigkeit bekannt ist als der des Mn^{2+}-Standards [77]

$$g_{\mathrm{LiF:Li}} = 2.002292 \ \pm \ 0.000002$$

gemessen an der Spitze der Ableitung der weniger als 0.01 mT breiten Dyson-Linie. Außerdem ist die Substanz äußerst stabil gegenüber Umgebungseinflüssen, da die Li-Partikel von der Matrix völlig eingeschlossen sind.

Der absolute Fehler des g-Faktors wird beim Mn^{2+}-Standard durch den Fehler von g_0 dominiert, ein gleich großer Fehlerbeitrag durch die Hyperfeinkonstante würde erst bei einem Fehler dieses Werts von ca. 0.08 mT erreicht. Der dritte Fehlerbeitrag resultiert aus dem Fehler der Bestimmung der Resonanzfrequenz. Der relative Fehler δg des g-Faktors der Position einer der Hyperfein-Linien hängt auf folgende Weise mit dem relativen Frequenzfehler $\delta\nu$ zusammen:

$$\delta g = \frac{g_0 \mu_B}{h\nu} \, a \, m_I \, \delta\nu$$

Bei der verwendeten Methode der Feststellung der Resonanzfrequenz, d. h. durch Ablesen der Resonanzfrequenz am Steuergerät der Gunn-Diode, tritt ein Fehler von ca. 100 MHz, entsprechend einem relativen Fehler von 10^{-3} auf. Damit folgt ein relativer Fehler der g-Faktorbestimmung der einzelnen Linien der Standardprobe:

$$\begin{aligned} \delta g &= 1.0 \cdot 10^{-6} \quad \text{für die 3. und 4. } Mn^{2+}\text{-Linie} \\ &= 4.5 \cdot 10^{-6} \quad \text{für die 2. und 5. } Mn^{2+}\text{-Linie} \\ &= 7.0 \cdot 10^{-6} \quad \text{für die 1. und 6. } Mn^{2+}\text{-Linie} \end{aligned}$$

Da die gemessenen Signale in der Regel zwischen der dritten und vierten Linie des Mn^{2+}-Standards lagen, ist also der aus der Frequenzmessung resultierende Fehler bei der Bestimmung von absoluten g-Faktoren vernachlässigbar gegen den von g_0.

Allerdings ist der absolute Feldwert bzw. g-Faktor nicht immer die einzig interessierende Größe, z. B. bei der Bestimmung von Hyperfeinkonstanten kommt es viel mehr auf die Bestimmung von Felddifferenzen an. Auch bei der Messung von Hauptwerten von g-Tensoren sind neben deren absoluten Lage auch deren Abstände von Interesse. In diese Fällen spielt der Fehler von g_0 ebensowenig eine Rolle wie der der Mikrowellenfrequenz, vielmehr wird hier der Fehler nur durch den der Hyperfein-Kopplungskonstanten des Standards bestimmt.

2.3.3 Linearität des Feldsweeps

Essentiell für die Genauigkeit der Feldbestimmung mittels eines g-Faktor-Standards ist natürlich die Linearität des Feldsweeps, da anderenfalls die Voraussetzungen für eine lineare Interpolation zwischen den Hyperfein-Linien des Standards nicht gegeben sind.

Vor dem Kauf des Feldmessers konnte auf die Gültigkeit dieser Bedingung nur sehr indirekt zurückgeschlossen werden. Dazu wurde bei der Aufnahme jedes Spektrums eine möglichst große Anzahl von Linien des g-Faktor-Standards aufgenommen. Anschließend wurde getestet, inwieweit die Positionen der Linien mit denen entsprechend Gl. (2.1) berechneten vereinbar waren und versucht, daraus die Fehler der Feld- und g-Faktor-Eichung abzuschätzen.

Für den Magneten von Cryomagnetics wurden mit Hilfe des NMR-Feldmessers dagegen umfangreiche Tests der Linearität des Feldsweeps durchgeführt. Es wurde gleichzeitig der durch die Sweepspule fließende Strom als auch das dabei erzeugte

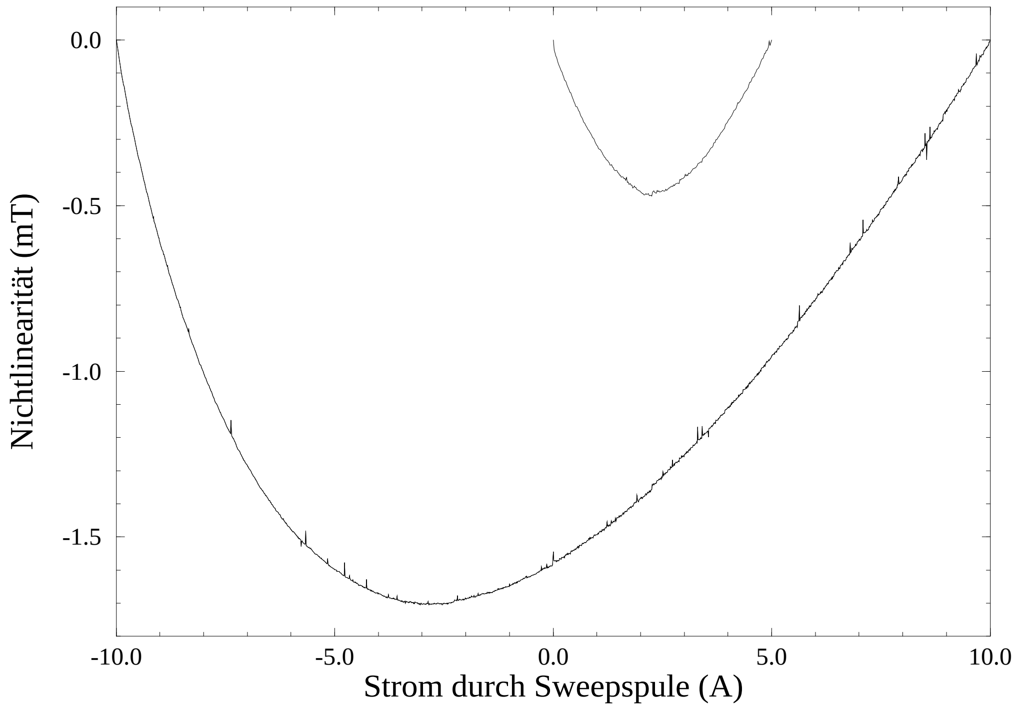

Abbildung 2.4: Abweichung von der Linearität des Feldsweeps, untere Kurve: Feldsweep von 227 mT, obere Kurve: Feldsweep von 55.4 mT.

Magnetfeld gemessen. Es war aufgrund der Konstruktion des Magneten mit der zusätzlichen Sweepspule davon ausgegangen worden, daß der Feldsweep deutlich linearer als bei dem zuvor verwendeten Oxford-Magneten sein würde. Dies konnte nicht bestätigt werden, vielmehr trat ein bisher noch unverstandener Effekt auf. Dieser besteht darin, daß das Feld wie bei dem alten Magneten nicht parallel zum Strom ansteigt. Allerdings muß dem eine andere Ursache zugrunde liegen, da der Effekt unabhängig von der Sweepgeschwindigkeit ist. Vielmehr hängt er offensichtlich nur von Breite des Sweeps ab. Auch war kein ausgeprägtes 'Nachfahren' des Feldes zu beobachten, wenn der Sweep gestoppt wurde. Beides deutet darauf hin, daß der Effekt nicht durch eine Gegeninduktion bewirkt wird, da anderenfalls die Abweichung zwischen Strom und induziertem Feld proportional zur Änderungsgeschwindigkeit des Stroms sein sollte, und ein Stopp des Stromsweeps in einem ausgeprägten 'Nachschwingen' des Feldes resultieren sollte. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, wodurch diese Nichtlinearität bewirkt wird, auch die Herstellerfirma konnte keine Hinweise geben.

Die beobachtete Nichtlinearität des Feldsweeps ist so ausgeprägt, daß sie einen starken Einfluß auf die Genauigkeit von Messungen haben kann. Betrachtet man als Abweichung von der Linearität die Abweichung des Feldverlaufs von einer Geraden, die durch den Start- und Endwert des Feldes definiert ist, so wies diese Nichtlinearität eine annähernd parabolische Form auf (siehe Abb. 2.4). Die 'Tiefe' dieser

Parabel hing nur von der Breite des Sweepbereichs ab, nicht aber von der Sweepgeschwindigkeit. Bei Ausnutzung des gesamten Sweepbereichs des Magneten von ca. 0.2 T betrug die Tiefe dieser Parabel bis zu 1.7 mT, für schmalere Sweepbereiche reduzierte sie sich deutlich, so daß sie bei einem Sweepbereich von 10 mT nur noch ungefähr 0.02 mT betrug. Bei einem Feldsweep dieser Breite, der für die meisten Messungen an biologisch relevanten Proben ausreichend ist, ist die Linearität also genügend gut, um g-Faktoren mit einer Genauigkeit von mindestens $2 \cdot 10^{-5}$ messen zu können.

2.3.4 Einfluß von Signal-Rausch-Verhältnis, Linienbreite, Zeitkonstante und Sweepgeschwindigkeit

Die Genauigkeit, mit der die Position des Nulldurchgangs einer Linie bestimmbar ist hängt natürlich zum einen direkt vom Signal-Rausch-Verhältnis, zum anderen von der Steilheit der Linie am Nulldurchgang, also der Linienbeite ab. In [42] werden für die relative Unsicherheit des magnetischen Feldwertes δH am Nulldurchgang einer Linie folgende Formeln angegeben:

$$\begin{aligned} \delta H &= \pm\frac{0.56}{S/N}\,\frac{H_{pp}}{H_0} && \text{für Lorentz-Linien} \\ \delta H &= \pm\frac{0.61}{S/N}\,\frac{H_{pp}}{H_0} && \text{für Gauß-Linien} \end{aligned}$$

Dabei ist H_0 das Resonanzfeld, H_{pp} die *peak-to-peak*-Linienbreite und S/N das Signal-Rausch-Verhältnis.

Zur Erreichung einer Genauigkeit, wie sie durch den absoluten Fehler des g-Faktors des Mn^{2+}-Standards g_0 vorgegeben ist, ist bei einer Linienbreite von 0.22 mT der Lorentz-Linien nur ein Signal-Rausch-Verhältnis von ca. 1 notwendig. Es ist in der Regel kein Problem, wesentlich höhere Signal-Rausch-Verhältnisse zu erreichen.

Eine systematische Verschiebung des Nulldurchgangs ergibt sich aufgrund der Zeitkonstante τ des Lock-In-Verstärkers, da dessen Ausgangsspannung dem Eingangssignal um diese Zeit verzögert folgt. Der dadurch auftretende systematische Fehler beträgt:

$$\delta H = \frac{\tau}{H_0}\dot{H}$$

Dabei ist $\dot{H}$ die Sweepgeschwindigkeit. Allerdings betrifft dieser Effekt die zu messende Probe wie die Standardprobe im gleichen Maße, ist also bei der hier verwendeten Methode der Feldmessung nicht von Bedeutung.

Außerdem ist zu beachten, daß alle diese Überlegungen natürlich eine symmetrische Linienform voraussetzen. Um Verzerrungen der Linienform zu vermeiden muß die Sweepgeschwindigeit $\dot{H}$ der Linienbreite und der Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers angepaßt sein:

$$\dot{H} \leq 0.1\,\frac{H_{pp}}{\tau}$$

2.3.5 Umgebungseinflüsse

Bei den meisten X-Band-Spektrometern wird das Feld nicht am Ort der Probe sondern mittels eines NMR-Gaußmeters außerhalb des Mikrowellenresonators gemessen. Dies führt dazu, daß eine signifikante Abweichung zwischen dem gemessenen Feld und dem Feld am Probenort besteht. Diese muß deshalb mit Hilfe einer Standardprobe mit bekanntem g-Faktor bestimmt werden und bei anschließenden Messungen berücksichtigt werden. Dieses Problem tritt bei der Art der Feldbestimmung im W-Band-Spektrometer mittels einer immer mit vermessenen Standardprobe nicht auf, da sich diese im Resonator selbst befindet und ihr Abstand von der eigentlichen Probe nur maximal 2 mm beträgt. Bei der gegebenen Feldhomogenität von ca. 10^{-6} über ein kugelförmiges Volumen mit einem Durchmesser von 10 mm (vgl. Abschnitt 2.1.4) ist die zu erwartende Differenz des Feldes am Ort der Probe und am Ort des Standards vernachlässigbar im Verhältnis zu den Fehlern, die sich aus denen der Daten für den Standards ergeben.

Allerdings kann es, wie bereits weiter oben erwähnt, Probleme durch nicht völlig zu vermeidende Beimischungen ferromagnetischer Substanzen im Material des Resonators und dessen Umgebung geben. Um hieraus resultierende Fehler auszuschließen, muß die als Standard verwendete Substanz (hier also Mn^{2+}) für alle verwendeten Konfigurationen der Resonatoren mit einem weiteren Standard (also z. B. dem Li-LiF), der sich bei der Messung in der Position der Probe befindet, kalibriert werden.

2.3.6 Demagnetisierung

Ein weiterer Effekt, der die Meßgenauigkeit beeinflussen könnte, resultiert aus dem Paramagnetismus der Probe selbst. Dieser führt dazu, daß sich sowohl das statische äußere Feld H_0 als auch das magnetische Mikrowellenfeld H_1 im Inneren der Probe von dem unterscheiden, das ohne die Probe am Ort der Probe vorläge. Dies führt zu einer Verschiebung des Feldes, bei der die Resonanz auftritt [26].

Das statische Feld H_0^i im Inneren einer diamagnetischen oder paramagnetischen Probe in einem äußeren Feld H_0 ist gegeben durch [41]:

$$
\begin{aligned}
H_0^i &= H_0 - N_0 M_0 \qquad \text{mit} \qquad M_0 = \chi_0 H_0^i \\
&\Rightarrow \qquad H_0^i = \frac{H_0}{1 + N_0 \chi_0}
\end{aligned}
$$

Dabei ist M_0 die statische Magnetisierung der Probe, χ_0 die statische magnetische Suszeptibilität und N_0 der Demagnetisierungsfaktor. Der Demagnetisierungsfaktor ist eine von der Form der Probe abhängige Größe – für eine Kugel beträgt er 1/3, für eine dünne Platte senkrecht zum äußeren Feld ist er 1, für eine dünne Platte mit dem Feld parallel zur Fläche oder einen Zylinder mit seiner Symmetrieachse in Feldrichtung verschwindet er, und für einen Zylinder mit dem äußeren Feld senkrecht zur Symmetrieachse beträgt er 1/2.

Durch die statische Magnetisierung kommt es also zu einer Verschiebung des Resonanzfeldes ΔH_0 von:

$$\Delta H_0 = -\frac{N_0\chi_0}{1+N_0\chi_0}H_0$$

Ein entsprechender Effekt wird durch die Hochfrequenzsuszeptibilität χ_1 bewirkt. Das magnetische Mikrowellenfeld im Inneren der Probe ist analog zum statischen Fall gegeben durch:

$$\begin{aligned} H_1^i &= H_1 - N_1 M_1 \qquad \text{mit} \qquad M_1 = \chi_1 H_1^i \\ \Rightarrow \qquad & H_1^i = \frac{H_1}{1+N_1\chi_1} \end{aligned}$$

(Der statische Demagnetisierungsfaktor N_0 und der entsprechend Hochfrequenzfaktor N_1 können unterschiedlich sein, da statisches und Hochfrequenzfeld in der Regel senkrecht aufeinander stehen).

Somit ist die Hochfrequenzmagnetisierung M_1 gegeben durch:

$$M_1 = \frac{\chi_1}{1+N_1\chi_1}H_1 = \chi_1^e H_1$$

Bei einer EPR-Messung wird folglich nicht die tatsächliche Hochfrequenzsuszeptibilität χ_1, sondern eine effektive Suszeptibilität χ_1^e gemessen. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist:

$$\chi_1 = \frac{\chi_1^e}{1+N_1\chi_1^e}$$

Dies bewirkt eine weitere Verschiebung des Resonanzfeldes, die sich unter Berücksichtigung der Blochschen Gleichungen ergibt:

$$\Delta H_1 = \frac{1}{2}N_1 M_0 = \frac{1}{2}N_1\frac{N_0\chi_0}{1+N_0\chi_0}$$

Die Effekte durch die statische und die Hochfrequenzmagnetisierung liefern damit eine Verschiebung des Resonanzfeldes von:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_1 = -\left(1-\frac{N_1}{2}\right)\frac{N_0\chi_0}{1+N_0\chi_0}H_0$$

Zur Berechnung der Größe dieses Effekts muß die statische paramagnetische Suszeptibilität einer typischen Probe abgeschätzt werden. Dafür verwendet man die bekannte Curiesche Formel [41]:

$$\chi_0 = \mu_0\frac{J(J+1)\,g^2\mu_B^2\,N}{3kT} = \frac{C}{T}$$

Dabei ist J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, N die Spin-Konzentration der Probe, T die absolute Temperatur und C die Curie-Konstante.

Selbst unter Annahme einer für typische W-Band-Proben verhältnismäßig hohen Spinkonzentration von $N = 10^{12}$ Spins/mm^3, einer Temperatur von 100 K und $J = \frac{1}{2}$ erhält man für die statische Suszeptibilität der Probe nur einen Wert von $\chi_0 \approx 10^{-11}$. Die Verschiebung des Resonanzfeldes liegt in der gleichen Größenordung, ist also für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht von Bedeutung. Nur im Fall sehr hoher Spinkonzentrationen (z. B. bei Messungen an DPPH-Kristallen) oder sehr niedriger Temperaturen wäre dieser Effekt in Betracht zu ziehen.

3. Messungen an Reaktionszentren in gefrorener Lösung

Wie bereits in der Einleitung begründet, konzentrierten sich die g-Faktor-Messungen der paramagnetischen Zustände im bakteriellen Reaktionszentrum auf das Kation des primären Elektron-Donors. Die Unterschiede zwischen den Hauptwerten der g-Tensoren des Kations des *special pair* sind, verglichen mit den Linienbreiten, so gering, daß es nicht möglich ist, diese mit konventionellen Spektrometern im X-Band oder selbst im Q-Band aufzulösen. In [52] war abgeschätzt worden, daß die maximalen Abweichungen der Hauptwerte vom g-Faktor des freien Elektrons g_e in der Größenordnung von $7 \cdot 10^{-4}$ von liegen würden. Dies entspricht im X-Band einer Felddifferenz von nur wenig mehr als 0.1 mT, im Q-Band von weniger als 0.5 mT. Dem steht eine durch unaufgelöste Hyperfein-Kopplungen bewirkte *peak-to-peak*-Linienbreite von 0.9 bis 1.3 mT in den nichtdeuterierten Systemen gegenüber. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen sind die maximalen g-Faktor-Differenzen zwar etwas größer (ca. $14 \cdot 10^{-4}$), aber trotzdem besteht erst im W-Band eine Chance, diese aufzulösen.

Die vollständige Information über den g-Tensor kann man nur aus Messungen an vollständig geordneten Proben, also Einkristallen erhalten. Dies setzt allerdings voraus, daß solche Proben erhältlich und, um eine sinnvolle Interpretation zu ermöglichen, bereits durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert sind. Bisher ist es allerdings erst bei einem kleinem Teil der bekannten photosynthesierenden Bakterien gelungen, das Reaktionszentrum zu kristallisieren bzw. Kristalle in für EPR-Messsungen ausreichender Größe herzustellen.

In allen anderen Fällen muß man es dabei belassen, Messungen an gefrorenen Lösungen der Reaktionszentren durchzuführen. Diese liefern Informationen über die Größe der Hauptwerte des g-Tensors sowie über die Linienbreite, nicht aber über die Lage der Hauptachsen des g-Tensors bezüglich des Molekülachsensystems. Schon diese Daten sind von Bedeutung: Zum einen erhält man daraus einen Überblick über die Variabilität des g-Tensors bei verschiedenen Spezies und Mutanten und kann versuchen, dies mit anderen bekannten Eigenschaften zu korrelieren. Zum anderen können diese Informationen genutzt werden, um eine Vorauswahl der Systeme zu treffen, bei denen eine Messung des g-Tensors nach gelungener Kristallisierung Erfolg verspricht – reicht das Auflösungsvermögen des W-Band-Spektrometers nicht einmal aus, um die Hauptwerte zu charakterisieren, so ist auch die Wahrscheinlichkeit gering, daß der vollständige g-Tensor durch Messungen an Kristallen bestimmt werden kann, insbesondere, wenn die Elementarzelle mehrere *sites* enthält.

Im folgenden werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme beschrieben, anschließend die experimentellen Bedingungen erläutert. Da es zur Ermittelung der spektralen Parameter, also der Hauptwerte des g-Tensors sowie der Linienbreite, erforderlich ist, die Spektren zu fitten, werden im daran anschließenden Abschnitt die Grundlagen des hierfür entwickelten Programms beschrieben, insbesondere wird auch aufgezeigt, wie im Rahmen der Fitprozedur eine Abschätzung für die Fehler der spektralen Parameter gewonnen werden kann. Zum Schluß werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und diskutiert.

3.1 Experimentelles

3.1.1 Untersuchte Systeme

Für g-Faktor-Messungen am primären Donor in bakteriellen Reaktionszentren in gefrorener Lösung waren insbesondere solche Systeme von Interesse, deren elektronische Struktur bekannterweise Unterschiede aufweisen, und die dementsprechend auch signifikante Abweichungen der g-Tensor-Hauptwerte voneinander erwarten ließen. Natürlich war diese Auswahl dadurch beschränkt, ob für EPR-Messungen geeignete Proben dieser Substanzen erhältlich waren, denn die Präparation dieser Proben ist ein kompliziertes und langwieriges Unterfangen, daß von biochemisch wenig vorbelasteten Physikern nicht geleistet werden kann. Man ist deshalb auf die Kooperation mit biochemisch arbeitenden Arbeitsgruppen angewiesen.

Die Herstellung einer solchen Probe des Reaktionszentrums umfaßt zunächst die Züchtung des entsprechendem Bakterienstamms, dem bei Mutanten natürlich noch die gentechnische Manipulation des Bakteriums vorausgehen muß. Nach der 'Ernte' werden die Bakterien aufgebrochen, und durch Zusatz eines großen Überschußes an Detergentien wird der Proteinkomplex, der die Chromophore des Reaktionszentrums umschließt, aus der Membran herauslöst, in die er eingebettet ist. Dem schließt sich eine umfangreiche Reinigungsprozedur an, in der die Reaktionszentren von Verunreinigungen durch andere Proteine befreit werden. Der Erfolg dieser Reinigung muß wiederholt durch optische Spektroskopie kontrolliert werden. Zum Schluß wird die Probe noch durch Membranfiltration auf eine für EPR-Messungen ausreichende Konzentration gebracht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spektren von drei verschiedenen photosynthetisierenden Bakerienstämmen, nämlich den Purpurbakterien *Rhodobacter sphaeroides* und *Rhodopseudomonas viridis* sowie dem grünen Bakterium *Chloroflexus aurantiacus*, gemessenen. Von *Rb. sphaeroides* standen außerdem einige Mutanten zur Verfügung, neben dem Wildtyp (*strain* WS 2.3.1) sowie perdeuterierten Proben des Wildtyps (*strain* WS 2.4.1) noch die karotinoidfreie Mutante R-26, die zwei Mutanten M202(HL) und L173(HL), bei denen mittels gentechnischer Methoden die Aminosäure Histidin in der Position M202 bzw. Position L173 durch Leucin ersetzt ist, und schließlich die Mutante M210(YW), bei der das Tyrosin in Position M210 durch Tryptophan ausgetauscht ist.

Die Wildtyp-Proben (*strain* WS 2.3.1) von *Rb. sphaeroides*, die R-26-Mutante und

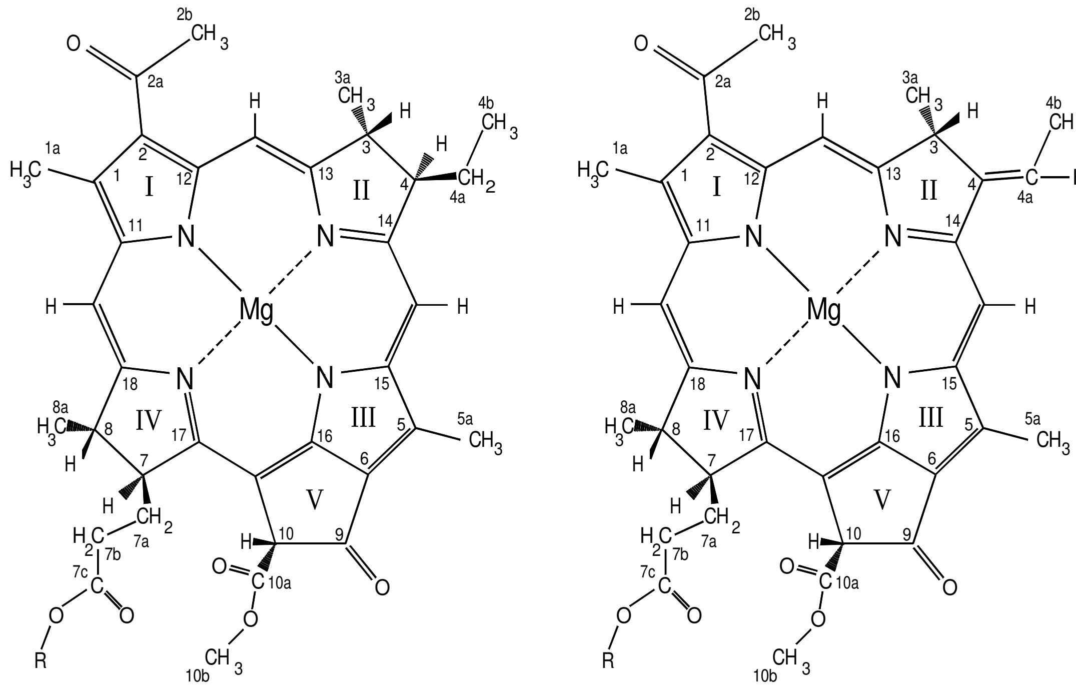

Abbildung 3.1: Struktur von BCl *a* und BCl *b*

die Mutanten M202(HL), L173(HL) und M210(YW) wurden von M. Huber in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von C. C. Schenck (Colorado State University, Fort Collins, USA) präpariert. Die deuterierten Proben des Wildtyps von *Rb. sphaeroides* (WS 2.4.1) wurde von B. Bönigk (Arbeitsgruppe Lubitz, Max-Volmer-Institut, TU Berlin) hergestellt. Proben von *Rps. viridis* wurden von U. Fink (ebenfalls AG Lubitz) sowie G. Fritzsch (Max-Planck-Institut, Frankfurt) zur Verfügung gestellt. Die *Chloroflexus aurantiacus*-Proben schließlich wurden uns von R. Feick (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried) überlassen.

Der primäre Donor in *Rb. sphaeroides* besteht aus einem Dimer aus Bakteriochlorophyll *a* (BCl *a*)-Molekülen. Wildtyp und R-26 unterscheiden sich nur dadurch, daß bei R-26 ein Karotinoid in der Nähe des primären Donors fehlt. Bei den beiden Mutanten M202(HL) und L173(HL) führt der Einbau des Leucins anstelle des Histidins dazu, daß eines der beiden BCl *a*-Moleküle durch ein Bakteriopheophytin *a* (BPh *a*), der freien Base des BCl *a*, ersetzt ist, also eines der beiden BCl-Moleküle des *special pair* kein Magnesium enthält. Bei M202(HL) wird das Histidin in der Position M202 durch Leucin ersetzt, also in der Nähe des Magnesiums des BCl *a* auf der M-Seite des *special pair*, während bei L173(HL) dieser Austausch an Position L173 geschieht, d. h. in der Nähe des Magnesiums des L-seitigen BCl *a* (die Nummern der Positionen beziehen sich auf die Nummer der veränderten Aminosäure in der Sequenz der Proteinuntereinheit L bzw. M, siehe auch Abb. 3.2). Die Mutanten M202(HL) und L173(HL) enthalten also anstelle des nativen Dimers ein Hetero-Dimer. Wie aus ENDOR-Messungen bekannt ist [36], führt dieser Aminosäure-Austausch zu einer

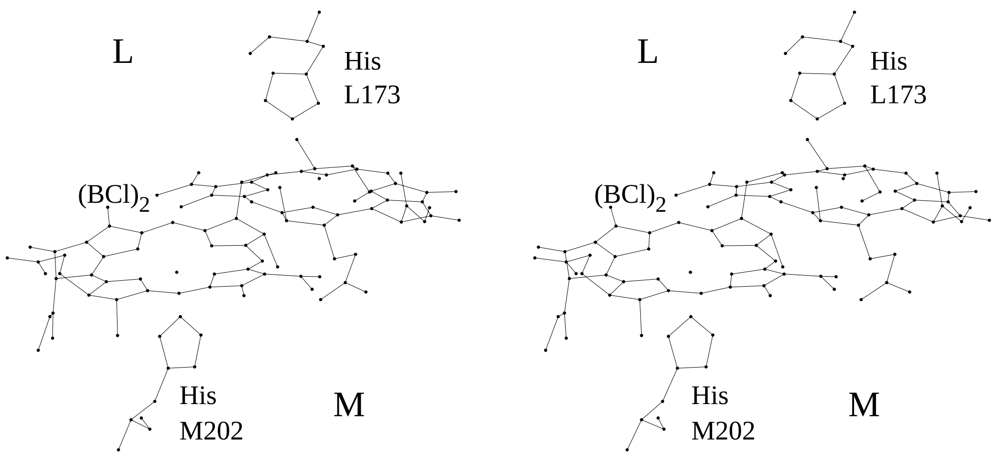

Abbildung 3.2: Positionen der Histidine M202 und L173 bezüglich des *special pair*, die bei den Mutanten M202(HL) bzw. L173(HL) gegen Leucin ausgetauscht sind

drastischen Änderung des Verhältnisses der Spindichten auf den beiden Seiten des *special pair* – die Spindichte ist fast ausschließlich auf die aus BCl bestehende Seite des Dimers konzentriert (siehe auch Kap. 4).

Bei der M210(YW)-Mutante schließlich erfolgt ein Austausch des Tyrosin an Position M210 durch Tryptophan, das auf der Seite des L-Zweigs liegt, und zwar in der Nähe des sogenannten Accessory-Chlorophylls zwischen primärem Donor und primärem Akzeptor (siehe Abb. 3.3). Diese Modifikation hat auf den primären Donor keinen so ausgeprägten Einfluß wie die bei M202(HL) oder L173(HL), ENDOR-Messungen ergaben eine Erhöhung der Hyperfein-Kopplungskonstanten und damit der Spindichten auf der L-Seite gegenüber dem natürlichen System in der Größenordnung von 10 % [35]. M210(YW) stellte dementsprechend eine Zwischenstufe zwischen dem Wildtyp und der M202(HL)-Mutanten dar.

Bei den Reaktionszentren von *Rps. viridis* besteht der primäre Donor aus zwei Bakteriochlorophyll *b*-Molekülen. Der Unterschied zum BCl *a* besteht darin, daß in Position 4 an Ring II anstelle von $-CH_2-CH_3$ eine $=CH-CH_3$-Gruppe gebunden ist und an derselben Position ein Proton fehlt. Dadurch erstreckt sich das π-System bei BCl *b* weiter in den Ring II. Beide Typen von BCl sind in Abb. 3.1 dargestellt. Außerdem gibt es kleinere Abweichungen im räumlichen Aufbau des *special pair*, wie durch Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelt wurde.

In *Chloroflexus aurantiacus* besteht der primäre Donor wahrscheinlich wiederum aus zwei Bakteriochlorophyll *a*-Molekülen, allerdings ist für dieses Bakterium die Struktur des Reaktionszentrums bisher noch nicht durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Bekannt ist nur, daß das Reaktionszentrum nicht wie bei *Rb. sphaeroides* 4 BCl *a* und 2 BPh *a* enthält, sondern aus 3 BCl *a* und 3 BPh *a* besteht.

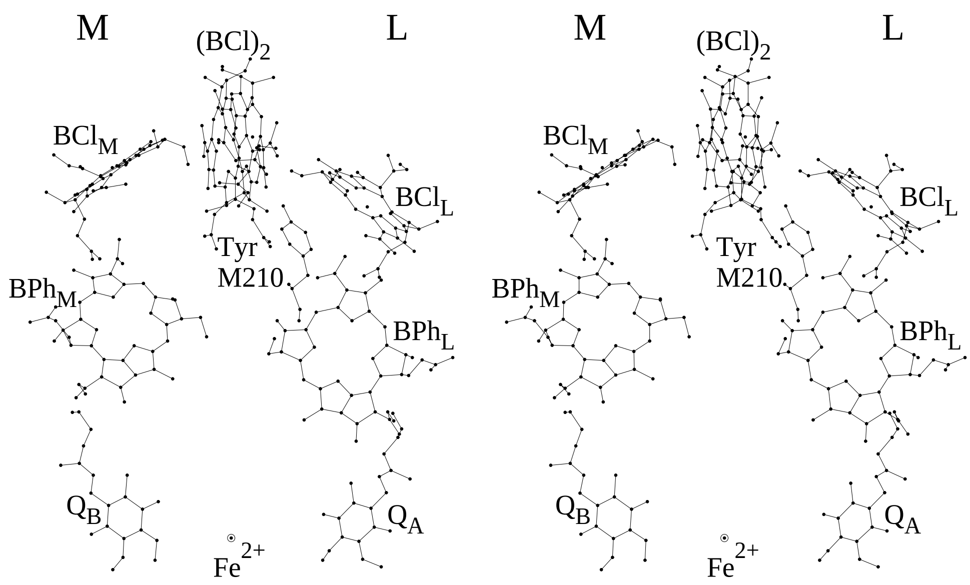

Abbildung 3.3: Position des bei der M210(YW)-Mutante gegen Tryptophan ausgetauschten Tyrosins im Reaktionszentrum

3.1.2 Experimentelle Bedingungen

Die Bedingungen, unter denen die Spektren aufgenommen wurden, waren in allen Fällen vergleichbar. Für die meisten Messungen wurde der Fabry-Pérot-Resonator verwendet, für die anderen der Zylinderresonator. Zur Bestrahlung der Proben, mittels derer die Kation-Radikale des primären Donors erzeugt wurden, diente bei Verwendung des Fabry-Pérot-Resonators entweder eine 200 W Quecksilberdampf-Lampe oder eine 1000 W Xenon-Hochdruck-Lampe. Durch einen Wasserfilter und einen roten Kantenfilter wurde der spektrale Bereich auf den Wellenlägenbereich zwischen 700 und 830 nm beschränkt. Bei den Messungen mit dem Zylinderresonator wurde zur Bestrahlung ein 35 mW *cw*-Diodenlaser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 785$ nm verwendet.

Die Spin-Konzentration der verwendeten Proben konnte nicht bestimmt werden. Einziger Anhaltspunkt war die optische Absorptivität, die je nach Probe und Herstellungsprozedur bei einem OD bei 800 nm zwischen 10 und 50 lag. Alle Proben wurden mit 30–50 % Glycerin versetzt, um eine gute Glasbildung sicherzustellen.

Die Proben wurden in Quarzkapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.7–1.0 mm und einer Wandstärke von 0.01–0.02 mm gemessen. Sie wurden in grünem Licht abgefüllt und in den Resonator eingebracht. Mit der Bestrahlung wurde erst in dem Moment begonnen, in dem der Resonator in die vorgekühlte Bohrung des Magneten eingebracht wurde und die Probe dadurch schockgefroren wurde. Hierdurch wurde eine vorzeitige Schädigung der Reaktionszentren durch Licht vermieden.

Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 180 und 225 K durchgeführt, bei denen davon ausgegangen werden konnte, daß die Proben vollständig gefroren waren. Unter diese Bedingungen waren die Proben über die gesamte Meßzeit stabil.

Sämtliche Proben konnten nur bei sehr geringen Mikrowellenleistungen (35–45 dB) gemessen werden. Dies lag daran, daß schon bei verhältnismäßig geringen Mikrowellenleistungen ein immer mehr das Absorptionssignal dominierendes Dispersionssignal auftrat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es sich bei den Signalen um inhomogen verbreiterte Linien handelte und das Absorptionssignal bereits relativ früh gesättigt war. Dadurch wurde bei relativ geringen Mikrowellenleistungen bereits das Maximum der Intensität des Absorptionssignal erreicht, während gleichzeitig ein immer stärker werdendes Dispersionssignal auftrat [75]. Voraussetzung für den zur Ermittlung der spektralen Parameter notwendigen Fit des Spektrums ist aber eine wohldefinierte Linienform. Aus diesem Grunde mußte die Mikrowellenleistung jeweils soweit reduziert werden, bis das Dispersionssignal keine Rolle mehr spielte. Dies wurde durch eine Integration des Spektrums kontrolliert – wenn das Integral über das gesamte Spektrum nicht Null ergab, war davon auszugehen, daß noch Dispersionsanteile beigemischt waren.

Bei allen Messungen wurde eine Frequenz der Feldmodulation von 40 kHz verwendet. In der Regel wurde ein Modulationshub von 0.1 mT_{pp} verwendet, wenn es das Signal-Rausch-Verhältnis zuließ, wurden auch geringere Modulationshübe verwendet, in einigen Fällen mußten allerdings auch höhere Modulationshübe verwendet werden.

3.2 Auswertung der Messungen

Nur für den Fall, daß die Linien eines Spektrums praktisch vollständig aufgelöst sind, ist die Ermittlung der spektralen Parameter, also Linienpositionen, -breiten und -intensitäten durch einfache graphische Auswertung möglich. In allen anderen Fällen ist es notwendig, Simulationen der Spektren durchzuführen und die in die Simulation eingehenden Parameter systematisch so zu variieren, bis sich die bestmögliche Übereinstimmung von experimentellem Spektrum und Simulation ergibt. Gleichzeitig ist es möglich, eine Abschätzung für die Größe der Fehler der aus der Simulation gewonnenen spektralen Parameter zu gewinnen.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren an gefrorenen Lösungen von Reaktionszentren photosynthetisierender Bakterien war die Linienbreite vergleichbar oder größer als der Abstand der Hauptwerte des g-Tensors. Trotz der im Vergleich zum X-Band 10 mal höheren spektralen Auflösung des W-Band-Spektrometers für g-Faktor-Differenzen war deshalb bei keinem der Spektren die Ableitung des bekannten 'Zeltdach'-Musters von Pulverspektren (vgl. Abb. 3.4) beobachtbar, in den meisten Fällen ließ sich eine g-Aufspaltung nur aufgrund der Asymmetrie der Spektren erahnen. Um dennoch die spektralen Parameter den Spektren entnehmen zu könne wurde ein Programm zum Fit dieser Spektren entwickelt.

Erleichtert wurde die Auswertung dadurch, daß die Spektren keine aufgelöste Hyperfeinstruktur aufwiesen. Dies kann direkt aus den Messungen an Einkristallen der Mutanten R-26 und M202(HL) geschlossen werden, da die Linien keinerlei Hyperfein-Aufspaltung zeigen und problemlos durch Gauß-Linien zu simulieren sind. Auch die Pulverspektren ergaben keinen Hinweis darauf, daß diese Annahme nicht zulässig wäre.

3.2.1 Theorie der Pulverspektren

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf den Fall von Molekülen im Dublett-Zustand (d. h. Molekülen mit einem Spin $\frac{1}{2}$), außerdem werden aus den oben genannten Gründen keine Hyperfeinwechselwirkungen berücksichtigt. Ausgangspunkt der Überlegungen ist der effektive Spin-Hamilton-Operator $\mathcal{H}$ des Problems:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{H} \underline{G} \hat{\vec{S}} \tag{3.1}$$

mit dem statischen äußeren Feld $\vec{H}$, dem Spin-Operator $\hat{\vec{S}}$ sowie dem g-Tensor $\underline{G}$. In seiner Eigenbasis ist der g-Tensor diagonal:

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

und das Feld $\vec{H}$ kann in diesem System ausgedrückt werden durch seinen Betrag H_0 sowie die zwei Winkel θ und ϕ:

$$\vec{H} = H_0 \left(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta \right)$$

Gl. (3.1) läßt sich damit schreiben als:

$$\mathcal{H} = \mu_B H_0 \left(g_x \hat{S}_x \sin\theta\cos\phi + g_y \hat{S}_y \sin\theta\sin\phi + g_z \hat{S}_z \cos\theta \right)$$

In einer Basis der Spinfunktionen $|\alpha\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ und $|\beta\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ ist der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ gegeben durch:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\mu_b H_0 \begin{pmatrix} g_z \cos\theta & g_x \sin\theta\cos\phi - i g_y \sin\theta\sin\phi \\ g_x \sin\theta\cos\phi + i g_y \sin\theta\sin\phi & -g_z\cos\theta \end{pmatrix}$$

woraus die Energieeigenwerte E des Hamiltonoperators folgen:

$$E = \pm\frac{1}{2}\mu_B H_0 \sqrt{g_x^2 \sin^2\theta\cos^2\phi + g_y^2 \sin^2\theta\sin^2\phi + g_z^2\cos^2\theta}$$

Der effektive g-Faktor ist somit für eine durch die Winkel θ und ϕ beschriebene Richtung des Feldes gegeben durch:

$$g_{\text{eff}} = \sqrt{g_x^2 \sin^2\theta\cos^2\phi + g_y^2 \sin^2\theta\sin^2\phi + g_z^2\cos^2\theta}$$

In polykristallinen Proben, Pulverproben oder gefrorenen Lösungen haben die Moleküle oder Kristallite eine statistische Verteilung der Richtungen der Achsen ihres g-Tensors bezüglich des äußeren statischen Feldes H_0. Für eines der Moleküle oder Kristallite der Probe gilt folglich die Resonanzbedingung

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{res}}(\theta,\phi) &= \frac{h\nu}{\mu_B}\left\{g_x^2\sin^2\theta\cos^2\phi + g_y^2\sin^2\theta\sin^2\phi + g_z^2\cos^2\theta\right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{h\nu}{\mu_B}\left\{g_z^2 + \left(\left(g_x^2 - g_z^2\right) - \left(g_x^2 - g_y^2\right)\sin^2\phi\right)\sin^2\theta\right\}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die Intensität I des Pulverspektrums beim Feldwert H ist dann bei einer Linienformfunktion $\Gamma(H,\Delta H)$ mit der Linienbreite ΔH im allgemeinen Fall gegeben durch [68]:

$$I(H) = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} P(\theta,\phi)\,\Gamma(H - H_{\mathrm{res}}(\theta,\phi), \Delta H(\theta,\phi))\,\sin\theta\, d\theta d\phi \tag{3.3}$$

$P(\theta,\phi)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Mikrowellenfeld einen Übergang induziert. Im allgemeinsten Fall ist diese Größe ebenso winkelabhängig wie die Einkristall- oder Komponenten-Linienbreite $\Delta H(\theta,\phi)$.

Für den Fall, daß sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit P als auch die Linienbreite ΔH nicht von den Winkeln θ und ϕ abhängen ist eine analytische Lösung von Gl. (3.3) möglich. Allerdings enthält die Lösung elliptische Integrale 1. Ordnung, die für jeden Feldpunkt numerisch ausgewertet werden müßten. Deshalb ist bei Verwendung einer im folgenden beschriebenen Methoden die direkte Auswertung von Gl. (3.3) nicht aufwendiger als die Berechnung der analytischen Lösungen des Integrals.

Kann nicht angenommen werden, daß sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit P als auch die Linienbreite ΔH winkelunabhängig ist, wird die Simulation eines Pulverspektrums sehr kompliziert. Da für die gemessenen Spektren keine theoretischen oder experimentellen Hinweise darauf vorlagen, das P winkelabhängig ist, wurde von $P = 1$ ausgegangen. Die Linienbreite wiederum resultiert aus unaufgelösten Hyperfein-Kopplungen, die, wie z. B. ENDOR- und TRIPLE-Messungen an Einkristallen von R-26 zeigten, winkelabhängig sind [47]. Allerdings scheint diese Winkelabhängigkeit der Hyperfeinstruktur nicht zu einer entsprechenden Variation der EPR-Linienbreite zu führen, wie sich aus Hochfeld-EPR-Messungen an Einkristallen ergeben hat – weder bei R-26 [43] noch bei der M202(HL)-Mutante (siehe Kap. 4) konnte eine systematische Variation der EPR-Linienbreite bei Drehung der Kristalle im äußeren Feld beobachtet werden. Insofern schien es angemessen, bei der Simulation der Spektren in gefrorener Lösung von einer winkelunabhängigen Linienformfunktion, also $\Delta H = const.$, auszugehen.

3.2.2 Simulation von Pulverspektren

Unter den genannten Annahmen kann die Simulation eines Pulverspektrums in zwei Schritte aufgespalten werden. Zuerst erfolgt die Berechnung des Pulverspektrums für eine deltafunktionsförmigen Linienform und anschließend eine Faltung des sich ergebenden Strichspektrums mit der tatsächlichen Linienformfunktion.

Wird die Linienformfunktion Γ in Gl. (3.3) durch die Diracsche Deltafunktion δ ersetzt, so muß folgendes Integral ausgewertet werden:

$$I(H) = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \delta\left(H - H_{\mathrm{res}}(\theta, \phi)\right) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \tag{3.4}$$

Allerdings wird diese Gleichung nicht direkt verwendet, da sonst für jeden einzelnen Feldwert eine doppelte Integration über die beiden Raumwinkel ausgeführt werden müßte, die wegen der δ-Funktion nur in sehr kleinen Winkelbereichen einen Beitrag liefern würde.

Bereits durch die digitale Aufnahme der Meßwerte ist eine Aufteilung der Feldachse in eine endliche Zahl von (gleichgroßen) Feldintervallen vorgegeben:

$$\left[H_{\mathrm{Start}}, H_{\mathrm{Start}} + \Delta H\right], \left[H_{\mathrm{Start}} + \Delta H, H_{\mathrm{Start}} + 2\Delta H\right], \ldots, \left[H_{\mathrm{End}} - \Delta H, H_{\mathrm{End}}\right]$$

Zur Auswertung von Gl. (3.4) werden die Integrationsbereiche für θ und ϕ ebenfalls in diskrete Teilintervalle zerlegt:

$$\left[0, \Delta\theta\right], \left[\Delta\theta, 2\Delta\theta\right], \ldots, \left[\pi - \Delta\theta, \pi\right]$$

(entsprechend für ϕ). Statt nun aber Gl. (3.4) für jedes Feldintervall einzeln auszuwerten, wird ein Histogramm für die Feldintervalle erstellt, indem für alle Kombinationen der Intervalle für θ und ϕ das Resonanzfeld $H_{\mathrm{res}}(\theta, \phi)$ berechnet und das diesem Feldwert entsprechende Element des Histogramms um den Sinus des aktuellen Wertes des Winkels θ (entsprechend dem infinitisimalen Raumwinkelelement $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$) erhöht. Das resultierende Histogramm ist dann gerade das gesuchte Strichspektrum. Die Einhüllende eines solchen Histogramms ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Wie offensichtlich ist, sind die Fehler des sich ergebenden Strichspektrums umso kleiner, je feiner die Unterteilung der beiden Winkelintervalle ist. Andererseits nimmt aber die Rechenzeit quadratisch mit der Zahl der Teilintervalle zu. Tatsächlich stellt die Erstellung des Strichspektrums den zeitaufwendigsten Teil der Simulation eines Pulverspektrums dar, deshalb ist es sinnvoll diesen Teil besonders zu optimieren.

Der erste Schritt der Beschleunigung des Rechenverfahrens besteht darin, die beiden Integrationsintervalle für θ und ϕ auf den Bereich zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ zu beschränken, da die Beiträge zur Intensität des Pulverspektrum von allen Oktanten des Raums identisch sind. Hierdurch wird die Rechenzeit auf ein Achtel verkürzt.

Zum anderen wurde eine Verbesserung des oben beschriebenen 'naiven' Verfahrens zur Erstellung des Histogramms vorgenommen. Betrachtet man Gl. (3.2), so findet man unter der Annahme $g_x \geq g_y \geq g_z$ und bei Beschränkung auf den Bereich zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ für beide Winkel, daß es für jede Kombination von Winkelintervallen

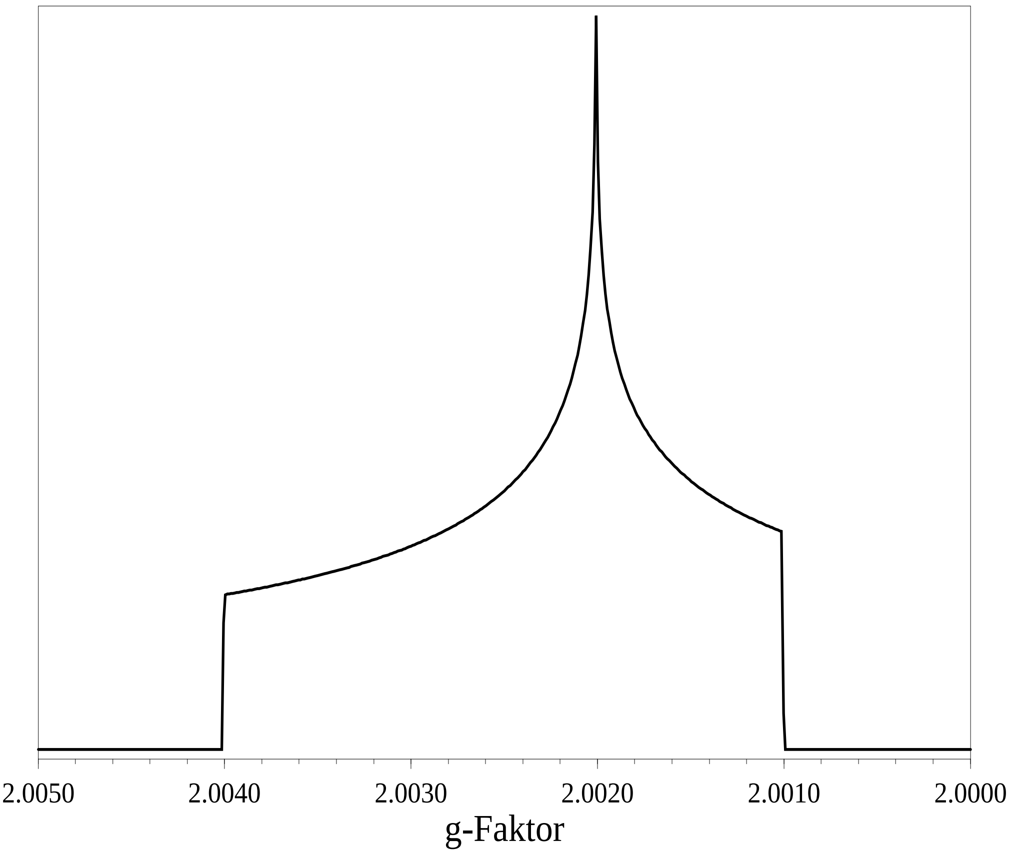

Abbildung 3.4: Hypothetisches Pulverspektrum mit einer δ-förmige Linienformfunktion (mit $g_x = 2.0040$, $g_y = 2.0020$ und $g_z = 2.0010$)

$[\phi, \phi + \Delta\phi]$ und $[\theta, \theta + \Delta\theta]$ jeweils ein minimales und ein maximales Feld gibt, bei dem die Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$\begin{aligned}
H_{\min} &= H_{\mathrm{res}}(\theta + \Delta\theta, \phi) \\
&= \frac{h\nu}{\mu_B} \left\{ g_z^2 + \left(\left(g_x^2 - g_z^2 \right) - \left(g_x^2 - g_y^2 \right) \sin^2\phi \right) \sin^2(\theta + \Delta\theta) \right\}^{-\frac{1}{2}} \\
H_{\max} &= H_{\mathrm{res}}(\theta, \phi + \Delta\phi) \\
&= \frac{h\nu}{\mu_B} \left\{ g_z^2 + \left(\left(g_x^2 - g_z^2 \right) - \left(g_x^2 - g_y^2 \right) \sin^2(\phi + \Delta\phi) \right) \sin^2\theta \right\}^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

Es werden deshalb zwei Fälle unterschieden: Fallen sowohl $H_{\min}$ als auch $H_{\max}$ in das gleiche Feldintervall, so wird zum entsprechenden Element des Histogramms $\frac{1}{2}(\sin\theta + \sin(\theta + \Delta\theta))$ addiert. Anderenfalls wird ein entsprechender Bruchteil dieser Größe zu allen den Elementen des Histogramms addiert, die in das von $[H_{\min}, H_{\max}]$ überdeckte Feldintervall fallen.

Mit dieser verhältnismäßig einfachen Modifikation des Algorithmus wurde eine Verbesserung der Genauigkeit des Histogramms erreicht, die anderenfalls nur durch eine Erhöhung der Winkelauflösung um ca. eine Größenordung erreicht werden kann. Dabei erhöhte sich die Rechenzeit durch diese Modifikation nur um einen Faktor 2–3, während eine entsprechende Erhöhung der Winkelauflösung um einen Faktor 10 wegen der doppelten Winkelintegration zu einer 100-fach längeren Rechenzeit geführt hätte. Dies war insbesondere deshalb von Bedeutung, da bei einer zu geringen Rechengenauigkeit die Kontur des Histogramms eine 'Rauhigkeit' aufweist, die eine Abschätzung der Fehler der Simulationsparameter unmöglich macht, da diese Fehler dann von den numerischen Ungenauigkeiten dominiert werden.

Nach der Erstellung des Histogramms muß dieses noch mit der Linienformfunktion gefaltet werden. Als Linienform ist i. a. eine Gauß- oder Lorentz-Linie zu verwenden bzw. bei der Simulation von mit phasenempfindlicher Detektion aufgenommenen Spektren deren erste Ableitungen. Da die Faltung zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$

$$f \otimes g = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, g(x-\tau)\, d\tau$$

entsprechend dieser Formel durchgeführt eine sehr rechenzeitaufwendige Operation ist, wurde die Faltung im Fourier-Raum durchgeführt. Es gilt, wenn $\mathcal{F}$ die Fourier-Transformation bezeichnet, daß

$$f \otimes g = \mathcal{F}^{-1}\left\{\mathcal{F}(f)\,(\mathcal{F}(g))^*\right\}$$

Zur Faltung von Strichspektrum und Linienformfunktion wurden also beide Funktionen mittels FFT (*Fast Fourier Transformation*) [70] in den Fourier-Raum transformiert, dort multipliziert und das Ergebnis anschließend wieder zurücktransformiert.

3.2.3 Fit von Pulverspektren

Zur Ermittelung der spektralen Parameter eines Spektrums ist die Simulation zu suchen, die am besten mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Quantitativ wird unter 'bester Übereinstimmung' meist verstanden, daß die Summe χ^2 der Quadrate der Differenzen zwischen den N gemessenen Daten Y_i^{Exp} und den entsprechenden Werten der Simulation Y_i^{Sim}, die Funktionen der gesuchten spektralen Parameter sind, zu minimieren ist (*least square*-Verfahren):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(Y_i^{\mathrm{Exp}} - Y_i^{\mathrm{Sim}}\right)^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum}$$

Das Problem des Fits eines Spektrums ist also ein mehrdimensionales Minimierungsproblem.

Eine analytische Lösung eines solchen Minimierungsproblems ist nur in den allereinfachsten Fällen möglich. In allen anderen Fällen muß, da in endlicher Rechenzeit niemals auch nur ein Bruchteil des Parameterraums untersucht werden kann, eine Strategie verwendet werden, die in möglichst kurzer Zeit mit hoher Wahrscheinlichkeit das gesuchte Minimum findet. Ein zentrales Problem ist dabei die Unterscheidung, ob das gefundene Minimum ein globales oder lokales Minimum darstellt.

Eine prinzipielle Unterscheidung zwischen globalen und lokalen Minima ist allerdings nicht möglich.

Es gibt eine ganze Reihe Strategien zum Aufsuchen des Minimums einer Funktion (z. B. siehe [70]). Diese lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen, nämlich solche, die weitergehende Kenntnisse über die zu minimierende Funktion erfordern, in den meisten Fällen die Kenntnis der partiellen Ableitungen der Funktion, und solche, die ohne diese Informationen auskommen. Beim Fit von Pulverspektren hat man aber keinen analytischen Ausdruck für die zu minimierende Funktion, die partiellen Ableitungen lassen sich also nur mit hohem Rechenaufwand und zweifelhafter Genauigkeit numerisch bestimmen. Für diese Art von Minimierungsproblemen bietet sich die von Nelder et al. [59] entwickelte *Simplex*-Methode an, die im folgenden kurz beschrieben werden soll.

3.2.3.1 Das Simplex-Verfahren

Ein Simplex, der zur Lösung eines n-dimensionalen Minimierungsproblems für eine Funktion $f(x_1, \ldots, x_n)$ aufgestellt wird, ist eine geometrische Figur mit $n+1$ Eckpunkten $\vec{y}_1, \ldots, \vec{y}_{n+1}$ im n-dimensionalen Parameterraum. Diese $n+1$ Punkte stellen die Startwerte dar, von denen ausgehend in einem iterativen Prozeß das Minimum gesucht wird. Die einzige dabei zu beachtende Forderung an die Startpunkte ist, daß der Simplex nicht entartet ist, sich also zum einen alle seine Punkte voneinander unterscheiden und zum anderen der sich ergebende Simplex nicht von geringer Dimensionalität als n ist. Üblicherweise wird diese Forderung dadurch erfüllt, daß ein Startpunkt $\vec{y}_s$ sowie n Startintervalle Δy_i für alle zu bestimmenden Parameter angegeben werden. Dann werden die $n+1$ Eckpunkte berechnet entsprechend

$$\begin{aligned} \forall i \leq n: \qquad \vec{y}_i &= \vec{y}_s + \Delta y_i \, \vec{e}_i \\ \vec{y}_{n+1} &= \vec{y}_s \end{aligned}$$

Dabei ist $\vec{e}_i$ der i-te Einheitsvektor im n-dimensionalen Parameterraum.

Jeder der Iterationsschritt beginnt damit, daß die Eckpunkte des Simplex, an denen die zu minimierende Funktion den größten, den zweitgrößten und den kleinsten Wert hat, bestimmt werden. Diese Punkte werden im folgenden mit $\vec{y}_h$, $\vec{y}_{2h}$ und $\vec{y}_l$ bezeichnet. Dann wird versucht, den Eckpunkt mit dem größten Funktionswert durch einen neuen, $\vec{y}\,'$, zu ersetzen, indem er am Schwerpunkt der restlichen Punkte reflektiert wird:

$$\vec{y}\,' = \frac{1+\alpha}{n} \sum_{i \neq h}^{n+1} \vec{y}_i - \alpha \, \vec{y}_h$$

Nun wird eine Fallunterscheidung durchgeführt:

- Ist bei der Reflektion ein neues Minimum erreicht worden, gilt also $f(\vec{y}\,') < f(\vec{y}_l)$, so wird zusätzlich eine Expansion versucht, die zu einem weiteren neuen Punkt $\vec{y}\,''$ führt:

$$\vec{y}\,'' = \gamma \vec{y}\,' - \frac{1-\gamma}{n} \sum_{i \neq h}^{n+1} \vec{y}_i$$

Ist der Funktionswert an diesem weiteren Punkt noch kleiner, gilt also $f(\vec{y}'') < f(\vec{y}')$, so wird dieser Punkt als neuer Punkt übernommen, anderenfalls wird $\vec{y}'$ verwendet. Dann wird der nächste Iterationsschritt begonnen.

- Stellt der neue Punkt $\vec{y}'$ zumindest nicht mehr das Maximum dar, ist also $f(\vec{y}') < f(\vec{y}_{2h})$, so ersetzt er $\vec{y}_h$ und der nächste Iterationsschritt wird begonnen.

- Ist der Funktionswert am neuen Punkt immer noch das Maximum, gilt also $f(\vec{y}') > f(\vec{y}_{2h})$, so hat der Simplex wahrscheinlich einen 'Talboden' erreicht und die Reflektion bildet den höchsten Punkt auf die andere Seite des 'Tales' ab. Deshalb wird versucht, ob statt der Spiegelung eine Kontraktion erfolgreicher ist. Dazu wird $\vec{y}_h$ auf den Schwerpunkt der restlichen Punkten hin verschoben:
$$\vec{y}'' = \beta\vec{y}_h + \frac{1-\beta}{n}\sum_{i \neq h}^{n+1} \vec{y}_i$$
Ist die Kontraktion erfolgreich in dem Sinne, daß $f(\vec{y}'') < f(\vec{y}_{2h})$, so wird der bisher höchste Punkt durch den neuen Punkt ersetzt und der nächste Iterationsschritt begonnen.

- Anderenfalls kann davon ausgegangen werden, daß sich der Simplex in der Nähe eines Minimums befindet, auf das sich der gesamte Simplex zusammenziehen muß. Bei dieser Kontraktion wird der Abstand aller Punkte von dem mit dem niedrigsten Funktionswert halbiert:
$$\forall i \neq l: \quad \vec{y}_i \rightarrow \frac{1}{2}\left(\vec{y}_i + \vec{y}_l\right)$$
Anschließend wird mit dem nächsten Iterationsschritt begonnen.

Für den hierbei auftretenden Reflektionskoeffizienten α, den Expansionskoeffizienten γ und den Kontraktionskoeffizienten β werden üblicherweise folgende Werte verwendet:
$$\alpha = 1 \qquad \beta = \frac{1}{2} \qquad \gamma = 2$$
Die Iteration wird abgebrochen, wenn das Verhältnis des Standardfehlers der Funktionswerte an den Eckpunkten des Simplex zu ihrem Mittelwert eine vorgegebene Schranke ϵ unterschreitet, d. h. wenn
$$\epsilon > \left| \frac{\sqrt{\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n+1} f^2(\vec{y}_i) - \frac{1}{n+1}\left(\sum_{i=1}^{n+1} f(\vec{y}_i)\right)^2\right)}}{\frac{1}{n+1}\sum_{i=1}^{n+1} f(\vec{y}_i)} \right|$$
Als Ergebnis des Fits werden die Parameter des Eckpunktes $\vec{y}_l$ mit dem niedrigsten Funktionswert verwendet.

Eine Alternative zum genannten Abbruchskriterium hätte in der Größe des Simplex selbst bestanden. Man könnte beispielsweise auch fordern, daß der Abstand aller Punkte des Simplex vom Punkt mit dem niedrigsten Funktionswert $\vec{y}_l$ eine Schranke unterschreitet:

$$\forall i \neq l: \quad \epsilon > |\vec{y}_i - \vec{y}_l|$$

Für die anschließende Fehlerabschätzung schien allerdings das erstere der beiden Abbruchkriterien vorteilhaft zu sein.

3.2.3.2 Simulated Annealing

Wie aus der Beschreibung der Simplex-Methode hervorgeht, werden neue Punkte nur akzeptiert, wenn an diesen der Funktionswert kleiner als der größte bisher gefundene ist. Daraus resultiert, daß der Simplex nie aus dem Bereich eines einmal gefundenen Minimums wieder herausfindet, selbst wenn es sich nur um ein lokales Minimum handelt. Um einigermaßen sicher sein zu können, daß es sich bei dem gefundenen Minimum um das gesuchte absolute Minimum handelt ist es deshalb notwendig, die Minimierung von verschiedenen Startpunkten ausgehend durchzuführen. Wenn dabei immer dasselbe Minimum erreicht wird, ist davon auszugehen, daß dieses auch das absolute ist, anderenfalls verwendet man das Minimum mit dem niedrigsten Funktionswert.

Eine Alternative zu dieser mehr 'experimentellen' Methode besteht in der Verwendung des *simulated annealing* [70]. Wie der Name bereits andeutet, ist diese Methode in Analogie zum Ausglühen von Metallen entwickelt worden. Beim Ausglühen soll eine möglichst fehlerfreie Kristallstruktur, also der Zustand niedrigster Energie erreicht werden, indem das Metall bis nahe an seine Schmelztemperatur erhitzt wird und dann sehr langsam wieder abgekühlt wird. Bei der hohen Temperatur sind die Moleküle mehr oder weniger frei beweglich, während sie durch die Abkühlung an thermischer Beweglichkeit verlieren. Wird das Metall sehr schnell abgekühlt, so können sich die Moleküle nur lokal ordnen, man erhält also einen polykristallinen Zustand. Ist dagegen beim langsamen Abkühlen genügend Zeit vorhanden, so kann das System eine große Anzahl verschiedener Zustände durchlaufen, wobei es mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit auch Zustände einnehmen kann, deren Energie größer ist als es der aktuellen Temperatur gemäß der Boltzmann-Verteilung entspricht. Dadurch ist die Chance größer, daß das System aus einem lokalen energetischen Minimum wieder herausfindet und schließlich den Zustand minimaler Energie, also die einkristalline Struktur, erreicht.

Eine entsprechend Methode kann in den Simplex-Algorithmus integriert werden. Man benötigt dazu einen Zufallszahlen-Generator, einen Kontroll-Parameter T, der die Rolle der Temperatur spielt sowie eine Methode, wie die 'Temperatur' im Laufe der Zeit geändert werden soll. Bei jedem neuen Iterationsschritt wird zu den tatsächlichen Funktionswerten an den Eckpunkten des Simplex ein logarithmisch zufällig verteilter und der 'Temperatur' T proportionaler positiver Wert hinzuaddiert. Im Gegensatz dazu wird von den Funktionswerten an den neuen Punkten, die durch Reflektion, Expansion oder Kontraktion erzeugt werden, ein entsprechender

Wert subtrahiert. Dadurch werden Schritte, durch die ein niedriger Funktionswert erreicht wird, immer akzeptiert, aber gelegentlich auch ein solcher mit einem höheren Funktionswert. Nach einer bestimmten Zahl von Iterationsschritten wird die 'Temperatur' gesenkt, z. B. entsprechend

$$T \to (1 - \kappa)T \tag{3.5}$$

wobei $\kappa \ll 1$ ein beim Start vorzugebender kleiner Wert ist. Damit geht die 'Temperatur' mit der Zeit gegen Null, wodurch der Algorithmus in das Simplex-Verfahren übergeht.

Bei der praktischen Durchführung sind drei Größen relevant. Zum einen ist dies die 'Anfangstemperatur', zum anderen die bereits erwähnte Größe κ, die die Geschwindigkeit des Absinkens der Temperatur kontrolliert, und schließlich die Anzahl der Iterationsschritte, nach denen eine solche Temperaturabsenkung erfolgt. Für die 'Anfangstemperatur' wurde ein Wert gewählt, der beim Doppelten der Differenz zwischen dem minimalen und maximalen Funktionswerten an den Eckpunkten des Start-Simplex lag. Mit dieser Wahl wurde, wie aus der graphischen Darstellung der jeweils simulierten Spektren geschlossen werden konnte, ein sehr großer Bereich des sinnvollen Parameterraums abgedeckt. Das Absenken der 'Temperatur' entsprechend Gl. (3.5) erfolgte nach jedem Iterationsschritt, wobei ein κ in der Größenordnung von 10^{-2} gewählt wurde.

Verschiedene Tests mit simulierten und experimentellen Spektren zeigten, daß in den meisten Fällen ein eindeutiges Minimum bereits ohne die Anwendung des *simulated annealing*-Verfahrens gefunden werden konnte, nur in wenigen Fällen wurde mit dieser Methode ein besseres Minimum gefunden. Dies zeigt, daß die Hyperfläche, in der das Minimum zu suchen ist, anscheinend nicht allzu 'wellig' ist, d. h. keine ausgeprägten lokalen Minima aufweist, die zu falschen Parametersätzen führen.

3.2.4 Abschätzung der Fehler

3.2.4.1 Das Gaußsche Verfahren

Die Abschätzung der Fehler der aus den Fit des Spektrums erhaltenen spektralen Parameter erfolgt entsprechend dem Gaußschen Verfahren [86]. Dieses soll hier zunächst kurz beschrieben werden bevor gezeigt wird, wie die Resultate der Minimierung mittels des Simplex-Verfahrens in diesem Sinne zur Abschätzung der Fehler verwendet werden können.

Ausgangspunkt des Gaußschen Verfahrens ist die Frage, wie aus einer Anzahl von N fehlerbehafteten Messungen Y_i^{Exp} der beste Satz der $n < N$ Größen $p_1, \ldots, p_n$ zu gewinnen ist, von denen die N Funktionen $F_i(p_1, \ldots, p_n)$ abhängen, die jeweils einen Meßwert beschreiben. Auf ein Spektren übertragen geht man also davon aus, daß jeder Punkt des Spektrums durch eine Funktion beschrieben wird, die z. B. von Linienposition-, Amplitude und Halbwertsbreite abhängt und sucht den optimalen Satz dieser Werte, für den diese Funktionen die Punkte des Spektrums am besten wiedergeben.

Das Gaußsche Verfahren beruht auf einer Linearisierung der Abhängigkeit der Funktionen F_i von den Parametern p_i, um den Satz der p_i zu finden, für den die Summe der quadratischen Abweichungen

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \left\{ Y_i^{\mathrm{Exp}} - F_i(p_1, \ldots, p_n) \right\}^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \tag{3.6}$$

minimal ist. Wegen der Linearisierung ist die Anwendung dieses Verfahrens auf das hochgradig nichtlineare Problem der Bestimmung der Parameter eines Pulverspektrums wenig geeignet. Nur in der Nähe des Minimums der Summe der quadratischen Abweichungen Gl. (3.6) ist eine Linearisierung sinnvoll und zur Abschätzung der Fehler der Parameter einsetzbar, wie es im folgenden beschrieben werden soll.

Ist $p_1^0, \ldots, p_n^0$ der Satz der Parameter, für den die Summe der quadratischen Abweichungen minimal ist, mit $\chi^2_{\min} = \chi^2(p_1^0, \ldots, p_n^0)$, so liefert eine Taylor-Entwicklung der N Funktionen F_i nach den Parametern

$$F_i(p_1, \ldots, p_n) \approx F_i(p_1^0, \ldots, p_n^0) + \sum_{k=1}^{n} (p_i - p_i^0) f_{ik} + \cdots$$

mit den partiellen Ableitungen f_{ik} der Funktion F_i nach dem Parameter p_k am Minimum

$$f_{ik} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right|_{(p_1^0, \ldots, p_n^0)}$$

Man definiert nun die $N \times n$-Matrix $\underline{F}$ der partiellen Ableitungen

$$(\underline{F})_{ik} = f_{ik} \qquad \text{oder} \qquad \underline{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial p_k} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial p_n} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \frac{\partial F_i}{\partial p_1} & & \frac{\partial F_i}{\partial p_k} & & \frac{\partial F_i}{\partial p_n} \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial p_k} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial p_n} \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

sowie die sogenannte Kovarianz-Matrix $\underline{C}$, das Produkt von $\underline{F}$ mit ihrer Transponierten $\underline{F}^T$

$$\underline{C} = \underline{F}^T \underline{F} \qquad \text{oder} \qquad (\underline{C})_{ik} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial F_j}{\partial p_i} \frac{\partial F_j}{\partial p_k}$$

Es kann nun gezeigt werden, daß das Quadrat der Standardabweichung σ^2 des Fits von der Simulation gegeben ist durch

$$\sigma^2 = \frac{\chi^2_{\min}}{N - n}$$

und der mittlere Fehler m_k des Parameters p_k ist

$$m_k = \sqrt{\sigma^2 (\underline{C}^{-1})_{kk}} = \sqrt{\frac{\chi^2_{\min}}{N - n} (\underline{C}^{-1})_{kk}}$$

wobei $(\underline{C}^{-1})_{kk}$ das k-te Diagonalelement der Inversen der Kovarianz-Matrix $\underline{C}$ ist.

3.2.4.2 Bestimmung des Fehlers aus dem Simplex

Als Ergebnis der Minimierung der quadratischen Abweichung χ^2 mittels des Simplex-Verfahrens erhält man die $(n+1)$ Parametervektoren $\vec{p}_i$ $(i = 0, \ldots, n)$, die die Eckpunkte des letzten Simplex bilden, außerdem die $(n+1)$ Simulationen des Spektrums, wobei der l-te Punkt der Simulation mit dem Parametersatz $\vec{p}_i$ als $F_l(\vec{p}_i)$ $(l = 1, \ldots, N)$ bezeichnet wird, sowie schließlich die quadratischen Abweichungen der Simulationen $\chi_i^2 = \chi^2(\vec{p}_i)$. Im folgenden wird o. B. d. A. vorausgesetzt, daß $\vec{p}_0$ den Punkt des Minimums darstellt, also $\chi^2_{\min} = \chi^2(\vec{p}_0) < \chi^2(\vec{p}_j)$ $(j = 1, \ldots, n)$.

Bei genügend kleinem Simplex kann eine Taylor-Entwicklung um den Punkt des Minimums nach den Parametern vorgenommen werden, also

$$F_l(\vec{p}_k) = F_l(\vec{p}_0) + \sum_{j=1}^{n} \left. \frac{\partial F_l}{\partial p_j} \right|_{\vec{p}_0} (p_{kj} - p_{0j})$$

Dabei ist p_{kj} die j-te Komponente des k-ten Parametervektors $\vec{p}_k$.

Sei nun $\underline{R}$ die $N \times n$-Matrix mit den Elementen

$$(\underline{R})_{lk} = F_l(\vec{p}_k) - F_l(\vec{p}_0) = \sum_{j=1}^{n} \left. \frac{\partial F_l}{\partial p_j} \right|_{\vec{p}_0} (p_{kj} - p_{0j})$$

Diese Matrix läßt sich wiederum als Produkt zweier Matrizen schreiben

$$\underline{R} = \underline{F}\,\underline{P}$$

wobei $\underline{F}$ gerade die im vorhergehende Abschnitt definierte Matrix der partiellen Ableitungen (Gl. (3.7)) ist

$$\underline{F}_{ij} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial p_j} \right|_{\vec{p}_0}$$

während die Spalten von $\underline{P}$ durch die Vektoren $\vec{p}_i - \vec{p}_0$ $(i = 1, \ldots, n)$ gebildet werden

$$(\underline{P})_{ij} = p_{ji} - p_{0i} \qquad \text{oder} \qquad \underline{P} = (\vec{p}_1 - \vec{p}_0, \vec{p}_2 - \vec{p}_0, \ldots, \vec{p}_n - \vec{p}_0)$$

Wegen

$$\underline{F} = \underline{R}\,\underline{P}^{-1}$$

projiziert also $\underline{P}^{-1}$ die partiellen Ableitungungen aus $\underline{R}$ heraus. Somit läßt sich die für die Fehlerabschätzung benötigte Inverse der Kovarianz-Matrix $\underline{C}$ schreiben als

$$\underline{C}^{-1} = (\underline{F}^T \underline{F})^{-1} = \underline{P}\,(\underline{R}^T \underline{R})^{-1}\,\underline{P}^T$$

Das Produkt $\underline{R}^T\,\underline{R}$ ist dabei, wie einfaches Ausmultiplizieren zeigt, gegeben durch

$$(\underline{R}^T\,\underline{R})_{ij} = \sum_{l=1}^{N} (F_l(\vec{p}_i) - F_l(\vec{p}_0))\,(F_l(\vec{p}_j) - F_l(\vec{p}_0)) \tag{3.8}$$

Da $\underline{R}^T\,\underline{R}$ symmetrisch ist, müssen im übrigen nur $\frac{1}{2}n(n+1)$ und nicht n^2 Elemente berechnet werden.

Durch Bildung der Inversen von $\underline{R}^T\underline{R}$ und anschließende Multiplikation mit $\underline{P}$ und $\underline{P}^T$ erhält man also die zur Fehlerabschätzung benötigten Diagonalelemente von $\underline{C}^{-1}$. Die ebenfalls benötigte Standardabweichung ist durch die quadratische Abweichung des optimalen Parametersatzes gegeben

$$\sigma^2 \approx \frac{\chi^2(\vec{p}_0)}{N-n}$$

Eine Alternative zur Verwendung des hier beschriebenen Verfahrens der Fehlerabschätzung mit Hilfe der Berechnung der partiellen Ableitungen aus den Eckpunkten des Simplex hätte darin bestanden, die partiellen Ableitungen nach den Parametern direkt numerisch zu bestimmen

$$\left.\frac{\partial F_i}{\partial p_j}\right|_{\vec{p}_0} \approx \frac{F_i(p_1^0,\ldots,p_j^0+\Delta p_j,\ldots,p_n^0) - F_i(p_1^0,\ldots,p_j^0,\ldots,p_n^0)}{\Delta p_j}$$

Allerdings ist die Bildung solcher numerischer Ableitungen heikel, da es bei ungünstiger Wahl von Δp_j bei der Differenzbildung zu Rundungsfehlern kommen kann, die zu völlig falschen Ergebnissen führen. Um die passende Größe von Δp_j wählen zu können, sollte man deshalb die ungefähre Größe der Ableitung bereits kennen. Eine sorgfältige Wahl der Δp_j für alle $n \cdot N$ zu bildenden Ableitungen ist aber praktisch kaum durchführbar.

Der Vorteil der Berechnung der Fehler aus den Eckpunkten des Simplex liegt zum einen darin, daß solche numerisch problematischen Quotienten kleiner Größen nicht gebildet werden müssen. Fehler durch eine zu kurze Simplex-Kante bewirken höchstens, daß die Elemente der Produktmatrix $\underline{R}^T\,\underline{R}$ (Gl. (3.8)) zu klein werden, die Elemente der zur Fehlerabschätzung verwendeten Inversen dieser Matrix und damit die Fehler selbst aber eher zu groß sind. Diese Tendenz wird noch dadurch verstärkt, daß die Minimierung mittels des Simplex bewirkt, daß zumindest die Summen der Quadrate der $(F_l(\vec{p}_i) - F_l(\vec{p}_0))$ am Ende der Minimierung für alle i ungefähr von gleicher Größenordnung sind. Zum anderen müssen nicht noch n zusätzliche Simulationen durchgeführt werden, um die Ableitungen zu berechnen, da diese bei der Minimierung mit Hilfe des Simplex-Verfahrens sowieso bereits berechnet wurden.

Die beschriebene Methode der Fehlerabschätzung wurde anhand eines simulierten Pulverspektrums, dem im unterschiedlichen Maße Rauschen beigemischt wurde, getestet. Außerdem wurde die 'Endgröße' des Simplex variiert, indem die Größe des Parameters ϵ, der den Abbruch der Minimierung kontrolliert, verändert wurde. Es zeigte sich, daß die Abweichung zwischen den zur Simulation des Testspektrums verwendeten und den sich aus den Fits ergebenden Parametern in den meisten Fällen im Rahmen der mit der beschriebenen Methode abgeschätzten Fehler lagen. In einigen Fällen waren allerdings einige Differenzen bis um einen Faktor 3 größer als die berechneten Fehler. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß die angegebenen Fehler die mittleren Fehler mit einem Sicherheit von nur ca. 66 % darstellen, um eine Sicherheit von 99 % zu erreichen, müssen die berechneten Fehler mit einem Faktor 3 multipliziert werden. Ein entsprechender Faktor wurde deshalb auch bei den Fehlern der aus den Pulverspektren bestimmten Parameter berücksichtigt.

3.2.5 Auswertungssoftware

Entsprechend den in den vorhergehenden Abschnitten dargelegten Überlegungen wurde ein Programm zum Fit von Pulverspektren ohne aufgelöste Hyperfeinstruktur geschrieben. Mit diesem Programm kann ein Datenfile entweder im ASCII[1]-Format oder im binären Datenformat, wie es vom Steuerprogramm für das W-Band-Spektrometer (vgl. Abschnitt 2.2) verwendet wird. Anschließend sind Startwerte und Variationsbreite der durch den Fit zu bestimmenden Parameter anzugeben. Dabei ist es auch möglich, die Variation einzelner Parameter zu unterdrücken, um so die Dimensionalität des Parameterraums einzuschränken. Die Parameter, die in den Fit einbezogen werden können, sind

- die g-Tensor-Hauptwerte g_{xx}, g_{yy} und g_{zz},
- die Komponenten- oder Einkristall-Linienbreite Γ,
- die Amplitude sowie
- ein Offset für das gesamte Spektrum.

Zusätzlich muß natürlich die gewünschte Linienform (Gauß- oder Lorentz-Form) ausgewählt werden.

Da im W-Band alle Spektren zusammen mit einem Mn^{2+}-Standard aufgenommen werden, dessen Linien die Spektren teilweise überlagern, mußte auch ein entsprechender Teil zur Simulation dieser Linien integriert werden. Da die Feldachse des Spektrums aus der Lage dieser Linien bestimmt wird, wurden die g-Faktoren der Mn^{2+}-Linien nicht in die Fitprozedur einbezogen, sondern nur ihre Amplitude und Linienbreite.

Zusätzlich zu den genannten Parametern muß beim Start eines Fits ein Wert für die Größe des den Abbruch kontrollierenden Parameters ϵ angegeben werden, bei Anwendung des *simulated annealing* außerdem ein Wert für den die 'Temperaturabsenkung' kontrollierenden Parameters κ.

Während des Fits kann auf Wunsch jeweils die aktuelle Simulation sowie deren Parameter auf dem Bildschirm dargestellt werden, wodurch eine optische Kontrolle des Fitverlaufs möglich ist. Dabei werden das experimentelle und simulierte Spektrum sowie das Residuum dargestellt.

Zum Abschluß eines Fits können alle Parameter sowie deren Fehler und die Summe der quadratischen Abweichungen χ^2 abgespeichert werden sowie in einem ASCII-File das simulierte Spektrum. Durch Kontrolle des Residuums (Differenz zwischen

[1] American Standard Code for Information Interchange

experimentellem und simuliertem Spektrum) kann entschieden werden, ob ein weiterer Fitvorgang sinnvoll ist.

Es wurden zwei Versionen des Programms geschrieben, eine unter dem Betriebssystem TOS und der graphischen Benutzeroberfläche GEM des ATARI lauffähige, sowie eine für UNIX-Rechner unter der Benutzeroberfläche X. Einige der Fits wurden auf einem Atari TT mit mathematischen Koprozessor durchgeführt, die meisten (insbesondere, wenn das *simulated annealing* verwendet wurde) auf einer AXP-Workstation von DEC. Auf letzterem Rechner betrug der Rechenzeitaufwand für einen Fit einige Sekunden, bei *simulated annealing* waren je nach Wahl des Temperaturkontrollparameters κ bis zu einige Minuten erforderlich.

3.3 Ergebnisse der Messungen

Im fogenden werden alle Ergebnisse der Messungen an gefrorenen Lösungen des Kations des primären Donors vorgestellt. Zunächst sei aber noch auf einen weiteren Punkt der konkreten Fehlerabschätzung eingegangen.

Zunächst wurde bei allen Fits eine Fehlerrechnung durchgeführt, wie sie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben wurde. Die sich dabei ergebenden Fehler der g-Tensor-Hauptwerte waren in der Regel relativ klein, was aber plausibel ist, da in den meisten Fällen schon Änderungen der g-Faktoren von weniger als 10^{-5} zu einer deutlich verschlechterten Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation führten.

In den meisten Fällen waren mehrere Spektren derselben Probe aufgenommen worden, deren Fits g-Faktoren lieferten, die nicht immer im Rahmen der berechneten Fehler übereinstimmten. Die Unterschiede der Ergebnisse von Messungen an der gleichen Substanz sind mit größter Wahrscheinlichkeit auf Nichtlinearitäten des Feldsweeps zurückzuführen. Nichtlinearitäten konnten, wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt, nur grob dadurch ausgeschlossen werden, daß eine möglichst große Anzahl der Linien des Mn^{2+}-Standards aufgenommen wurde und nur solche Spektren verwendet wurden, die keine übermäßigen Abweichungen der Positionen der Linien des Standards von den theoretisch zu erwartenden zeigten. Mögliche Nichtlinearitäten des Feldsweeps, die in den Bereichen zwischen den Linien des Mn^{2+}-Standards auftraten, ließen sich so allerdings nicht nachweisen.

Dementsprechend wird in solchen Fällen als Fehler nicht der berechnete Wert angegeben, sondern der, der der Verteilung der g-Tensor-Hauptwerte entspricht, die sich aus den verschiedenen Messungen ergeben hatte.

Nicht bei den Fehlern der g-Faktoren berücksichtigt sind Fehler, die sich aus der absoluten Kalibration des g-Faktors der Standard-Probe von $5 \cdot 10^{-5}$ ergeben (siehe Abschnitt 2.3.2). Ein solcher Fehler würde nur zu einer systematischen Verschiebung aller g-Faktoren einer Substanz um den gleichen Wert führen, aber nichts an den Abständen der g-Tensor-Hauptwerte untereinander ändern. Insofern sind die im folgenden angegebenen Fehler die für die Abstände der g-Hauptwerte relevanten, die Fehler der absoluten Positionen betragen dagegen $5 \cdot 10^{-5}$ oder mehr.

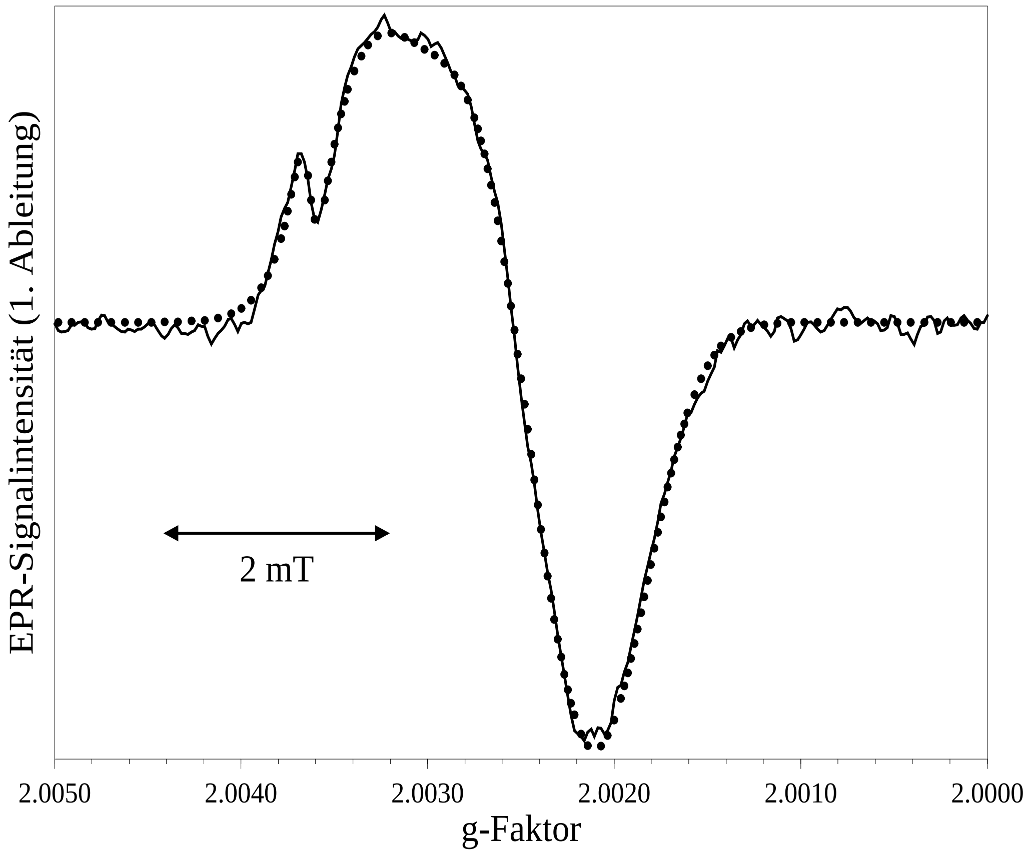

Abbildung 3.5: Spektrum und Simulation vom *Rb. sphaeroides* Wildtyp *strain* WS 2.3.1

3.3.1 *Rb. sphaeroides* Wildtyp (*strain* WS 2.3.1)

Ein typisches Spektrum sowie die zugehörige Simulation der Messungen in gefrorener Lösung des Kations des primären Donors im Reaktionszentrums des Wildtyps von *Rb. sphaeroides* (*strain* WS 2.3.1) ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die Fits ergaben den folgende Satz von Hauptwerten des g-Tensors:

$$g_x^{\mathrm{WS231}} = 2.00333\,(1) \qquad g_y^{\mathrm{WS231}} = 2.00250\,(1) \qquad g_z^{\mathrm{WS231}} = 2.00201\,(2)$$

Da aus Messungen an gefrorenen Lösungen nicht entscheidbar ist, welchen Richtungen im Molekül die Hauptwerte zuzuordnen sind, werden die g-Hauptwerte entsprechend der üblichen Konvention hier und im folgenden mit $g_x > g_y > g_z$ bezeichnet. Als Wert des isotropen g-Faktors

$$g_{\mathrm{iso}} = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}(\underline{G}) = \frac{1}{3}\,(g_x + g_y + g_z)$$

folgt aus diesen Werten:

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{WS231}} = 2.00261\,(1)$$

Für die *peak-to-peak*-Komponentenlinienbreite, also der Breite der Gauß-Linie, mit der das Strichspektrum gefaltet wurde, ergab sich $\Gamma = 0.91$ (4) mT.

3.3.2 *Rb. sphaeroides* Wildtyp (perdeuteriert)

Durch vollständige Deuterierung (d. h. Ersatz der Protonen durch Deuterium) erhält man bei inhomogen verbreiterten, also durch unaufgelöste Hyperfein-Kopplungen verbreiterte Linien wegen des geringeren kernmagnetischen Moments des Deuteriums eine starke Reduktion der Linenbreiten. Im Idealfall kann diese Verschmälerung entsprechend dem Verhältnis der kernmagnetischen Momente von Proton und Deuterium den Wert von $\gamma_\mathrm{P}/\gamma_\mathrm{D} = 6.5$ erreichen, Voraussetzung ist allerdings, daß die Grundlinienbreite der Hyperfein-Linien klein ist gegen die Breite der resultierenden Gauss-Linie.

In Abb. 3.6 ist ein Spektrum sowie die Simulation für eine perdeuterierte Probe von *Rb. sphaeroides* Wildtyp dargestellt. Die Abweichungen der Simulation vom experimentellen Spektrum sind typisch für Beimischungen eines Dispersionssignals, die

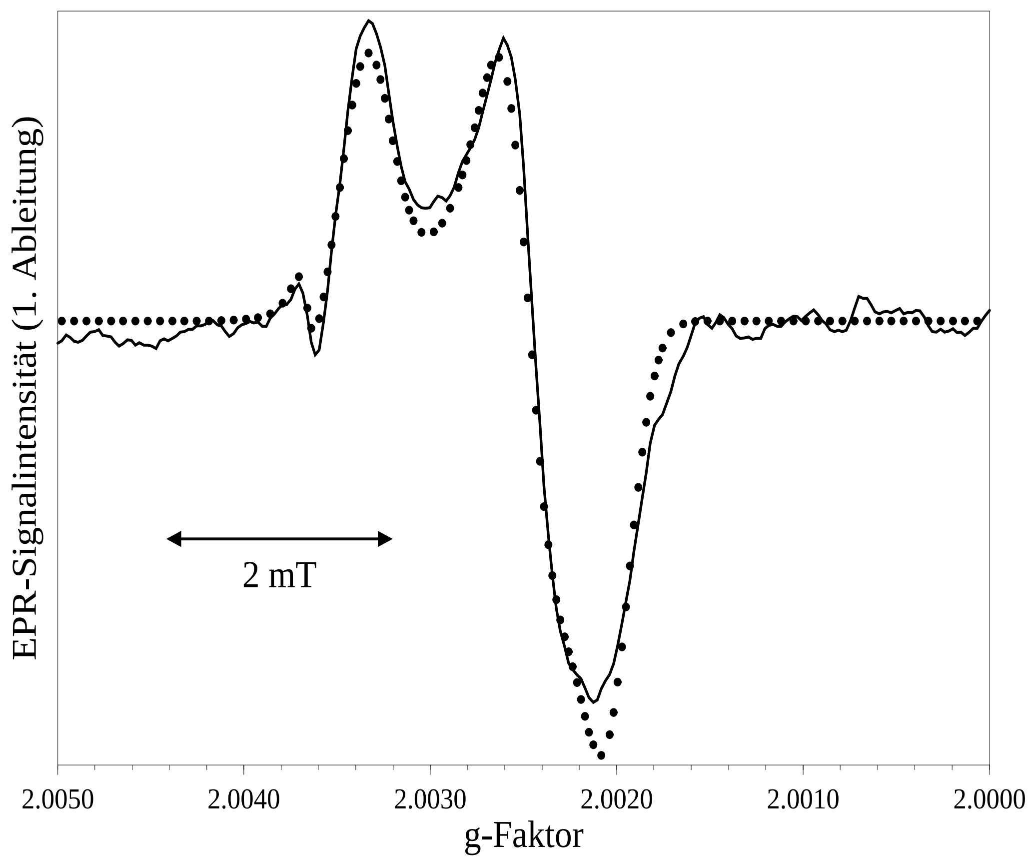

Abbildung 3.6: Spektrum und Simulation vom *Rb. sphaeroides* Wildtyp *strain* WS 2.4.1, perdeuteriert

sich daraus erklären, daß bei dieser Messung die Mikrowellenleistung nicht genügend weit reduziert werden konnte.

Für die g-Faktoren ergaben sich aus den Fits der Spektren die Werte:

$$g_x^{\mathrm{WS241(D)}} = 2.00333\ (2) \qquad g_y^{\mathrm{WS241(D)}} = 2.00246\ (3) \qquad g_z^{\mathrm{WS241(D)}} = 2.00204\ (3)$$

und damit der isotrope g-Faktor von

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{WS241(D)}} = 2.00261\ (2)$$

Diese Werte stimmten im Rahmen des experimentellen Fehlers mit den beim protonierten System gemessenen g-Tensor-Hauptwerten überein.

Die *peak-to-peak*-Linienbreite reduzierte sich gegenüber dem protonierten System von 0.89 mT auf $\Gamma = 0.44\ (2)$ mT.

3.3.3 *Rb. sphaeroides* R-26

Ein Spektrum des Kations des primären Donors der karotinoidfreien Mutante R-26 von *Rb. sphaeroides* sowie eine Simulation des Spektrums ist in Abb. 3.7 dargestellt.

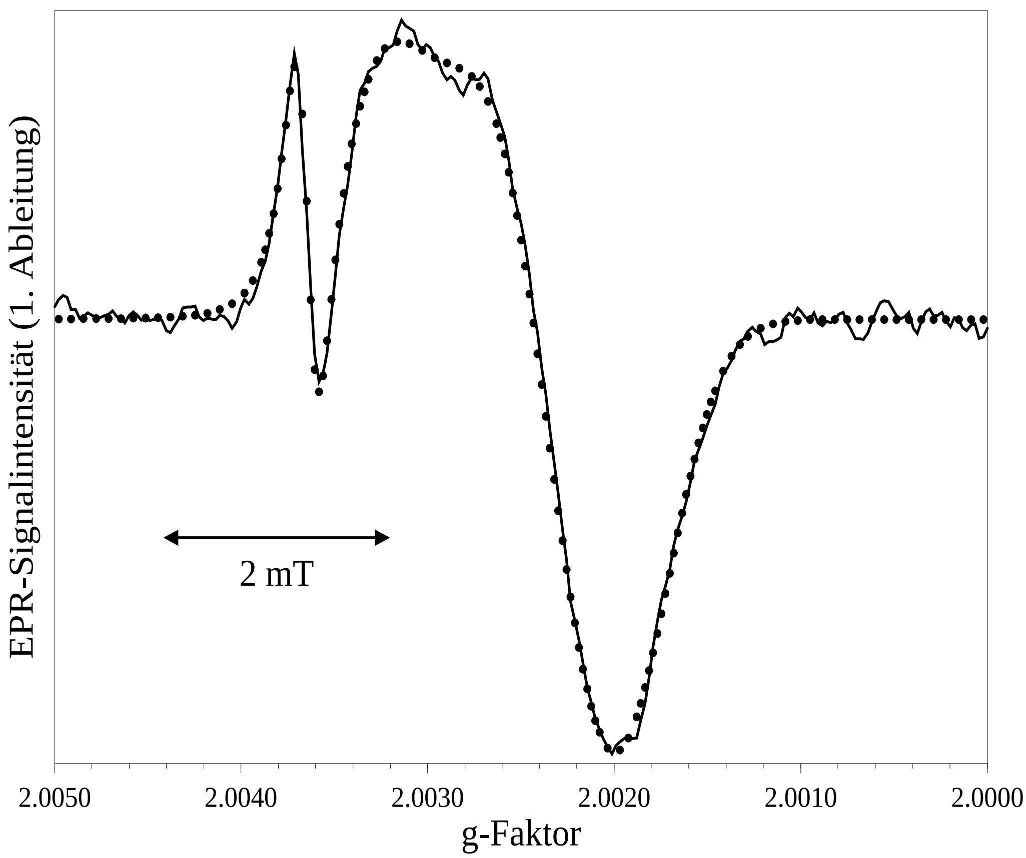

Abbildung 3.7: Spektrum und Simulation vom *Rb. sphaeroides* R-26

Die Fits lieferten die folgenden Werte für die Hauptwerte des g-Tensors:

$$g_x^{\mathrm{R26}} = 2.00326\,(1) \qquad g_y^{\mathrm{R26}} = 2.00240\,(1) \qquad g_z^{\mathrm{R26}} = 2.00191\,(1)$$

Als isotroper g-Faktor ergibt sich daraus:

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{R26}} = 2.00252\,(1)$$

Die *peak-to-peak*-Linienbreite beträgt $\Gamma = 0.89(6)$ mT. Sie stimmt damit im Rahmen des Fehlers mit der beim Wildtyp gemessenen überein.

Von Interesse ist ein Vergleich mit den im X-Band gemessenen Werten [62]: In flüssiger Lösung ergab sich ein Wert des isotropen g-Faktors von 2.0025. Dieser Wert stimmt mit dem im W-Band gemessenen überein. Als Linienbreite des Spektrums der flüssigen Lösung wird 0.96 mT angegeben, also ein nur wenig größerer Wert als die Komponenten-Linienbreite der Messung in gefrorener Lösung. Dies kann man als einen Hinweis dafür auffassen, daß auch im W-Band die Linienbreite durch die unaufgelösten Hyperfein-Kopplungen bestimmt ist.

3.3.4 M202(HL)- und L173(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides*

Bei der M202(HL)- und L173(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides* besteht der primäre Donor nicht aus einem Dimer von Bakteriochlorophyll-Molekülen, sondern aus einem Hetero-Dimer aus einem Bakteriochlorophyll *a* und einem Bakteriopheophytin *a*, wobei sich bei M202(HL) das Bakteriopheophytin auf der M-Seite, in L173(HL) auf der L-Seite befindet. ENDOR-Messungen [36] haben ergeben, daß sich dadurch im Kation das ungepaarte Elektron überwiegend auf dem Bakteriochlorophyll des Hetero-Dimers aufhält. Insofern stellen diese beiden Mutanten interessante Systeme für den Vergleich mit dem *in vitro* gemessenen Kation des Bakteriochlorophyll *a* dar [9], aus denen u. U. auf den Einfluß der Proteinumgebung auf den primären Donor zurückgeschlossen werden kann.

In Abb. 3.8 ist das Spektrum und die Simulation für die M202(HL)-Mutante dargestellt. Als Ergebnis der Fits der Spektren ergaben sich die g-Tensor-Haupwerte

$$g_x^{\mathrm{M202}} = 2.00319\,(2) \qquad g_y^{\mathrm{M202}} = 2.00246\,(4) \qquad g_z^{\mathrm{M202}} = 2.00215\,(4)$$

und der isotrope g-Faktor

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{M202}} = 2.00260\,(2)$$

Die *peak-to-peak*-Komponentenlinienbreite betrug $\Gamma = 1.25\,(9)$ mT. Sie ist identisch mit dem Wert aus dem X-Band, wo sich als g-Faktor $g_{\mathrm{iso}} = 2.00268$ [33] ergab.

Ein Spektrum der L173(HL)-Mutante ist nicht dargestellt, da keines der aufgenommenen Spektren ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis aufwies, um einen Fit zur Bestimmung der spektralen Parameter durchzuführen. Dementsprechend können auch keine Daten für die g-Tensor-Hauptwerte angegeben werden.

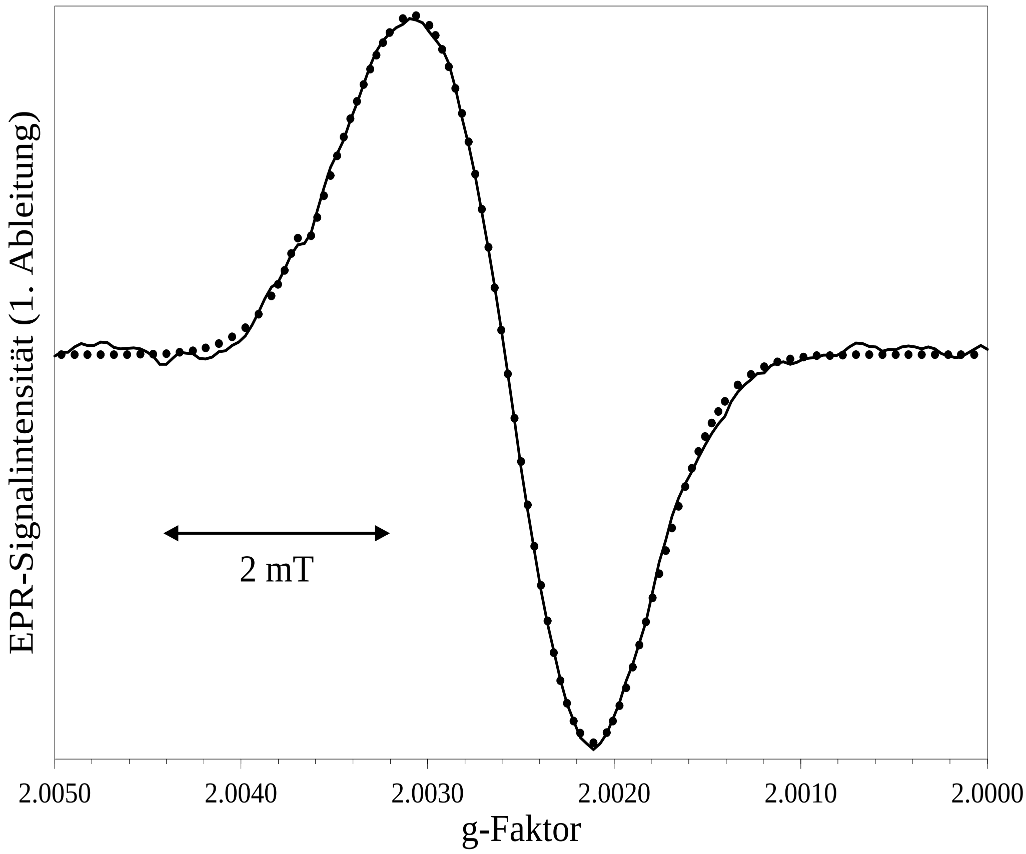

Abbildung 3.8: Spektrum und Simulation der M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides*

3.3.5 M210(YW)-Mutante von *Rb. sphaeroides*

Ein Spektrum der M210(YW)-Mutante von *Rb. sphaeroides*, bei der die Mutation zu einer wesentlich geringeren Änderung der Spindichteverteilung auf den beiden Dimer-Hälften führt als bei M202(HL) oder L173(HL), ist samt der Simulation in Abb. 3.9 dargestellt. Da die Intensität der Signale bei dieser Probe wesentlich schwächer war als bei R-26 oder der M202(HL)-Mutante ist auch das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter – wie an der relativ breiten Linie des Mn^{2+}-Standards erkennbar, mußte mit hohem Modulationshub gearbeitet werden, um ein interpretierbares Spektrum zu erhalten. Die Fits der Spektren ergaben die g- Hauptwerte

$$g_x^{\mathrm{M210}} = 2.00312\ (6) \qquad g_y^{\mathrm{M210}} = 2.00225\ (4) \qquad g_z^{\mathrm{M210}} = 2.00192\ (3)$$

und für den isotropen g-Faktor

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{M210}} = 2.00243\ (3)$$

Die Komponentenlinienbreite für M210(YW) betrug $\Gamma = 1.21\ (8)$ mT.

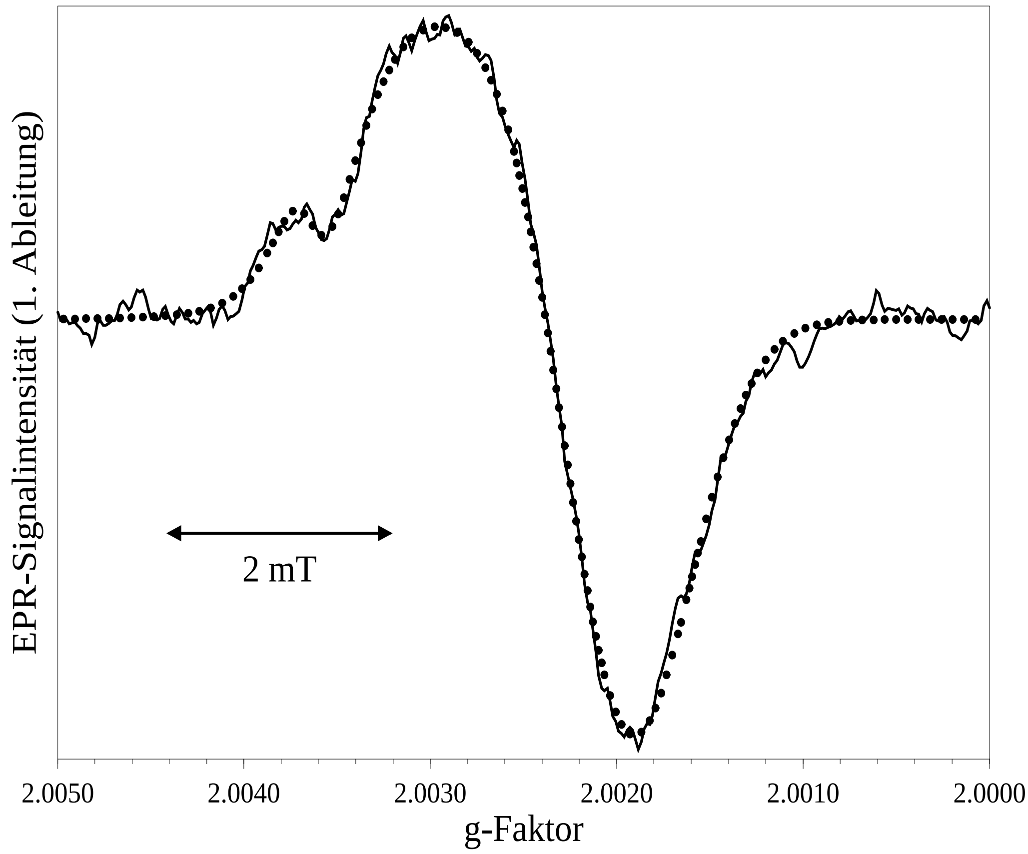

Abbildung 3.9: Spektrum und Simulation der M210(YW)-Mutante von *Rb. sphaeroides*

3.3.6 *Rps. viridis*

Abb. 3.10 zeigt das Spektrum und die Simulation der Messung am Kation des primären Donors im Reaktionszentrum von *Rps. viridis*. Der Fit lieferte als g-Tensor-Hauptwerte:

$$g_x^{\mathrm{RV}} = 2.00309\ (2) \qquad g_y^{\mathrm{RV}} = 2.00251\ (2) \qquad g_z^{\mathrm{RV}} = 2.00205\ (3)$$

woraus sich der folgende isotrope g-Faktor ergibt:

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{RV}} = 2.00255\ (2)$$

Die *peak-to-peak*-Linienbreite ergab sich aus dem Fit zu $\Gamma = 1.14\ (4)$ mT. Dieser Wert stimmt wiederum gut mit der Linienbreite aus Messungen im X-Band an flüssiger Lösung von 1.16 mT überein [48].

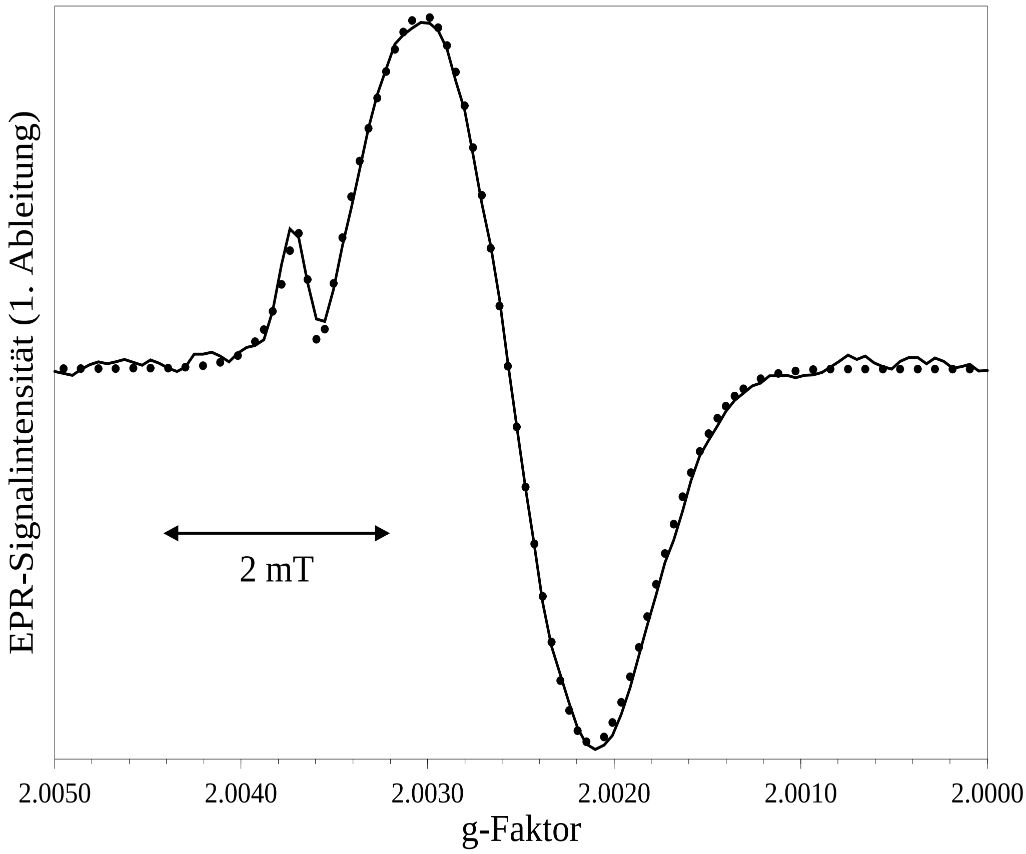

Abbildung 3.10: Spektrum und Simulation vom *Rps. viridis*

3.3.7 *Chloroflexus aurantiacus*

Ein Spektrum des primären Donors von *Chloroflexus aurantiacus* und die zugehörige Simulation sind in Abb. 3.11 dargestellt. Die Fits der Spektren lieferten für die Hauptwerte des g-Tensors:

$$g_x^{\mathrm{CA}} = 2.00334\,(3) \qquad g_y^{\mathrm{CA}} = 2.00247\,(1) \qquad g_z^{\mathrm{CA}} = 2.00191\,(1)$$

Daraus ergibt sich der isotrope g-Faktor zu

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{CA}} = 2.00257\,(1)$$

Als Komponentenlinienbreite lieferte der Fit $\Gamma = 0.92\,(5)$ mT.

3.4 Diskussion

In Tab. 3.1 sind zur besseren Übersichtlichkeit noch einmal alle im folgenden verwendeten aus Messungen an gefrorener Lösung bestimmten g-Tensor-Hauptwerte

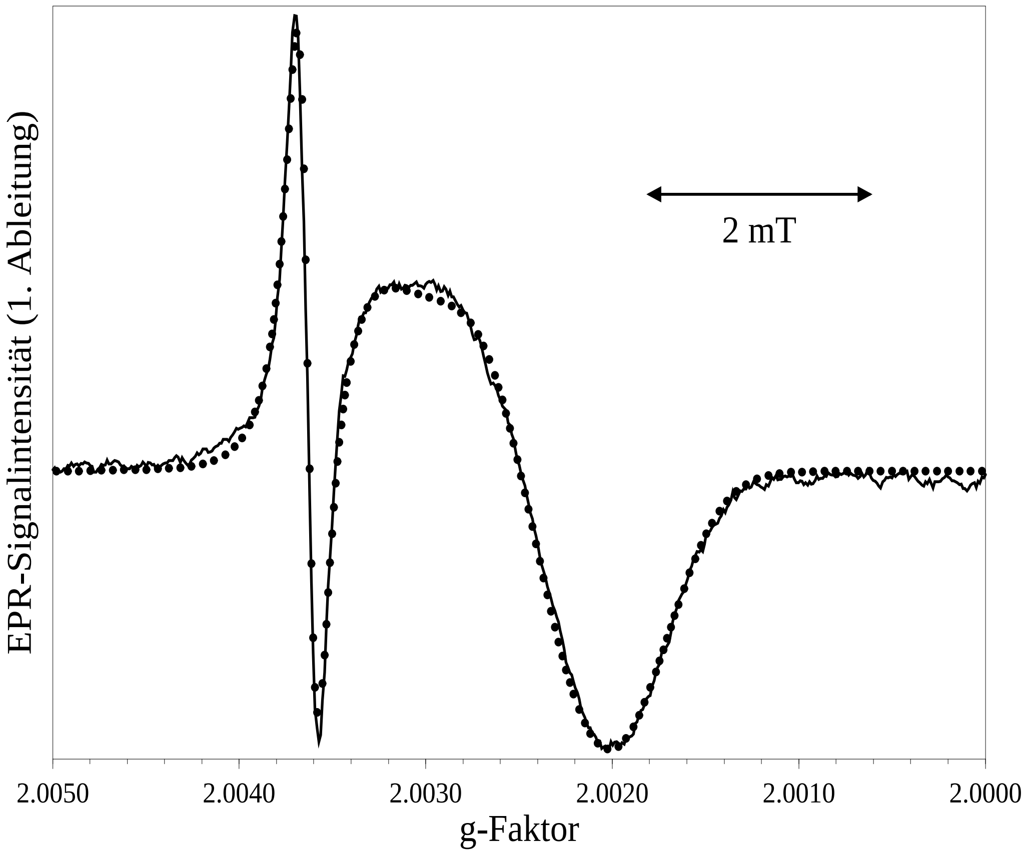

Abbildung 3.11: Spektrum und Simulation vom *Chloroflexus aurantiacus*

und *peak-to-peak*-Komponentenlinienbreiten zusammengefaßt. Vor der Diskussion der Ergebnisse sei darauf verwiesen, daß sich die g-Tensor-Hauptwerte für die verschiedenen Organismen nur in geringem Maße unterscheiden. So fallen alle g_x-, g_y- und g_z-Komponenten jeweils in ein Intervall von $25 \cdot 10^{-5}$. Schon da die Daten durch Fits aus den Spektren extrahiert wurden und wegen den daraus resultierenden Problemen (Ununterscheidbarkeit von globalen und lokalen Minima), wäre es gefährlich, bei den geringen Unterschieden zwischen den einzelnen Organismen aus den Daten gezogene Schlüsse überzubewerten.

Die nun folgende Diskussion lehnt sich stark an die bereits in [37] publizierte an. Dort war versucht worden, durch einen Vergleich mit den bekannten Eigenschaften der g-Tensoren planarer Radikale mit einem elektronischen π-System ein Verständnis für die an den primären Donoren gemessenen g-Hauptwerte zu erreichen, wobei das Chinon-Anionradikal als ein typischer Vertreter dieser Klasse gewählt wurde. Ähnlichkeiten zwischen BCl und Chinon sind insbesondere auch deshalb zu erwarten, weil beide neben dem planaren elektronischen π-System ebenfalls Spindichte tragende Sauerstoffatome an entgegengesetzten Enden des aromatischen Ringsystems aufweisen.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der W-Band-Messungen am Kation des primären Donors verschiedener bakterieller Systemen in gefrorener Lösung

System	g_x	g_y	g_z	ΔB_{pp}/mT
Wildtyp WS 2.3.1	2.00333 (1)	2.00250 (1)	2.00201 (2)	0.91 (4)
Wildtyp WS 2.4.1, deut.	2.00333 (2)	2.00246 (3)	2.00204 (3)	0.44 (2)
R-26	2.00326 (1)	2.00240 (1)	2.00191 (1)	0.89 (6)
M202(HL)	2.00319 (2)	2.00246 (4)	2.00215 (4)	1.25 (9)
M210(YW)	2.00312 (6)	2.00225 (4)	2.00192 (3)	1.21 (8)
Rps. viridis	2.00309 (2)	2.00251 (2)	2.00205 (3)	1.14 (4)
Chloroflexus aurantiacus	2.00334 (3)	2.00247 (1)	2.00191 (1)	0.92 (5)

Wegen des Orbital-Quenching verschwindet der Bahndrehimpuls in den meisten organischen Molekülen. Durch das äußere Feld wird diese Entartung wieder aufgehoben, so daß hierdurch und durch die Spin-Bahn-Kopplung die Energie des ungepaarten Elektrons etwas von der eines freien Elektrons abweicht und somit der g-Faktor nicht mehr mit dem des freien Elektrons g_e identisch ist (eine quantitative Beschreibung dieses Effekts wird in Kap. 5 gegeben). Den größten Einfluß auf die g-Tensor-Komponenten haben die Atome mit größten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten, also die 'schwereren' Atome mit den höchsten Kernladungszahlen.

Beim Chinon bedeutet das, daß den größten Einfluß auf den g-Tensor die Sauerstoffatome haben. Die zum größten Hauptwert, g_x, gehörende Achse ist dementsprechend entlang der Verbindungslinie dieser beiden Atome ausgerichtet, die dem mittleren, g_y, zugeordnete Achse liegt senkrecht dazu in der Molekülebene, und die dritte, zum kleinsten Hauptwert, g_z, gehörende steht senkrecht auf dem elektronischen π-System [10]. Auch bei den bereits gemessenen g-Tensoren von primären Donoren des Reaktionszentrum besteht ein solcher Zusammenhang (siehe Kap. 4) – die zum größten Hauptwert gehörende Achse des g-Tensors liegt zumindest in der Nähe des Mittels der Verbindungsachsen der Sauerstoffatome auf den beiden Dimer-Hälften. Ebenso steht die dem kleinsten Hauptwert zugeordnete g-Tensor-Achse, wenn auch nur näherungsweise, senkrecht auf der mittleren Ebene der beiden Bakteriochlorophylle. Die Spindichte an den Sauerstoffatomen ist im primären Donor allerdings wesentlich geringer als im Chinon (nur ungefähr 10 % statt ca. 50 % [67, 10]), so daß auch die g_x und g_y-Hauptwerte deutlich kleiner sind.

Solange zuverlässige Berechnungen der g-Tensoren der gemessenen Systeme noch nicht möglich sind bzw. noch nicht einmal für alle Systeme eine für solche Rechnungen unabdingbare Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, wird man sich bei der Interpretation von g-Faktor-Messungen also auf folgende Überlegungen beschränken müssen: Es ist anzunehmen, daß in planaren π-Systemen zwischen der Spindichte an 'schweren' Atomen und der Größe der Variation der g-Tensor-

Tabelle 3.2: Differenz zwischen größtem und kleinsten g-Hauptwert ΔG und Abweichung von der axialen Symmetrie δG für verschiedene bakterielle Systemen in gefrorener Lösung.

System	$\Delta G \cdot 10^5$	$\delta G \cdot 10^5$
Wildtyp (WS 2.3.1)	132	288
Wildtyp (deuteriert)	129	295
R-26	135	293
M202(HL)	104	270
M210(YW)	120	295
Rps. viridis	104	241
Chloroflexus aurantiacus	143	295

Hauptwerte, ausgedrückt durch die Differenz zwischen größtem und kleinsten Hauptwert

$$\Delta G = g_x - g_z$$

ein direkter Zusammenhang besteht. Zum anderen ist zu vermuten, daß die Abweichung von der axialen Symmetrie des g-Tensors

$$\delta G = \frac{\sqrt{g_x^2 - g_y^2}}{g_x}$$

(definiert entsprechend dem Exzentrizitäts-Parameter einer Ellipse) darauf zurückschließen läßt, ob schwere Atome mit gleichzeitig hoher Spindichte eher entlang einer Linie (entsprechend einem großen Wert von δG) oder aber eher gleichmäßig im Molekül verteilt sind. Die entsprechenden Daten für die untersuchten Systeme sind in Tab. 3.2 wiedergegeben.

Vergleicht man die Spezies, bei denen der primäre Donor aus zwei BCl-Molekülen besteht, entsprechend den Werten von ΔG, so fallen sie in zwei Gruppen, auf der einen Seite *Rb. sphaeroides* (sowohl der Wildtyp als auch R-26) und *Chloroflexus aurantiacus*, auf der anderen *Rps. viridis*. Die Vermutung liegt nahe, daß die Abweichungen bzgl. ΔG auf die unterschiedliche chemische Struktur der BCl-Moleküle (BCl *a* in *Rb. sphaeroides* und *Chloroflexus aurantiacus*, BCl *b* bei *Rps. viridis*) und die damit einhergehende unterschiedliche Spindichteverteilung zurückzuführen sind. Tatsächlich ergaben Molekül-Orbital-Rechnungen, daß beim BCl *b* die π-Spindichte am Sauerstoffatom der Azetyl-Gruppe nur ungefähr 25 % der entprechenden Spindichte im BCl *a* beträgt [64], was den kleineren Wert von ΔG bei *Rps. viridis* erklären könnte.

Für den kleinen ΔG-Wert bei der M202(HL)-Mutante muß allerdings eine andere Erklärung gefunden werden: Das ungepaarte Elektron ist hier fast ausschließlich auf der L-Seite des Dimers lokalisiert, woraus eine erhöhte Spindichte an den schweren Atomen resultiert. Diese erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird zwar wieder durch die entsprechend geringere Zahl schwerer Atome ausgeglichen, als Erklärung für den kleinen Wert von ΔG ist dies aber nicht ausreichend. Es ist vielmehr anzunehmen, daß sich dieser durch die höheren elektronischen Anregungsenergien eines Monomers erklärt. Bei einer störungstheoretischen Behandlung des g-Tensors, wie sie z. B. in Kap. 5, Abschnitt 5.2.1 vorgestellt wird, treten in den Störungstermen, die die Größe der Abweichungen der g-Tensor-Hauptwerte vom Wert des freien Elektrons, g_e, bestimmen, diese Anregungsenergien im Nenner auf, so daß vergrößerte Anregungsenergien zu kleineren Werten von $\Delta g_i = g_i - g_e$ $(i = x, y, z)$ und damit von ΔG führen. Die gleiche Erklärung kann auch für den etwas geringeren ΔG-Wert bei der M210(YW)-Mutante herangezogen werden – die gegenüber dem natürlichen System etwas erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons auf dem L-seitigen BCl *a* dürfte ebenfalls zu einem mehr monomeren Charakter und somit einer gewissen Erhöhung der Anregungsenergien führen, wenn auch in deutlich geringerem Maße als bei M202(HL).

Was die Asymmetrie der Verteilung der Spindichte an schweren Atomen, ausgedrückt durch δG, betrifft, so nimmt wiederum *Rps. viridis* durch den besonders kleinen Wert eine Sonderstellung ein. Der auffälligste Unterschied zwischen *Rps. viridis* und den anderen Spezies ist, daß nur bei *Rps. viridis* der primäre Donor aus Bakteriochlorophyll *b* aufgebaut ist, während er bei allen anderen aus BCl *a* besteht. Bei BCl *b* erstreckt sich das π-System weiter in den Ring II (siehe auch Abb. 3.1, S. 47) und in die C-C-Doppelbindung an Position 4. Dies dürfte zu einer symmetrischeren Verteilung der Spindichte im π-System und einer Reduktion an den Sauerstoffatomen führen und damit wiederum zu einem betragsmäßig kleineren und axialsymmetrischeren g-Tensor und damit einem kleineren Wert sowohl von ΔG als auch von δG, was auch den Ergebnissen der bereits angeführten Molekül-Orbital-Rechnungen zu BCl *a* und *b* entspricht.

Für eine Erklärung des bei M202(HL) etwas kleineren Wertes von δG als beispielsweise bei R-26 können wiederum die in einem monomeren System höheren elektronischen Anregungsenergien angeführt werden: Werden dadurch gleichzeitig g_x als auch g_y kleiner, so ergibt sich auch ein kleinerer Wert von δG.

Obwohl die hier dargelegten Überlegungen weitgehend spekulativen Charakter haben, so ist doch zu hoffen, daß sie Anhaltspunkte für mögliche Interpretationen der bisher so gut wie gar nicht untersuchten g-Tensor-Hauptwerte aufzeigen können. Äußerst hilfreich wäre die zusätzliche Kenntnis der Richtungen der Hauptachsen des g-Tensors, von denen anzunehmen ist, daß sie wesentlich stärker von strukturellen Unterschieden zwischen den Reaktionszentren der verschiedenen Organismen beeinflußt werden. Ferner würde die Interpretation der g-Tensor-Hauptwerte von einer Weiterentwicklung der Theorie auf der Basis von Molekül-Orbital-Verfahren profitieren, zu der erste Ansätze im Kap. 5 vorgestellt werden.

4. Messungen an Kristallen von Reaktionszentren

Nur mit Messungen an vollständig geordneten Systemen, also Einkristallen, kann die volle Information über den g-Tensors gewonnen werden. Voraussetzung ist neben der Verfügbarkeit von Kristallen, daß das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers ausreichend ist, um die g-Faktor-Variationen überhaupt mit ausreichender Genauigkeit messen zu können. Pulvermessungen sind insofern hilfreich, als aus ihnen die Größe der g-Variation sowie die zu erwartende Linienbreite abgeschätzt werden können. Mit Hilfe der Messungen an Kristallen kann dann zusätzlich die Lage der Hauptachsen des g-Tensors bestimmt werden.

Bei der Messung wird die Lage der g-Tensor-Hauptachsen bezüglich der Achsen der Einheitszelle des Kristalls bestimmt. Für die Interpretation der Spektren wird aber die Lage der Hauptachsen relativ zum Molekül benötigt. Die Lage des Moleküls in der Einheitszelle des Kristalls, und damit die für die Transformation des g-Tensors vom System der Achsen der Einheitszelle in ein Molekülachsensystem benötigten Daten, kann mittels der Ergegbnisse der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Hilfreich für die Messungen ist außerdem die Kenntnis der Morphologie des Kristalls, d. h. die Orientierung der Flächen des Kristalls relativ zu den kristallographischen Achsen.

Häufig enthält die Einheitszelle eines Kristalls das paramagnetische Molekül nicht nur einmal, sondern mehrmals. Die unterschiedlichen Orientierungen dieser Moleküle werden als *sites* bezeichnet, und für jede der *sites* haben die Hauptachsen des g-Tensors andere Richtungen. Im Prinzip liefert deshalb jede dieser *sites* ein Signal bei einem anderen g-Wert, allerdings fallen, je nach Symmetrie des Kristalls, für bestimmte Orientierungen im äußeren Feldes einige oder sogar alle Signale der *sites* zusammen – die *sites* werden magnetisch äquivalent.

Für jede der *sites* ergeben die Messungen also einen anderen g-Tensor im System der Achsen der Einheitszelle des Einkristalls. Welcher der g-Tensoren welcher der *sites* zuzuordnen ist, welcher g-Tensor also welcher Orientierung des paramagnetischen Moleküls entspricht, kann nicht direkt aufgrund der EPR-Messungen entschieden werden. Hierzu sind Messungen mit anderen Verfahren notwendig, zum Teil ist aber auch bereits aufgrund physikalischer Überlegungen eine solche Zuordnung möglich.

4.1 Untersuchte Systeme

In der Arbeit von R. Klette [43, 44] war bereits der vollständige Tensor des primären Donors im Reaktionszentrums der karotinoidfreien Mutante R-26 von *Rhodobacter sphaeroides* mit W-Band-Messungen bestimmt worden. Bei diesem Bakterium besteht der primäre Donor aus einem Dimer aus Bakteriochlorophyll *a* (BCl *a*) Molekülen. Von beträchtlichem Interesse ist der Vergleich dieses Tensors mit dem von Bakterien, in denen die elektronische Struktur des primären Donors modifiziert ist. Hierfür kommen beispielsweise Bakterien in Frage, deren primärer Donor aus anderen Typen von BCl besteht, oder aber Mutanten, bei denen entweder eine oder beide Dimer-Hälften anders aufgebaut sind oder die Wechselwirkung mit der Umgebung, z. B. durch Auf- oder Abbau zusätzlicher Wasserstoff-Brückenbindungen, modifiziert ist.

In einem ersten Versuch wurde versucht, Kristalle der Reaktionszentren von *Rhodopseudomonas viridis* zu vermessen. Bei diesem Bakterium besteht der primäre Donor aus zwei BCl *b* Molekülen. Für dieses Bakterium war es als erstes gelungen, das Reaktionszentrum zu kristallisieren und röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren [54, 18], was 1988 mit dem Nobel-Preis für Chemie für H. Michel, J. Deisenhofer und R. Huber gewürdigt wurde. Für die Messungen wurden Kristalle von U. Fink (Arbeitsgruppe Lubitz, Max-Volmer-Institut, TU Berlin) und G. Fritzsch (Max-Planck-Institut, Frankfurt) zur Verfügung gestellt. Die Einheitszelle in diesen Kristallen enthält 8 Reaktionszentren und es gibt keine Orientierung des Kristalls im äußeren Magnetfeld, für die alle acht *sites* magnetisch äquivalent werden. Selbst im besten Fall liegen noch zwei magnetisch inäquivalente *sites* vor. Aufgrund der Messungen an Reaktionzentren in gefrorener Lösung war außerdem bereits bekannt, daß von allen untersuchten Systemen *Rps. viridis* die geringste g-Tensor-Anisotropie aufweist, dafür aber die zweitgrößte Linienbreite. Insofern war es wenig erstaunlich, daß bei Messungen an den Kristallen von *Rps. viridis* keinerlei *site splitting* zu beobachten war, also auch keine Informationen über die Orientierung des g-Tensors ermittelt werden konnten.

Als zweites bereits kristallisiertes System stand die M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides* zur Verfügung, die von M. Huber in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von C. C. Schenck (Colorado State University, Fort Collins, USA) präpariert und kristallisiert worden war. Wie bereits in Kap. 3 dargestellt, unterscheidet sich die M202(HL)-Mutante vom Wildtyp dadurch, daß durch eine gentechnische Mutation das Histidin in Position M202 durch ein Leucin ersetzt ist, was dazu führt, daß der primäre Donor auf der M-Seite statt des BCl *a* ein Bakteriopheophytin *a* enthält. Diese Modifikation führt, wie bereits aus ENDOR-Untersuchungen bekannt ist [36], zu einer ausgeprägten Verschiebung der Spindichteveteilung auf den beiden Dimer-Hälften – beträgt dies Verhältnis der Spindichten auf L- und M-Seite $\rho_\mathrm{L}/\rho_\mathrm{M}$ bei R-26 ungefähr 2 : 1, so vergrößert sich das Verhältnis bei der M202(HL)-Mutante zu $\rho_\mathrm{L}/\rho_\mathrm{M} > 10 : 1$. Aus den ENDOR-Messungen kann $\rho_\mathrm{L}/\rho_\mathrm{M}$ aufgrund des Verhältnisses der L- und M-seitigen Hyperfeinkonstanten abgeschätzt werden, da aber Hyperfeinkonstanten kleiner als ca. 1 MHz, wie sie in diesem Fall auftreten, nur schwer gemessen werden können, stellt der Wert von 10 : 1 nur eine Untergrenze für die Asymmetrie der Spindichteverteilung, nicht aber einen Absolutwert dar.

Das ungepaarte Elektron befindet sich also überwiegend oder sogar vollständig auf der aus BCl bestehenden L-Seite des Dimers. Deshalb ist anzunehmen, daß die elektronische Struktur des Kations des primären Donors im Reaktionszentrum dieser Mutante eine starke Ähnlichkeit mit der des monomeren BCl $a+\cdot$ aufweist. Auch der g-Tensor dieser Mutante sollte also in seinen Eigenschaften eher die des monmomeren BCl a wiederspiegeln und sich von dem im nativen[1] System R-26 unterscheiden, der wesentlich von den Symmetrieeigenschaften des Dimers geprägt sein dürfte.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Probenpräparation

Die Bakterien der M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides* wurden von M. Huber in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von C. C. Schenck gezüchtet und die Reaktionszentren daraus isoliert, entsprechend den Vorschriften in [58, 51]. Die Kristallisation erfolgte gemäß den Bedingungen in [1].

Die Kristalle waren denen des Wildtyps und der karotinoidfreien Mutante R-26 morphologisch äußerst ähnlich: Sie haben ebenfalls die typische Nadelform mit einem rhombischen Querschnitt. Die Länge entlang der Nadelachse betrug bei den größeren Kristallen ca. 3–4 mm und die maximale Breite ungefähr 0.5–0.6 mm, sie waren also auch in ihrer Größe den Kristallen des Wildtyps oder der R-26-Mutante vergleichbar.

Für die Messungen wurde der Kristall in eine Quarzkapillare (Durchmesser 0.8–1.0 mm, Wandstärke ca. 0.02 mm) transferiert, so daß er mit seiner langen morphologischen Achse, die gleichzeitig die c-Achse der Einheitszelle darstellt, entlang der Längsachse der Kapillare ausgerichtet war. In wenigen Millimetern Abstand vom Kristall, aber außerhalb der Strahlbreite des Fabry-Pérot-Resonators, wurde ein Tropfen der Mutterlösung belassen, um ein vorzeitiges Austrocknen des Kristalls zu verhindern. Die Quarzkapillare wurde an beiden Seiten luftdicht mit Wachs verschlossen.

4.2.2 Kristallstruktur

Die Röntgenstruktur der M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides* ist in [15] angegeben. Die M202(HL)-Mutante kristallisiert, ebenso wie R-26 in der orthorhombischen Raumgruppe, die mit $P2_12_12_1$ bezeichnet wird. Die Einheitszelle enthält vier Reaktionszentren. Die Raumgruppe $P2_12_12_1$ ist dadurch ausgezeichnet [38], daß

[1] R-26 ist zwar eine (karotenoidfreie) Mutante von *Rb. sphaeroides*, die elektronische Struktur des primären Donors ist aber praktisch identisch mit der des Wildtyps.

die Einheitszelle durch eine Schraubendrehung um 180° um eine ihrer Achsen, also eine Drehung um 180° verbunden mit einer Translation um die halbe Länge der Einheitszelle, in sich selbst überführt wird.

4.2.3 Kristallstruktur und g-Tensor

Wegen der $P2_12_12_1$-Raumgruppe des Kristalls folgt, daß die g-Tensoren der vier Reaktionszentren in der Einheitszelle durch Drehungen um 180° um die Achsen der Einheitszelle ineinander überführt werden (die Translation spielt für die magnetischen Eigenschaften keine Rolle). Ist also der (symmetrische) g-Tensor $\underline{G}_I$ eines der Reaktionszentren im Kristallachsensystem a, b, c gegeben durch

$$\underline{G}_\mathrm{I} = \begin{pmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix}$$

so ergegeben sich die anderen drei durch eine Drehung um 180° um jeweils eine der Achsen der Einheitszelle

$$\underline{G}_\mathrm{II} = \begin{pmatrix} g_{aa} & -g_{ab} & -g_{ac} \\ -g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ -g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix} \qquad \underline{G}_\mathrm{III} = \begin{pmatrix} g_{aa} & -g_{ab} & g_{ac} \\ -g_{ab} & g_{bb} & -g_{bc} \\ g_{ac} & -g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix}$$

$$\underline{G}_\mathrm{IV} = \begin{pmatrix} g_{aa} & g_{ab} & -g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & -g_{bc} \\ -g_{ac} & -g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix}$$

Liegt das äußere Feld $\vec{H}$ in der Richtung einer der Achsen der Einheitszelle, ist also beispielsweise $\vec{H} \parallel a$, so ist der Hamilton-Operator gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{H} \underline{G} \hat{\vec{S}} = \mu_b |\vec{H}| \left(g_{aa}\hat{S}_a + g_{ab}\hat{S}_b + g_{ac}\hat{S}_c \right)$$

und durch Diagonalisierung erhält man die Eigenwerte (vgl. Abschnitt 3.2.1)

$$E = \mu_B |\vec{H}| \sqrt{g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2}\, m_S \qquad \text{mit } m_S = -\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}$$

und damit den effektiven g-Faktor

$$g_\mathrm{eff} = \sqrt{g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2}$$

Da sich die oben angegbenen g-Tensoren $\underline{G}_\mathrm{I}$ bis $\underline{G}_\mathrm{IV}$ nur in den Vorzeichen der Off-Diagonalelemente unterscheiden, diese in den effektiven g-Faktor aber nur quadratisch eingehen, ist der effektive g-Faktor für alle vier *sites* gleich, wenn das Feld $\vec{H}$ parallel zu einer der Achsen der Einheitszelle ist. Dies kann bei den Messungen ausgenutzt werden, wenn die relative Lage der Achsen der Einheitszelle bezüglich der morphologischen Achsen des Kristalls nicht bekannt ist, oder, wie in diesem Fall, nur die Lage einer der Achsen, nämlich der c-Achse.

Eine Drehung des Kristalls um den Winkel θ um eine der Achsen der Einheitszelle senkrecht zum äußeren Feld bewirkt eine entsprechende Rotation des g-Tensors. Bei Drehung beispielsweise um die c-Achse erhält man unter Verwendung der Rotationsmatrix $\underline{R}_c(\theta_c)$

$$\underline{G}(\theta_c) = \underline{R}_c^{-1}(\theta_c)\,\underline{G}\,\underline{R}_c(\theta_c)$$

mit der Rotationsmatrix $\underline{R}_c(\theta_c)$ der Form

$$\underline{R}_c(\theta_c) = \begin{pmatrix} \cos\theta_c & \sin\theta_c & 0 \\ -\sin\theta_c & \cos\theta_c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ist das Feld vor der Drehung parallel zur a-Achse, $\vec{H} \parallel a$, so erhält man durch die Diagonalisierung des Hamilton-Operators nach der Drehung um θ_c als Quadrat des effektiven g-Faktors

$$\begin{aligned} g^2(\theta_c) &= \left(g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2\right)\cos^2\theta_c \\ &+ \left(g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2\right)\sin^2\theta_c \\ &+ 2\left(g_{aa}g_{ab} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc}\right)\sin\theta_c\cos\theta_c \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die Faktoren vor den Winkelfunktionen in Gl. (4.1) sind Elemente des Quadrats des g-Tensors

$$\underline{G}^2 = \underline{G}\,\underline{G}^T = \underline{G}\,\underline{G}$$

Gl. (4.1) läßt sich also auch schreiben als

$$g^2(\theta_c) = (\underline{G}^2)_{aa}\cos^2\theta_c + (\underline{G}^2)_{bb}\sin^2\theta_c + 2\,(\underline{G}^2)_{ab}\sin\theta_c\cos\theta_c$$

Allgemein läßt sich dieser Sachverhalt ausdrücken durch

$$g^2(\theta_i) = (\underline{G}^2)_{jj}\cos^2\theta_i + (\underline{G}^2)_{kk}\sin^2\theta_i + 2\,(\underline{G}^2)_{jk}\sin\theta_i\cos\theta_i$$

mit $i, j, k = a, b, c$ sowie deren zyklischen Vertauschungen. Dies zeigt, daß es sich bei den durch die Messungen zu bestimmenden Größen nicht um den g-Tensor selbst, sondern sein Quadrat $\underline{G}^2$ handelt.

Die Elemente des g-Tensors lassen sich ausdrücken durch

$$g_{ij} = g_e\delta_{ij} + \Delta g_{ij}$$

mit dem g-Faktor des freien Elektrons g_e. Bei allen hier untersuchten Systemen ist

$$\frac{\Delta g_{ij}}{g_e} \ll 10^{-3}$$

Deshalb läßt sich für Gl. (4.1) unter Vernachlässigung der Quadrate der Abweichungen vom g-Faktor des freien Elektrons, Δg_{ij}^2, schreiben als

$$g^2(\theta_c) = (g_e^2 + 2g_e\Delta g_{aa})\cos^2\theta_c + (g_e^2 + 2g_e\Delta g_{bb})\sin^2\theta_c + 4\,g_e\Delta g_{ab}\sin\theta_c\cos\theta_c$$

Der effektive g-Faktor ist somit gegeben durch

$$g(\theta_c) = g_e \sqrt{1 + \frac{2\Delta g_{aa}}{g_e}\cos^2\theta_c + \frac{2\Delta g_{bb}}{g_e}\sin^2\theta_c + \frac{4\Delta g_{ab}}{g_e}\sin\theta_c\cos\theta_c}$$

Eine Taylor-Entwicklung der Wurzel liefert dann

$$g(\theta_c) = g_{aa}\cos^2\theta_c + g_{bb}\sin^2\theta_c + 2\,g_{ab}\sin\theta_c\cos\theta_c$$

Entsprechend erhält man als allgemeinen Ausdruck

$$g(\theta_i) = g_{jj}\cos^2\theta_i + g_{kk}\sin^2\theta_i + 2\,g_{jk}\sin\theta_i\cos\theta_i \tag{4.2}$$

mit $i, j, k = a, b, c$ sowie deren zyklischen Vertauschungen. Um alle Elemente des g-Tensors entsprechend dieser Gleichung zu bestimmen, muß man also die Winkelabhängigkeit des g-Faktors für die Rotation um alle drei Achsen der Einheitszelle messen mit dem äußeren Feldes $\vec{H}$ jeweils senkrecht zur Drehachse.

Betrachtet man die g-Tensoren für die vier *sites* in der Einheitszelle, so wird offensichtlich, daß für jede der Drehungen um eine der Achsen der Einheitszelle jeweils zwei der *sites* magnetisch äquivalent sind, also den gleichen winkelabhängigen g-Faktor haben. Für die Drehung um z. B. die c-Achse sind die *sites* mit den Tensoren $\underline{G}_{\mathrm{I}}$ und $\underline{G}_{\mathrm{IV}}$ einerseits, die mit $\underline{G}_{\mathrm{II}}$ und $\underline{G}_{\mathrm{III}}$ andererseits magnetisch äquivalent, da bei dieser Drehung das g-Tensor-Element g_{bc} keine Rolle spielt. Die g-Faktoren der beiden Paare magnetisch äquivalenter *sites* unterscheiden sich dabei nur durch das Vorzeichen vor dem letzten Term in Gl. (4.2).

Entsprechend dieser Überlegungen kann man auch den Winkel $\Delta\Phi$ zwischen den beiden Paaren magnetisch äquivalenter *sites* in der jeweilig vermessenen Ebene berechnen. Da eine Drehung um diesen Winkel die beiden ineinander überführen muß, gilt

$$\begin{aligned} g_{jj}\cos^2(\theta_i + \Delta\Phi) + g_{kk}\sin^2(\theta_i + \Delta\Phi) + 2\,g_{jk}\sin(\theta_i + \Delta\Phi)\cos(\theta_i + \Delta\Phi) \\ = g_{jj}\cos^2\theta_i + g_{kk}\sin^2\theta_i + 2\,g_{jk}\sin\theta_i\cos\theta_i \end{aligned}$$

Wählt man o. B. d. A. den Winkel θ_i als Null, so folgt sofort

$$\Delta\Phi = \arctan\frac{2\,g_{jk}}{g_{jj} - g_{kk}} \tag{4.3}$$

4.2.4 Meßbedingungen

Die Erzeugung des ladungsgetrennten Zustands, also des Kations des primären Donors D^+, erfolgte durch *cw*-Bestrahlung der Kristalle im Fabry-Pérot-Resonator mit einer 1000 W Xenon-Hochdruck-Dampflampe. Um die Kristalle vor Wärmestrahlung zu schützen, wurde ein 10 cm dicker gekühlter Wasserfilter verwendet. Durch einen in den Wasserfilter integrierten Cutoff-Filter wurde außerdem der Spektralbereich auf Wellenlängen mit $\lambda > 700$ nm beschränkt.

Durch einen Stickstoff-Gasstrom wurden die Kristalle sowie der gesamte Resonator während der Messungen auf 10–18° C temperiert.

Die für diese Kristalle erzielten Signal-Intensitäten und Signal-Rausch-Verhältnisse lagen selbst bei Lichtsättigung deutlich unter denen der R-26-Mutante. Dies lag wahrscheinlich daran, daß durch die den primären Donor direkt betreffende Mutation die Effektivität der primären Ladungstrennung deutlich herabgesetzt ist.

Als besonders hinderlich erwies sich, daß auch die Lebensdauer der Kristalle unter Bestrahlung deutlich kürzer war als bei den Kristallen von R-26. Während bei letzteren auch nach über 12 Stunden Bestrahlung die Signalintensität kaum geringer wurde und die Kristalle über Wochen in der Kapillare gelagert werden konnten, ließ bei den Kristallen der M202(HL)-Mutante die Signalintensität schon nach 1–2 Stunden deutlich nach. Dies machte es notwendig, die Bestrahlung der Kristalle während der Messungen auf ein absolutes Minimum zu beschränken. Außerdem war es nicht möglich, Spektren mit der gleichen Winkelauflösung wie bei den R-26-Kristallen aufzunehmen. Deshalb wurden zum einen Spektren für die verschiedenen Drehachsen jeweils in Schritten von 15° anstatt von 10° aufgenommen, zum andreren mußte darauf verzichtet werden, redundante Messungen durchzuführen, also für jede Drehachse Spektren für einen Gesamtdrehwinkel von 180° anstelle der minimal notwendigen 90° aufzunehmen. Dies führte natürlich zu einem etwas größeren experimentellen Fehler.

Die Kristalle wurden zunächst mit ihrer Nadelachse, die der kristallographischen c-Achse parallel ist, senkrecht zum Feld in den Fabry-Pérot-Resonator eingebaut. Zuerst wurden Spektren für einen Gesamtdrehwinkel von 180° um diese c-Achse als Drehachse aufgenommen und ein Fit der g-Faktoren der damit vermessenen ab-Ebene durchgeführt, was dadurch erleichtert wurde, daß in dieser Ebene kein ausgeprägtes *site splitting* zu beobachten war. Die sich dabei ergebenden Maxima bzw. Minima des g-Faktors (bei denen gleichzeitig die geringste Linienbreite zu beobachten war) stellten die Orientierungen des Kristalls dar, bei denen die a- bzw. b-Achse parallel zum äußeren Feld war. Anschließend wurden die Spektren der ac- und bc-Ebene über eine Winkelbereich von 90° aufgenommen. Die Notwendigkeit, bei jedem Kristall zuerst einen vollständigen Satz von Spektren für die Rotation um die c-Achse aufzunehmen, um die Lage der anderen beiden Achsen festzulegen, führten zusammen mit dem schnellen Abfall der Signalintensität während der Messungen dazu, daß die Spektren für die ac- und bc-Ebene ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis aufwiesen.

4.3 Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Spektren erfolgte in drei Schritten. Im ersten wurden die spektralen Parameter den Einzelmessungen entnommen. Da bei keinem der Spektren ein so ausgeprägtes *site splitting* vorlag, also ein so großer Feldabstand zwischen den Signalen der einzelnen *sites* vorhanden war, als daß die Linien vollständig aufgelöst und die Parameter dem Spektrum direkt hätten entnommen werden können, war ein Fit der Spektren notwendig.

Im zweiten Schritt wurden die beobachteten Signale den jeweils zwei in einer Ebene magnetisch inäquivalenten *sites* zugeordnet und aus der winkelabhängigen Variation der g-Faktoren die Elemente des g-Tensors im Kristallachsensystem bestimmt.

Schließlich wurde im letzten Schritt aus dem g-Tensor und der aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten räumlichen Orientierung der Reaktionszentren im Kristallachsensystem die Richtung der Hauptachsen des g-Tensor bezüglich des Molekülachsensystems berechnet.

4.3.1 Fit der Kristallspektren

In Kapitel 3 über die Pulvermessungen wurde bereits ausführlich die Grundlagen von Fits von Spektren sowie der Fehlerabschätzung dargelegt. Zur Auswertung der Kristallmessungen wurde das dort beschriebene Programm dahingehend modifiziert, daß anstelle eines Pulverspektrums eine oder zwei Gauß-Linien simuliert und gefittet werden konnten.

Zur anschließenden Bestimmung der g-Tensor-Elemente aus den sich aus den Einzelmessungen ergebenden Rotationspattern wurde ein weiteres Programm geschrieben, mit dem entsprechend dem *least-square*-Verfahren das Rotationspattern nach der Gleichung

$$g(\theta_i) = g_{jj}\cos^2(\theta_i + \varphi_0) + g_{kk}\sin^2(\theta_i + \varphi_0) - 2g_{jk}\sin(\theta_i + \varphi_0)\cos(\theta_i + \varphi_0) \quad (4.4)$$

gefittet wurde. Dieser Ausdruck ist bis auf den Winkel φ_0 mit der Gl. (4.2) identisch. Dieser zusätzliche Winkel mußte bei der Auswertung der Spektren in der zuerst vermessenen ab-Ebene, also bei Rotation um die c-Achse, berücksichtigt werden. Dies resultiert daraus, daß nur bekannt ist, daß die kristallographische c-Achse entlang der Längsachse des nadelförmigen Kristalls liegt, der hier mit φ_0 bezeichnete Winkel zwischen der willkürlichen Einbauposition des Kristalls und einer der anderen beiden Achsen aber aus den Messungen selbst zu bestimmen ist.

Für die Rotationspattern in den anderen beiden Ebenen wurde dagegen $\varphi_0 = 0°$ verwendet. Fits dieser Rotationspattern, bei denen versuchsweise auch φ_0 mit einbezogen wurde, um eine Fehlausrichtung des Kristalls (d. h. Abweichungen der Ausrichtung der c-Achse senkrecht zum Feld bei den Messungen in der ab-Ebene) auszuschliessen, zeigten, daß im Rahmen des Fehlers eine Abweichung von φ_0 von 0° und damit eine signifikante Fehlausrichtung nicht festzustellen war.

Die Fehler der sich aus den Fits der Rotationspattern ergebenden Parameter wurden entsprechend dem Gaußschen Verfahren (vgl. Abschnitt 3.2.4) bestimmt. Allerdings wurde hierbei nicht mit dem Simplex-Verfahren gearbeitet, so daß für die Fehlerrechnung die Matrix $\underline{F}$ der partiellen Ableitungen (Gl. (3.7)) zu berechnen war. Mit Gl. (4.4) standen analytische Ausdrücke für die anzufittende Funktion und damit für die Bildung der partiellen Ableitungen nach den Paramenetern zur Verfügung,.

Da die Fits der Einzelspektren keine signifikanten Unterschiede in den Fehlern aufwiesen, war es nicht notwendig, bei den Fits der Rotationspattern die Ergebnisse der Fits der Einzelspektren unterschiedlich zu wichten. Die Fehler der Parameter, die aus den Fits der Rotationspattern gewonnen wurden, konnten deshalb direkt verwendet werden ohne die Fehler der Fits der Einzelmessungen berücksichtigen zu müssen.

4.3.1.1 Fit der *ab*-Ebene

Keines der Spektren in der *ab*-Ebene wies eine Aufspaltung entsprechend den beiden Paaren magnetisch äquivalenter *sites* auf, es war aber eine deutliche Variation der Linienbreite mit dem Drehwinkel feststellbar. Die Ergebnisse der zunächst durchgeführten Fits der Spektren mit einer Gauß-Linie und variabler Linienbreite sind in Abb. 4.1 dargestellt, samt dem Fit des Rotationspatterns entsprechend Gl. (4.2). Das Maximum bzw. Minimum des g-Faktors zeigt die Lage der kristallographischen *a*- und *b*-Achse an. In Abb. 4.2 ist die Winkelabhängigkeit der Linienbreiten dieser Fits mit einer Gauß-Linie wiedergegeben.

Da die Linienbreiten beim Fit mit einer Gauß-Linie stark variierten (zwischen 1.22 und 1.59 mT) und die geringsten Linienbreiten in der Nähe des Winkel des Minimum bzw. Maximum des g-Faktors auftraten, wo alle vier *sites* magnetisch äquivalent sind, war anzunehmen, daß es sich um zwei Linien handelte, die aber nicht aufgelöst waren. Deshalb wurde ein weiterer Satz von Fits mit zwei Gauß-Linien durchgeführt. Hierbei war es allerdings notwendig bei den Fits die Linienbreite

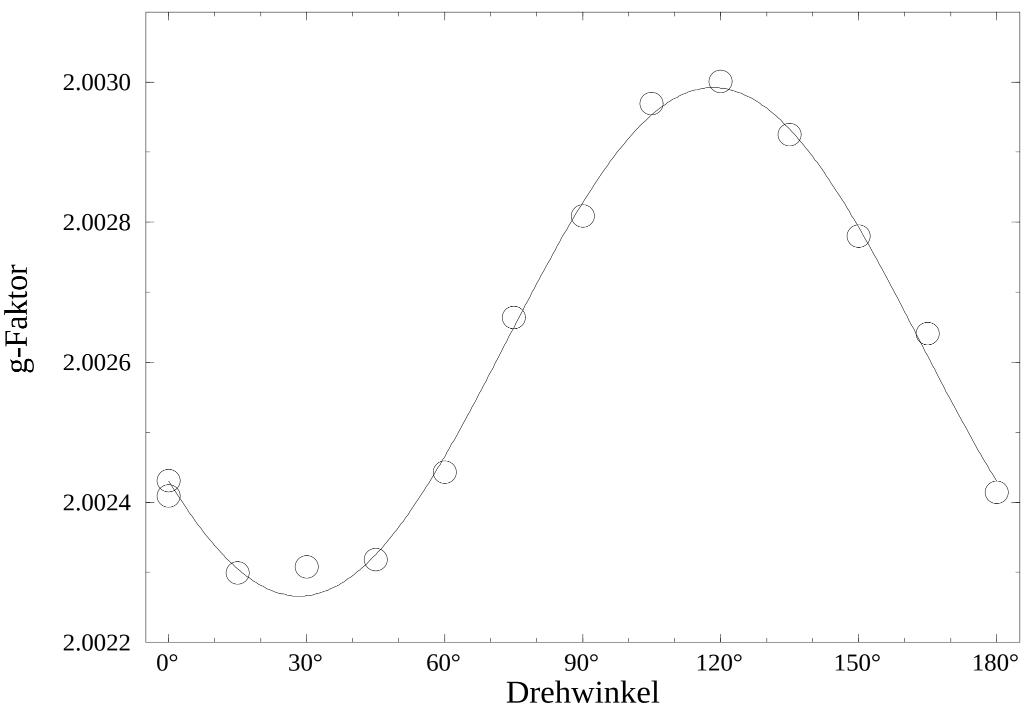

Abbildung 4.1: Rotationspattern der *ab*-Ebene bei Fit mit einer Gauß-Linie

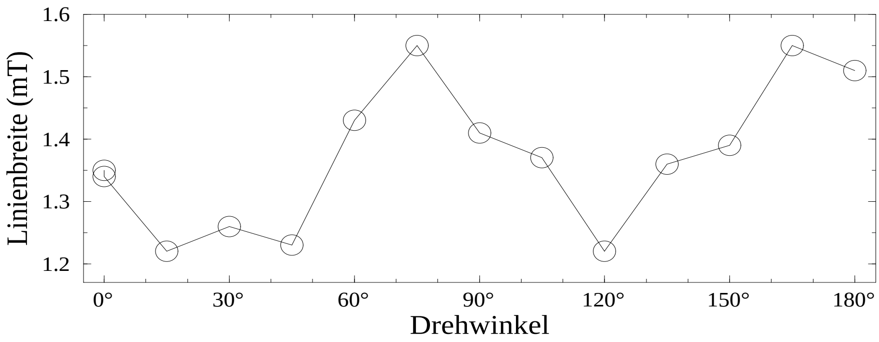

Abbildung 4.2: Variation der Linienbreite in der *ab*-Ebene bei Fit mit einer Gauß-Linie

festzuhalten. Als feste Linienbreite wurde die geringste bei den Ein-Linien-Fits festgestellte Linienbreite von 1.22 mT verwendet. Die Ergebnisse dieser Fits samt den sich daraus ergebenden Rotationspattern sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die den

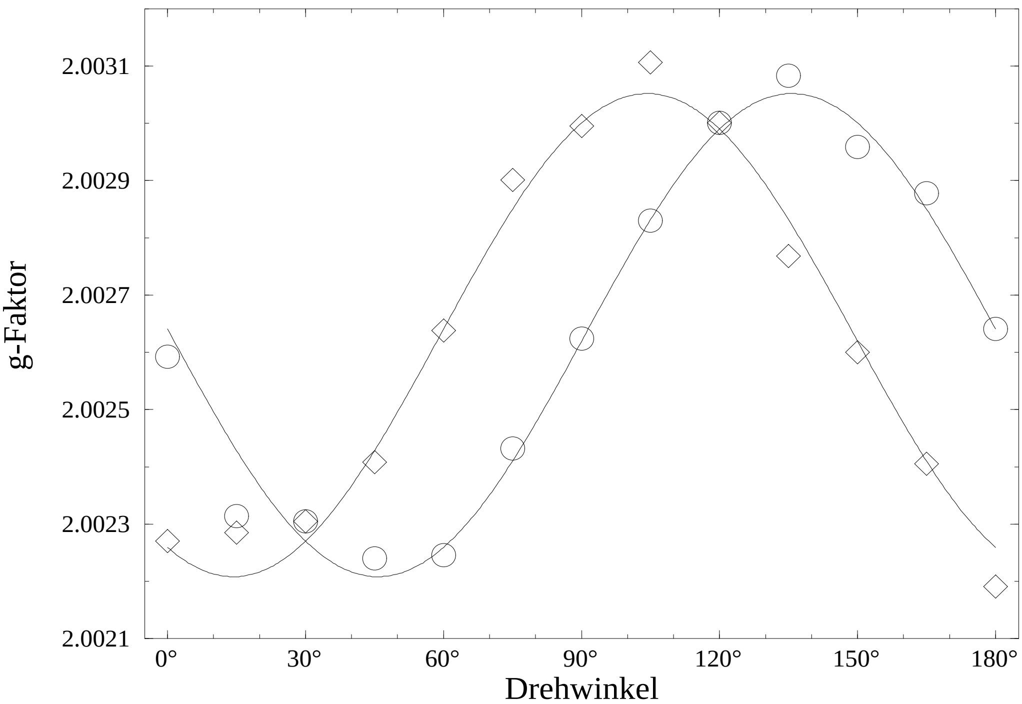

Abbildung 4.3: Rotationspattern der *ab*-Ebene bei Fit mit zwei Gauß-Linien (mit konstanter Linienbreite von 1.22 mT)

Fits des Rotationspattern entnommenen Werte sind:

$$\begin{aligned} g_{aa} &= 2.00299\,(2) \\ g_{bb} &= 2.00227\,(2) \\ g_{ab} &= \pm 0.00022\,(1) \\ \Delta\Phi &= 32^\circ\,(2^\circ) \end{aligned}$$

$\Delta\Phi$ ist entsprechend Gl. (4.3) der Winkel zwischen den beiden Paaren der in dieser Ebene magnetisch äquivalenten *sites*. Für das Off-Diagonalelement erhält man je nach *site* ein anderes Vorzeichen.

Neben dem hier dargestellten Fit wurden eine Reihe weiterer Fits mit unterschiedlichen festen Linienbreiten durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß eine Änderung der Linienbreite um ca. 0.02 mT keinen merklichen Effekt hatte, größere Änderungen aber zu deutlich schlechteren Fits (sowohl bezogen auf die Fits der einzelnen Spektren als auch auf den Fit des Rotationspatterns) führten, während die Werte für die g-Tensor-Elemente dadurch nur geringfügig beeinflußt wurden. Im übrigen sei noch angemerkt, daß die verwendete Linienbreite im Rahmen des Fehlers mit der aus den Messungen an gefrorener Lösung erhaltenen von 1.25 ± 0.09 mT übereinstimmt.

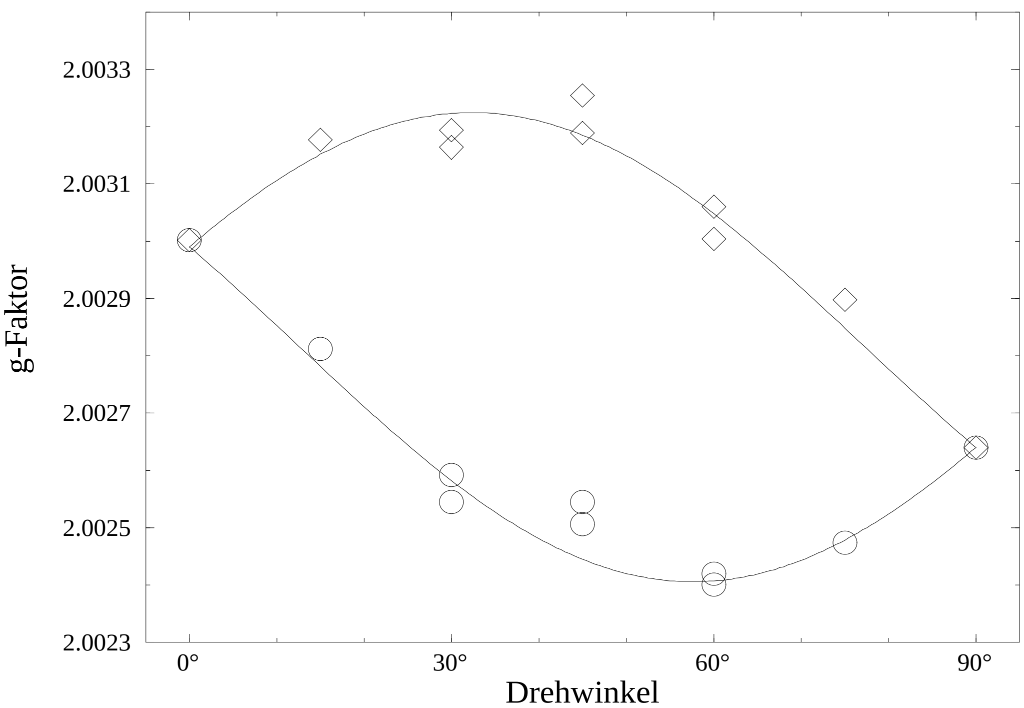

Abbildung 4.4: Rotationspattern der *ac*-Ebene bei Fit mit zwei Gauß-Linien

4.3.1.2 Fit der *ac*-Ebene

Im Gegensatz zur *ab*-Ebene zeigte sich bei der Rotation um die *b*-Achse eine beobachtbare, wenn auch nur unvollständige Aufspaltung bei einem Teil der Spektren. Abb. 4.6 zeigt das Spektrum sowie die Simulation mit zwei Gauß-Linien für den Drehwinkel von 45°, bei dem die größte Aufspaltung zu beobachten war. Für alle Spektren (bis auf die bei 0° und 90°, bei denen alle vier *sites* magnetisch äquivalent sind) war ein Fit mit zwei Gauß-Linien möglich, selbst wenn bei den Fits die Linienbreite freigegeben war. Allerdings ergaben sich beim anschließendem Fit des Rotationspatterns bessere Ergebnisse, wenn die Parameter aus Fits der Einzelspektren verwendet wurden, bei denen die Linienbreite beim schon in der *ab*-Ebene als optimal festgestellten Wert von 1.22 mT festgehalten wurde.

Die Ergebnisse der Fits mit dem Rotationspattern sind in Abb. 4.4 dargestellt. Aus dem Rotationspattern ergaben sich als Werte für die Elemente des g-Tensors:

$$\begin{aligned} g_{aa} &= 2.00299\,(2) \\ g_{cc} &= 2.00264\,(2) \\ g_{ac} &= \pm 0.00037\,(3) \\ \Delta\Phi &= 64^\circ\,(2^\circ) \end{aligned}$$

4.3.1.3 Fit der *bc*-Ebene

In der *bc*-Ebene, also bei Rotation um die *a*-Achse, war weder eine Aufspaltung beobachtbar, noch eine systematische Variation der Linienbreite festgestelltbar. Entsprechend scheiterte ein Versuch, die Spektren dieser Ebene mit zwei Gauß-Linien zu simulieren. Dagegen lieferte ein Fit mit nur einer Gauß-Linie das in Abb. 4.5 dargestellte Bild. Hierbei war es unerheblich, ob die Fits mit fester oder variabler Linienbreite durchgeführt wurden – es war keine systematische Variation erkennbar und der Mittelwert der Linienbreiten ist mit 1.22 mT mit der bereits in den anderen Ebenen beobachteten Linienbreite identisch.

Die sich aus diesen Fits ergebenden restlichen Elemente des g-Tensors sind:

$$\begin{aligned} g_{bb} &= 2.00229\,(3) \\ g_{cc} &= 2.00264\,(2) \\ g_{bc} &= \pm 0.00000\,(2) \end{aligned}$$

Der Winkel $\Delta\Phi$ verschwindet natürlich, da alle vier *sites* in dieser Ebene magnetisch äquivalent sind.

4.3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie sich aus den vorhergehenden Abschnitten ergibt, ist der vollständige g-Tensor der M202(HL)-Hetero-Mutante im System der Kristallachsen a, b und c gegeben

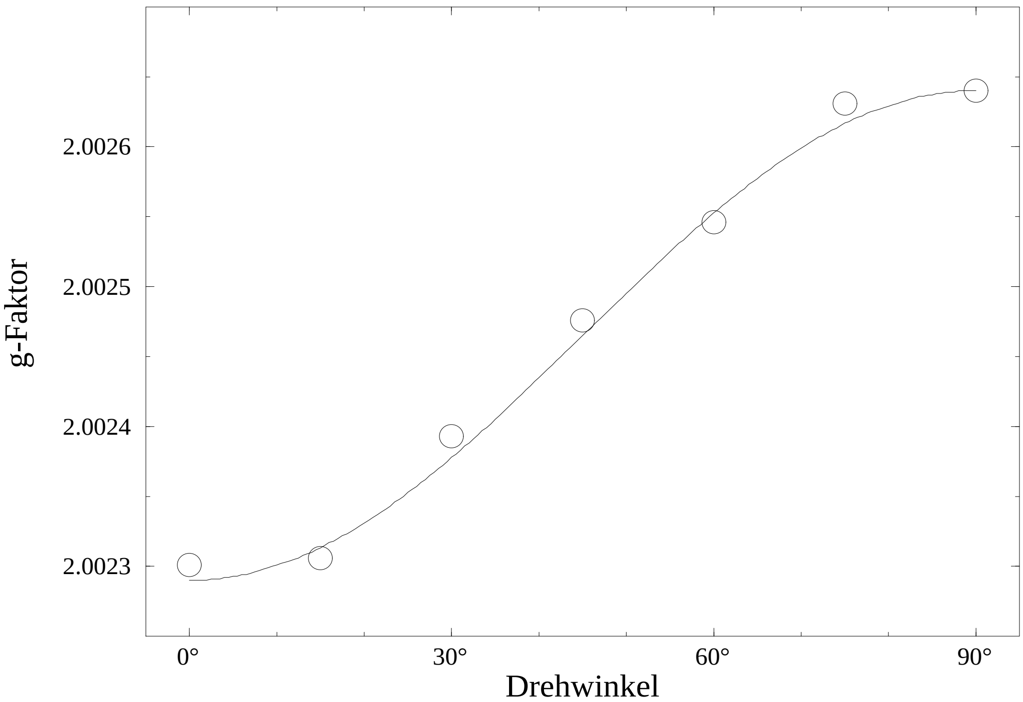

Abbildung 4.5: Rotationspattern der *bc*-Ebene bei Fit mit einer Gauß-Linie

durch

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} 2.00299\,(3) & \pm 0.00022\,(2) & \pm 0.00037\,(3) \\ \pm 0.00022\,(2) & 2.00229\,(3) & 0.00000\,(2) \\ \pm 0.00037\,(3) & 0.00000\,(2) & 2.00264\,(2) \end{pmatrix} \tag{4.5}$$

In Abb. 4.7 ist das gesamte Rotationspattern in allen Ebenen dargestellt. Die *peak-to-peak*-Linienbreite, mit der die Spektren in ihrer Gesamtheit am besten gefittet werden konnten, betrug 1.22 mT, eine Winkelabhängigkeit der Linienbreite war nicht feststellbar.

Wegen der Unbestimmtheit der Vorzeichen der Off-Diagonalelemente beschreibt Gl. (4.5) nicht nur einen, sondern vier verschiedene g-Tensoren. Wenn nicht eines der Off-Diagonalelemente zufällig Null wäre, würde es sich sogar um acht g-Tensoren handeln. Welcher der vier Tensoren welcher *site* zuzuordnen ist, kann nur aufgrund physikalischer Argumente oder unabhängiger Messungen entschieden werden. Eine entsprechende Diskussion erfolgt im nächsten Abschnitte.

Ein qualitativer Eindruck über die innere Konsistenz der Daten ergibt sich daraus, inwieweit die jeweils unabhängig aus den Messungen in zwei Ebenen erhaltenen Diagonalelemente des g-Tensors übereinstimmen. Wie sich gezeigt hat, sind hier in zwei der drei Fälle die Diagonalelemente völlig identisch, im dritten Fall stimmen sie im Rahmen der experimentellen Fehler überein.

Zum Vergleich mit den an gefrorener Lösung gemessenen Hauptwerten dieser Mutante sind die durch Diagonalisierung des g-Tensors Gl. (4.5) bestimmten Hauptwerte von Interesse:

$$\begin{aligned} g_\alpha &= 2.00326\ (3) \\ g_\beta &= 2.00247\ (3) \\ g_\gamma &= 2.00219\ (3) \end{aligned} \tag{4.6}$$

Der sich daraus ergebende isotrope g-Faktor g_{iso} ist:

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3}\left(g_\alpha + g_\beta + g_\gamma\right) = 2.00264\ (2)$$

Diese Werte stimmen im Rahmen der experimentellen Fehler mit den Werten der Messungen an gefrorener Lösung überein (siehe Abschnitt 3.3.4), und auch die Linienbreite von 1.22 mT ist mit der dort bestimmten Komponentenlininenbreite von 1.25 (9) mT kompatibel.

Entsprechend den vier *sites* in der Einheitszelle und den dies wiederspiegelnden vier möglichen Kombinationen von Vorzeichen der Off-Diagonalelemente Gl. (4.5) erhält

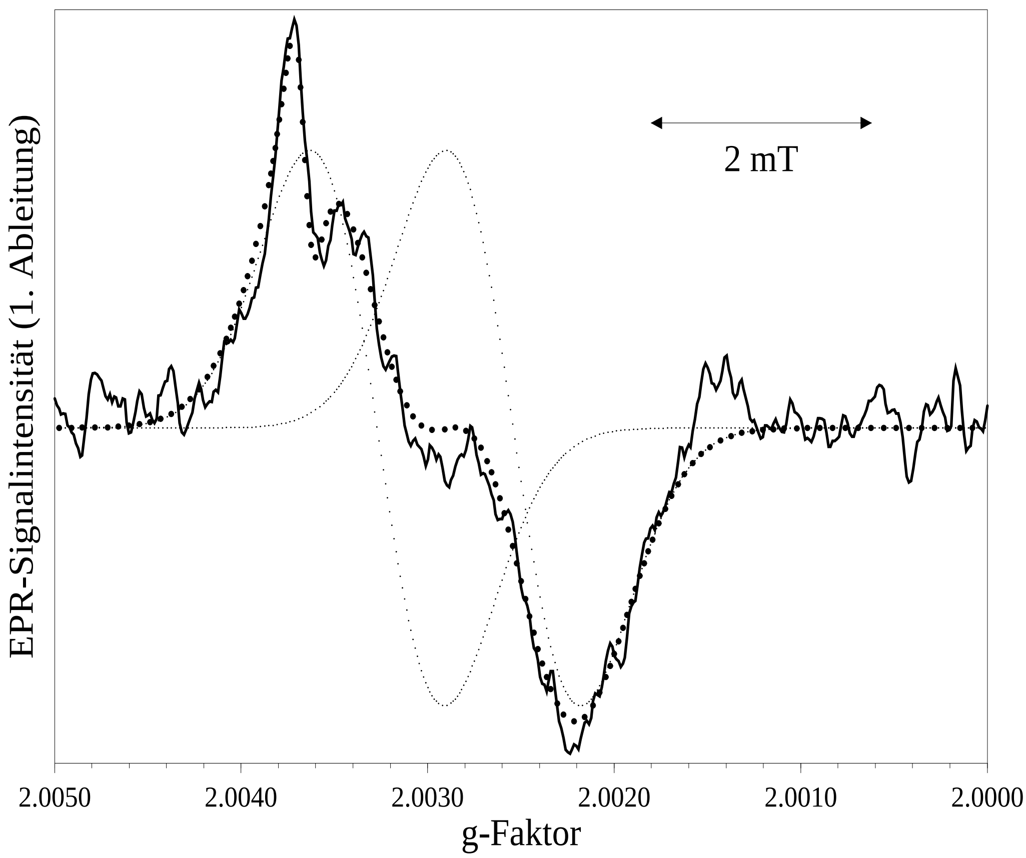

Abbildung 4.6: Spektrum mit Simulation für einen Drehwinkel von 45° in der *ac*-Ebene (— experimentelles Spektrum, • • • Simulation des Gesamtspektrums, ··· Simulation der Einzellinien)

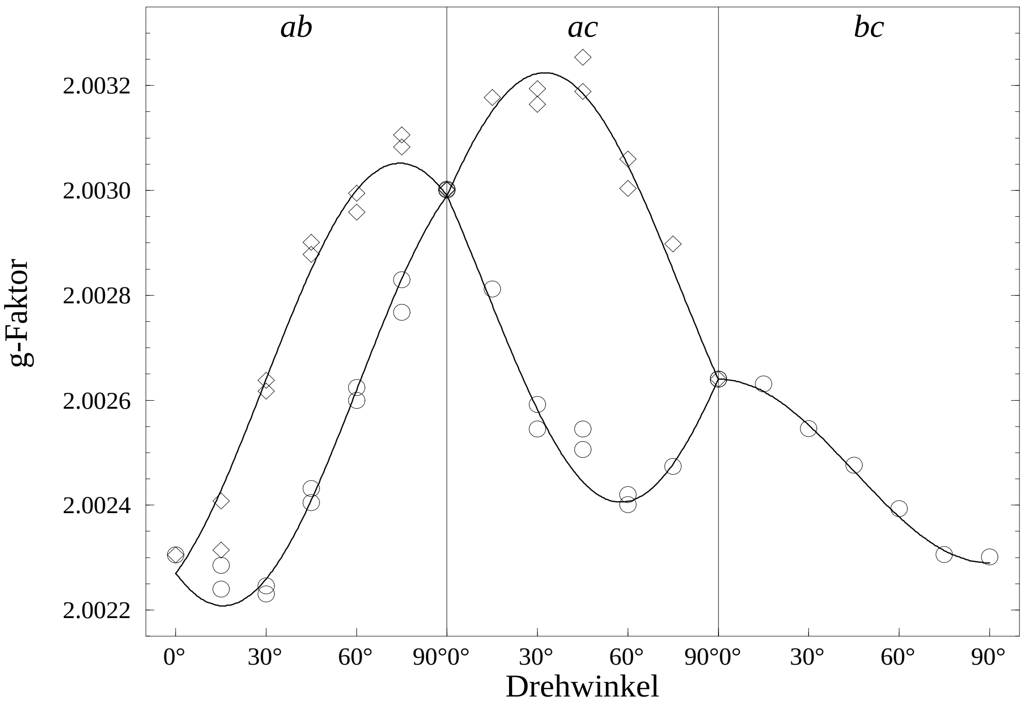

Abbildung 4.7: Rotationspattern aller Ebenen, links: ab-Ebene, Mitte: ac-Ebene, rechts: bc-Ebene.

man vier g-Tensoren, die entsprechend der Konvention aus [43] folgendermaßen bezeichnet werden:

$$\begin{array}{lcll} \underline{G}_1 & : & g_{ab} < 0, & g_{ac} < 0 \\ \underline{G}_2 & : & g_{ab} > 0, & g_{ac} > 0 \\ \underline{G}_3 & : & g_{ab} < 0, & g_{ac} > 0 \\ \underline{G}_4 & : & g_{ab} > 0, & g_{ac} < 0 \end{array}$$

Für den Tensor $\underline{G}_1$ erhält man als Richtungsvektoren $\vec{\alpha}, \vec{\beta}$ und $\vec{\gamma}$ der Hauptachsen zu den Hauptwerten g_α, g_β und g_γ im System der kristallographischen Achsen a, b und c:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} -0.84\,(2) \\ 0.19\,(2) \\ 0.50\,(3) \end{pmatrix} \qquad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} -0.37\,(\ 7) \\ 0.46\,(14) \\ -0.80\,(\ 6) \end{pmatrix} \qquad \vec{\gamma} = \begin{pmatrix} 0.39\,(\ 7) \\ 0.87\,(\ 8) \\ 0.32\,(13) \end{pmatrix}$$

Die Fehler der Richtungskosinusse wurden entsprechend dem in Anhang A beschriebenen Verfahren berechnet. Diese entsprechen Winkelfehlern zwischen 1° und 9°.

Die Richtungen der Hauptachsen der anderen drei Tensoren ergeben sich wegen der Symmetrieeigenschaften der Einheitszelle durch Drehungen von 180° um die Kristallachsen, was nur zu Vorzeichenänderungen in den Richtungsvektoren führt: $\underline{G}_2$

ergibt sich durch eine Drehung um die a-Achse, also einer Umkehrung des Vorzeichens des jeweils ersten Elements der drei Richtungsvektoren, $\underline{G}_3$ durch eine Drehung um die c-Achse und $\underline{G}_4$ schließlich durch eine Drehung um die b-Achse.

4.4 Der g-Tensor im Molekülachsensystem

Um den im kristallographischen Achsensystem bestimmten g-Tensor mit den Moleküleigenschaften korrelieren zu können ist es notwendig, zunächst ein Molekülachsensystem zu konstruieren, in das der g-Tensor zu transformieren ist. Das benötigte Molekülachsensystem wird unter Verwendung der Atompositionen aus der Röntgenstrukturanalyse konstruiert, wobei die Lage dieser Achsen entsprechend den Symmetrie- oder anderen relevanten physikalischen Eigenschaften des Moleküls gewählt wird.

Da die Spindichte des Kations des primären Donors im Hetero-Dimer-Mutante überwiegend auf der L-Seite konzentriert ist, wurde ein Achsensystem gewählt, das ausschließlich auf der Geometrie der L-Seite basierte. Da das BCl a annähernd planar ist und das elektronische System durchkonjugiert ist, stellt die L-Dimerhälfte in erster Näherung ein planares π-System dar. In einem planaren π-System steht die zum kleinsten g-Hauptwert gehörende Achse senkrecht auf der vom Molekül aufgespannten Ebene, die beiden anderen Achsen liegen in der Molekülebene.

In der Ebene des BCl stellen die Verbindungsachsen der Stickstoffatome N_{I} und N_{III} an Ring I bzw. III und von N_{II} und N_{IV} an Ring II und IV Symmetrieachsen des elektronischen π-Systems dar, die nahezu senkrecht aufeinander stehen. Ferner ist die Verbindungslinie der beiden π-konjugierten Sauerstoffatome O_1 und O_6 (an Ring V bzw. in der Acetyl-Gruppe an Ring I, vgl. Abb. 3.1, S. 47), deren Richtung theoretischen Überlegungen nach (vgl. Abschnitt 3.4) mit der dem größten Eigenwert des g-Tensors, g_x, zugeordneten Hauptachse zusammenfallen sollte, annähernd parallel zur N_{I}-N_{III}-Verbindung. Den gleichen Überlegungen zufolge sollte die zum kleinsten Eigenwert, g_z, gehörende Achse senkrecht auf der Molekülebene stehen.

Das L-seitige Monomer-Achsensystem wurde deshalb folgendermaßen konstruiert: Die x_L^{M202}-Achse liegt parallel der N_{I}-N_{III}-Verbindungslinie. Die z_L^{M202}-Achse wird als senkrecht sowohl auf der x_L^{M202}-Achse als auch auf der Verbindungslinie der Stickstoffatome am Ring II und IV angenommen. Die y_L^{M202}-Achse ergibt sich dann aus den Richtungen der x_L^{M202}- und y_L^{M202}-Achse und weicht um weniger als 1° von der Verbindungslinie der Stickstoffatome der Ringe II und IV ab. Zur Berechnung dieses Achsensystems wurden die Röntgenstrukturdaten der M202(HL)-Mutante aus [14] verwendet. Die dafür relevanten Daten sind in Anhang H wiedergegeben.

Das so konstruierte L-seitige M202(HL)-Monomer-Achsensystem in der Basis des kristallographischen Achsensystems ist dann gegeben durch

$$\vec{x}_L^{\mathrm{M202}} = \begin{pmatrix} 0.86269 \\ -0.14256 \\ 0.48523 \end{pmatrix} \qquad \vec{y}_L^{\mathrm{M202}} = \begin{pmatrix} 0.47479 \\ 0.55878 \\ -0.67995 \end{pmatrix} \qquad \vec{z}_L^{\mathrm{M202}} = \begin{pmatrix} -0.17421 \\ 0.81697 \\ 0.54974 \end{pmatrix}$$

Tabelle 4.1: Winkel zwischen den g-Tensor-Hauptachsen der M202(HL)-Mutante und den Achsen des L-seitigen M202(HL)-Monomer-Systems

Tensor		x_L^{M202}	y_L^{M202}	z_L^{M202}
$\underline{G}_1$	α	**121°** ± 3°	129° ± 2°	55° ± 1°
	β	39° ± 3°	**129°** ± 3°	90° ± 1°
	γ	69° ± 2°	63° ± 2°	**35°** ± 1°
$\underline{G}_2$	α	**19°** ± 1°	80° ± 2°	73° ± 1°
	β	98° ± 2°	**11°** ± 2°	97° ± 4°
	γ	108° ± 1°	85° ± 4°	**18°** ± 2°
$\underline{G}_3$	α	**177°** ± 1°	87° ± 1°	88° ± 2°
	β	90° ± 2°	**118°** ± 6°	28° ± 6°
	γ	87° ± 1°	28° ± 6°	**62°** ± 6°
$\underline{G}_4$	α	**117°** ± 1°	148° ± 1°	75° ± 1°
	β	130° ± 5°	**84°** ± 3°	139° ± 6°
	γ	128° ± 5°	59° ± 1°	**53°** ± 6°

Da in den Röntgenstrukturdaten nur die Gesamtauflösung des Datensatzes (3.0 Å), nicht aber die Fehler der Einzelkoordinaten angegeben sind, kann ein Fehler für diese Richtungskosinusse nicht angegeben werden.

Die g-Tensoren im Kristallachsensystem Gl. (4.5) wurden zunächst in das oben angegebene Molekülachsensystem transformiert und anschließend in diesem System diagonalisiert. Die Hauptwerte aller vier g-Tensoren sind natürlich identisch mit den bereits in Gl. (4.6) angegeben. Die Diagonalisierung der transformierten g-Tensoren ergab die Richtungskosinusse der g-Tensor-Hauptachsen in diesem Molekülachsensystem, aus denen die Winkel zwischen den zu den Hauptwerten g_α, g_β und g_γ gehörenden Hauptachsenrichtungen $\vec{\alpha}, \vec{\beta}$ und $\vec{\gamma}$ und den Molekülachsen berechnet wurden. Diese sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Fehler der Winkel sind entsprechend dem in Anhang A vorgestellten Verfahren berechnet.

Es stellt sich die Frage, welcher der vier g-Tensoren der in den Röntgenstrukturdaten wiedergegebenen *site* zuzuordnen ist. Entsprechend den Überlegungen, wie sie bereits bei der Aufstellung des L-seitigen M202(HL)-Monomer-Achsensystems darlegt wurden, ist zu erwarten, daß die dem größten Hauptwert des g-Tensors g_α zugeordnete α-Hauptachse ungefähr in Richtung der x_L^{M202}-Achse des Molekülachsensystems liegen sollte, die mit dem mittleren Hauptwert g_β korrespondierende β-Achse näherungsweise in Richtung der y_L^{M202}-Molekülachse zeigen sollte und schließlich die zu g_γ gehörende γ-Hauptachse senkrecht auf der Molekülebene stehen sollte, also parallel zur z_L^{M202}-Achse des Molekülachsensystems.

Ein Vergleich mit Tab. 4.1 zeigt eindeutig, daß diese Forderungen am besten für

Tabelle 4.2: Winkel zwischen den Projektionen der g-Tensor-Hauptachsen M202(HL)-Mutante in die Ebenen des Molekülachsensystems und den Molekülachsen des L-seitigen M202(HL)-Monomer-Achsensystems

Projektion auf			$\underline{G}_1$	$\underline{G}_2$	$\underline{G}_3$	$\underline{G}_4$
xy-Ebene	α	x_L^{M202}	$129° \pm 3°$	$10° \pm 2°$	$177° \pm 1°$	$118° \pm 1°$
	β		$39° \pm 3°$	$98° \pm 2°$	$90° \pm 4°$	$170° \pm 4°$
	γ		$51° \pm 3°$	$165° \pm 12°$	$86° \pm 1°$	$140° \pm 3°$
	α	y_L^{M202}	$141° \pm 3°$	$80° \pm 2°$	$87° \pm 1°$	$152° \pm 1°$
	β		$129° \pm 3°$	$8° \pm 2°$	$180° \pm 4°$	$80° \pm 4°$
	γ		$39° \pm 3°$	$75° \pm 12°$	$4° \pm 1°$	$50° \pm 3°$
xz-Ebene	α	x_L^{M202}	$131° \pm 2°$	$17° \pm 1°$	$178° \pm 2°$	$150° \pm 2°$
	β		$0° \pm 1°$	$136° \pm 21°$	$90° \pm 2°$	$131° \pm 5°$
	γ		$66° \pm 2°$	$108° \pm 1°$	$83° \pm 2°$	$136° \pm 7°$
	α	z_L^{M202}	$41° \pm 2°$	$73° \pm 1°$	$88° \pm 2°$	$60° \pm 2°$
	β		$90° \pm 1°$	$134° \pm 21°$	$0° \pm 2°$	$139° \pm 5°$
	γ		$24° \pm 2°$	$18° \pm 1°$	$7° \pm 2°$	$46° \pm 7°$
yz-Ebene	α	y_L^{M202}	$138° \pm 2°$	$60° \pm 4°$	$29° \pm 34°$	$163° \pm 1°$
	β		$180° \pm 1°$	$7° \pm 4°$	$118° \pm 6°$	$82° \pm 5°$
	γ		$61° \pm 2°$	$85° \pm 4°$	$28° \pm 6°$	$49° \pm 5°$
	α	z_L^{M202}	$48° \pm 2°$	$30° \pm 4°$	$61° \pm 34°$	$73° \pm 1°$
	β		$90° \pm 1°$	$97° \pm 4°$	$28° \pm 6°$	$172° \pm 5°$
	γ		$29° \pm 2°$	$5° \pm 4°$	$62° \pm 6°$	$41° \pm 5°$

den mit $\underline{G}_2$ bezeichneten Tensor erfüllt sind. Bei $\underline{G}_1$ liegen zwischen α- und x_L^{M202}-Achse bzw. β- und y_L^{M202}-Achse Winkel zwischen 50° und 60° und zwischen γ- und z_L^{M202}-Achse immerhin noch ein Winkel von fast 40°. Für $\underline{G}_3$ fallen α- und x_L^{M202}-Achse zwar fast zusammen, dafür sind β- und γ-Achse um mehr als 60° gegen die zu erwartenden Richtungen gedreht. Bei $\underline{G}_4$ schließlich liegt zwischen α- und x_L^{M202}-Achse ein Winkel von über 60°, γ- und z_L^{M202}-Achse weichen immerhin noch um mehr als 50° voneinander ab, und die β-Achse ist sogar um fast 90° gegen die molekulare y_L^{M202}-Achse verdreht. Nur für den Tensor $\underline{G}_2$ betragen die Abweichungen von den erwarteten Richtungen der g-Tensor-Hauptachsen weniger als 20°.

Bereits für die R-26-Mutante war aufgrund der gleichen Argumentation einer der möglichen g-Tensoren favorisiert worden. Diese Überlegungen wurden auch durch Berechnungen des g-Tensors von M. Plato [66] unterstützt und sind inzwischen durch Messungen von T. Prisner et al. [71] am aus Donor-Dimer und Akzeptor-

Chinon gebildeten korrelierten Radikalpaar experimentell eindeutig bestätigt worden. Es ist deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, daß die hier vorgeschlagene Zuordnung des mit $\underline{G}_2$ bezeichneten g-Tensors der M202(HL)-Mutante zu der in den Röntgenstrukturdaten wiedergegebenen *site* korrekt ist.

Da die in Tab. 4.1 angegebenen Raumwinkel nur schwer vorstellbar sind, sind in Tab. 4.2 zusätzlich die Winkel zwischen den Molekülachsen des L-seitigen M202(HL)-Monomer-Achsensystems und den Projektionen der Eigenvektoren der g-Tensoren von M202(HL) in die durch die Molekülachsen aufgespannten Ebenen wiedergegeben.

4.5 Der g-Tensor von R-26

Vor einer Diskussion der Ergebnisse der Messungen an der M202(HL)-Mutante sollen zunächst noch die Ergebnisse der Messungen von R. Klette [43, 44] an der R-26-Mutante (Präparation und Kristallisation durch B. Bönigk (Arbeitsgruppe Lubitz, Max-Volmer-Institut, TU Berlin)) zusammengefaßt werden. Da, wie sich zeigte, die Unterschiede zwischen den beiden Mutanten nicht sehr groß waren, andererseits bei der Auswertung der Messungen an R-26 nur eine relativ summarische Fehlerbetrachtung durchgeführt worden war, wurde zunächst eine neue Auswertung dieser Daten vorgenommen.

Übernommen wurden dazu die g-Faktoren aus den Fits der Einzelspektren für die verschiedenen Orientierungen des Kristalls. Mit diesen wurden neue Fits der Rotationspattern durchgeführt. Daraus ergab sich folgender g-Tensor im Kristallachsensystem (die Frage der Vorzeichen der Off-Diagonalelemente ist inzwischen durch unabhängige Messungen geklärt [71]):

$$\underline{G}^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} 2.00297\,(3) & 0.00032\,(1) & 0.00040\,(1) \\ 0.00032\,(1) & 2.00220\,(2) & 0.00000\,(2) \\ 0.00040\,(1) & 0.00000\,(2) & 2.00255\,(4) \end{pmatrix}$$

Diese Werte unterscheiden sich von den von R. Klette [43] angegebenen nur dadurch, daß die Diagonalelemente durchgehend um 10^{-5} größer sind und sich kleinere Fehler ergeben als die dort für alle Elemente durchgehend mit $\Delta g = 5{\cdot}10^{-5}$ angenommenen.

Die Diagonalisierung des g-Tensors von R-26 liefert die Hauptwerte

$$\begin{aligned} g_\alpha^{\mathrm{R26}} &= 2.00328\,(3) \\ g_\beta^{\mathrm{R26}} &= 2.00240\,(3) \\ g_\gamma^{\mathrm{R26}} &= 2.00204\,(3) \end{aligned}$$

mit dem sich daraus ergebenden isotropen g-Faktor

$$g_{\mathrm{iso}}^{\mathrm{R26}} = 2.00257\,(2)$$

Da bei der R-26-Mutante der primäre Donor aus einem BCl-*a*-Dimer besteht und die Spindichte wesentlich symmetrischer auf beide Dimer-Hälften verteilt ist

Tabelle 4.3: Winkel zwischen g-Tensor-Hauptachsen von R-26 und den Achsen des R-26-Dimer-Achsensystems

	x_D^{R26}	y_D^{R26}	z_D^{R26}
α	**20**° ± 1°	90° ± 1°	70° ± 1°
β	86° ± 2°	**11**° ± 7°	101° ± 6°
γ	110° ± 1°	79° ± 7°	**23**° ± 3°

($\rho_{\mathrm{L}}/\rho_{\mathrm{M}} = 2:1$), war in [43] ein Molekülachsensystem eingeführt worden, das beide Dimer-Hälften gleichmäßig berücksichtigt. Dieses wird folgendermaßen berechnet: Zunächst werden für beide Dimer-Hälften die Schwerpunkte der Position der jeweils vier Stickstoffatome des BCl *a* berechnet. Anschließend wird die mittlere Normale auf den beiden Monomeren errichtet indem der Mittelwert der Normalen aus den vier Dreiecken, gebildet aus dem Schwerpunkt und jeweils zwei der vier Stickstoffatome, berechnet wird. Als z_D^{R26}-Achse wird dann der Mittelwert der Normalen auf L- und M-Seite des Dimers gewählt. Entsprechend der annähernden C_2-Symmetrie wird die y_D^{R26}-Achse als senkrecht auf der z_D^{R26}-Achse und der Mg-Mg-Verbindungsachse angenommen. Die x_D^{R26}-Achse ergibt sich dann schließlich als die Projektion der Mg-Mg-Verbindungsachse in die Ebene senkrecht zur z_D^{R26}-Achse[2].

Mit den Röntgenstruktur-Daten der R-26-Mutante [46] erhält man damit das folgende R-26-Dimer-Achsensystem:

$$\vec{x}_D^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} 0.96435 \\ -0.01479 \\ 0.26421 \end{pmatrix} \qquad \vec{y}_D^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} 0.21205 \\ 0.64045 \\ -0.73814 \end{pmatrix} \qquad \vec{z}_D^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} -0.15809 \\ 0.76684 \\ 0.61994 \end{pmatrix}$$

Die hierfür verwendeten Daten sind in Anhang H wiedergegeben.

Transformiert man den g-Tensors $\underline{G}^{\mathrm{R26}}$ in dieses R-26-Dimer-Achsensystem und diagonalisiert ihn, so erhält man die in Tab. 4.3 angegebenen Winkel zwischen den Molekülachsen und den Hauptachsen des g-Tensors. Die daraus abgeleiteten Winkel der Projektionen der Hauptachsen in die aus den Molekülachsen gebildeten Ebenen mit den Molekülachsen sind in Tab. 4.4 wiedergegeben.

Den Erwartungen entsprechend liegt bei R-26 die zum größten g-Hauptwert gehörende α-Achse des g-Tensors $\underline{G}^{\mathrm{R26}}$ mit einem Differenzwinkel von 20° in der Nähe der x_D^{R26}-Achse des Molekülsystems, wobei die Projektion der α-Achse in die xy-Ebene sogar genau entlang der x_D^{R26}-Achse ausgerichtet ist. Unerwartet war dagegen der große Tiltwinkel zwischen der zum kleinesten Hauptwert gehörenden γ-Achse und

[2] Bei der Aufstellung des Molekülachsensystems für M202(HL) wurde für die z_L^{M202}-Achse das Kreuzprodukt der $\mathrm{N_I}$-$\mathrm{N_{III}}$- mit der $\mathrm{N_{II}}$-$\mathrm{N_{IV}}$-Richtung verwendet, dies liefert auf Bruchteile eines Grads genau die gleiche Richtung der z_L^{M202}-Achse wie die bei R-26 für die beiden Dimer-Hälften verwendete länglichere Rechnung mit dem Mittelwert der Normalen auf den vier aus den Positionen der Stickstoffatomen und ihrem Schwerpunkt gebildeten Dreiecken.

Tabelle 4.4: Winkel zwischen den Projektionen der g-Tensor-Hauptachsen von R-26 in die Ebenen des Molekülachsensystems und den Molekülachsen des R-26-Dimer-Achsensystems

Projektion auf		α	β	γ
xy-Ebene	x_D^{R26}	$0° \pm 1°$	$86° \pm 2°$	$150° \pm 15°$
	y_D^{R26}	$90° \pm 1°$	$4° \pm 2°$	$60° \pm 15°$
xz-Ebene	x_D^{R26}	$20° \pm 1°$	$69° \pm 1°$	$110° \pm 1°$
	z_D^{R26}	$70° \pm 1°$	$159° \pm 1°$	$20° \pm 1°$
yz-Ebene	y_D^{R26}	$90° \pm 1°$	$11° \pm 6°$	$78° \pm 7°$
	z_D^{R26}	$0° \pm 1°$	$101° \pm 6°$	$12° \pm 7°$

der z_D^{R26}-Achse von immerhin 23°. Für diese Achse war angenommen worden, daß sie senkrecht auf der mittleren Ebene auf den beiden Dimer-Hälften stehen würde.

4.6 Diskussion

Im folgenden wird angesichts der Ergebnisse der Messungen an Kristallen zunächst der Frage nachgegangen, wie weit die in der Diskussion der Ergebnisse der Messungen an gefrorenen Lösungen des primären Donors (Abschnitt 3.4) gemachten Annahmen über die Lage der g-Tensor-Hauptachsen zutreffen, die g-Tensoren dieser Systeme also bereits ausreichend verstanden sind. Als zweiter Punkt ist zu untersuchen, ob anhand der vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden kann, daß die Eigenschaften der M202(HL)-Mutante eher dem des BCl $a^{+\cdot}$ als dem dimeren System R-26 entsprechen, der g-Tensor von M202(HL) also als Modell für die Hälften des Dimers in R-26 verwendet werden kann. Schließlich werden die Unterschiede der g-Tensoren von M202(HL) und R-26 und deren Implikationen diskutiert.

Bei der Diskussion der Messungen des Kations des primären Donors in gefrorener Lösung wurde angenommen, daß die Lage der g-Tensor-Hauptachsen entscheidend von den an entgegengesetzten Enden des π-Systems gebundenen 'schweren' Sauerstoffstomen beeinflußt ist. Es wurde in Analogie zu den Eigenschaften anderer Moleküle mit planaren π-Systemen davon ausgegangen, daß die zum größten Hauptwert gehörende α-Achse entlang der Verbindungslinie dieser beiden Atome ausgerichtet ist, während die dem kleinsten Hauptwert zugeordnete γ-Achse senkrecht auf der Ebene des BCl-Moleküls steht. Inwiefern dies tatsächlich zutrifft, soll nun sowohl anhand der Ergebnisse der Messungen an Kristallen der M202(HL)-Mutante als auch von R-26 untersucht werden.

Für die M202(HL)-Mutante liegt die α-Achse offensichtlich nicht exakt entlang der x_L^{M202}-Achse des verwendeten L-seitigen M202(HL)-Monomer-Achsensystems, die beiden Richtungen schließen vielmehr einen Winkel von 19° ein (vgl. Tab 4.1, Daten für $\underline{G}_2$). Allerdings liegt die Verbindungslinie zwischen dem Sauerstoffatom in Position 6 (Acetyl-Gruppe an Ring I) und dem an Position 1 (Keto-Gruppe an Ring V) nur annähernd parallel zur molekularen x_L^{M202}-Achse. Aus den Röntgenstrukturdaten ergibt sich folgender Richtungsvektor $\vec{v}$ für die Sauerstoff-Sauerstoff-Verbindungslinie im M202(HL)-Monomer-Achsensystem:

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} 0.91967 \\ 0.38903 \\ 0.05373 \end{pmatrix}$$

Demzufolge ist die O-O-Richtung also in der Molekülebene um immerhin 23° von der x_L^{M202}- zur y_L^{M202}-Achse hin sowie um ca. 3° aus der Ebene herausgedreht.

Die α-Achse des g-Tensors ist im gleichen Drehsinn wie die O-O-Verbindungslinie um 10° in der xy-Ebene von der x_L^{M202}-Achse weggedreht (vgl. Tab. 4.2) und um fast 17° aus der Molekülebene herausgekippt. Zwischen der Projektion der O-O-Verbindungsachse und der der α-Achse in die Molekülebene als auch zwischen ihren Kippwinkeln zur Molekülebene verbleibt also ein Unterschied von jeweils 13–14°. Das bedeutet, daß die zum größten Hauptwert gehörende α-Achse zwar offensichtlich in starken Maße von der Lage der schweren Atome bestimmt wird, aber dennoch eine deutliche Differenz zwischen den Richtungen besteht. Dementsprechend kann natürlich auch die zum kleinsten Hauptwert gehörende γ-Achse nicht senkrecht auf der Molekülebene stehen, sie ist vielmehr um 18° gegen die Normale geneigt. Die Orientierung des g-Tensors kann also nicht vollständig im Rahmen eines einfachen, an die Eigenschaften des g-Tensors beispielsweise des Chinons angelehnten Modells erklärt werden.

Für die R-26-Mutante ist eine exakte Parallelität zwischen der α-Hauptachse des g-Tensors und dem Mittel der Sauerstoff-Sauerstoff-Verbindungsrichtungen ebenfalls nicht gegeben. Die Richtungsvektoren der O-O-Verbindungslinien $\vec{v}_L$ und $\vec{v}_M$ auf der L- bzw. M-Seite des Dimers sind entsprechend den Röntgenstrukturdaten im R-26-Dimer-Achsensystem gegeben durch

$$\vec{v}_L = \begin{pmatrix} 0.99213 \\ 0.12517 \\ 0.00146 \end{pmatrix} \qquad \vec{v}_M = \begin{pmatrix} -0.99720 \\ -0.07431 \\ 0.00813 \end{pmatrix}$$

Beide Vektoren sind annähernd parallel, der Winkel zwischen ihnen beträgt nur 3°. Ihr Mittel liegt fast exakt in der mittleren Ebene des Dimers mit einer Abweichung von weniger als 1°. Gegen die x_D^{R26}-Achse des R-26-Dimer-Achsensystems ist das Mittel der O-O-Achsen in der Molekülebene nur um weniger als 6° verdreht.

Der Vergleich mit den Daten aus Tab. 4.3 und 4.4 zeigt, daß für R-26 zwar die Drehung der g-Tensor-Hauptachsen in der Molekülebene gegen die mittlere O-O-Verbindungslinie mit weniger als 6° kleiner ist als bei der monomeren M202(HL)-Mutante, die Kippung des g-Tensor-Systems gegen die mittlere Normale (ausgedrückt durch den Raumwinkel zwischen der γ-Achse und der Normalen) dagegen aber mit 23° deutlich größer ist.

Tabelle 4.5: Hauptwerte des g-Tensors für BCl $a^{+\cdot}$, M202(HL) und R-26. Experimentelle Daten für das BCl $a^{+\cdot}$ aus [9].

	g_α	g_β	g_γ
BCl $a+\cdot$	2.0033 (1)	2.0026 (1)	2.0022 (1)
M202	2.00319 (2)	2.00246 (4)	2.00215 (1)
R-26	2.00326 (1)	2.00240 (1)	2.00191 (1)

Eine mögliche Ursache für die bei beiden Systemen beobachteten Abweichungen von dem einfachen Modell ergibt sich aus Rechnungen des g-Tensor des Kations des BCl a von M. Plato [66]. Es stellte sich heraus, daß die Lage der g-Tensor-Hauptachsen sehr empfindlich von der Ausrichtung der Acetyl-Gruppe an Ring I abhängen kann. So ergab sich, daß durch eine Drehung dieser Acetyl-Gruppe, durch die das Sauerstoffatom aus der Molekülebene herausgedreht wird, die γ-Achse des g-Tensors um bis zu 50° gegen die Normale auf dem BCl-Molekül gekippt sein kann. Gleichzeitig führt eine solche Drehung der Acetyl-Gruppe auch zu einer, wenn auch geringeren, Drehung der α-Achse in der Molekülebene. Tatsächlich zeigen z. B. die Röntgenstrukturdaten für die M202(HL)-Mutante, daß dort das Sauerstoffatom der Acetyl-Gruppe in Position 6 nicht in der Ebene liegt, sondern um ca. 25° herausgekippt ist.

Um den theoretisch gefundenen Zusammenhang zwischen der Drehung der Acetyl-Gruppe und der Lage der g-Tensor-Achsen experimentell nachweisen zu können, wäre es von großem Interesse, entsprechende Messungen an Einkristallen einer Doppelmutante durchzuführen, die zum einen wiederum ein Hetero-Dimer aufweist und bei der zum anderen die Acetyl-Gruppe an Ring I keine Wasserstoff-Brückenbindung mit einer nahegelegenen Aminosäure, dem Histidin in Position L168, eingehen kann, wodurch sich eine Veränderung der Stellung der Acetyl-Gruppe erwarten läßt.

Insgesamt muß aber festgestellt werden, daß bisher noch nicht zufriedenstellend verstanden ist, wie die Lage der g-Tensor-Hauptachsen auch nur im monomeren System zustandekommt. Insbesondere der große Tiltwinkel des Hauptachsensystems gegen die Molekülebene, also die Abweichung der γ-Achse von der Normalen auf der Ebene, stellt ein noch nicht endgültig als geklärt zu betrachtendes Problem dar. Voraussetzung für ein besseres Verständnis dürfte eine Weiterentwicklung der Theorie der g-Tensoren sein.

Als nächster Punkt ist zu klären, ob anhand der vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden kann, daß die Eigenschaften des g-Tensors der M202(HL)-Mutante eher denen des BCl $a^{+\cdot}$ als denen des dimeren System R-26 entsprechen. Allerdings besteht die Schwierigkeit, daß Messungen an Einkristallen des BCl $a^{+\cdot}$ nicht durchgeführt werden konnten (und es auch kaum wahrscheinlich ist, daß dieses System jemals kristallisiert werden kann). BCl $a^{+\cdot}$ wurde deshalb nur *in vitro* gemessen [9], d. h. in gefrorener Lösung, wobei als Lösungsmittel ein Gemisch aus MTHF und CD_3OD

Tabelle 4.6: Winkel zwischen den den g-Tensor-Hauptachsen der R-26-Mutante und dem L-seitigen R-26-Monomer-Achsensystem

	x_L^{R26}	y_L^{R26}	z_L^{R26}
α	**26°** ± 1°	75° ± 2°	69° ± 1°
β	103° ± 2°	**15°** ± 2°	98° ± 2°
γ	112° ± 1°	88° ± 3°	**23°** ± 1°

(perdeuteriertes Methonol) verwendet wurde. In Tab. 4.5 sind die aus Messungen an gefrorener Lösung bestimmten g-Tensor-Hauptwerte von BCl $a^{+\cdot}$, M202(HL) und R-26 angegeben[3].

Die Werte für das BCl a stimmen im Rahmen der Meßfehler noch mit denen für die M202(HL)-Mutante überein. Eine signifikante Abweichung ist dagegen gegenüber den Werten für R-26 zu konstatieren – sowohl g_β als auch g_γ unterscheiden sich um ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ von den entsprechenden Werten des BCl a. Da ein ausgeprägter Unterschied der g-Tensor-Hauptwerte von BCl a und der M202(HL)-Mutante nicht erkennbar ist, ist die Frage der Vergleichbarkeit der beiden Systeme somit positiv zu beantworten. Eine 100 %-ige Übereinstimmung war im übrigen auch nicht zu erwarten – während sich das *in vitro* gemessene BCl a in einem wenig störenden organischen Lösungsmittel befand, daß insbesondere die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen ausschloß, wird der g-Tensor in M202(HL) von der Wechselwirkung mit der Proteinumgebung beeinflußt. Man könnte deshalb z. B. vermuten, daß die gegenüber dem BCl a etwas geringere Anisotropie der Hauptwerte ($g_\alpha - g_\gamma$) bei der Hetero-Mutante im Zusammenhang mit dem Bestehen einer Wasserstoff-Brücke zwischen dem Sauerstoff der Acetyl-Gruppe an Ring I und einem benachbarten Histidin (His L168) steht.

Im folgenden sollen nun die Unterschiede zwischen dem g-Tensor der M202(HL)-Hetero-Mutante und dem von R-26 diskutiert werden. Ein direkter Vergleich des g-Tensors von M202(HL) in einem Monomer-Molekülachsensystem mit dem von R-26 in einem dimeren Achsensystem ist allersdings wenig sinnvoll, da die beiden Molekülachsensysteme um bis zu 16° gegeneinander gedreht sind. Vielmehr sollte entweder der g-Tensor von M202(HL) ebenfalls in einem Dimer-Molekülachsensystem ausgedrückt werden, oder aber der von R-26 in einem L-seitigen Monomer-Achsensystem.

Die Konstruktion eines Dimer-Systems für M202(HL) entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 4.5 erweist sich als schwierig, da die M-Seite kein Magne-

[3] Es ist anzumerken, daß die Daten aus Messungen an gefrorener Lösung und an Einkristallen nicht vollständig übereinstimmen – während bei M202(HL) die relativ kleinen Unterschiede auf eine systematische Verschiebung aller Hauptwerte, also ein Problem mit der absoluten g-Faktor-Eichung hindeuten, besteht bei R-26 eine deutliche Differenz für den kleinsten Hauptwert, g_γ. Ob diese ein Effekt der Kristallisation ist oder auf unterschiedlicher Probenpräparation beruht, konnte bisher nicht geklärt werden.

sium enthält. Deswegen wird für die folgende Diskussion ein monomeres Achsensystem für R-26 verwendet. Als Richtungsvektoren eines in gleicher Weise wie bei M202(HL) konstruierten L-seitigen R-26-Monomer-Achsensystem (vgl. Abschnitt 4.4) erhält man mittels der Röntgenstrukturdaten für R-26 [46]

$$\vec{x}_L^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} 0.85824 \\ -0.20275 \\ 0.47150 \end{pmatrix} \qquad \vec{y}_L^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} 0.49525 \\ 0.56830 \\ -0.65711 \end{pmatrix} \qquad \vec{z}_L^{\mathrm{R26}} = \begin{pmatrix} -0.13472 \\ 0.79745 \\ 0.58814 \end{pmatrix}$$

Die Transformation des g-Tensors von R-26 in dieses Achsensystem mit anschließender Diagonalisierung liefert die in Tab. 4.6 wiedergegebenen Winkel zwischen den Hauptachsen des g-Tensors und den Achsen des Monomer-Molekülsystems.

Ein Vergleich der Daten aus Tab. 4.1 und 4.6 mit den Winkeln zwischen den g-Tensor-Hauptachsen von M202(HL) bzw. R-26 und den Achsen eines jeweils L-seitigen Monomer-Molekülsystems zeigt, daß die Unterschiede zwischen den beiden g-Tensoren erstaunlich gering sind. Die Differenzen der Winkel liegen bei maximal 7°, was gerade noch über den experimentellen Fehlern liegt. Das gleiche Bild ergibt sich, wenn man die Winkel zwischen den zum jeweils gleichen Eigenwert gehörenden Hauptachsen von M202(HL) und R-26 bildet: der maximale Winkel (zwischen den beiden zu g_x gehörenden Hauptachsen) beträgt 7°, der Winkel zwischen den beiden anderen Paaren von Hauptachsen sogar nur jeweils 5°.

Wie ist dieses Ergebnis zu verstehen? Das einfachste Modell besteht darin, anzunehmen, daß sich die Richtungen der Hauptachsen des g-Tensor des dimeren Systems als das Mittel der Richtungen zweier unabhängiger g-Tensoren auf beiden Dimer-Hälften ergeben, die entsprechend der C_2-Symmetrie des *special pair* durch eine Rotation um 180° um die y_D-Achse des Dimer-Molekülachsensystems ineinander überführbar sind. In diesem Fall würde die zu g_y gehörende β-Hauptachse des so gebildeten Tensors mit der y_D-Molekül- bzw. C_2-Symmetrieachse zusammenfallen. Die Projektion der g_x zuzuordnenden α-Achse in die Molekülebene läge parallel zur x_D-Achse des Dimer-Molekülsystems. Daneben wäre diese Achse wie auch die γ-Achse gegen die Molekülebene bzw. die darauf stehende Normale gekippt, und zwar um den gleichen Winkel von ca. 19°, um den bereits die Projektionen der entsprechenden Achsen des monomeren g-Tensors in die xz-Ebene gegen das dimere Molekülsystem verdreht sind.

Anhand eines solchen einfachen Modells wird verständlich, daß, wenn der g-Tensor des monomeren Systems nur wenig gegen die Molekülachsen des Dimer-Systems gedreht ist, wie es hier der Fall ist, sich die Richtungen des g-Tensor des dimeren Systems nicht allzusehr von denen des Monomers unterscheiden sollten. Allerdings zeigt ein Vergleich mit den Daten für die Richtungen der Hauptachsen des g-Tensors von R-26 aus Tab. 4.3 oder 4.4, daß dieses Modell die Meßwerte nur sehr ungenau reproduziert: Die β-Achse des g-Tensors von R-26 liegt nicht parallel zur y_D^{R26}-Achse des R-26-Dimer-Systems, sondern schließt mit dieser einen Winkel von 11° ein. Auch liegt die γ-Achse nicht in der xz-Dimer-Ebene sondern ist gegen diese um 12° gekippt. Nur für die α-Achse trifft die Vorhersage zu, daß sie exakt in der xz-Dimer-Ebene liegen sollte.

Tabelle 4.7: Winkel zwischen g-Tensor-Hauptachsen des entsprechend Gl. 4.7 berechneten g-Tensors $\underline{G}_D$ und den Achsen des R-26-Dimer-Achsensystems

	x_D^{R26}	y_D^{R26}	z_D^{R26}
α	**19°**	91°	71°
β	87°	**5°**	94°
γ	109°	85°	**19°**

Eine Verbesserung dieses extrem simplen Modells kann man erreichen, wenn man die unterschiedliche Verteilung der Spindichten auf den beiden Hälften des dimeren Systems R-26 von $\rho_{\mathrm{L}} : \rho_{\mathrm{M}} = 2 : 1$ berücksichtigt. Hierzu ist zunächst der g-Tensor des monomeren Systems M202(HL) in das R-26-Dimer-Achsensystem zu transformieren (ein dimeres Achsensystem für M202(HL) ist, wie bereits oben ausgeführt, wegen des fehlenden Magnesiums auf der M-Seite nur schwierig zu konstruieren). Anschließend muß dieser Tensor mit einem Wichtungsverhältnis von 2 : 1 mit dem durch eine Drehung von 180° um die C_2-Achse, also y_D^{R26}-Achse des R-26-Dimer-Achsensystems, entstandenen addiert werden. Ist $\underline{G}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{M202}}$ der g-Tensor von M0202(HL), ausgedrückt in der Basis des R-26-Dimer-Achsensystems, und $R_y(\pi)$ die Drehmatrix für eine Rotation von 180° um die y_D^{R26}-Achse dieses Systems, so erhält man den 'dimeren' g-Tensor $\underline{G}_D$ entsprechend

$$\underline{G}_D = \frac{1}{3}\left(2\,\underline{G}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{M202}} + R_y(\pi)\,\underline{G}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{M202}}\,R_y^{-1}(\pi)\right) \tag{4.7}$$

Durch Diagonalisierung dieses Tensors erhält man wiederum die Richtungskosinusse und damit die Winkel seiner Hauptachsen mit den Achsen des R-26-Dimer-Systems, wie sie in Tab. 4.7 wiedergegeben sind.

Zwar stimmen die Ergebnisse mit diesem Modell etwas besser mit dem g-Tensor von R-26 (vergleiche Tab. 4.3) überein als die mit dem zuvor vorgestellten einfacheren Modell gewonnenen, die Übereinstimmung ist aber nicht befriedigend. Allerdings ist auch nicht zu erwarten, daß ein so relativ einfaches Modell die Verhältnisse korrekt wiedergeben könnte, denn im realen System ist zum einen zu berücksichtigen, daß die Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung auf den beiden Seiten des Dimers nicht gleich sind [34] und insofern nicht von identischen g-Tensoren der beiden monomeren Hälften ausgegangen werden kann. So ist bei R-26, wie bereits weiter oben erwähnt, die Acetyl-Gruppe am Ring V auf der L-Seite des Dimers durch eine Wasserstoff-Brücke zum Histidin in Position L168 gebunden, während eine entsprechende Bindung auf der M-Seite nicht festgestellt werden konnte [24]. Zum anderen unterscheidet sich die elektronische Struktur eines Dimers, und damit natürlich auch der g-Tensor, von der eines aus zwei ungekoppelten monomeren Systemen gebildeten Systems. Eine direkte Abschätzung des letzteren Effekts sollte im übrigen möglich sein, wenn der g-Tensor des zu M202(HL) komplementären Systems L173(HL) bekannt ist, bei dem nicht die M-seitige, sondern die L-seitige

Heterodimer-Hälfte ein BPh *a* ist. Dieses System ist inzwischen auch kristallisiert worden, so daß die Messung seines g-Tensors ein interessantes Projekt für die nähere Zukunft darstellt, allerdings ist zu erwarten, daß die experimentellen Schwierigkeiten noch ausgeprägter sein werden als schon bei der M202-Mutante (geringeres Signal-Rausch-Verhältnis, Instabilität der Proben).

Wenn auch der g-Tensor des dimeren Systems R-26 nicht in allen Details aus dem des monomeren Systems M202(HL) abgeleitet werden kann, so kann doch wohl folgende Aussage gemacht werden: Der für den g-Tensor von R-26 konstatierte Bruch der C_2-Symmetrie [43, 44], wie sie durch die Anordnung der Chromophore im Reaktionszentrum vorgegeben ist, ist nicht erst ein Resultat der Tatsache, daß der primäre Donor ein Dimer ist, sondern vielmehr bereits durch die g-Tensoren der monomeren Bestandteile des *special pair* vorgegeben. Im übrigen scheint die C_2-Symmetrie des Dimers, zusammen mit der Asymmetrie der Spindichteverteilung, dazu zu führen, daß der g-Tensor in R-26 annähernd die gleichen Richtungen der Hauptachsen bezüglich der BCl *a*-Moleküle aufweist wie der in M202(HL).

Es ist anzunehmen, das die Asymmetrie des Ladungstransfers, also die Bevorzugung des L-Zweigs, die im Widerspruch zu der annähernden räumlichen C_2-Symmetrie steht, u. a. in der elektronischen Struktur schon des Donors begründet sein muß. Zwar kann man mit der EPR nicht den angeregten Singulett-Zustand vor der Ladungstrennung nachweisen, sondern erst den daraus resultierenden langlebigen paramagnetischen Zustand, aber es ist kaum wahrscheinlich, daß die elektronische Struktur des Kations des primären Donors eine Asymmetrie sowohl bezüglich der Spindichteverteilung als auch des g-Tensors aufweisen würde, wenn diese nicht auch bereits im ersten angeregten Singlett-Zustand vorhanden wäre. Die vorliegende Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß diese Asymmetrie bereits in den Bausteinen des *special pair* angelegt ist.

5. MO- und g-Tensor-Theorie

5.1 Einführung

Verglichen mit den anderen wichtigen Meßgrößen der *cw*-ESR, den Hyperfein-Kopplungen bzw. Tensoren und Linienbreiten, ist sowohl der experimentelle wie auch der theoretische Wissensstand über g-Tensoren äußerst gering. Die experimentellen Schwiergkeiten beruhen hauptsächlich auf dem häufig nicht ausreichenden spektralen Auflösungsvermögen der bisher fast ausschließlich verwendeten X- und Q-Band-Spektrometer. Die theoretische Problematik ist darauf zurückzuführen, daß zum einen der g-Tensor nicht nur von lokalen Gegebenheiten im Molekül bestimmt ist, sondern er eine integrale Größe darstellt, in die die elektronische Struktur des gesamten Moleküls eingeht, und daß zum anderen zu seiner Berechnung entsprechend den üblicherweise verwendeten Ansätzen nicht nur eine Molekül-Orbital-Rechnung durchgeführt werden muß, sondern dieser sich eine störungstheoretische Rechnung anschließt. Deshalb ist ein wesentlich größerer Aufwand als beispielsweise zur Berechnung von Hyperfein-Konstanten notwendig und gleichzeitig die Zahl der möglichen Fehlerquellen größer.

Die meisten Veröffentlichungen, in denen auch Rechnungen zu g-Faktoren oder -Tensoren publiziert werden, beschäftigen sich nur mit einem Molekül, so daß nicht erkennbar ist, ob der verwendete Ansatz auch für andere Moleküle korrekte Ergebnisse liefert. Eine wichtige Ausnahme stellen die Arbeiten von Angstl dar [4, 6], in denen zum einen verschiedene Erweiterungen des bis dahin hauptsächlich verwendeten Ansatzes von Stone [80] berücksichtigt wurden, zum anderen die verschiedenen Verfahren an einem Satz von neun organischen Molekülen getestet wurden.

Allerdings sind die Resultate, die Angstl mit der Erweiterung des Ansatzes von Stone erzielte, nicht als befriedigend zu bezeichnen. Etwas bessere Ergebnisse lieferte eine von ihm vorgeschlagene Vorgehensweise, bei der die Berechnung der g-Tensoren teilweise in die Molekül-Orbital-Rechnung integriert wurde. Voraussetzung hierfür war allerdings, daß das Programm zur Molekül-Orbital-Rechnung stark erweitert oder sogar neu geschrieben wurde. Dies im Rahmen der vorliegenden, eher experimentell ausgerichteten Arbeit nachzuvollziehen, war nicht möglich. Statt dessen wurde untersucht, inwieweit sich das durch Angstl erweiterte Stonesche Verfahren verbessern läßt. Dies beinhaltete erstens, ein 'moderneres' Molekül-Orbital-Verfahren anstelle der INDO-Parametrisierung zu verwenden, wobei drei relativ ähnliche Methoden (MNDO, AM1, PM3) auf ihre Anwendbarkeit getestet wurden, zweitens den Verzicht auf bisher verwendete, aber nur unzureichend begründete Näherungen, und drittens Überlegungen zu Verbesserungen der in der Störungsrechnung benötigten Anregungsenergien. Die untersuchten Erweiterungen wurden an einem Satz von vier Molekülen getestet, wobei nicht nur wie bei Angstl reine Kohlenwasserstoffe berücksichtigt wurden, sondern auch zwei Moleküle, die Sauerstoffatome enthielten.

Zum Verständnis der Rechnungen zum g-Tensor sowie der dabei auftretenden Probleme ist die Kenntnis der Grundlagen der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) notwendig. Deshalb wird im folgenden zunächst eine kurzer Überblick über dieses Gebiet gegeben. Eine wesentlich detailiertere Beschreibung findet man in verschiedenen Lehrbüchern zum Thema, z. B. in [69, 53].

5.1.1 Der Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator für ein Molekül mit n Elektronen und N Kernen ist, wenn nur die Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(1,2,\ldots,n;1,2,\ldots,N) = &-\frac{\hbar^2}{2}\sum_K^N \frac{\nabla_K^2}{M_K} \\ &+ \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_K^N \sum_i^n \frac{Z_K e^2}{r_{Ki}} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned}$$

Lateinische Großbuchstaben als Indizes beziehen sich hier wie im folgenden immer auf die Atomkerne, Kleinbuchstaben auf die Elektronen. M_K ist die Masse des Kerns K, Z_K die Kernladungszahl und m und e sind Masse und Ladung des Elektrons.

Die Eigenfunktionen dieses Hamilton-Operators sind Funktionen der Koordinaten und Impulse sowohl der Elektronen als auch der Kerne. Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung kann der Hamilton-Operator vereinfacht werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung beinhaltet, daß die Kerne wegen ihrer gegenüber den Elektronen wesentlich größeren Masse als räumlich fixiert angesehen werden können und deshalb nur die Bewegung der Elektronen im Feld der stationären Kerne behandelt werden muß. Dadurch können die Wellenfunktionen in einen nuklearen und einen elektronischen Teil separiert werden. Der elektronische Anteil des Hamilton-Operator ist

$$\mathcal{H}^{el} = -\frac{1}{2m}\hbar^2 \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_K^N \sum_i^n \frac{Z_K e^2}{r_{Ki}} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (5.1)$$

und die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators sind nur noch Funktionen der Koordinaten und Impulse der Elektronen

$$\mathcal{H}^{el}\Psi(1,2,\ldots,n) = \varepsilon\Psi(1,2,\ldots,n)$$

Für unterschiedliche statische Anordnungen der Kerne sind natürlich die aus dem elektronischen Hamilton-Operator bestimmten elektronischen Wellenfunktionen jeweils neu zu berechnen.

In der folgenden Beschreibung der Molekül-Orbital-Theorie werden entsprechend der in der Literatur üblichen Konvention und zwecks Vereinfachung und besserer Übersichtlichkeit atomare Einheiten verwendet[1]. Gl. (5.1) reduziert sich damit zu

$$\mathcal{H}^{el} = -\sum_{i}^{n} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{K}^{N}\sum_{i}^{n} \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i<j}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{5.2}$$

5.1.2 Die Orbital-Näherung

Der nächste Schritt zur Vereinfachung des Problems besteht in der Näherung, die Vielteilchen-Wellenfunktion als Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen auszudrücken

$$\Psi(1,2,\ldots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)$$

Die Einteilchen-Funktionen ψ_i werden als *Orbitale* bezeichnet.

Um diese Form der Wellenfunktion zu erhalten, darf der elektronische Hamilton-Operator $\mathcal{H}^{el}$ allerdings nur aus einer Summe von Einteilchen-Operatoren bestehen, $\mathcal{H}^{el}$ enthält aber Elektron-Elektron-Abstoßungs-Operatoren der Form r_{ij}^{-1}, die deshalb durch effektive Potentiale approximiert werden müssen. Das Elektron i bewegt sich dann in einem Potential $\hat{V}(i)$, das durch das mittlere Feld der anderen Elektronen hervorgerufen wird. Der elektronische Hamilton-Operator $\mathcal{H}^{el}$ reduziert sich damit auf den einfacheren Operator $\mathcal{F}$, der nur noch aus einer Summe von Einteilchen-Operatoren $\hat{F}(i)$ besteht

$$\mathcal{F}(1,2,\ldots,n) = \sum_{i}^{n} \hat{F}(i) = \sum_{i}^{n} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{K}^{N} \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \hat{V}(i) \right] \tag{5.3}$$

Damit ist nur noch das System von Gleichungen

$$\hat{F}(i)\psi_k(i) = \varepsilon_k \psi_k(i) \tag{5.4}$$

zu lösen, für das es im Prinzip eine unendliche Anzahl von Lösungen mit zugehörigen Eigenwerten (Orbitalenergien) ε_k gibt. Für die gesuchte elektronische Konfiguration $\Psi(1,2,\ldots,n)$ werden davon in erster Näherung aber nur die n Orbitale niedrigster Energie verwendet.

Das auf das Elektron i wirkende effektive Potential $\hat{V}(i)$ ist durch die mittlere räumliche Verteilung der restlichen Elektronen bestimmt. Deren räumliche Verteilung ist aber gerade durch die erst zu bestimmenden Orbitale gegeben. Die effektiven Potentiale $\hat{V}(i)$ und die Orbitale müssen folglich *selbstkonsistent* sein, d. h. die mittels der effektiven Potentiale $\hat{V}(i)$ berechneten Orbitale müssen selbst wieder diese effektiven Potentiale ergeben. Die Lösung von Gl. (5.4) erfordert deshalb ein iteratives

[1] In atomaren Einheiten ist $e = m = \hbar = 1$, die Lichtgeschwindigkeit c ist durch den Kehrwert der Feinstruktur-Konstante α zu ersetzen, also $c \equiv 137.063$, Längen werden in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 5.29177 \cdot 10^{-11}$ m ausgedrückt, und eine Energieeinheit in atomaren Einheiten entspricht 27.2116 eV.

Verfahren, bei dem die Orbitale solange variiert werden, bis die Potentiale $\hat{V}(i)$ selbstkonsistent sind.

Es sei angemerkt, daß im Rahmen dieses Ansatzes keinerlei Korrelation zwischen den Bewegungen der einzelnen Elektronen berücksichtigt wird, da die Bewegung eines Elektrons nur vom räumlichen (und entsprechenden dem zeitlichen) Mittelwert der Verteilung der anderen Elektronen bestimmt wird. Jedes Elektron bewegt sich somit völlig unabhängig von der aktuellen Position der anderen Elektronen, es ist z. B. im Prinzip möglich, daß sich zwei Elektronen beliebig nahe kommen. Die Energie einer so bestimmten Elektronenkonfiguration wird deshalb immer größer sein als die tatsächliche Energie.

5.1.3 Pauli-Prinzip und Slater-Determinanten

Bisher noch nicht berücksichtigt wurde das Pauli-Prinzip, das fordert, daß die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung der Koordinaten der Elektronen sein muß. Wenn $\hat{P}_{ij}$ der Vertauschungsoperator ist, der alle Koordinaten (räumliche und Spinkoordinaten) der Elektronen i und j vertauscht, so muß also gelten

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,n) &= \Psi(1,2,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,n)\\ &= -\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,n)\end{aligned}$$

Die einfache Produktwellenfunktion für $2n$ Elektronen (*closed shell*) unter Einschluß der Spinfunktionen α und β

$$\Psi(1,2,\ldots,2n) = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots\psi_n(2n)\beta(2n)$$

erfüllt diese Forderung nicht, sondern erst die aus dieser Funktion und allen möglichen Vertauschungen der Elektronen gebildete *Slater*-Determinante

$$^1\Psi(1,2,\ldots,2n) = \\ \frac{1}{\sqrt{(2n)!}}\begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \psi_n(1)\beta(1)\\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_n(2)\beta(2)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \psi_2(2n)\alpha(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\beta(2n)\end{vmatrix}$$

oder, in den üblichen verkürzten Schreibweisen

$$\begin{aligned}^1\Psi(1,2,\ldots,2n) &= \left|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\ldots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\right|\\ &= \left|\psi_1\bar{\psi}_1\ldots\psi_n\bar{\psi}_n\right|\end{aligned}$$

Der Querstrich über dem Orbital steht hier wie im folgenden für eine Spin-Orbital mit β-Spin.

Für den Fall der *open shell*, also für p α-Elektronen und q β-Elektronen ($p > q$) und somit einen Gesamtspin mit Multiplizität $2S + 1 = p - q + 1$, erhält man

$$^{2S+1}\Psi_R = \left|\psi_1\bar{\psi}_1\ldots\psi_q\bar{\psi}_q\psi_{q+1}\psi_{q+2}\ldots\psi_{p-q}\right|$$

Wellenfunktionen dieser Form werden als *restricted single determinant* bezeichnet, da der Ortsanteil eines Spin-Orbitals mit α-Spin identisch mit dem des entsprechenden Spin-Orbitals mit β-Spin ist und die Wellenfunktion nur aus einer Slater-Determinante aufgebaut wird.

Eine Verallgemeinerung dieser Wellenfunktionen besteht darin, unterschiedliche Ortsanteile für Spin-Orbitale mit unterschiedlichem Spin zuzulassen (DODS, *Different Orbitals for Different Spins*), wodurch man die *unrestricted single determinant* Wellenfunktionen erhält

$$^{2S+1}\Psi_U = \left| \psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^{\,\beta} \dots \psi_q^\alpha \bar{\psi}_q^{\,\beta} \psi_{q+1}^\alpha \psi_{q+2}^\alpha \dots \psi_{p-q}^\alpha \right|$$

Die Forderung auf Orthonormalität beschränkt sich hier auf die jeweiligen Untermengen der räumlichen Funktionen $\left\{\psi_i^\alpha\right\}$ bzw. $\left\{\psi_i^\beta\right\}$, da die Orthogonalität der beiden Unterräume bereits durch die Orthonormalität der Spinfunktionen selbst gewährleistet ist.

Im folgenden werden in allen Gleichungen *unrestricted single determinant* Wellenfunktionen verwendet, die Ausdrücke für *restricted single determinant* Wellenfunktionen sind daraus leicht abzuleiten.

5.1.4 Energie einer Konfiguration

Der elektronische Hamilton-Operator Gl. (5.2) zerfällt in zwei Teile

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \sum_i \mathcal{H}^{core}(i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_K^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \right) \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned}$$

$\mathcal{H}^{core}$ ist der Einteilchen-Hamilton-Operator, der die Bewegung des Elektrons im Feld der Kerne beschreibt, $\mathcal{H}_2$ beschreibt die Abstoßung der Elektronen untereinander.

Die Gesamtenergie E einer *open shell* Konfiguration mit $p + q$ Elektronen ergibt sich zu

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^p H_{ii}^\alpha + \sum_{i=1}^q H_{ii}^\beta + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \left(J_{i\alpha,j\alpha} - K_{i\alpha,j\alpha} \right) \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \left(J_{i\beta,j\beta} - K_{i\beta,j\beta} \right) + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q J_{i\alpha,j\beta} + \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^p J_{i\beta,j\alpha} \right\} \end{aligned} \tag{5.5}$$

Dabei sind die $H_{ii}^{\alpha/\beta}$ die *core*-Integrale über die α- bzw. β-Funktionen, also

$$H_{ii}^\alpha = \int \psi_i^{\alpha^*}(1) \mathcal{H}^{core} \psi_i^\alpha(1)\, d\tau_1 = \int \psi_i^{\alpha^*}(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_K^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \right) \psi_i^\alpha(1)\, d\tau_1$$

die J_{ij} die stellen die Coulomb-Integrale dar

$$J_{i\alpha,j\beta} = \iint \psi_i^{\alpha^*}(1)\bar{\psi}_j^{\beta^*}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i^{\alpha}(1)\bar{\psi}_j^{\beta}(2)\,d\tau_1 d\tau_2 \tag{5.6}$$

und die K_{ij} sind die Austausch-Integrale

$$K_{i\alpha,j\alpha} = \iint \psi_i^{\alpha^*}(1)\psi_j^{\alpha^*}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j^{\alpha}(1)\psi_i^{\alpha}(2)\,d\tau_1 d\tau_2 \tag{5.7}$$

5.1.5 Hartree-Fock-Gleichungen

Um einen Arbeitsausdruck zu erhalten, mit dessen Hilfe die gesuchte Wellenfunktion Ψ iterativ bestimmt werden kann, werden die Orbitale so variiert, daß die im letzten Abschnitt angegebene Gesamtenergie minimal wird. Die einzige dabei zu berücksichtigende Nebenbedingung ist die Orthonormalität der Orbitale. Dies führt zu den *Hartree-Fock*-Gleichungen. Im Fall der *open shell* erhält man zwei gekoppelte Gleichungssysteme:

$$\hat{F}^{\alpha}\psi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha} \qquad\qquad \hat{F}^{\beta}\psi_j^{\beta} = \varepsilon_j^{\beta}\psi_j^{\beta} \tag{5.8}$$

mit $= 1, \ldots, p$ und $j = 1, \ldots, q$. $\hat{F}^{\alpha}$ und $\hat{F}^{\beta}$ sind die sogenannten Fock-Operatoren, die gegeben sind durch

$$\begin{aligned}
\hat{F}^{\alpha} &= \mathcal{H}^{core} + \sum_{j=1}^{p}\left(\hat{J}_{j\alpha} - \hat{K}_{j\alpha}\right) + \sum_{j=1}^{q}\hat{J}_{j\beta} \\
\hat{F}^{\beta} &= \mathcal{H}^{core} + \sum_{j=1}^{q}\left(\hat{J}_{j\beta} - \hat{K}_{j\beta}\right) + \sum_{j=1}^{p}\hat{J}_{j\alpha}
\end{aligned}$$

Die Operatoren $\hat{J}_j$ und $\hat{K}_j$ haben die Form

$$\begin{aligned}
\hat{J}_{j\alpha}(1) &= \int \psi_j^{\alpha^*}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j^{\alpha}(2)\,d\tau_2 \\
\hat{K}_{j\alpha}(1)\psi_i^{\alpha}(1) &= \left[\int \psi_j^{\alpha^*}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i^{\alpha}(2)\,d\tau_2\right]\psi_j^{\alpha}(1)
\end{aligned}$$

Die sich aus der Variation ergebenden Konstanten $\varepsilon_i^{\alpha/\beta}$ werden als Orbitalenergien der Einelektronen-Zustände $\psi_i^{\alpha/\beta}$ bezeichnet. Durch Multiplikation der Hartree-Fock-Gleichungen (5.8) mit $\psi_i^{\alpha/\beta}$ und anschließende Integration erhält man als Ausdrücke für die Orbitalenergien:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i^{\alpha} &= H_{ii}^{\alpha} + \sum_{j=1}^{p}\left(J_{i\alpha,j\alpha} - K_{i\alpha,j\alpha}\right) + \sum_{j=1}^{q} J_{i\alpha,j\beta} \\
\varepsilon_i^{\beta} &= H_{ii}^{\beta} + \sum_{j=1}^{q}\left(J_{i\beta,j\beta} - K_{i\beta,j\beta}\right) + \sum_{j=1}^{p} J_{i\beta,j\alpha}
\end{aligned}$$

Die Gesamtenergie E ist allerdings nicht einfach die Summe aller Orbitalenergien, sondern ergibt sich zu (vgl. Gl. (5.5)):

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{p}(\varepsilon_i^\alpha + H_{ii}^\alpha) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{q}\left(\varepsilon_i^\beta + H_{ii}^\beta\right)$$

5.1.6 LCAO-Ansatz und Roothaan-Gleichungen

Die Hartree-Fock-Gleichungen (5.8) stellen ein System von Integro-Differential-Gleichungen dar, das so nur schwer gelöst werden kann. Wesentlich leichter zu handhaben werden sie, wenn man die einzelnen Zustände als Linearkombinationen zunächst frei wählbarer Orbitalfunktionen schreibt:

$$\psi_i^\alpha = \sum_\mu c_{i\mu}^\alpha \varphi_\mu \qquad \psi_i^\beta = \sum_\mu c_{i\mu}^\beta \varphi_\mu$$

In der Regel verwendet man Atomorbitale, also Funktionen, die an den einzelnen Atomen zentriert sind (LCAO-Ansatz, *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Es sei angemerkt, daß die verwendeten Atomorbitale nicht wie die Einelektronen-Zustände orthogonal sein müssen.

Bilden die atomaren Orbitale φ_μ ein vollständiges System, so können die exakten optimalen Molekülorbitale in dieser Form ausgedrückt werden. In der Praxis muß man sich aber immer auf einen endlichen und damit notwendigerweise unvollständigen Satz des Umfangs m beschränken, wobei natürlich die Bedingung $m \geq p, q$ erfüllt sein muß. Je nach Umfang m der Menge $\{\varphi_\mu\}$ der verwendeten Atomorbitale unterscheidet man:

Allvalenz-Basissatz Für jedes Atom werden nur soviele Atomorbitale verwendet wie das Atom Zustände in der unvollständig gefüllten Valenzschale aufweist.

Minimaler Basissatz Neben den Zuständen in der Valenzschale werden auch für alle Elektronen der inneren Schalen Basisfunktionen angesetzt.

Erweiterter Basissatz Zusätzlich zum minimalen Basissatz werden noch weitere Atomorbitale für Zustände außerhalb der Valenzschale mitgenommen.

Bei großen Molekülen wird aus Gründen der Rechenzeit in der Regel nur ein Allvalenz-Basissatz verwendet.

Die Gesamtenergie und die Hartree-Fock-Gleichungen können nun im Rahmen des LCAO-Ansatzes ausgedrückt werden. Dazu zunächst einige Definitionen:

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu} &= \langle \varphi_\mu \,|\, \varphi_\nu \rangle \\
H_{\mu\nu} &= \langle \varphi_\mu \,|\, \mathcal{H}^{core} \,|\, \varphi_\nu \rangle \\
P_{\mu\nu}^\alpha &= \sum_{k=1}^{p} c_{\mu k}^{\alpha *} c_{\nu k}^\alpha \qquad P_{\mu\nu}^\beta = \sum_{k=1}^{q} c_{\mu k}^{\beta *} c_{\nu k}^\beta \\
(\mu\nu \,|\, \lambda\sigma) &= \iint \varphi_\mu^*(1)\varphi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\lambda^*(2)\varphi_\sigma(2)\, d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned}$$

$S_{\mu\nu}$ ist also das Überlapp-Integral der Funktionen φ_μ und φ_ν, und $H_{\mu\nu}$ ist der Erwartungswert des entsprechenden *core*-Integrals. Die Komponenten $P_{\mu\nu}$ der vollständige Dichtematrix sind Summen aus α- und β-Dichte-Matrizen

$$P_{\mu\nu} = P^{\alpha}_{\mu\nu} + P^{\beta}_{\mu\nu}$$

während die für die Berechnung von Hyperfein-Kopplungskonstanten wichtige Spindichte $\rho(\vec{r})$ am Ort $\vec{r}$ mit Hilfe von Differenzen der α- und β-Dichte-Matrizen ausgedrückt werden kann:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} \left(P^{\alpha}_{\mu\nu} - P^{\beta}_{\mu\nu}\right) \varphi^*_\mu(\vec{r})\varphi_\nu(\vec{r}) \tag{5.9}$$

Die Gesamtenergie E der Konfiguration aus $(p+q)$ Elektronen ist gegeben durch

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} \left(P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma} - P^{\alpha}_{\mu\lambda}P^{\alpha}_{\sigma\nu} - P^{\beta}_{\mu\lambda}P^{\beta}_{\sigma\nu}\right)(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)$$

In der Basis der Atomorbitale ausgedrückt ergeben sich aus den Hartree-Fock-Gleichungen die *Roothaan*-Gleichungen, die folgende Form haben:

$$\sum_{\nu} \left(F^{\alpha/\beta}_{\mu\nu} - \varepsilon^{\alpha/\beta}_i S_{\mu\nu}\right) c^{\alpha/\beta}_{\nu i} = 0 \tag{5.10}$$

Die Matrixelemente des Hartree-Fock-Operatoren $F^{\alpha/\beta}_{\mu\nu}$ sind dabei gegeben durch

$$F^{\alpha/\beta}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} \left[P_{\lambda\sigma}(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma) - P^{\alpha/\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\sigma\,|\,\lambda\nu)\right] \tag{5.11}$$

Zur iterativen Berechnung der Atomorbital-Koeffizienten $c^{\alpha/\beta}_{\mu i}$ mittels der Roothaan-Gleichungen (5.10) wird zunächst ein Satz von Anfangswerten für die Koeffizienten gewählt. Mit diesen können die Anfangswerte der Matrixelemente der Hartree-Fock-Operatoren $\hat{F}^{\alpha/\beta}$ berechnet werden. Aus der Diagonalisierung des Operators erhält man die Orbitalenergien $\varepsilon^{\alpha/\beta}_i$ und einen verbesserten Satz von Atomorbital-Koeffizienten. Von diesen ausgehend erhält man wiederum verbesserte Werte der Elemente der Hartree-Fock-Operatoren. Dieser SCF-Zyklus (*Self Consistent Field*) wird solange wiederholt, bis die Änderungen der Atomorbital-Koeffizienten und Orbitalenergien eine vorgegebene Schranke unterschreiten. Je nachdem, ob mit *restricted* oder *unrestricted single determinant* Wellenfunktionen gearbeitet wird, bezeichnet man das Verfahren als RHF- oder UHF-Verfahren (*restricted* bzw. *unrestricted Hartree-Fock*).

Es sei darauf hingewiesen, daß die Lösungsmenge der Roothaan-Gleichungen (5.10) aus $2m$ Eigenwerten und Eigenvektoren besteht, wobei m wieder der Umfang des Basissatzes $\{\varphi_\mu\}$ ist, und nicht nur aus $p+q$ Lösungen, wie sie zur Aufstellung der elektronischen Wellenfunktion Ψ ausreichen würden. Diese $(m-p)$ zusätzlichen α- und $(m-q)$ β-Lösungen entsprechen unbesetzten Orbitalen mit höherer

Orbitalenergie und werden als *virtuelle* Orbitale bezeichnet. Diese virtuellen Orbitale beschreiben den Zustand eines 'Test'-Elektrons, d. h. eines Elektrons, daß sich im Feld des Moleküls mit $(p+q)$ Elektronen bewegt, ohne aber durch seine eigene Ladung auf das Molekül zurückzuwirken. Dies resultiert daraus, daß in die Matrixelemente der Hartree-Fock-Operatoren (5.11) nur die besetzten $(p+q)$ Orbitale und somit auch nur deren Wechselwirkungen eingehen, da die $P_{\mu\nu}^{\alpha/\beta}$ und damit die Hartree-Fock-Operatoren $F_{\mu\nu}^{\alpha/\beta}$ nur von den LCAO-Koeffizienten der besetzten Zustände abhängen.

Da mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens keine angeregten Zustände berechnet werden können (wegen der Energieminimierung kann man offensichtlicherweise nur den Grundzustand erhalten), werden die virtuellen Orbitale häufig anstelle von angeregten Zuständen verwendet, so auch bei der folgenden Berechnung der g-Tensoren. Allerdings sind diese Zustände dafür eigentlich nicht geeignet, da sich bei einem angeregten Zustand das angeregte Elektron im Feld des Moleküls mit nur $(p+q-1)$ Elektronen bewegt, so daß es stärker gebunden ist als das 'Test'-Elektron. Dies bedeutet, daß die Orbitalenergien der virtuellen Zustände und damit auch die Gesamtenergie eines Zustandes, bei dem ein Elektron von einem besetzten Zustand in ein virtuelles Orbital angehoben ist, höher sind als die entsprechenden Energien eines wirklichen angeregten Zustandes.

Wie bereits erwähnt, werden Korrelationen der Elektronenbewegungen bei der Verwendung von RHF-Funktionen gar nicht, bei UHF-Funktionen nur sehr mittelbar berücksichtigt. Ein Verfahren, die Korrelation der Elektronen zu berücksichtigen und somit bessere Energien zu erhalten sowie um auch angeregte Zustände berechnen zu können, stellt das CI-Verfahren (*Configuration Interaction*) dar. Bei diesem werden die elektronischen Wellenfunktionen nicht mehr durch eine einfache Slater-Determinante der $(p+q)$ Lösungen mit den niedrigsten Orbitalenergien aufgebaut, sondern durch eine Linearkombination aller aus den m Lösungsfunktionen aufstellbaren Slater-Determinaten für $(p+q)$ Elektronen.

5.1.7 Approximationen – Parametrisierungen

Ab initio-Rechnungen, bei denen die Roothaan-Gleichungen ohne weitere Approximationen verwendet werden (bis auf die unvermeidbare Beschränkung auf einen endlichen Atomorbital-Basissatz $\{\varphi_\mu\}$), sind bisher mit realistischem Zeitaufwand nur für kleinere Moleküle durchführbar, da die Anzahl der zu berechnenden Integrale des Typs $(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)$ und damit die Rechenzeit mit der vierten Potenz des Umfangs m des Basissatzes ansteigt. Für größere Moleküle müssen deshalb viele der Integrale wegen ihres geringen Beitrags vernachlässigt, andere durch semiempirische Parameter oder Näherungsformeln approximiert werden. Des weiteren wird bei allen im folgenden beschriebenen Verfahren nur ein Allvalenz-Basissatz verwendet.

Im Idealfall, d. h. bei einem vollständigen Basissatz sollten die Ergebnisse unabhängig von der Art des verwendeten Basissatzes sein, wegen der Beschränkung auf eine endliche Basis ist dies aber nicht streng erfüllt. Bei der praktischen

Durchführung muß man sich für einen konkreten Typ von Atomorbitalen entscheiden. In der Praxis wählt man Funktionen, für die die auftretenden Integrale mit akzeptablem Aufwand entweder analytisch oder numerisch berechnet werden können und die eine gewisse Ähnlichkeiten mit den Wasserstoff-Wellenfunktionen aufweisen. Am häufigsten werden die sogenannten *Slater*-Orbitale verwendet. Diese haben die Form

$$\varphi_{nlm}(r_K, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta_K)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}}\, r_K^{n-1} e^{-\zeta_K r_K}\, S_{lm}(\theta, \phi)$$

Dabei ist r_K der Abstand des Elektrons vom Atom K, an dem die Funktion zentriert ist, ζ_K ist der sogenannte Slater-Orbital-Koeffizient, und die $S_{lm}(\theta, \phi)$ sind die reellen Kugelfunktionen

$$S_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \begin{cases} 1/\sqrt{2} & \text{für } m = 0 \\ \cos(|m|\phi) & \text{für } m > 0 \\ \sin(|m|\phi) & \text{für } m < 0 \end{cases}$$

wobei die P_l^m die zugeordneten Legendre-Polynome darstellen. Entsprechend den Verhältnissen bei den Wasserstoff-Funktionen sind die Koeffizienten n, l und m ganzzahlig zu wählen mit $n \geq 1$, $n > l \geq 0$ und $|m| \leq l$.

Alternativ werden wegen der leichteren Berechenbarkeit der auftretenden Integrale auch *Gauß*-Funktionen der Form

$$\chi_{nlm}(\vec{r}_K) \propto r_{K_x}^l r_{K_y}^m r_{K_z}^n e^{-\alpha r_K^2}$$

verwendet, diese spielen im folgenden aber keine Rolle.

Im Laufe der Zeit wurden parallel zur anwachsenden Rechenleistung der verwendeten Computer verschiedene Näherungsverfahren entwickelt, die immer mehr der auftretenden Integrale berücksichtigen. Es ist bei allen diesen Näherungsverfahren sicherzustellen, daß die Näherungen zu keiner Rotationsabhängigkeit der Ergebnisse führen. Durch die Vernachlässigung oder Approximation der Integrale des Typs $(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma)$ darf also keine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Lage des Moleküls bezüglich der Koordinatenachsen des Basissatzes hervorgerufen werden. Im folgenden sollen in Kürze die einfachste Näherung, das CNDO-Verfahren, deren Erweiterung INDO, die sehr erfolgreich bei der Berechnung der Spindichten und Hyperfein-Kopplungskonstanten auch großer Moleküle eingesetzt wurde [65, 67], sowie die fortgeschritteneren Verfahren MNDO, AM1 und PM3 beschrieben werden.

5.1.7.1 CNDO

Im Rahmen der CNDO-Näherungen (*Complete Neglect of Differential Overlap*) werden alle Integrale, deren Integranden einen Überlapp der Form $\varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)$ mit $\mu \neq \nu$ enthalten, vernachlässigt:

$$(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}\,(\mu\mu\,|\,\lambda\lambda)$$

Dabei δ_{ij} ist das Kronecker-Symbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}$$

Dies betrifft auch die Überlapp-Integrale $S_{\mu\nu}$, insofern sie bei der Normierung der Molekülorbitale verwendet werden. Die verbleibenden Zwei-Elektronen-Integrale werden durch die mittlere Abstoßung γ_{KL} zwischen den Elektronen der Atome K und L, zu denen die Elektronen gehören, approximiert:

$$(\mu\mu \,|\, \lambda\lambda) = \gamma_{KL} \qquad \mu \text{ an Atom } K, \lambda \text{ auf Atom } L$$

Für die mittlere Abstoßung γ_{KL} wird die Abstoßung zwischen den Elektronen der s-Orbitale auf den beiden beteiligten Kernen verwendet.

Für die Matrixelemente des *core*-Hamilton-Operators $H_{\mu\nu}$ wird eine Fallunterscheidung vorgenommen. Gehören φ_μ und φ_ν zum gleichen Kern K, so verwendet man

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_{L \neq K} V_{KL} \\ H_{\mu\nu} &= 0 \qquad \mu, \nu \text{ an Atom K} \end{aligned}$$

$U_{\mu\mu}$ ist eine semiempirisch zu ermittelnde Größe, in der auch für INDO gültigen CNDO/2-Parametrisierung wird sie bestimmt durch

$$U_{\mu\mu} = \frac{1}{2}\left(I_\mu + A_\mu\right) - \left(Z'_K - \frac{1}{2}\right)\gamma_{KK}$$

Dabei ist I_μ das Ionisierungspotential, normalerweise der Mittelwert für s- und p-Orbitale, A_μ die Elektronenaffinität und Z'_K die Ladung des *cores*, also die Kernladungszahl des Atoms K, vermindert um die Anzahl der Elektronen der inneren (Nicht-Valenz-) Schalen.

Im Rahmen der gleichen Parametrisierung wird für die mittlere Energie V_{KL} der Valenzelektronen des Kerns K im Feld des *cores* des Kerns L die Näherung

$$V_{KL} = -Z'_L \gamma_{KL}$$

verwendet.

Gehören φ_μ und φ_ν dagegen zu unterschiedlichen Kernen K und L, so werden die $H_{\mu\nu}$ als *Resonanz*-Integrale β_{KL} bezeichnet und durch

$$H_{\mu\nu} = \beta_{KL} = \beta^0_{KL} S_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(\beta^0_K + \beta^0_L\right) S_{\mu\nu} \qquad \text{mit } K \neq L$$

approximiert. Nur in diesem einen Fall wird das Überlapp-Integral $S_{\mu\nu}$ nicht vernachläßigt, sondern der tatsächliche Wert des Integrals verwendet. Die Bindungsparameter β^0_{KL} bzw. β^0_K und β^0_L sind durch Vergleich von experimentellen Werten mit Referenz-Rechnungen an zweiatomigen Molekülen angepaßte Parameter.

5.1.7.2 INDO

Im Rahmen der INDO-Näherung (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) werden zusätzlich zu den bereits im Rahmen der CNDO-Methode behandelten Integralen die Einzentren-Austausch-Integrale der Form $\left(\mu^K\nu^K \middle| \mu^K\nu^K\right)$ berücksichtigt. Für deren Werte werden semiempirisch gewonnene Parameter verwendet.

Die Matrixelemente der Fock-Operatoren aus den Roothaan-Gleichungen reduzieren sich im Rahmen der INDO-Näherung damit zu

$$\begin{aligned} F^{\alpha}_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{K} \left[P_{\lambda\lambda}\left(\mu\mu \,|\, \lambda\lambda\right) - P^{\alpha}_{\lambda\lambda}\left(\mu\lambda \,|\, \mu\lambda\right)\right] + \sum_{L\neq K}\left(P_{LL} - Z_L\right)\gamma_{KL} \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mu \text{ an Atom } K \\ F^{\alpha}_{\mu\nu} &= \left(2P_{\mu\nu} - P^{\alpha}_{\mu\nu}\right)\left(\mu\nu \,|\, \mu\nu\right) - P^{\alpha}_{\mu\nu}\left(\mu\mu \,|\, \nu\nu\right) \end{aligned}$$

Die analogen Ausdrücke gelten für $F^{\beta}_{\mu\mu}$ und $F^{\beta}_{\mu\nu}$. Die hier verwendete Größe P_{LL} ist die gesamte Elektronendichte am Atom L

$$P_{LL} = \sum_{\lambda}^{L} P_{\lambda\lambda} \qquad \lambda \text{ an Atom } L$$

5.1.7.3 MNDO, AM1, PM3

MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*), AM1 (*Austin Model 1*) und PM3 (*Parametric Method 3*) wurden in den siebziger und achtziger Jahren im Umfeld der Arbeitsgruppe von M. J. S. Dewar in Austin, Texas, entwickelt [21, 22, 23, 78, 79]. In den theoretischen Grundlagen unterscheiden sie sich nur geringfügig, AM1 und PM3 sogar nur durch die für die Berechnungen verwendeten Parametersätze. Von CNDO und INDO unterscheiden sie sich dadurch, daß eine wesentlich größere Zahl der auftretenden Integrale, und diese auch differenzierter, behandelt wird.

Im Rahmen des CNDO- und INDO-Verfahrens werden die Zweizentren-Abstoßungs-Integrale der Form $\left(\mu^K\nu^K \middle| \lambda^L\sigma^L\right)$ zum Teil vernachlässigt, zum Teil durch eine semiempirische Konstante γ_{KL} approximiert, die unabhängig vom Typ der betrachteten Orbitale ist. Im Gegensatz dazu werden bei den hier diskutierten Verfahren alle möglichen Zweizentren-Abstoßungs-Integrale $\left(\mu^K\nu^K \middle| \lambda^L\sigma^L\right)$ individuell berücksichtigt. Sie werden dabei durch die Wechselwirkung zwischen zwei Multipol-Verteilungen auf den beiden Atomes K und L angenähert.

Das Produkt zweier s-Zustände wird durch eine Monopol q am Kernort approximiert, das Produkt eines s-Zustandes mit einem p-Zustand durch die Summe aus einem Monopol sowie einen Dipol μ, also zwei Ladungen der Größe $e/2$ im Abstand $2D_1$ vom Kern, das Quadrat eines p_α-Zustands durch einen linearen Quadupol $Q_{\alpha\alpha}$, bei dem zwei Teilladungen $e/4$ sich in einer Entfernung von jeweils $2D_2$ von einer weiteren Ladung am Kernort der Größe $-e/2$ angesetzt werden, und das Produkt eines p_α-Zustands mit einem p_β-Zustands durch einen Quadrupol $Q_{\alpha\beta}$, bei dem sich die 4 Teilladungen der Größe $\pm e/4$ sowohl in α- als auch β-Richtung einen Abstand D_2 vom Kernort aufweisen.

Die die Multipole charakterisierenden Abstände D_1 und D_2 können als Funktionen der Slater-Orbital-Koeffizienten ζ_{ns} und ζ_{np} für die s- bzw. p-Zustände der betreffenden Atome ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{2n+1}{\sqrt{3}} \frac{(4\zeta_{ns}\zeta_{np})^{n+1/2}}{(\zeta_{ns}+\zeta_{np})^{2n+2}} \\ D_2 &= \sqrt{\frac{(2n+1)(2n+2)}{20}}\,\zeta_{np}^{-1} \end{aligned}$$

Die Wechselwirkungen W zwischen zwei Teilladungen der Multipole an den Atomen K und L, mit denen die Zweizentren-Abstoßungsintegrale approximiert werden, werden genähert durch

$$W = e^2 \left[R^2 + \left(\rho_i^K + \rho_j^L \right)^2 \right]^{-1/2}$$

Dabei ist R der Abstand der beiden Kerne, an denen die Atomorbitale zentriert sind, während die Parameter ρ_i^K und ρ_i^L so gewählt werden, daß für den Grenzfall, daß der interatomare Abstand R_{KL} gegen Null geht, sich die korrekten Werte für die Einzentren-Abstoßungs-Integrale ergeben (die selbst wieder semiempirisch abgeschätzt werden [63]). Der Index i an den Parametern ρ_i^K und ρ_j^L steht dabei für den jeweiligen Typ des Multipols an den betreffenden Atomen K und L. In [22] werden die benötigten Formeln für alle nichtverschwindenden Wechselwirkungen zwischen den möglichen Kombinationen von Multipolen[2] sowie weitere De-

[2] Allerdings haben sich dort zwei Druckfehler eingeschlichen, auf S. 102 muß es heißen:

$$\begin{aligned} [\mu_z, \mu_z] &= \frac{e^2}{4}\left[(R + D_1^A - D_1^B)^2 + a_{11}^2\right]^{-1/2} - \frac{e^2}{4}\left[(R + D_1^A + D_1^B)^2 + a_{11}^2\right]^{-1/2} \\ & -\frac{e^2}{4}\left[(R - D_1^A - D_1^B)^2 + a_{11}^2\right]^{-1/2} + \frac{e^2}{4}\left[(R - D_1^A + D_1^B)^2 + a_{11}^2\right]^{-1/2} \end{aligned}$$

und auf S. 103

$$\begin{aligned} [Q_{\pi z}, Q_{\pi z}] &= \frac{e^2}{8}\left[(R + D_2^A - D_2^B)^2 + (D_2^A - D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & -\frac{e^2}{8}\left[(R + D_2^A - D_2^B)^2 + (D_2^A + D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & -\frac{e^2}{8}\left[(R + D_2^A + D_2^B)^2 + (D_2^A - D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & +\frac{e^2}{8}\left[(R + D_2^A + D_2^B)^2 + (D_2^A + D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & -\frac{e^2}{8}\left[(R - D_2^A - D_2^B)^2 + (D_2^A - D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & +\frac{e^2}{8}\left[(R - D_2^A - D_2^B)^2 + (D_2^A + D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & +\frac{e^2}{8}\left[(R - D_2^A + D_2^B)^2 + (D_2^A - D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \\ & -\frac{e^2}{8}\left[(R - D_2^A + D_2^B)^2 + (D_2^A + D_2^B)^2 + a_{22}^2\right]^{-1/2} \end{aligned}$$

tails, insbesondere zur Bestimmung der ρ_i^K aus semiempirisch ermittelten Energien, angegeben. Um eine einfache Form dieser Ausdrücke zu gewährleisten ist es allerdings notwendig, die Orbitale in ein lokales Koordinatensystem zu transformieren, in dem eine der Achsen (üblicherweise wird die z-Achse gewählt) mit der Kern-Kern-Verbindungsachse zusammenfällt.

Des weiteren unterscheiden sich die hier diskutierten Methoden vom CNDO- und INDO-Verfahren durch eine differenziertere Behandlung der *core*-Elektron-Anziehung, also der Wechselwirkung der Valenzelektronen-Verteilung auf dem einem Atom mit dem *core* des anderen, sowie den *core-core*-Abstoßungen. Hierbei treten gewisse Unterschiede in der Behandlung zwischen der MNDO-Methode auf der einen und AM1 und PM3 auf der anderen Seite auf, die hier aber nur von untergeordnetem Interesse sind.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen einsichtig geworden sein dürfte, benötigt man für MNDO, AM1 und PM3 wesentlich umfangreichere Parametersätze als für CNDO oder INDO. Für AM1 und PM3 sind für jedes parametrisierte Element 18 Parameter (mit Ausnahme des Wasserstoffs mit nur 11 Parametern) notwendig. Diese Parameter wurden durch Anpassung der Ergebnisse von Rechnungen an die experimentell bestimmten Werte einer größeren Anzahl von Verbindungen bestimmt. AM1 und PM3 unterscheiden sich nur durch das dabei verwendete Verfahren und dementsprechend den daraus resultierenden Parametersätzen.

5.1.8 Das RHF-INDO/SP-Verfahren

Alle mittels EPR zu untersuchenden Moleküle müssen paramagnetisch sein, also im Dublett-, Triplett- oder einem anderen Zustand höherer Spin-Multiplizität vorliegen. Es handelt sich also um Moleküle mit einer *open shell* Konfiguration, für die es naheliegt, das UHF-Verfahren anzuwenden. Dies liefert wegen der größeren Variationsfreiheit und der damit ansatzweise möglichen Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen eine niedrigere Gesamtenergie, hat aber zwei Nachteile. Zum einen sind die sich ergebenden Molekülorbitale zwar Eigenfunktionen von $\hat{S}_z$, aber keine Eigenfunktionen von $\hat{S}^2$, enthalten also Beimischungen von Zuständen höherer Multiplizität. Bei Rechnungen mit dem MNDO-, AM1- oder PM3-Verfahren selbst für so verhältnismäßig kleine Moleküle wie das Phenyl- oder das Tyrosin-Radikal (beide im Dublett-Zustand) ergaben sich z. B. Erwartungswerte für $\hat{S}^2$ in der Größenordnung von 1.1–1.4 anstelle des korrekten Wertes von $\frac{3}{4}$. Zum anderen treten bei größeren Molekülen häufig Probleme mit der Konvergenz des SCF-Zyklus auf.

Das Problem der Verwendung des RHF-Verfahrens besteht natürlich darin, daß bei den behandelten Dublett-Molekülen immer eine ungerade Anzahl von Elektronen, also eine *open shell* Konfiguration vorliegt. Diese Schwierigkeit kann aber mit Hilfe der 'Halbelektronen'-Methode von Dewar et al. [20] überwunden werden, bei der das einfach besetzte Orbital ψ_{n+1} mit zwei 'halben' Elektronen besetzt wird, d. h. mit Elektronen der Ladung $\frac{1}{2}e$ und der doppelten Masse $2m$. Es ist dann nur notwendig, zum Schluß die Energie der physikalisch nicht vorhandene Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden 'halben' Elektronen

$$\Delta E = -\frac{1}{4} J_{n+1,n+1}$$

von der Gesamtenergie abzuziehen. Ein bei großen Molekülen nicht zu vernachlässigender Vorteil dieser Methode ist auch, daß die Rechenzeit gegenüber dem UHF-Verfahren auf die Hälfte reduziert wird.

Allerdings ist es bei dieser Vorgehensweise nicht möglich, die experimentell häufig beobachteten negativen isotropen Hyperfein-Kopplungskonstanten zu erklären. Die isotrope Hyperfein-Kopplungskonstante a_K^{iso} des Kerns K ist proportional zur $1s$-Spindichte ρ_K am Ort des Kerns $\vec{r}_K$

$$a_K^{\mathrm{iso}} = \frac{8\pi}{3} \hbar\, \gamma_K\, \rho_K(\vec{r}_K) \tag{5.12}$$

(mit dem kernmagnetischen Moment γ_K) und kann für RHF-Funktionen wegen Gl. (5.9) nur positiv sein. Man kann aber mittels eines störungstheoretischen Verfahrens, wie es in [85] erstmals beschrieben und in [65, 67] auf das INDO-Verfahren angepaßt und erweitert wurde, aus den RHF-Funktionen gute Näherungen für die UHF-Funktionen ableiten. Das Verfahren besteht darin, an eine RHF-Rechnung zwei UHF-SCF-Zyklen anzuschließen, wobei im ersten nur die Coulomb-, im zweiten auch die Austausch-Wechselwirkung berücksichtigt wird.

Hierzu konstruiert man zunächst aus der bereits bekannten RHF-Fock-Matrix F^{RHF} und der RHF-Spindichte $\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}} = c^*_{\mu\, n+1} c_{\nu\, n+1}$ die UHF-Fock-Matrizen $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ und $F_{\mu\nu}^{\beta}$, in denen die Ein- und Zweizentren-Coulomb-Integrale $(\mu\mu\,|\,\nu\nu)$ berücksichtigt werden entsprechend

$$F_{\mu\nu}^{\alpha/\beta} = F^{\mathrm{RHF}} \mp \frac{1}{2} \lambda_{\mathrm{CP}} \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}}\, (\mu\mu\,|\,\nu\nu)$$

mit λ_{CP} als dem Coulomb-Polarisations-Fitparameter.

Die Diagonalisierung von $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ und $F_{\mu\nu}^{\beta}$ liefert eine neue korrigierte Spindichte-Matrix

$$\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}} + \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{CP}} = P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}$$

die zur Bestimmung neuer UHF-Fock-Matrizen verwendet wird, in denen nun auch die Einzentren-Austausch-Integrale $(\mu\nu\,|\,\mu\nu)$ berücksichtigt werden

$$F_{\mu\nu}^{\alpha/\beta} = F^{\mathrm{RHF}} \mp \frac{1}{2} \lambda_{\mathrm{EP}} \left(\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}} + \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{CP}}\right) (\mu\nu\,|\,\mu\nu) \qquad \mu, \nu \text{ am gleichen Atom}$$

mit dem Austausch-Polarisations-Fitparameter λ_{EP}.

Die Diagonalisierung dieser UHF-Matrizen liefert eine zweite Korrektur zur Spindichte

$$\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}} + \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{EP}} = P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}$$

Die endgültige Spindichte $\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{tot}}$ ist schließlich gegeben durch

$$\rho_{\mu\nu}^{\mathrm{tot}} = \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{RHF}} + \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{CP}} + \rho_{\mu\nu}^{\mathrm{EP}}$$

Die hierbei auftretenden Coulomb- und Austausch-Polarisations-Parameter λ_{CP} und λ_{EP} werden durch Anpassung der für kleine Molekülen berechneten an die experimentell aus den Hyperfeinkopplungen bestimmten Spindichten gewonnen.

Neben den korrigierten Spindichten liefert dies Verfahren natürlich auch die LCAO-Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}^{\alpha/\beta}$ der Molekülorbitale, die nun spinabhängig sind. Allerdings ist dieses Verfahren bisher nur für die INDO-Approximation implementiert, nicht aber für MNDO, AM1 oder PM3.

5.2 Näherungen für den g-Tensor

Für ein paramagnetisches Atom im äußeren Magnetfeld werden die Spin- und Orbital-Zeeman-Wechselwirkung sowie die Spin-Bahn-Kopplung in der Regel im Rahmen der Störungstheorie behandelt (siehe Bücher zur Atom- und Molekülphysik wie [7, 50]), wobei der Hamiltonoperator der Störung gegeben ist durch

$$\mathcal{H}' = \xi \hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}} + \mu_B \left(\hat{\vec{L}} + g_e \hat{\vec{S}} \right) \vec{H} \tag{5.13}$$

Dabei ist $\hat{\vec{L}}$ der Bahndrehimpuls, $\hat{\vec{S}}$ der Spin, ξ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante, g_e der g-Faktor des freien Elektrons und $\vec{H}$ das äußere Feld. Entsprechend der modifizierten Störungstheorie von Pryce [72] für Zustände mit einem Spin-entarteten Grundzustand (siehe Anhang B) kann man die Störung auch durch einen effektiven Spin-Hamilton-Operator $\tilde{\mathcal{H}}'$ ausdrücken

$$\tilde{\mathcal{H}}' = \mu_B \vec{H} \underline{G} \hat{\vec{S}} - \hat{\vec{S}} \underline{D} \hat{\vec{S}} - \vec{H} \underline{X} \vec{H}$$

Dieser Spin-Hamilton-Operator $\tilde{\mathcal{H}}'$ wirkt nur noch auf die Spin-Anteile der Grundzustandsfunktionen. Dabei ist $\underline{G}$ der g-Tensor, $\underline{D}$ der Tensor der Nullfeld-Aufspaltung sowie $\underline{X}$ der Tensor des temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die Ableitung des Spin-Hamilton-Operators und Ausdrücke für die drei Tensoren sind in Anhang C wiedergegeben.

Bisher wurde allerdings stillschweigend vorausgesetzt, daß der Koordinatenursprung, auf den sich der Bahndrehimpuls bezieht, mit dem Ort des jeweiligen Kerns übereinstimmt. Wie Stone [80] gezeigt hat, muß aber, wenn dies nicht zutrifft, die Gl. (5.13) für den Hamilton-Operator der Störung dem angepaßt werden

$$\mathcal{H}' = \xi \hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}} + \mu_B \left(\hat{\vec{L}}' + g_e \hat{\vec{S}} \right) \vec{H}$$

wobei $\hat{\vec{L}}$ der Bahndrehimpuls bezogen auf die Position des Kernes und $\hat{\vec{L}}'$ der Bahndrehimpuls bezogen auf den Koordinatenursprung ist. Dies macht sich auch in den Matrixelementen des g-Tensors $\underline{G}$ bemerkbar, da diese dann gegeben sind durch

$$g_{ab} = g_e \delta_{ab} + 2\xi \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \middle| \hat{L}'^a \middle| n \right\rangle \left\langle n \middle| \hat{L}^b \middle| 0 \right\rangle}{E_0 - E_n} \qquad a, b, c = x, y, z$$

Dabei sind $|0\rangle$ und $|n\rangle$ die räumlichen Anteile der Grundzustands-Wellenfunktion bzw. der angeregten Zustände, E_0 und E_n die Energie des Grundzustands und der angeregten Zustände. Es ist offensichtlich, daß der g-Tensor in dieser Form nicht invariant gegenüber Translationen des Koordinatenursprungs ist. Für die Berechnung des g-Tensors von Atomen ist dies Problem unerheblich, da dort die einzig sinnvolle Wahl des Koordinatenursprungs der Ort des Kerns ist, bei Molekülen ist aber die Wahl des 'richtigen' Koordinatenursprungs nicht mehr trivial.

5.2.1 Störungstheoretische Ansätze

Der erste konkrete Ausdruck zur Berechnung des ursprungsinvarianten g-Tensors wurden von Stone [80] angegeben. Um die Invarianz des Ausdrucks (auch als 'Eichinvarianz' bezeichnet) gegenüber der Wahl des Koordinatenursprungs zu gewährleisten, verwendete er neben den Störungen durch die Spin-Bahn-Kopplung und den Spin-Zeeman- und Orbital-Zeeman-Wechselwirkungen eine Eichkorrektur, die sich, wie auch die anderen Störungen, aus der relativistisch korrekten Dirac-Gleichung ableiten läßt [53, 30]. In den Arbeiten von Angstl [4, 5] wurde das gleiche Verfahren verwendet, allerdings wurde dort zusätzlich eine Störung, die sich aus der relativistischen Massenkorrektur des Elektrons ergibt, berücksichtigt. Mit dieser zusätzlichen Störung läßt sich beschreiben, warum bei planaren Systemen mit einem elektronischen π-System die Komponente des g-Tensors senkrecht zur Molekülebene häufig kleiner als der g-Faktor des freien Elektrons ist.

Im folgenden soll skizziert werden, wie der g-Tensor mit Hilfe der 'klassischen' (Rayleigh-Schrödinger)-Störungstheorie berechnet weren kann, wobei sich die Darstellung weitestgehend an die Ausführungen von Angstl [4] anlehnt, da dort der allgemeinere Fall für UHF-Wellenfunktionen behandelt wird. Die Ausdrücke entsprechend der Arbeit von Stone lassen sich daraus direkt ableiten, wie am Ende dieses Abschnitts gezeigt wird.

Folgende Störungen des elektronischen Hamilton-Operators, mit dem die ungestörten elektronischen Wellenfunktionen berechnet wurden, werden berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^{(1)} &= g_e \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i \hat{\vec{S}}_i \cdot \vec{H} \\
\mathcal{H}^{(2)} &= -g_e \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i \frac{p^2}{2m^2c^2} \hat{\vec{S}}_i \cdot \vec{H} \\
\mathcal{H}^{(3)} &= \frac{g_e}{8} \frac{e^3\hbar}{m^2c^3} \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}^3} \left[(\vec{r}_{iK} \cdot \vec{r}_i) \left(\hat{\vec{S}}_i \cdot \vec{H} \right) - \left(\hat{\vec{S}}_i \cdot \vec{r}_i \right) \left(\vec{r}_{iK} \cdot \vec{H} \right) \right] \\
\mathcal{H}^{(4)} &= \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i \hat{\vec{L}}_i \cdot \vec{H} \\
\mathcal{H}^{(5)} &= g_e \frac{e^2}{4m^2c^2} \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}^3} \hat{\vec{S}}_i \cdot \hat{\vec{L}}_{iK}
\end{aligned}$$

$\mathcal{H}^{(1)}$, $\mathcal{H}^{(2)}$ und $\mathcal{H}^{(3)}$ sind die Spin-Zeeman-Energie, die relativistische Massenkorrektur sowie die Eichkorrektur zur Spin-Zeeman-Energie, $\mathcal{H}^{(4)}$ ist die Orbital-Zeeman-Energie und $\mathcal{H}^{(5)}$ die Spin-Bahn-Kopplung. Der Index i bezieht sich auf die Elektronen, K auf die Kerne. $\vec{r}_i$ ist die Position des Elektrons i relativ zum Koordinatenursprung, sein $\vec{r}_{iK}$ der Abstand zum Kern K, und entsprechend ist $\vec{L}_i$ der Bahndrehimpuls des Elektrons i bezüglich des Koordinatenursprungs und $\vec{L}_{iK}$ sein Drehimpuls bezüglich des Kerns K.

Liegen zwei Störungen vergleichbarer Größe $\mathcal{H}'$ und $\mathcal{H}''$ vor, so ist die Energie des Grundzustands in zweiter Ordnung der Störungstheorie gegeben durch

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \langle 0 \,|\, \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' \,|\, 0\rangle + \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0 \,|\, \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' \,|\, n\rangle \langle n \,|\, \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' \,|\, 0\rangle}{E_0 - E_n} \\ &= E_0 + \mathcal{H}'_{00} + \mathcal{H}''_{00} + \sum_{n\neq 0} \frac{\mathcal{H}'_{0n}\mathcal{H}'_{n0} + \mathcal{H}''_{0n}\mathcal{H}''_{n0} + \mathcal{H}'_{0n}\mathcal{H}''_{n0} + \mathcal{H}'_{0n}{}^{*}\mathcal{H}''_{n0}{}^{*}}{E_0 - E_n} \end{aligned}$$

$\mathcal{H}'_{0n}$ ist dabei das Matrixelement $\langle 0 \,|\, \mathcal{H}' \,|\, n\rangle$ in der Basis der Eigenvektoren des ungestören Problems.

Mit Blick auf den Spin-Hamilton-Operator

$$\tilde{\mathcal{H}} = E_0 + \mu_B \vec{H}\underline{G}\hat{\vec{S}} - \hat{\vec{S}}\underline{D}\hat{\vec{S}} - \vec{H}\underline{X}\vec{H}$$

wird deutlich, daß von den oben aufgeführten Störungen nur die mit der Spin-Zeeman-Wechselwirkung zusammenhängenden Störungen $\mathcal{H}^{(1)}$, $\mathcal{H}^{(2)}$ und $\mathcal{H}^{(3)}$ sowohl vom Feld als auch vom Spin linear abhängen, während die anderen beiden entweder nur vom Spin oder nur vom äußeren Feld abhängen. Zur Bestimmung des g-Tensors aus der durch die Störung geänderten Energie müssen also nur folgende Terme berücksichtigt werden

$$\Delta E_G = \mathcal{H}^{(1)}_{00} + \mathcal{H}^{(2)}_{00} + \mathcal{H}^{(3)}_{00} + \sum_{n\neq 0} \frac{\mathcal{H}^{(4)}_{0n}\mathcal{H}^{(5)}_{n0} + \mathcal{H}^{(4)*}_{0n}\mathcal{H}^{(5)*}_{n0}}{E_0 - E_n}$$

Die weggelassenen Terme beschreiben die Energieverschiebung durch die Nullfeld-Aufspaltung sowie den temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Im folgenden wird von einem Molekül mit $2n + 1$ Elektronen im Dublett-Grundzustand der Form

$$^2\Psi_0 = \left|\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \ldots \psi_n^\alpha \bar{\psi}_n^\beta \psi_{n+1}^\alpha\right|$$

und den einfach angeregten Zuständen

$$\begin{aligned} \Psi_{i\alpha\to j\alpha} &= \left|\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \ldots \bar{\psi}_{i-1}^\beta \psi_j^\alpha \bar{\psi}_i^\beta \ldots \psi_n^\alpha \bar{\psi}_n^\beta \psi_{n+1}^\alpha\right| \\ \Psi_{k\beta\to l\beta} &= \left|\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \ldots \psi_k^\alpha \bar{\psi}_l^\beta \psi_{k+1}^\alpha \ldots \psi_n^\alpha \bar{\psi}_n^\beta \psi_{n+1}^\alpha\right| \end{aligned}$$

ausgegangen. Da alle Störungen Ein-Elektronen-Operatoren darstellen, müssen entsprechend den Slater-Regeln doppelt angeregte Zustände nicht berücksichtigt werden und die Matrixelemente der Störungen sind gegeben durch

$$\langle \Psi_0 \,|\, \mathcal{H}' \,|\, \Psi_{i\alpha\to j\alpha}\rangle = \left\langle \psi_i^\alpha \,\middle|\, \mathcal{H}' \,\middle|\, \psi_j^\alpha \right\rangle$$

Der analoge Ausdruck für einfach angeregte Zustände der Form $\Psi_{k\beta\to l\beta}$.

Entsprechend diesen Vorüberlegungen erhält man durch den Vergleich mit dem effektiven Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{H} \underline{G} \hat{\vec{S}}$$

folgenden Ausdruck für die Komponenten des g-Tensors

$$\begin{aligned}
g^{ab} &= g_e \left\{ 1 - \left\langle \psi_{n+1}^{\alpha} \,\middle|\, \frac{p^2}{2m^2c^2} \,\middle|\, \psi_{n+1}^{\alpha} \right\rangle \right\} \delta_{ab} \\
&+ g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_K \left\langle \psi_{n+1}^{\alpha} \,\middle|\, \frac{Z_K}{r_K^3} \left[\left(\vec{r}_K \vec{r}\right) \delta_{ab} - r_K^a r^b \right] \,\middle|\, \psi_{n+1}^{\alpha} \right\rangle \\
&+ g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{j=n+2}^{m} \sum_K \frac{\left\langle \psi_{n+1}^{\alpha} \,\middle|\, L^a \,\middle|\, \psi_j^{\alpha} \right\rangle \left\langle \psi_j^{\alpha} \,\middle|\, \frac{Z_K^*}{r_K^3} L_K^b \,\middle|\, \psi_{n+1}^{\alpha} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_{n+1}^{\alpha} - \varepsilon_j^{\alpha}} \\
&- g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_K \frac{\left\langle \psi_{n+1}^{\beta} \,\middle|\, L^a \,\middle|\, \psi_i^{\beta} \right\rangle \left\langle \psi_i^{\beta} \,\middle|\, \frac{Z_K^*}{r_K^3} L_K^b \,\middle|\, \psi_{n+1}^{\beta} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_i^{\beta} - \varepsilon_{n+1}^{\beta}} \\
&- g_e \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left\langle \psi_i^{\alpha} \,\middle|\, \frac{p^2}{2m^2c^2} \,\middle|\, \psi_i^{\alpha} \right\rangle - \left\langle \psi_i^{\beta} \,\middle|\, \frac{p^2}{2m^2c^2} \,\middle|\, \psi_i^{\beta} \right\rangle \right\} \delta_{ab} \\
&+ g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_K \left\{ \left\langle \psi_i^{\alpha} \,\middle|\, \frac{Z_K}{r_K^3} \left[\left(\vec{r}_K \vec{r}\right) \delta_{ab} - r_K^a r^b \right] \,\middle|\, \psi_i^{\alpha} \right\rangle \right. \\
&\qquad \left. - \left\langle \psi_i^{\beta} \,\middle|\, \frac{Z_K}{r_K^3} \left[\left(\vec{r}_K \vec{r}\right) \delta_{ab} - r_K^a r^b \right] \,\middle|\, \psi_i^{\beta} \right\rangle \right\} \\
&+ g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=n+2}^{m} \sum_K \left\{ \frac{\left\langle \psi_i^{\alpha} \,\middle|\, L^a \,\middle|\, \psi_j^{\alpha} \right\rangle \left\langle \psi_j^{\alpha} \,\middle|\, \frac{Z_K^*}{r_K^3} L_K^b \,\middle|\, \psi_i^{\alpha} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_i^{\alpha} - \varepsilon_j^{\alpha}} \right. \\
&\qquad \left. - \frac{\left\langle \psi_i^{\beta} \,\middle|\, L^a \,\middle|\, \psi_j^{\beta} \right\rangle \left\langle \psi_j^{\beta} \,\middle|\, \frac{Z_K^*}{r_K^3} L_K^b \,\middle|\, \psi_i^{\beta} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_i^{\beta} - \varepsilon_j^{\beta}} \right\}
\end{aligned}$$

wobei die Orbitale $\left|\psi_i^{\alpha/\beta}\right\rangle$ nur noch den räumlichen Anteil enthalten. Die hochgestellten Indizes a und b stehen jeweils für die kartesischen Koordinaten x, y, und z.

Daß negative Vorzeichen vor Termen, die Matrixelemente mit β-Wellenfunktionen enthalten, resultiert daraus, daß für einen Operator $\left(\hat{O}\hat{\vec{S}}\right)$, der also linear vom Spin abhängt, gilt, daß

$$\left\langle \bar{\psi}_i^{\beta} \,\middle|\, \hat{O}\hat{\vec{S}} \,\middle|\, \bar{\psi}_i^{\beta} \right\rangle = - \left\langle \psi_i^{\beta} \,\middle|\, \hat{O} \,\middle|\, \psi_i^{\beta} \right\rangle \hat{\vec{S}}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung sind mit $\left|\psi_i^{\beta}\right\rangle$ im übrigen wiederum nur die räumlichen Anteile der Wellenfunktionen gemeint.

Der erste Term der Beiträge zu den g-Tensor-Elementen beinhaltet die relativistische Massenkorrektur, der zweite stellt den diamagnetischen und der dritte und vierte den paramagnetischen Beitrag dar. Die restlichen Terme beschreiben den Effekt durch die Polarisation der Elektronen der doppelt besetzten Orbitale zu den vorhergehenden Termen. Diese Polarisationsterme verschwinden bei der Verwendung von RHF-Funktionen. L^a ist die kartesische Koordinate a des elektronischen Bahndrehimpulses bezüglich des Koordinaten- oder Eichursprungs, L^a_K die entsprechende kartesische Koordinate des Drehimpulses bezogen auf den Kern K, und *c.c.* steht für das komplex Konjugierte des davor stehenden Ausdrucks. Die Anregungsenergien sind durch die Differenzen der Orbitalenergien approximiert.

Die diamagnetischen und paramagnetischen Terme enthalten jeweils eine Summe über alle Kerne K und jeder der Summanden die jeweilige Kernladung Z_K. Mathematisch gesehen sind wegen der Forderung nach Eichinvarianz die Summanden für die einzelnen Kerne unabhängig voneinander, denn wenn z. B. die Ladung eines der Kerne verändert wird, muß die Eichinvarianz der Summe trotzdem erhalten bleiben. Deshalb kann für jeden der Summanden ein eigener Eichursprung gewählt werden, sinnvollerweise ist dies der Ort des jeweiligen Kerns, weshalb in den diamagnetischen Termen $\vec{r}$ durch $\vec{r}_K$ und in den paramagnetischen L^a durch L^a_K ersetzt werden kann.

Um diesen Ausdruck zur Berechnung des g-Tensor verwenden zu können, müssen für die Orbitale ψ_i^α und ψ_j^β die LCAO-Entwicklungen eingesetzt werden. Hierzu verwendet man zunächst die allgemeinen Orbitale $\chi^\alpha_{K\,i}$ und $\chi^\beta_{K\,j}$ des Atoms K, die jeweils eine Linearkombination aller Atomorbitale an diesem Kern darstellen

$$\psi_i^\alpha = \sum_K \chi^\alpha_{K\,i} \qquad \text{und} \qquad \psi_j^\beta = \sum_K \chi^\beta_{K\,j}$$

Des weiteren werden den Stoneschen Überlegungen folgend nur Einzentren-Terme berücksichtigt. Man erhält

$$\begin{aligned}
g_{ab} &= g_e \left\{ 1 - \sum_K \left\langle \chi^\alpha_{K\,n+1} \left| \frac{p^2}{2m^2c^2} \right| \chi^\alpha_{K\,n+1} \right\rangle \right\} \delta_{ab} \\
&+ g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_K \left\{ \left\langle \chi^\alpha_{K\,n+1} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} \left(r_K^2 \delta_{ab} - r_K^a r_K^b \right) \right| \chi^\alpha_{K\,n+1} \right\rangle \right\} \\
&+ g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{j=n+2}^{m} \sum_{K,L} \frac{\left\langle \chi^\alpha_{L\,n+1} \left| L^a_L \right| \chi^\alpha_{L\,j} \right\rangle \left\langle \chi^\alpha_{K\,j} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L^b_K \right| \chi^\alpha_{K\,n+1} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon^\alpha_{n+1} - \varepsilon^\alpha_j} \\
&- g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{K,L} \frac{\left\langle \chi^\beta_{L\,n+1} \left| L^a_L \right| \chi^\beta_{L\,i} \right\rangle \left\langle \chi^\beta_{K\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L^b_K \right| \chi^\beta_{K\,n+1} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon^\beta_i - \varepsilon^\beta_{n+1}} \\
&- g_e \delta_{ab} \sum_{i=1}^{n} \sum_K \left\{ \left\langle \chi^\alpha_{K\,i} \left| \frac{p^2}{2m^2c^2} \right| \chi^\alpha_{K\,i} \right\rangle - \left\langle \chi^\beta_{K\,i} \left| \frac{p^2}{2m^2c^2} \right| \chi^\beta_{K\,i} \right\rangle \right\} \\
&+ g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_K \left\{ \left\langle \chi^\alpha_{K\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} \left(r_K^2 \delta_{ab} - r_K^a r_K^b \right) \right| \chi^\alpha_{K\,i} \right\rangle \right.
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
& - \left\langle \chi^{\beta}_{K\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} \left(r_K^2 \delta_{ab} - r_K^a r_K^b \right) \right| \chi^{\beta}_{K\,i} \right\rangle \Bigg\} \\
+ \quad g_e \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=n+2}^{m} \sum_{K,L} & \left\{ \frac{\left\langle \chi^{\alpha}_{L\,i} \middle| \, L_L^a \, \middle| \chi^{\alpha}_{L\,j} \right\rangle \left\langle \chi^{\alpha}_{K\,j} \middle| \, \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \, \middle| \chi^{\alpha}_{K\,i} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_i^{\alpha} - \varepsilon_j^{\alpha}} \right. \\
& \left. - \frac{\left\langle \chi^{\beta}_{L\,i} \middle| \, L_L^a \, \middle| \chi^{\beta}_{L\,j} \right\rangle \left\langle \chi^{\beta}_{K\,j} \middle| \, \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \, \middle| \chi^{\beta}_{K\,i} \right\rangle + c.c.}{\varepsilon_i^{\beta} - \varepsilon_j^{\beta}} \right\}
\end{aligned}
$$

Es sei hier kurz auf die Problematik der verwendeten Näherungen (d. h. der Beschränkung auf Einzentren-Terme) hingewiesen. Zum einen werden im ersten Term des Zählers des paramagnetischen Anteils des g-Faktors die Bahndrehimpulse der Elektronen der Kerne L und L' bezogen auf den Ort des Kerns K durch die Summe aller Einzentren-Bahndrehimpulse ersetzt

$$
\sum_{L,L'} \langle \chi_{L\,i} | \; L_K^a \; | \chi_{L'\,j} \rangle \approx \sum_{L} \langle \chi_{L\,i} | \; L_L^a \; | \chi_{L\,j} \rangle
$$

Eine kritische Diskussion dieser Näherung findet man bereits in der Arbeit von Stone [80], der anmerkt, daß diese Approximation nicht allgemein gültig sein muß. Zum anderen wird eine ähnliche Approximation für den zweiten Term im selben Zähler eingeführt, die wegen der $1/r_K^3$-Abhängigkeit allerdings einsichtiger ist:

$$
\sum_{K',K''} \left\langle \chi_{K'\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \right| \chi_{K''\,j} \right\rangle \approx \left\langle \chi_{K\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \right| \chi_{K\,j} \right\rangle
$$

Wird ein Valenz-Basissatz verwendet und bestehen die zu berücksichtigenden Atomorbitale nur aus s- und p-Orbitalen, so sind die $\chi^{\alpha}_{K\,i}$ und $\chi^{\beta}_{K\,i}$ gegeben durch

$$
\chi^{\alpha/\beta}_{K\,i} = c^{\alpha/\beta}_{i\,s^K} \varphi_{s^K} + c^{\alpha/\beta}_{i\,p_x^K} \varphi_{p_x^K} + c^{\alpha/\beta}_{i\,p_y^K} \varphi_{p_y^K} + c^{\alpha/\beta}_{i\,p_z^K} \varphi_{p_z^K}
$$

Alle im folgenden zur Berechnung der g-Tensoren verwendeten MO-Verfahren benutzen zur Bestimmung der Molekülorbitale als Atomorbitale die in Abschnitt 5.1.7 beschriebenen Slater-Orbitale. Für diese lassen sich die verbliebenen Einzentren-Integrale analytisch lösen. Mit

$$
p^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial^2 r} r + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2
$$

und

$$
\hat{L}^2 \left| \varphi_{nlm} \right\rangle = \hbar^2 l(l+1) \left| \varphi_{nlm} \right\rangle
$$

ergibt sich für die Integrale des ersten Terms

$$
\left\langle \varphi_{nlm} \middle| \; p^2 \; \middle| \varphi_{nl'm'} \right\rangle = \hbar^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'} \zeta^2 \left\{ 1 - \frac{2[n(n-1) - l(l+1)]}{n(2n-1)} \right\}
$$

Die Integrale des zweiten Terms reduzieren sich auf die Erwartungswerte von $1/r_K$, im folgenden wird deshalb bei der Behandlung der resultierenden Integrale folgende Abkürzung verwendet

$$\sigma_K = \left\langle \frac{Z_K}{r_K} \right\rangle = \frac{(2\zeta_K)^{2n+1}}{(2n)!} Z_K \int_0^\infty r^{2n-1} e^{-2\zeta_K r_K}\, dr \tag{5.14}$$

Die von Null verschiedenen Integrale des zweiten Terms sind

$$\begin{aligned}
\left\langle \varphi_{s^K} \middle| Z_K \frac{r_a^2}{r^3} \middle| \varphi_{s^K} \right\rangle &= \frac{\sigma_K}{3} \\
\left\langle \varphi_{p_b^K} \middle| Z_K \frac{r_a^2}{r^3} \middle| \varphi_{p_b^K} \right\rangle &= (1 + 2\,\delta_{ab})\, \frac{\sigma_K}{5} \\
\left\langle \varphi_{p_a^K} \middle| Z_K \frac{r_a r_b}{r^3} \middle| \varphi_{p_b^K} \right\rangle &= (1 - \delta_{ab})\, \frac{\sigma_K}{5}
\end{aligned}$$

Für die Integrale des dritten und vierten Terms, die den Erwartungswert von $1/r_K^3$ enthalten, wird der Spin-Bahn-Kopplungsparameter ξ_K verwendet

$$\xi_K = \frac{e^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{Z_K}{r_K^3} \right\rangle = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{(2\zeta_K)^{2n+1}}{(2n)!} Z_K \int_0^\infty r^{2n-3} e^{-2\zeta_K r_K}\, dr = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{Z_K \zeta_K^3}{3} \tag{5.15}$$

Ein Problem hierbei besteht allerdings darin, daß der hier verwendete Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{LS}$ für die Spin-Bahnkopplung auf einer Ableitung für ein Elektron in einem kugelsymmetrischen Potential V beruht, das umgekehrt proportional zum Abstand vom Kern r abnimmt. Nur in diesem Fall gilt tatsächlich, daß

$$\mathcal{H}_{LS} = \frac{1}{2mc^2} \frac{Ze^2}{r^3}$$

mit Z als der Ladung des Zentrums, in dem sich das Elektron bewegt. Anderenfalls müßte der korrekte Ausdruck

$$\mathcal{H}_{LS} = \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

verwendet werden. Tatsächlich ist aber das Potential, in dem sich ein Elektron in einem Atom mit mehr als einem Elektron bewegt aufgrund der Abschirmeffekte durch die anderen Elektronen weder notwendigerweise kugelsymmetrisch, noch nimmt es streng mit $1/r$ ab. In den Arbeiten von Stone und Angstl wird dieses Problem teilweise dadurch umgangen, daß anstelle der entsprechend Gl. (5.15) berechneten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_K experimentell bestimmte Größen verwendet werden, während zur Berechnung der σ_K entsprechend Gl. (5.14) anstatt der vollen Kernladungen Z_K die reduzierten Ladungen Z_K^* des *cores* verwendet werden.

Mit diesen Ausdrücken lassen sich die Elemente des g-Tensors g^{ab} schreiben als

$$g^{ab} = \left(g_e + \Delta g_1^{ab}\right) \delta_{ab} + \Delta g_2^{ab} + \Delta g_3^{ab} \tag{5.16}$$

mit den Termen

$$\Delta g_1^{ab} = -g_e \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\{ \sum_K \zeta_K^2 \sum_{\mu_K} \left[\left| c^{\alpha}_{n+1\,\mu} \right|^2 + \sum_{i=1}^{n} \left(\left| c^{\alpha}_{i\,\mu} \right|^2 - \left| c^{\beta}_{i\,\mu} \right|^2 \right) \right] k(n_K, l_{\mu_K}) \right\}$$

mit

$$k(n_K, l_{\mu_K}) = 1 - \frac{2[n_K(n_K-1) - l_{\mu_K}(l_{\mu_K}+1)]}{n_K(2n_K-1)}$$

Die Summe über alle μ_K bezieht sich auf die zum Atom K gehörenden Atomorbitale, für μ_K ist also s^K, p_x^K, p_y^K und p_z^K einzusetzen.

$$\begin{aligned}
\Delta g_2^{aa} &= g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_K \sigma_K \left\{ \frac{2}{3} \left| c^{\alpha}_{n+1\,s^K} \right|^2 + \frac{2}{5} \left| c^{\alpha}_{n+1\,p_a^K} \right|^2 + \frac{4}{5} \left| c^{\alpha}_{n+1\,p_b^K} \right|^2 + \frac{4}{5} \left| c^{\alpha}_{n+1\,p_c^K} \right|^2 \right. \\
&\qquad + \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{2}{3} \left(|c^{\alpha}_{i\,s^K}|^2 - \left| c^{\beta}_{i\,s^K} \right|^2 \right) + \frac{2}{5} \left(\left| c^{\alpha}_{i\,p_a^K} \right|^2 - \left| c^{\beta}_{i\,p_a^K} \right|^2 \right) \right. \\
&\qquad\qquad \left. \left. + \frac{4}{5} \left(\left| c^{\alpha}_{i\,p_b^K} \right|^2 - \left| c^{\beta}_{i\,p_b^K} \right|^2 \right) + \frac{4}{5} \left(\left| c^{\alpha}_{i\,p_c^K} \right|^2 - \left| c^{\beta}_{i\,p_c^K} \right|^2 \right) \right] \right\} \\
\Delta g_2^{ab} &= -g_e \frac{e^2}{4mc^2} \sum_K \frac{2}{5} \sigma_K \,\mathrm{Re} \left\{ c^{\alpha *}_{n+1\,p_a^K} \, c^{\alpha}_{n+1\,p_b^K} \right. \\
&\qquad \left. + \sum_{i=1}^{n} \left(c^{\alpha *}_{i\,p_a^K} \, c^{\alpha}_{i\,p_b^K} - c^{\beta *}_{i\,p_a^K} \, c^{\beta}_{i\,p_b^K} \right) \right\} \qquad \text{für } a \neq b \\
\Delta g_3^{ab} &= g_e \hbar^2 \,\mathrm{Re} \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} \sum_{j=n+2}^{m} \frac{\sum_L {}^a_L v^{\alpha}_{ij} \sum_K \xi_K \, {}^b_K v^{\alpha\,*}_{ij}}{\varepsilon^{\alpha}_i - \varepsilon^{\alpha}_j} \right. \\
&\qquad \left. - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=n+1}^{m} \frac{\sum_L {}^a_L v^{\beta}_{ij} \sum_K \xi_K \, {}^b_K v^{\beta\,*}_{ij}}{\varepsilon^{\beta}_i - \varepsilon^{\beta}_j} \right\}
\end{aligned}$$

mit

$${}^a_K v^{\alpha}_{ij} = c^{\alpha *}_{i\,p_b^K} \, c^{\alpha}_{j\,p_c^K} - c^{\alpha *}_{i\,p_c^K} \, c^{\alpha}_{j\,p_b^K} \qquad \text{mit } a, b, c \text{ zyklisch}$$

und dem analogen Ausdruck für ${}^a_K v^{\beta}_{ij}$.

Bei Verwendung der MNDO-, AM1- oder PM3-Parametrisierung muß im übrigen noch berücksichtigt werden, daß dort unterschiedliche Slater-Orbital-Exponenten ζ_K für s- und p-Zustände verwendet werden. Daraus folgen unterschiedliche Werte für die σ_K (Gl. (5.14)). Dies muß bei der Berechnung von Δg_1 berücksichtigt werden.

Es sei nur am Rande angemerkt, daß der so berechnete g-Tensor kein symmetrischer Tensor ist [30], so daß es notwendig ist, alle seine Komponenten zu berechnen. Dies stellt keinen Widerspruch dazu dar, daß bei Messungen immer ein symmetrischer g-Tensor bestimmt wird, da dort nicht der g-Tensor selbst, sondern Übergangsenergien zwischen Zuständen mit Spin-Quantenzahlen $m_s = \pm\frac{1}{2}$ gemessen werden, deren Größe vom Produkt des g-Tensors mit seiner Transponierten abhängen (vgl. auch Abschnitt 4.2.3). Für die hier betrachteten Moleküle mit kleiner g-Anisotropie ergibt sich der gemessene g-Tensor $\underline{G}_{\text{exp}}$ in guter Näherung aus dem theoretisch berechneten entsprechend

$$\underline{G}_{\text{exp}} = \frac{1}{2}\left(\underline{G} + \underline{G}^T\right)$$

Dieser g-Tensor ist symmetrisch und zum Zwecke des Vergleichs mit den Hauptwerten und Achslagen aus den Messungen zu diagonalisieren.

Den Ausdruck von Stone für den g-Tensor erhält man, wenn man den relativistischen und diamagnetischen Anteil Δg_1 und Δg_2 vernachlässigt sowie von RHF-Funktionen ausgeht, was zum Verschwinden der Polarisationsterme führt. Er kann folglich zusammengefaßt werden durch

$$g^{ab} = g_e \delta_{ab} + \Delta g_o^{ab} + \Delta g_u^{ab} \tag{5.17}$$

mit

$$\begin{aligned}
\Delta g_o^{ab} &= g_e \sum_{i=1}^{n} \sum_{K,L} \frac{\xi_K \left\langle \psi_{n+1} \middle| L_L^a \middle| \psi_i \right\rangle \left\langle \psi_i \middle| L_K^b \middle| \psi_{n+1} \right\rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_{n+1}} \\
\Delta g_u^{ab} &= g_e \sum_{i=n+2}^{m} \sum_{K,L} \frac{\xi_K \left\langle \psi_{n+1} \middle| L_L^a \middle| \psi_i \right\rangle \left\langle \psi_i \middle| L_K^b \middle| \psi_{n+1} \right\rangle}{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_i}
\end{aligned}$$

Die Δg_o resultieren also aus Beiträgen zum g-Tensor aufgrund von Anregungen aus den besetzten Zuständen in das halbbesetzte Orbital, die Δg_u aus Anregungen vom halbbesetzten in die unbesetzten Orbitale.

5.2.2 Anmerkungen zur Näherung von Stone

Bei Anwendung der Stoneschen Formel ergeben sich in den vielen Fällen, insbesondere für planare Moleküle mit einem elektronischen π-System, systematisch zu kleine Werte für die Abweichungen der g-Tensor-Hauptwerte von dem des freien Elektrons g_e. Als Erklärung hierfür wurde darauf verwiesen, daß anstelle der korrekten Anregungsenergien Differenzen von Orbitalenergien verwendet werden. Zum Ausgleich dieser systematisch zu kleine g-Tensor-Werte wurde, ähnlich den Überlegungen in [16], von M. Plato zur Berechnung der g-Tensoren insbesondere des primären Donors im Reaktionszentrum semiempirische Korrekturfaktoren λ_o und λ_u eingeführt [66], so daß

$$g_{ab} = g_e\, \delta_{ab} + \lambda_o\, \Delta g_o^{ab} + \lambda_u\, \Delta g_u^{ab} \tag{5.18}$$

Die Werte der beiden Korrekturfaktoren wurden durch Anpassung der theoretischen an die experimentellen g-Faktoren einer Reihe von Chinonen bestimmt. Die sich daraus ergebenden Werte im Rahmen der INDO-Parametrisierung sind $\lambda_o = 3$ und $\lambda_u = 1$.

Diese Vorgehensweise lieferte recht gute Werte für Chinone und auch die Übereinstimmung des so berechneten g-Tensors für *Rb. sphaeroides* R-26 mit den gemessenen Werten [44, 43] ist weitestgehend zufriedenstellend. Allerdings ist die

Notwendigkeit, semiempirische Parameter benutzen zu müssen, recht unbefriedigend. Bei Anpassung dieser Größen mit Hilfe von Chinon (bzw. einer Reihe von Chinonen) ist nämlich zu beachten, daß beim Chinon die Abweichungen der g-Tensor-Komponenten vom g-Faktor des freien Elektrons g_e außer für Δg^{xx} und Δg^{yy} verschwinden. Dies bedeutet andererseits, daß nur noch die zwei verbliebenden Größen, nämlich Δg^{xx} und Δg^{yy} mittels ebenfalls zweier semiempirischer Größen, λ_o und λ_u, angepaßt werden, so daß die Anpassung bei nur einem Molekül beliebig gut wird, wenn diese folgendermaßen gewählt werden

$$\lambda_o = \frac{\Delta g^x \Delta g_u^y - \Delta g^y \Delta g_u^x}{\Delta g_o^x \Delta g_u^y - \Delta g_o^y \Delta g_u^x}$$
$$\lambda_u = \frac{\Delta g^x \Delta g_o^y - \Delta g^y \Delta g_o^x}{\Delta g_u^x \Delta g_o^y - \Delta g_u^y \Delta g_o^x}$$

Bei sehr ähnlichen Molekülen kann die Übereinstimmung immer noch exzellent sein, es bleibt aber unklar, ob die so bestimmten semiempirischen Parameter auch für andere Molekülklassen verwendet werden können. Hinzu kommt, daß nicht überzeugend erklärt werden kann, warum gerade diese Wahl der semiempirischen Parameter notwendig ist, d. h. warum die Beiträge durch Übergänge von β-Elektronen aus den doppelt besetzten in das halbbesetzte Orbital ein anderes Gewicht haben sollten als die der Übergänge von α-Elektronen vom halbbesetzten in höhere unbesetzte Zustände.

Ziel der folgenden Ausführungen ist deshalb zu untersuchen, ob es möglich ist, auf diese Parameter ganz zu verzichten. Außerdem ist es von Interesse festzustellen, ob es zur Berechnung von g-Faktoren notwendig ist, UHF-Funktionen zu verwenden oder ob auch mit RHF-Funktionen genügend gute Ergebnisse erzielt werden können. Dies ist nicht nur wegen der bei Rechnungen mit RHF-Funktionen wesentlich reduzierten Rechenzeit von Interesse, sondern auch wegen der sich bei UHF-Rechnungen ergebenden unphysikalisch großen Erwartungswerten des Spin-Operators $\hat{S}^2$, die Zweifel daran aufkommen lassen, inwieweit die UHF-Funktionen überhaupt für die hier durchgeführten Rechnungen geeignet sind.

5.3 Konkrete Berechnung von g-Tensoren

Entsprechend den Formeln von Stone und Angstl wurden die zur Berechnung der g-Tensoren erforderlichen Programme geschrieben und für einen Satz von Testmolekülen Rechnungen durchgeführt. Als Testmoleküle dienten dabei zwei reine Kohlenwasserstoff-Systeme, nämlich das Phenyl-Radikal und das Biphenyl-Anion. Dabei handelt es sich beim Phenyl-Radikal um ein σ-Radikal, während sich beim Anion des Biphenyls (wie auch bei den anderen beiden Testmolekülen) das ungepaarte Elektron im π-System des Moleküls delokalisiert ist, so daß sich die Eigenschaften des g-Tensors grundlegend unterscheiden sollten. Zum anderen wurden zwei (ebenfalls planare) Systeme verwendet, die 'schwere' Atome, nämlich Sauerstoff enthalten, zum einen das p-Benzo-Semichinon-Anion-Radikal (im folgenden meist als Chinon bezeichnet), zum anderen ein Modell für das Tyrosin-Radikal, ein *p*-Methyl-Phenoxyl-Radikal (das im folgenden durchgehend als Tyrosin-Radikal bezeichnet wird). Zu den ersten beiden Molekülen waren bereits in der Arbeit von Angstl [4] Rechnungen durchgeführt worden, die mit den hier durchgeführten Rechnungen verglichen werden können, die beiden anderen sind insbesondere dadurch von Interesse, daß bei diesen der g-Tensor aufgrund des großen Spin-Bahn-Kopplungsparameters vom Sauerstoff dominiert sein sollte, eine Situation, wie sie ähnlich im Kation des primären Donors des Reaktionszentrums zu erwarten ist. Außerdem unterscheiden sich die Moleküle in ihrer chemischen Struktur soweit, daß zu erwarten ist, daß mögliche Verbesserungen bei der Berechnung der g-Tensoren nicht nur für eine beschränkte Molekülklasse Gültigkeit haben.

5.3.1 Strukturbestimmung

Zunächst mußten allerdings Annahmen über die räumliche Struktur der betreffenden Moleküle gemacht werden. Für zwei der Moleküle, das Biphenyl und das *p*-Benzochinon, sind aus der Literatur Röntgenstruktur- und zum Teil auch Elektronenstreuungsdaten bekannt. Die Röntgenstrukturdaten für das Biphenyl wurden an einem bis(tetraglyme)-Kalium-Biphenyl-Kristall gewonnen [61]. In der selben Arbeit finden sich außerdem Werte für den g-Tensor des Biphenyls in diesem System. Da das bis(tetraglyme)Kalium-Biphenyl ein Ionen-Paar ist, geben Röntgenstrukturdaten die räumliche Struktur für das Biphenyl-Anion wieder und nicht die des neutralen Moleküls. Röntgenstrukturdaten für das *p*-Benzochinon werden in [82] angegeben, Elektronenstreuungsdaten für dieses System in der Gasphase finden sich

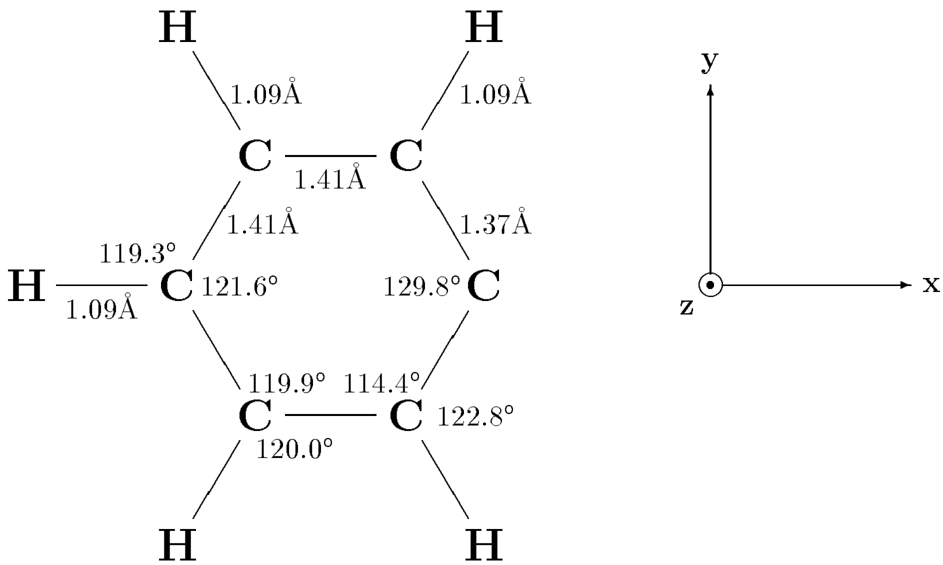

Abbildung 5.1: Geometrie und Molekülachsensystem für das Phenyl-Radikal

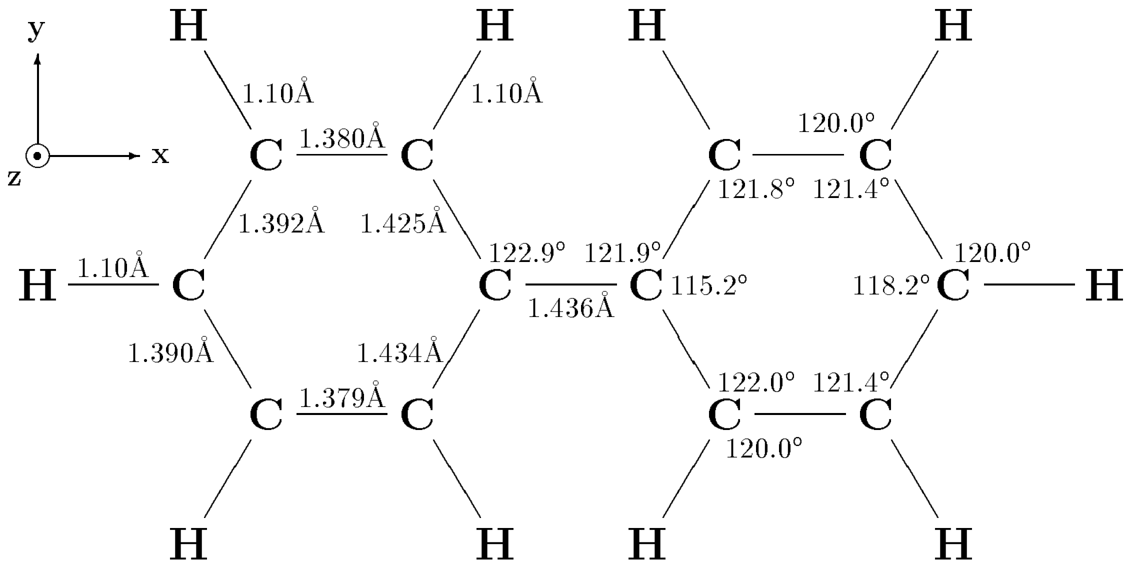

Abbildung 5.2: Geometrie und Molekülachsensystem für das Biphenyl-Radikal entsprechend den Röntgenstrukturdaten aus [61]

in [81]. Allerdings wurden dabei sowohl die Röntgenstruktur- als auch die Elektronenstreuungsdaten am neutralen *p*-Benzochinon aufgenommen.

Für das Phenyl- als auch das Tyrosin-Radikal sind keine Röntgenstrukturdaten bekannt. Deshalb mußten für beide Radikale die Ergebnisse von Geometrieoptimierungen mittels Molekülorbitalrechnungen verwendet werden, für die das kommerziell

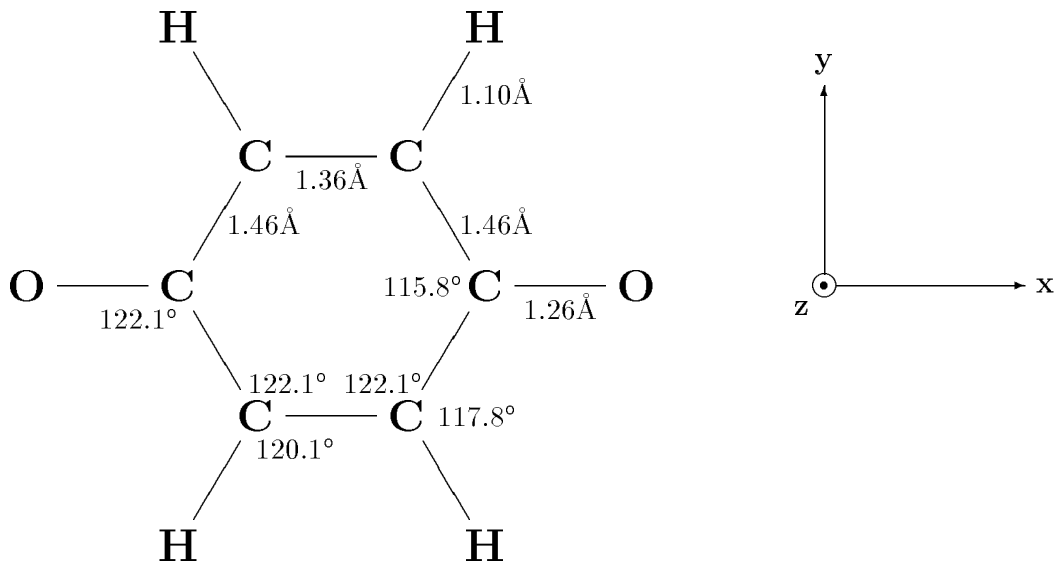

Abbildung 5.3: Geometrie und Molekülachsensystem für das Chinon$^{\cdot-}$

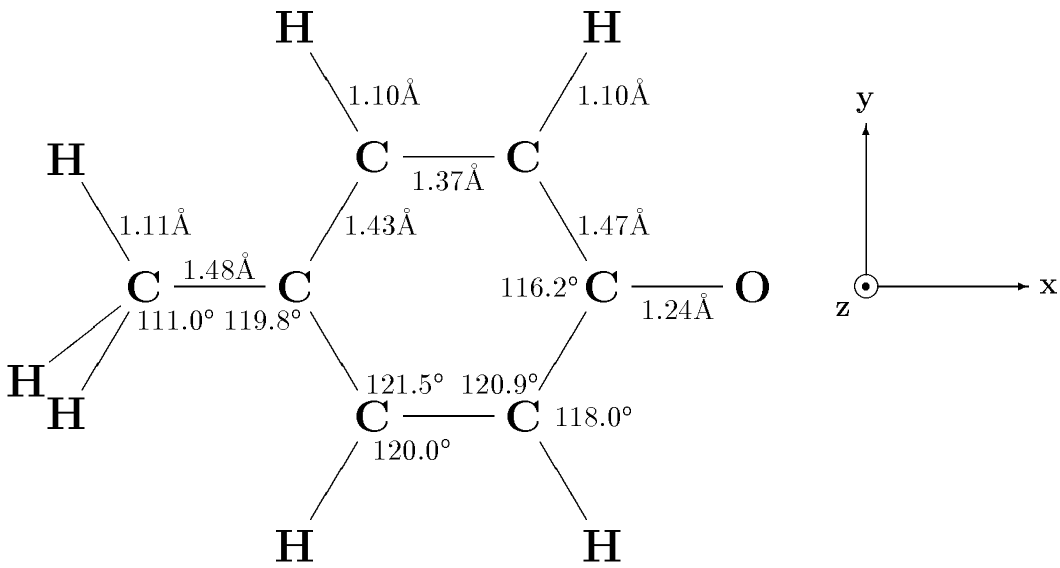

Abbildung 5.4: Geometrie und Molekülachsensystem für das Tyrosin-Radikal

erhältliche AMPAC-Programmpaket [3] verwendet wurde. Zum Test der verschiedenen Methoden wurden entsprechende Rechnungen auch für das Biphenyl- und das *p*-Benzochinon-Anion durchgeführt. Zum Vergleich der verschiedenen Verfahren wurden für alle vier Testmoleküle Rechnungen mit der MNDO-, AM1- und der PM3-Approximation und sowohl mit RHF- als auch mit UHF-Funktionen durchgeführt. Dabei ergab sich, daß alle drei Methoden nur geringfügig voneinander abweichende Ergebnisse lieferten: Die Differenzen in den Bindungslängen lagen im Bereich von 0.02–0.03 Å, die der Bindungswinkel betrugen meist weniger als 1°. Auch die Übereinstimmung der berechneten Werte für das Biphenyl und *p*-Benzochinon mit den experimentellen Werten war zufriedenstellend, die Abweichungen lagen bis auf eine Ausnahme in der gleichen Größenordnung wie die der verschiedenen MO-Methoden untereinander. Die einzige systematische Abweichung trat beim *p*-Benzochinon auf: Lag die gemessene C–C-Doppelbindungslänge bei 1.32 Å, so war die entsprechende berechnete Bindungslänge des Anions mit 1.36–1.37 Å systematisch etwas größer. Das gleiche galt für die C–O-Bindung, diese ergab sich aus den Messungen zu 1.22 Å bzw. 1.23 Å, während die Rechnungen durchgehend eine Länge von 1.26 Å ergaben. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da zum einen beim Anion der Phenyl-Ring aromatisch ist und die Bindungslängen folglich größer als die Doppelbindungen im neutralen Molekül sind, zum anderen die C-O-Bindungen keine Doppelbindungen mehr sind, sondern einen Zwischenzustand zwischen Doppel- und Einfachbindung darstellen und insofern länger als im neutralen Chinon sind. Aus diesem Grund wurde bei den folgenden Berechnungen für das Chinon nicht die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte sondern die sich aus den MO-Rechnungen ergebende Geometrie zugrunde gelegt.

Ein weiterer Unterschied ergab sich allerdings auch zwischen den verschiedenen Rechnungen beim Biphenyl-Anion: Beim MNDO/UHF- und, abhängig von der Ausgangskonfiguration, auch beim MNDO/RHF-Verfahren ergab sich ein Twistwinkel zwischen den Ebenen der beiden Phenyl-Ringe von 40°, während AM1-Rechnungen, ebenfalls abhängig von den Anfangsbedingungen, einen Twistwinkel von ca. 25° lieferten und schließlich PM3 immer zu einem Winkel von 0° führte. Zum Verständnis dieses Ergebnisses ist sicherlich von Interesse, daß zwar entsprechend der Röntgenstrukturdaten im Kristall von einem planaren Molekül auszugehen ist, aber aus ESR-Messungen an flüssiger Lösung bekannt ist, daß dort das Biphenyl-Anion einen Twistwinkel von ca. 40° aufweist [56, 55]. Da die hier zum Vergleich mit den Rechnungen verwendeten g-Tensor-Werte von Messungen am kristallinen System stammen, wird im folgenden von einer planaren Struktur des Biphenyl-Anions ausgegangen.

In Abb. 5.1 ist die verwendete Strukur des Phenyl-Radikals, wie sie sich durch Bildung des Mittelwerts der Ergebnisse für die verschiedenen MO-Verfahren ergibt, dargestellt. Das Molekülachsensystem ist ebenfalls eingezeichnet, wobei die z-Achse senkrecht auf der Molekülebene steht. Die (planare) Struktur des Biphenyls ist in Abb. 5.2 dagestellt. Hierbei wurden die Röntgenstrukturdaten aus [61] übernommen, insbesondere auch wegen der oben erwähnten Probleme bei den Rechnungen mit dem sich ergebendenden Twistwinkel. Die molekulare x-Achse weist in Richtung der Bindung zwischen den beiden Phenyl-Ringe, die y-Achse liegt senkrecht dazu in der Molekülebene und die z-Achse steht senkrecht auf der Molekülebene.

Für das p-Benzochinon-Anion wurden dagegen die berechneten Werte verwendet, die Struktur ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die x-Achse des Molekülsystems liegt in Richtung der C–O-Bindung, die y-Achse senkrecht dazu in der Molekülebene und die z-Achse steht dementsprechend senkrecht auf dieser Ebene. Da für das Tyrosin-Radikal keine experimentellen Daten vorlagen wurde ebenfalls die sich aus den Rechnungen ergebende Struktur verwendet, die in der Abb. 5.4 samt dem Molekülachsensystem dargestellt ist.

5.3.2 g-Faktor-Rechnungen nach Stone und Angstl

Mit diesen Strukturen wurden mit allen drei Verfahren (d. h. MNDO, AM1 und PM3) die LCAO-Koeffizienten berechnet, sowohl mit RHF- als auch UHF-Funktionen. Die Ergebnisse der anschließenden g-Tensor-Rechnungen für die vier Testmoleküle sind in Tab. 5.1–5.4 wiedergegeben. Mit ST_R sind die Ergebnisse entsprechend Stones Formel (d. h. RHF-Funktionen und keine Berücksichtigung von diamagmetischem Anteil oder relativistischer Massenkorrektur) bezeichnet, mit $S\lambda$ die nach der gleichen Formel, aber unter Anwendung der oben beschriebenen semiempirischen Korrekturfaktoren (mit $\lambda_o = 4$ und $\lambda_u = 1$), berechneten g-Werte und mit AN_R bzw. AN_U in den nächsten Spalten die entsprechend Angstls Formel (also mit diamagnetischen und relativistischen Termen) mit RHF- bzw. UHF-Funktionen bestimmten Werten. Durch Vergleich der mit ST_R und AN_R überschriebenen Spalten kann der Einfluß der diamagnetischen und relativistischen Korrektur leicht bestimmt werden. In der letzten Spalte sind schließlich die experimentellen

Tabelle 5.1: Hauptwerte von Δg für das Phenyl-Radikal.
ST_R: Werte entsprechend Stones Formel, $S\lambda_R$: Werte entsprechend Stones Formel mit semiempirischen Korrekturfaktoren, AN_R: Werte entsprechend Angstls Formel mit RHF-Funktionen, AN_U: Werte nach Angstls Formel mit UHF-Funktionen. Experimentelle Daten aus [40].

		ST_R	$S\lambda_R$	AN_R	AN_U	exp.
MNDO	$\Delta g_x \cdot 10^5$	0	5	-12	-13	-2 ±50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-29	61	-39	-21	-92 ±50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	87	-9	-10	108 ±50
AM1	$\Delta g_x \cdot 10^5$	0	5	-12	-10	-2 ±50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-34	37	-41	-25	-92 ±50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	4	100	-3	-8	108 ±50
PM3	$\Delta g_x \cdot 10^5$	0	7	-11	-13	-2 ±50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-31	36	-40	-25	-92 ±50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	6	96	-3	-8	108 ±50

Werte angegeben[3]. Da die g-Tensoren aller untersuchten Systeme in den gewählten Molekülachsensystemen diagonal sind (d. h. das Molekülachsensystem und das Eigensystem des g-Tensors zusammenfallen), sind jeweils nur die Hauptwerte des g-Tensors angegeben.

Die Ergebnisse mit dem Stoneschen Ansatz sind äußerst dürftig – zum Teil stimmt nicht einmal die Zuordnung der g-Tensor-Eigenwerte zu den Achsen. Auch die semiempirischen Korrekturfaktoren bewirken nur beim Chinon und Tyrosin eine merkliche Verbesserung – allerdings waren sie gerade so gewählt worden, daß sie möglichst gute Ergebnisse für das Chinon liefern.

Auch die Verwendung von Angstls erweiterter Formel führt weder für RHF- noch für UHF-Funktionen (AN_R bzw. AN_U) zu einer wesentlichen Verbesserung. Die bei Angstls Formel zusätzlich berücksichtigten diamagnetischen Beiträge betrugen zwischen minimal $3 \cdot 10^{-5}$ (beim Phenyl) und maximal $11 \cdot 10^{-5}$ (beim Chinon), die relativistischen Terme lagen zwischen $-14 \cdot 10^{-5}$ für das Phenyl und $-27 \cdot 10^{-5}$ für das Chinon.

Als positiver Befund kann betrachtet werden, daß in allen Fällen zumindest die Lage der Hauptachsen der g-Tensoren mit denen zusammenfällt, die bereits entsprechend Symmetrieüberlegungen zu erwarten waren und mit den Molekülachsen übereinstimmen. Die größten Abweichungen zwischen den berechneten Eigenvektoren des g-Tensors und den entsprechenden Molekülachsen betrugen weniger als 2°, die mei-

[3] Für das Tyrosin konnten nicht die genaueren Werte aus Hochfeld-Messungen verwendet werden [83], da diese nur die Daten für das Tyrosin in einer Proteinumgebung, die die g-Werte durch Waserstoff-Brückenbindungen stark beeinflußt, wiedergeben.

Tabelle 5.2: Hauptwerte von Δg für Biphenyl$^{\cdot-}$. Experimentelle Daten aus [61].

		ST_R	$S\lambda_R$	AN_R	AN_U	exp.
MNDO	$\Delta g_x \cdot 10^5$	24	151	13	29	102 ± 2
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-37	3	-48	-49	32 ± 2
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-14	-14	-3 ± 2
AM1	$\Delta g_x \cdot 10^5$	23	151	14	27	102 ± 2
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-39	2	-48	-45	32 ± 2
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-12	-13	-3 ± 2
PM3	$\Delta g_x \cdot 10^5$	21	147	10	24	102 ± 2
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-39	5	-51	-47	32 ± 2
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-15	-16	-3 ± 2

sten lagen sogar deutlich darunter. Dies blieb auch so, wenn zu Testzwecken die MO-Rechnungen in einem verdrehten Molekülachsensystem durchgeführt wurden, das Ergebnis wurde also nicht durch die bereits 'richtige' Wahl der Molekülachsen herbeigeführt.

Von Interesse dürfte an dieser Stelle der Vergleich mit den Rechnungen von Angstl [4] am Phenyl-Radikal und Biphenyl-Anion sein. Als MO-Parametrisierung verwendete Angstl das INDO-Verfahren, sowohl mit RHF- als auch UHF-Funktionen. Für die Molekülstruktur verwendete er beim Phenyl Standardgeometrien [69], für das Biphenyl die auch hier verwendeten Daten aus der Röntgenstrukturanalyse. In seiner Arbeit sind folgende Werte angegeben, die sich mit den

Tabelle 5.3: Hauptwerte von Δg für Chinon$^{\cdot-}$. Experimentelle Daten aus [9].

		ST_R	$S\lambda_R$	AN_R	AN_U	exp.
MNDO	$\Delta g_x \cdot 10^5$	23	341	8	54	413 ± 5
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	47	292	31	76	294 ± 5
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-19	-24	-3 ± 5
AM1	$\Delta g_x \cdot 10^5$	15	316	2	35	413 ± 5
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	30	256	17	59	294 ± 5
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-17	-21	-3 ± 5
PM3	$\Delta g_x \cdot 10^5$	39	391	25	49	413 ± 5
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	41	297	27	70	294 ± 5
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-18	-18	-3 ± 5

Tabelle 5.4: Hauptwerte von Δg für das Tyrosin-Radikal. Experimentelle Daten aus [25].

		ST_R	$S\lambda_R$	AN_R	AN_U	exp.
MNDO	$\Delta g_x \cdot 10^5$	12	206	-1	46	438 $\pm$50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	3	137	-10	17	218 $\pm$50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-16	-19	-2 $\pm$50
AM1	$\Delta g_x \cdot 10^5$	10	203	-2	35	438 $\pm$50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-1	132	-12	12	218 $\pm$50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-14	-16	-2 $\pm$50
PM3	$\Delta g_x \cdot 10^5$	28	264	15	49	438 $\pm$50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	5	155	-8	19	218 $\pm$50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	0	-16	-15	-2 $\pm$50

hier vorgestellten Werten vergleichen lassen und die in Tab. 5.5 wiedergegeben sind: In der ersten Spalte ($\overline{AN}_R$) die Berechnung von $\underline{G}$ nach der Angstls Formel mit RHF-Funktionen, d. h. unter Berücksichtigung des diamagnetischen und relativistischen Anteils, sowie in der zweiten und dritten Spalte ($\overline{A\lambda}_R$ bzw. $\overline{A\lambda}_U$) die entsprechenden Rechnungen mit RHF- bzw. UHF-Funktionen unter Verwendung der semiempirischen Parameter $\lambda_o = \lambda_u = 4$.

Offensichtlich sind die von Angstl berechneten Werte nicht besser als die mit den moderneren MO-Parametrisierungen berechneten – es ergeben sich die gleichen charakteristischen Fehler wie die viel zu kleine g_z-Komponente beim Phenyl oder die negative statt positive g_y-Komponente für das Biphenyl. Dies spricht dafür, daß einige der in den Rechnungen verwendeten Näherungen nicht zulässig sind.

Tabelle 5.5: Ergebnisse für Δg der Hauptwerte von Phenyl und Biphenyl aus Angstls Arbeit [4]

		$\overline{AN}_R$	$\overline{A\lambda}_R$	$\overline{A\lambda}_U$	exp.
Phenyl	$\Delta g_x \cdot 10^5$	-9	-8	-5	-2 $\pm$ 50
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-30	-97	-72	-92 $\pm$ 50
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	0	23	-7	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot -}$	$\Delta g_x \cdot 10^5$	2	33	33	102 $\pm$ 2
	$\Delta g_y \cdot 10^5$	-30	-95	-72	32 $\pm$ 2
	$\Delta g_z \cdot 10^5$	-11	-11	-11	-3 $\pm$ 2

5.3.3 Korrektur des Energienenners

In Anbetracht der wenig zufriedenstellenden Ergebnisse sowohl des Stoneschen wie auch des Angstlschen Ansatzes wurden Wege gesucht, diese Ergebnisse zu verbessern. Der erste ins Auge fallende Punkt war, daß die Anregungsenergien im Nenner des paramagnetischen Anteils der g-Tensor-Komponenten durch die Differenzen von Orbitalenergien ersetzt werden. Erstmals von Morikawa et al. [57] wurden für g-Tensor-Berechnungen als Anregungsenergien die Differenzen des Erwartungswerts des ungestörten Hamilton-Operators im Grund- und angeregten Zustand verwendet. Als Anregungsenergie eines Elektrons mit α-Spin aus dem im Grundzustand besetzten Orbital k in das unbesetzte Orbital l ergibt sich dann

$$\Delta E_{k\alpha\rightarrow l\alpha} = \varepsilon_l^\alpha - \varepsilon_k^\alpha - J_{l\alpha,k\alpha} + K_{l\alpha,k\alpha} \tag{5.19}$$

mit den Coulomb- und Austauschintegralen $J_{l\alpha,k\alpha}$ und $K_{l\alpha,k\alpha}$. Für Elektronen mit β-Spin gilt die entsprechende Formel, wenn überall der Index α durch β ersetzt wird. Eine Ableitung dieses Ausdrucks wird in Anhang D gegeben. Die Berechnung der Coulomb- und Austausch-Integrale im Rahmen der verwendeten MNDO-, AM1- und PM3-Parametrisierungen wird in Anhang E diskutiert.

Da das Coulomb-Integral i. a. größer als das Austausch-Integral ist, sind die so berechneten Anregungsenergien kleiner als die Differenzen der entsprechenden Orbitalenergien. Dadurch erhält man tendenziell größere paramagnetischen Anteile zu den g-Tensor-Komponenten. Die Ergebnisse der Berechnungen mit Angstls

Tabelle 5.6: Werte von Δg bei Korrektur des Energienenners nach Morikawa et al. [57].

	Δg	MNDO		AM1		PM3		exp.
	$\times 10^5$	AM_U	AM_R	AM_U	AM_R	AM_U	AM_R	
Phenyl	Δg_x	-12	-10	-14	-7	-13	-3	-2 $\pm$ 50
	Δg_y	-36	-144	-45	-125	-43	140	-92 $\pm$ 50
	Δg_z	-12	-3	-8	29	-7	30	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot-}$	Δg_x	48	15	45	11	37	10	102 $\pm$ 2
	Δg_y	-78	-103	-79	-119	-75	-126	32 $\pm$ 2
	Δg_z	-15	-4	-13	-12	-15	-15	-3 $\pm$ 2
Chinon$^{\cdot-}$	Δg_x	135	570	82	538	134	1004	413 $\pm$ 5
	Δg_y	110	10	75	-92	85	-163	294 $\pm$ 5
	Δg_z	-22	-19	-20	-17	-17	-18	-3 $\pm$ 5
Tyrosin	Δg_x	126	-236	95	-146	142	-276	438 $\pm$ 50
	Δg_y	39	-24	12	-54	33	-53	218 $\pm$ 50
	Δg_z	-19	-16	-15	-14	-13	- 16	-2 $\pm$ 50

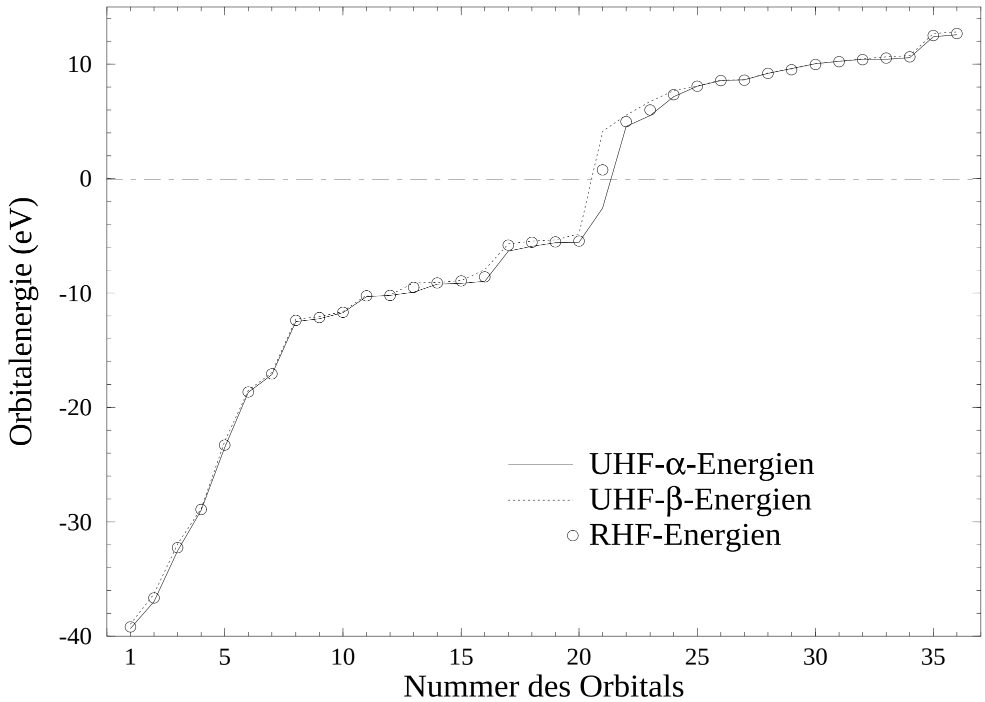

Abbildung 5.5: UHF- und RHF-Orbitalenergien (MNDO) für das Chinon$^{\cdot-}$

Formel unter Berücksichtigung dieser Korrektur (im folgenden auch als 'Morikawa-Korrektur' bezeichnet) für die vier Testmoleküle sind in Tab. 5.6 wiedergegeben. In der ersten Spalte für jedes der MO-Verfahren sind jeweils die Werte für Rechnungen mit UHF-Funktionen angegeben, in der zweiten die aus Rechnungen mit RHF-Funktionen.

Am auffälligsten sind bei den Werten in Tab. 5.6 die zum Teil extremen Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Rechnungen mit UHF- bzw. RHF-Funktionen und unterschiedlichen Parametrisierungen. Dies resultiert direkt aus den Orbitalenergien, wie sie sich aus den MO-Rechnungen ergeben. Als Beispiel sind in Abb. 5.5 die Orbitalenergien aus UHF- und RHF-Rechnungen mit der MNDO-Parametrisierung für das Chinon dargestellt. Auffällig ist bei den UHF-Energien der Sprung von ungefähr 10 eV für die α-Energien beim Übergang vom halbbesetzten (SOMO, *Singly Occupied Molecular Orbital*) in das erste unbesetzte Orbital (LUMO, *Lowest Unoccupied MO*), bei den β-Energien der Sprung beim Übergang vom obersten doppelt besetzten Orbital (HOMO, *Highest Occupied MO*) in das SOMO. Die Abstände der anderen Differenzen von Orbitalenergien zwischen benachbarten Orbitalen liegen dagegen bei nur 0.3–2 eV.

Die Orbitalenergien aus RHF-Rechnungen folgen dem gleichen Muster und stellen jeweils ungefähr den Mittelwert zwischen der Energie des α- und des β-Orbitals dar. Dies hat die Konsequenz, daß die Energie des halbbesetzten Orbitals (SOMO) genau zwischen dem niedrigen Wert des noch besetzten α- und dem hohen des un-

Tabelle 5.7: Werte von Δg der Hauptwerte für Phenyl und Biphenyl für RHF-Funktionen bei Korrektur des Energienenners nach Morikawa et al. [57] aus Angstls Arbeit [4].

	$\Delta g_x \cdot 10^5$	$\Delta g_y \cdot 10^5$	$\Delta g_z \cdot 10^5$
Phenyl	-9	-29	-2
Biphenyl$^{\cdot -}$	33	-33	-11

besetzten β-Orbitals liegt und somit beim Übergang von den doppelt besetzten in die unbesetzten Orbitale zwei Sprünge mit Energien von ca. 5 eV auftreten. Da die Morikawa-Energiekorrekturen ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen wie diese Sprünge, führt dies dazu, daß die Energienenner für die HOMO-SOMO- und SOMO-LUMO-Übergänge sehr klein (oder sogar negativ) werden können und die entsprechenden Summanden in der Störungsrechnung ein extrem großes Gewicht bekommen (extreme Beispiele stellen die mit verschiedenen Parametrisierungen berechneten RHF-Werten für Δg_y des Phenyls und Δg_x des Chinons dar). Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß diese Energiekorrektur nicht unkritisch bei Rechnungen mit RHF-Funktionen angewendet werden darf.

Offensichtlich sind aber auch die Werte aus Rechnungen mit UHF-Funktionen immer noch alles andere als zufriedenstellend, allerdings zeichnet sich eine positive Tendenz ab: Zumindest für die Moleküle mit Sauerstoffatomen, also Chinon und Tyrosin, wird die korrekte Abfolge der Hauptwerte wiedergegeben, d. h. $g_x > g_y > g_z$. Allerdings sind die Beträge noch wesentlich zu klein. Für die reinen Kohlenwasserstoffe kann dagegen kaum von einer Verbesserung gesprochen werden.

Im übrigen fällt auf, wenn man die Größe der Energiekorrekturen genauer untersucht, daß diese für die einzelnen Übergänge sehr unterschiedlich ausfallen. Es kommt dadurch zu einer Vertauschung der energetischen Reihenfolge der Orbitale, allerdings ergibt sich dabei ein widersprüchliches Bild – häufig kommt es dazu, daß für die Anregungsenergien z. B. gilt, daß $E_{i \to k} < E_{j \to k}$, aber gleichzeitig auch $E_{i \to l} > E_{j \to l}$. Daraus wird ersichtlich, daß auch mit diesen Energiekorrekturen keine wirklich korrekten Anregungsenergien berechnet werden können.

Auch hier ist wiederum ein Vergleich mit den Ergebnissen von Angstl im Rahmen der INDO-Parametrisierung [4] von Interesse. Dort sind allerdings nur die Werte bei Verwendung von RHF-Funktionen angegeben, die in Tab. 5.7 wiedergegeben sind. Diese stimmen offensichtlich auch nicht besser mit den experimentellen Werten überein als die mit Hilfe der moderneren MO-Parametrisierungen berechneten.

5.3.4 Korrekturen für Bahndrehimpuls und LS-Kopplung

Der nächste Ansatzpunkt zur Verbesserung der Ergebnisse ergab sich aus der Tatsache, daß bei der Ableitung des Ausdrucks für den g-Tensor zwei Approximationen eingeführt wurden. Zum einen werden bei der Berechnung des paramagnetischen Anteils des g-Faktors die Matrixelemente der kartesischen Komponente a der Bahndrehimpulse der Elektronen der Kerne L und L' bezogen auf den Ort des Kerns K durch die Summe aller Einzentren-Bahndrehimpulse ersetzt

$$\sum_{L,L'} \langle \chi_{L\,i} \mid L_K^a \mid \chi_{L'\,j} \rangle \to \sum_{L} \langle \chi_{L\,i} \mid L_L^a \mid \chi_{L\,j} \rangle$$

Zum anderen wird eine ähnliche Approximation bei der Bestimung des Erwartungswerts der Komponente b der Spin-Bahn-Kopplung verwendet:

$$\sum_{K',K''} \left\langle \chi_{K'\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \right| \chi_{K''\,j} \right\rangle \to \left\langle \chi_{K\,i} \left| \frac{Z_K}{r_K^3} L_K^b \right| \chi_{K\,j} \right\rangle$$

Somit werden die Berechnungen dieser Erwartungswerte auf Einzentrum-Terme beschränkt, was natürlich zu einer deutlichen Reduktion der Rechenzeit führt.

Während die zweite Annahme dadurch zu rechtfertigen ist, daß aufgrund des Faktors $1/r_K^3$ Mehrzentren-Terme nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften, ist die erste der beiden Näherungen nicht direkt einsichtig, wie bereits von Stone selbst zugegeben wurde. Dies könnte auch erklären, warum durch die Berücksichtigung der Korrekturen des Energienenners zwar eine Verbesserung der Ergebnisse für die Moleküle mit Zentren hoher Spin-Bahn-Kopplung eintrat, nicht aber für die reinen Kohlenwasserstoffe. Bei den erstgenannten Molekülen ist zu erwarten, daß der g-Tensor von diesen Atomen dominiert wird, während bei letzteren erst die korrekte Berechnung der Erwartungswerte von Bahndrehimpulsen und Spin-Bahn-Kopplungen der Elektronen aller Atome eine Verbesserung erhoffen läßt.

Es ist möglich, alle im vollständigen Ausdruck für den Erwartungswert des Bahndrehimpulses auftretenden Integrale bei Verwendung von Slater-Orbitalen als Basissatz analytisch zu lösen. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise und der vollständige Satz der verwendeten Ausdrücke ist in Anhang F gegeben. Ebenso wurde versucht, den aus der Spin-Bahn-Kopplung resultierenden zweiten Faktor genauer zu berechnen, um zu testen, ob die verwendete Näherung gültig ist. Hierbei wurden allerdings nur Zweizentren-Terme berücksichtigt, die dabei auftretenden Integrale sind zumindest teilweise analytisch lösbar. Ihre genaue Berechnung ist in Anhang G zusammengefaßt. Anzumerken ist, daß als Spin-Bahn-Kopplungsparameter ξ_K in allen Fällen die entsprechend Gl. (5.15) berechnete Größe

$$\xi_K = \frac{e^2}{2m^2c^2} Z_K^* \frac{\zeta_{p^K}^3}{3}$$

verwendet wurde, wobei Z_K^* die reduzierte Kernladung entsprechend den Werten in [69] ist (vgl. Tab. 5.8).

Allerdings stieg der Rechenaufwand um mehr als eine Größenordnung an, so daß selbst für die verhältnismäßig kleinen Testmoleküle die Rechnungen nur noch auf einer schnellen RISC-Maschine durchgeführt werden konnten, während die vorherigen Berechnungen auch in angemessener Zeit noch auf einem kleineren Personal

Tabelle 5.8: Reduzierte Kernladungen Z^* einiger Atome aus [69]

Atom	Z	Z^*
H	1	1.00
C	6	3.25
N	7	3.90
O	8	4.55

Computer möglich waren. Zur Anwendung dieses Verfahrens auch für größere Moleküle wäre es deshalb notwendig eine Beschränkung bei den Zwei- und Dreizentren-Termen z. B. auf die von benachbarten Atomen herrührenden einzuführen. Erste Tests hierzu zeigten, daß sich dadurch die Rechenzeit entscheidend reduzieren ließ und die Änderung der Ergebnisse nur im Bereich von ca. 5 % lagen.

In Tab. 5.9 sind die Ergebnisse der Rechnungen mit diesen erweiterten Formeln, bei denen die Morikawa-Energiekorrekturen beibehalten wurden, dargestellt. Mit ML_U sind die Werte überschrieben, die sich ergaben, wenn nur die erweiterten Ausdrücke für die Berechnung der Bahndrehimpulse verwendet wurden, mit $M\xi_U$ die, bei denen auch die Erweiterung bei der Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde. Auf die Darstellung der Ergebnisse von Rechnungen mit RHF-Funktionen wurde hier wegen der bereits im vorhergehenden Abschnitt genannten Probleme mit den Energienennern bei Verwendung der Morikawa-Energiekorrekturen verzichtet.

Der Vergleich der Werte mit denen aus Tab. 5.6 zeigt zum Teil recht drastische Effekte durch die Berücksichtigung von Zwei- und Dreizentren-Termen bei der Berechnung des Zählers des paramagnetischen Anteils des g-Tensors. Die g_x-Komponenten von Chinon und Tyrosin werden z. T. um mehr als einen Faktor 2 größer und auch die g_y-Komponenten werden deutlich erhöht, damit also die Unterschiede zu den experimentellen Werten deutlich verkleinert. Für das Phenyl-Radikal ist hier erstmals die g_z-Komponente zumindest nicht mehr negativ, der Betrag der g_y-Komponente ist größer und liegt damit näher am experimentellen Wert. Beim Biphenyl ist die g_y-Komponente leider immer noch negativ, allerdings ist sie betragsmäßig deutlich kleiner geworden. Dafür ist allerdings auch die g_x-Komponente etwas kleiner geworden.

Der Vergleichs der Werte bei ausschließlicher Berücksichtigung der Korrekturen für den Drehimpuls (ML_U) mit den Werten bei Anwendung beider Korrekturen ($M\xi_U$) zeigt, daß der Beitrag durch Zweizentren-Terme zu dem aus der Spin-Bahn-Kopplung resultierenden Faktor relativ gering ist mit Beiträgen von in der Regel weniger als 10^{-4}. Zumindest die korrekte Berechnung der Bahndrehimpulse ist also unbedingt erforderlich, die von Stone eingeführte Näherung nicht zu rechtfertigen.

Insgesamt ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aber immer noch schlecht. Sowohl beim Phenyl und Chinon als auch beim Tyrosin sind die Werte deutlich zu klein, beim Biphenyl stimmen nicht einmal die Vorzeichen der

Tabelle 5.9: Hauptwerte von Δg für UHF-Funktionen unter Berücksichtigung von Mehrzentren-Termen für Bahndrehimpulse und Spin-Bahn-Kopplung.
ML_U: Verwendung von Mehrzentren-Termen nur für die Bahndrehimpulse, $M\xi_U$: Mehrzentren-Terme für Bahndrehimpulse und Spin-Bahn-Kopplung.

	Δg $\times 10^5$	MNDO		AM1		PM3		exp.
		ML_U	$M\xi_U$	ML_U	$M\xi_U$	ML_U	$M\xi_U$	
Phenyl	Δg_x	-12	-13	-13	-13	-14	-14	-2 $\pm$ 50
	Δg_y	-61	-50	-60	-52	-69	-59	-92 $\pm$ 50
	Δg_z	22	24	21	24	23	26	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot-}$	Δg_x	31	36	19	24	37	42	102 $\pm$ 2
	Δg_y	-30	-26	-27	-22	-36	-32	32 $\pm$ 2
	Δg_z	-14	-13	-13	-13	-14	-14	-3 $\pm$ 2
Chinon$^{\cdot-}$	Δg_x	300	303	198	201	163	166	413 $\pm$ 5
	Δg_y	158	174	95	115	106	129	294 $\pm$ 5
	Δg_z	-24	-24	-20	-20	-18	-18	-3 $\pm$ 5
Tyrosin	Δg_x	220	225	156	161	155	160	438 $\pm$ 50
	Δg_y	87	91	51	51	65	66	218 $\pm$ 50
	Δg_z	-15	-16	-19	-20	-15	-15	-2 $\pm$ 50

g-Tensor-Hauptwerte mit dem Experiment überein. Insofern ist auch eine Entscheidung, welches der MO-Verfahren, also MNDO, AM1 oder PM3, am besten geeignet ist, noch nicht möglich, allerdings scheint zumindest für Chinon und Tyrosin die MNDO-Parametrisierung noch die kleinsten Abweichungen zwischen gerechneten und gemessenen g-Tensor-Hauptwerten zu liefern.

5.3.5 CI-Verfahren

Bei der Erklärung der Probleme mit der Energiekorrektur für RHF-Funktionen war bereits darauf hingewiesen worden, daß, während in der Regel die energetischen Abstände zwischen benachbarten Orbitalen bei ca. 0.3–2 eV liegen, sich für alle Moleküle beim Übergang vom obersten besetzten in das energetisch niedrigstliegende unbesetzte virtuelle Orbital eine Energiedifferenz in der Größenordung von ca. 10 eV ergibt. Diese liegt wesentlich über den aus optischen Messungen bekannten Anregungsenergien, die üblicherweise im Bereich von 1-2 eV liegen. Selbst wenn man die Morikawa-Energiekorrektur wie oben beschrieben berücksichtigt, reduziert sich die Energedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem niedrigstliegenden unbesetzten Orbital auf nur 3–5 eV, ist also immer noch deutlich größer als die anderen Energiedifferenzen zwischen benachbarten Orbitalen. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß, wie bereits in Abschnitt 5.1.6 erwähnt, die virtuellen Orbitale keine angeregten Zustände beschreiben, sondern Zustände eines 'Test'-Elektron. Daher war bereits zu erwarten, daß die Energien der virtuellen Orbitale deutlich zu hoch liegen würden.

Ein Verfahren, mit dem sich neben verbesserten elektronischen Wellenfunktionen auch angeregte Zustände berechnen lassen, stellt das CI-Verfahren (*Configuration Interaction*) dar. Hierbei werden normalerweise die mittels eines RHF-SCF-Verfahrens berechneten Orbitale bzw. die daraus aufgebauten elektronischen Konfigurationen als Basis verwendet. In der Basis dieser Konfigurationen wird die Matrix des vollständigen elektronischen Hamilton-Operators Gl. (5.2) berechnet. Dabei sind die Elektron-Elektron-Abstoßungen von besonderer Bedeutung, da diese durch die Reduktion der Schrödinger-Gleichung auf die Hartree-Fock-Gleichungen nur näherungsweise berücksichtigt worden waren. Anschließend wird die Matrix diagonalisiert und damit die Eigenwerte sowie die zugehörigen Eigenvektoren in dieser Basis bestimmt. Man erhält somit Energien, in denen auch die Korrelation der Elektronen aufgrund ihrer Abstoßung berücksichtigt ist, sowie Eigenzustände, die Linearkombinationen der SCF-Konfigurationen darstellen. Ein CI-Zustand $\underline{\Psi}_\Lambda$ hat also die Form

$$\underline{\Psi}_\Lambda = \sum_\Gamma C_{\Lambda\Gamma} \Psi_\Gamma$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $C_{\Lambda\Gamma}$ und den sich aus dem SCF-Verfahren als Slater-Determinanten ergebenden elektronischen Konfigurationen Ψ_Γ.

Es handelt es sich hierbei allerdings nicht um die vollständige Lösung der Schrödinger-Gleichung für den elektronischen Hamilton-Operator, da bereits der für die Berechnung der SCF-Funktionen verwendete Basissatz notwendigerweise unvollständig sein mußte, die CI-Energien und -Funktionen stellen aber im Prinzip wesentlich verbesserte Approximationen der korrekten Lösung des Problems dar. Außerdem liefert dies Verfahren nicht nur die Grundzustandskonfiguration, sondern auch Energien und Konfigurationen für angeregte Zustände.

Allerdings muß bei CI-Rechnungen eine Einschränkung vorgenommen werden, die sich aus der großen Anzahl der aus den Orbitalen aufbaubaren Konfigurationen ergibt. Für ein Molekül im Dublett-Zustand, also mit $(n+1)$ α- und n β-Elektronen, und bei Verwendung eines Basissatzes mit m Zuständen ist die Anzahl der möglichen elektronischen Konfigurationen N gegeben durch

$$N = \binom{m}{n+1} \cdot \binom{m}{n}$$

Selbst für ein relativ kleines Molekül wie das Chinon mit 21 α- und 20 β-Elektronen sowie einem Valenzbasis-Satz mit $m = 36$ bedeuted dies eine Anzahl von Konfigurationen in der Größenordnung von $N \approx 4 \cdot 10^{19}$. Eine solche Anzahl von Konfigurationen ist natürlich auch mit modernen Hochleistungs-Computern nicht behandelbar, weswegen man sich bei CI-Rechnungen immer auf eine stark begrenzte Zahl von Orbitalen beschränken muß. In der Regel geschieht dies, indem nur eine kleine Zahl von Orbitalen um das halbbesetzte Orbital herum zum Aufbau von Konfigurationen verwendet wird, während die darunter liegenden Orbitale als doppelt besetzt, die darüber liegenden als unbesetzt angenomen werden. Beschränkt man sich also auf beispielsweise nur 10 dem halbbesetzten benachbarte Orbitale, so reduziert sich die Zahl der sich daraus ergebenden Konfigurationen auf ca. 50 000. Von diesen spielt wiederum nur eine kleine Zahl beim Aufbau der CI-Zustände eine wesentliche Rolle, beim Chinon lag sie in der Größenordnung von ca. 100.

Das für die MO-Rechnungen verwendete Programm, AMPAC, ist auch in der Lage solche CI-Rechnungen durchzuführen. Es zeigte sich, daß die Energien der angeregten Zustände tatsächlich wesentlich niedriger lagen als die Energiedifferenzen zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen und daß auch die bei Einbeziehung der Morikawa-Energiekorrektur (Gl. (5.19)) berechneten Anregungsenergien noch deutlich zu groß waren. Es lag nahe, diese CI-Zustände und -Energien zur Berechnung von g-Tensoren im Rahmen des bereits beschriebenen störungstheoretischen Verfahrens heranzuziehen.

Die Energie eines durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H}'$ gestörten Zustands kann durch die Matrixelemente der Störung in der Basis der elektronischen Konfigurationen ausgedrückt werden durch

$$\begin{aligned} E = E_0 &+ \sum_{\Gamma,\Gamma'} C_{0\Gamma} C_{0\Gamma'} \langle \Psi_\Gamma | \mathcal{H}' | \Psi_{\Gamma'} \rangle \\ &+ \sum_{\Lambda \neq 0} \sum_{\Gamma,\Gamma',\Upsilon,\Upsilon'} C_{0\Gamma} C_{0\Gamma'} C_{\Lambda\Upsilon} C_{\Lambda\Upsilon'} \frac{\langle \Psi_\Gamma | \mathcal{H}' | \Psi_\Upsilon \rangle \langle \Psi_{\Upsilon'} | \mathcal{H}' | \Psi_{\Gamma'} \rangle}{E_0 - E_\Lambda} \end{aligned}$$

Zur Berechnung der g-Tensoren müssen nur die Matrixelemente der Störung

$$H'_{\Gamma\Upsilon} = \langle \Psi_\Gamma | \mathcal{H}' | \Psi_\Upsilon \rangle$$

für zwei allgemeine Konfigurationen Ψ_Γ und Ψ_Υ, aus denen die CI-Zustände aufgebaut sind, berechnet werden. Da die dabei zu berücksichtigenden Störungen alle nur Ein-Elektronen-Operatoren enthalten, lassen sich dabei die bekannten Slater-Regeln anwenden.

Es wurde dementsprechend ein Programm geschrieben mit dessen Hilfe aus den unter den oben genannten Einschränkungen berechneten CI-Zuständen der g-Tensor berechnet werden sollte. Allerdings ergab sich dabei zum einen trotz der Einschränkungen gegenüber den weiter oben beschriebenen Rechnungen ein drastischer Anstieg der benötigten Rechenzeit. Zum anderen waren die Abweichungen zwischen den so berechneten und den experimentell bestimmten g-Tensoren noch wesentlich größer als bei den bereits beschriebenen Nicht-CI-Verfahren. Dies lag daran, daß bei der Berechnung der g-Tensoren mittels des störungstheoretischen Verfahrens auch Anregungen aus niedrigliegenden und in hoch angeregte Zustände eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen, diese aber wegen der Notwendigkeit der Beschränkung der CI-Rechnung auf wenige, dem halbbesetzten benachbarten Orbitale nicht berücksichtigt wurden.

Die weniger aufwendige Methode, die für die Störungsrechnung benötigten Anregungsenergien aus den CI-Rechnungen direkt zu übernehmen, besteht leider nicht,

Tabelle 5.10: Aufbau der niedrigstenergetischen CI-Konfigurationen aus SCF-Konfigurationen für das Chinon-Anion.
1. Spalte: Typ des Orbitals (oben) bzw. Energien der CI-Konfigurationen (unten), andere Spalten: Besetzungsschema der Konfigurationen (oben) bzw. CI-Koeffizienten (unten).

LUMO+2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LUMO+1	—	—	↑	—	—	—	↑	↓	—
LUMO	—	↑	—	—	—	↑	—	—	—
SOMO	↑	—	—	↑↓	↑↓	↓	↓	↑	↑↓
HOMO	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
HOMO-1	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
HOMO-2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓
HOMO-3	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
HOMO-4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0.00 eV	**0.98**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.82 eV	0.00	**0.97**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.17 eV	0.00	0.00	**0.61**	0.00	**-0.69**	**0.22**	0.00	0.00	0.00
2.24 eV	0.00	0.00	0.00	**0.90**	0.00	0.00	**-0.25**	**0.23**	0.00
2.34 eV	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	**0.93**

da die Identifikation einer CI-Konfiguration mit einem Zustand, bei dem ein Elektron aus einem besetzten Orbital in ein unbesetztes angeregt ist, praktisch nicht möglich ist, da die meisten CI-Konfigurationen aus einer Linearkombination von Zuständen, zum Teil auch mit Mehrelektronenanregungen, besteht. Dies zeigt sich z. B. in Tab. 5.10, in der die Ergebnisse einer CI-Berechnung am Chinon dargestellt sind (bei dieser Rechnung wurden die zehn dem SOMO benachbarten SCF-Orbitale berücksichtigt). Bereits die zweite CI-Konfiguration über dem Grundzustand ist aus mehreren SCF-Konfigurationen mit zum Teil ähnlich großen Koeffizienten aufgebaut, also nicht mit einer einzigen Konfiguration entsprechend einer Ein-Elektronen-Anregung identifizierbar.

Die CI-Rechnungen zeigen daneben aber auch noch weiterer Gründe für die Schwierigkeiten auf, mit der 'klassischen' Störungsrechnung g-Tensoren zu berechnen. So sollte man entsprechend den Orbitalenergien aus den SCF-Rechnungen erwarten, daß die Zustände, bei denen das α- bzw. β-Elektron aus dem jeweils obersten besetzten Orbital in das nächsthöhere unbesetzten angeregt ist, am stärksten zu den energetisch niedrigstliegenden CI-Zuständen beitragen. Der Vergleich mit der CI-Rechnung für das Chinon zeigt, daß dies zwar für das α-Elektron zutrifft, nicht aber beim β-Elektron, wo die entsprechende Anregung erst zum vierten angeregten CI-Zustand beiträgt, während Anregungen aus energetisch tieferliegenden Orbitalen und sogar Anregungen von zwei Elektronen gleichzeitig an CI-Zuständen niedrigerer Energie beteiligt sind. Beim Tyrosin-Radikal z. B. ist dieser Effekt sogar noch ausgeprägter – der Hauptbeitrag zum ersten angeregten Zustand ist die Anregung eines β-Elektrons aus dem unter dem HOMO liegenden Zustand in das SOMO.

Hieran zeigt sich, daß die aus Differenzen von Orbitalenergien bestimmten Energienenner der Störungsrechnung nicht nur deshab problematisch sind, weil die virtuellen Orbitale keine wirklichen angeregten Zustände repräsentieren und deren Energien prinzipiell zu groß sein müssen, sondern daß selbst die energetische Reihenfolge der Orbitalenergien wenig aussagekräftig ist.

5.3.6 Weitere Korrekturen für UHF-Funktionen

Die wenig befriedigenden Ergebnisse der Rechnungen mit den bisher beschriebenen Verfahren einerseits und die sich aus den CI-MO-Rechnungen ergebende Erkenntnis andererseits, daß die entsprechend Gl. (5.19) korrigierten Anregungsenergien immer noch deutlich zu hoch waren, führten zu Überlegung zu einer weiteren Energiekorrektur. Im Prinzip stellen die in [16] bzw. [66] eingeführten semiempirischen Korrekturfaktoren λ_o und λ_u bereits eine solche Korrektur dar, durch die die Anregungsenergien jeweils um den gleichen Faktor verkleinert werden. Allerdings scheinen die sich aus den MO-Rechnungen ergebenden Differenzen von Orbitalenergien für benachbarte Orbitale bis auf den SOMO-LUMO- und HOMO-SOMO-Übergang für die α- bzw. β-Zustände in einem realistischen Bereich zu liegen. Insofern dürften also die Energien für Anregungen vom SOMO in darüber liegende Orbitale bzw. aus doppelt besetzten Orbitalen in das SOMO eher um eine konstante additive als um eine multiplikative Größe überschätzt werden, nämlich gerade um die, um die die SOMO-LUMO- bzw. HOMO-SOMO-Anregungsenergie zu groß ist.

Als einfachster Ansatz bietet sich an, für die α-Orbitale den Mittelwert aller Orbitalenergiedifferenzen benachbarter Orbitale bis auf den SOMO-LUMO-Ubergang zu bilden und diesen Mittelwert anstelle der offensichtliche zu großen SOMO-LUMO-Energiedifferenz zu verwenden. Dem gleichen Prinzip folgend wird die HOMO-SOMO-Anregungsenergie für β-Orbitale korrigiert. Anstelle der Energiedifferenzen $(\varepsilon^\alpha_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon^\alpha_{\mathrm{SOMO}})$ und $(\varepsilon^\beta_{\mathrm{SOMO}} - \varepsilon^\beta_{\mathrm{HOMO}})$ werden also die folgenden Ausdrücke verwendet verwendet:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{\varepsilon}^\alpha &= \frac{1}{m-2}\sum_{\substack{i=2\\ i\neq n+1}}^{m} \varepsilon^\alpha_i - \varepsilon^\alpha_{i-1}\\ \Delta\bar{\varepsilon}^\beta &= \frac{1}{m-2}\sum_{\substack{i=2\\ i\neq n}}^{m} \varepsilon^\beta_i - \varepsilon^\beta_{i-1}\end{aligned}$$

Man erhält damit als Energienenner:

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\varepsilon}^\alpha_{i\to j} &= \varepsilon^\alpha_j - \varepsilon^\alpha_i - (\varepsilon^\alpha_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon^\alpha_{\mathrm{SOMO}}) + \Delta\bar{\varepsilon}^\alpha\\ \Delta\tilde{\varepsilon}^\beta_{i\to j} &= \varepsilon^\beta_j - \varepsilon^\beta_i - \left(\varepsilon^\beta_{\mathrm{SOMO}} - \varepsilon^\beta_{\mathrm{HOMO}}\right) + \Delta\bar{\varepsilon}^\beta\end{aligned}$$

Tabelle 5.11: Hauptwerte von Δg für UHF-Funktionen bei Verwendung von erweiterten Energiekorrekturen.
EO_U: Ausschließliche Verwendung der erweiterten Energiekorrektur, EM_U: Erweiterte Energiekorrektur und anschließende zusätzliche Korrektur entsprechend Morikawa et al. [57].

	Δg $\times 10^5$	MNDO EO_U	MNDO EM_U	AM1 EO_U	AM1 EM_U	PM3 EO_U	PM3 EM_U	exp.
Phenyl	Δg_x	-16	-18	-19	-24	-26	-45	-2 $\pm$ 50
	Δg_y	-76	-92	-83	-100	-106	-143	-92 $\pm$ 50
	Δg_z	50	38	52	40	47	33	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot -}$	Δg_x	114	95	100	86	149	131	102 $\pm$ 2
	Δg_y	37	14	47	24	60	35	32 $\pm$ 2
	Δg_z	2	-2	8	1	9	4	-3 $\pm$ 2
Chinon$^{\cdot -}$	Δg_x	675	641	550	473	465	425	413 $\pm$ 5
	Δg_y	315	307	234	222	239	236	294 $\pm$ 5
	Δg_z	8	9	22	16	19	14	-3 $\pm$ 5
Tyrosin	Δg_x	348	374	298	294	309	441	438 $\pm$ 50
	Δg_y	73	68	43	37	49	70	218 $\pm$ 50
	Δg_z	-29	-23	-27	-36	-26	-21	-2 $\pm$ 50

Für α-Energien ist dabei $1 \leq i \leq$ SOMO und LUMO $\leq j \leq m$, während für β-Energien gilt, daß $1 \leq i \leq$ HOMO und SOMO $\leq j \leq m$.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, zunächst die in Abschnitt 5.3.3 eingeführte Energiekorrektur nach Morikawa (Gl. (5.19)) zu berechnen und anschließend diese Anregungsenergien nach der gleichen Methode zu korregieren. Als zusätzliche Korrekturen werden also die Mittelwerte der Energiedifferenzen benachbarter Orbitale $\Delta\bar{\varepsilon}^{\alpha}$ bzw. $\Delta\bar{\varepsilon}^{\beta}$ bestimmt und die bereits entsprechend Gl. (5.19) korrigierten Anregungsenergien $\Delta E^{\alpha}_{i\to j}$ bzw. $\Delta E^{\beta}_{i\to j}$ werden ersetzt durch

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{E}^{\alpha}_{i\to j} &= \Delta E^{\alpha}_{i\to j} - \Delta E^{\alpha}_{\text{SOMO-LUMO}} + \Delta\bar{\varepsilon}^{\alpha} \\ \Delta\tilde{E}^{\beta}_{i\to j} &= \Delta E^{\beta}_{i\to j} - \Delta E^{\beta}_{\text{HOMO-SOMO}} + \Delta\bar{\varepsilon}^{\beta} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der g-Tensor-Rechnungen mit diesen Korrekturen sind in Tab. 5.11 wiedergegeben. Mit EO sind die Ergebnisse mit der oben beschriebenen Korrektur und Orbitalenergien überschrieben, mit EM die Ergebnisse unter Einschluß der Korrektur entsprechend Morikawa. Die in Abschnitt 5.3.4 eingeführte erweiterte Berechnung von Drehimpuls und Spin-Bahn-Kopplung wurde in beiden Fällen beibehalten.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit allen vorhergehenden zeigt eine deutliche Verbesserung, zumindest was die reinen Kohlenwasserstoffe betrifft. Zum ersten Mal ist für alle Moleküle die Zuordnung der g-Hauptwerte zu den Hauptachsenrichtungen korrekt wiedergegeben, d. h. $g_z > g_x > g_y$ für das Phenyl-Radikal und $g_x > g_y > g_z$ bei den anderen Molekülen. Für das Biphenyl liegen die absoluten Werte sogar verhältnismäßig nahe an den gemessenen Werten, während für das Phenyl die Abweichungen deutlich größer sind, der Vergleich ist allerdings wegen des großen experimentellen Fehlers weniger signifikant. Für das Chinon-Anion liegt, zumindest bei den Rechnungen mit den Ergebnissen der MNDO-Parametrisierung, die g_y-Komponente zwar erstmals nahe beim gemessenen Wert, dafür ist allerdings die g_x-Komponente deutlich zu groß. Die Werte für das Tyrosin sind dagegen sowohl g_x- als auch g_y-Komponente wesentlich zu klein. (Die beim Tyrosin gemessenen Werte für Δg_x und Δg_y sind im Vergleich zum Chinon erstaunlich groß, da das Chinon zwei 'schwere' (Sauerstoff)-Atome aufweist und das Tyrosin nur eines, zumal die Grundzustands-Spindichte an jedem der beiden Sauerstoffatome im Chinon ungefähr so groß ist wie die bei dem einen des Tyrosin.)

Eine andere Abschätzung für die Anregungsenergien des SOMO-LUMO- bzw. HOMO-SOMO-Übergangs kann man mit Hilfe einer (beschränkten) CI-Rechnung gewinnen. Anstelle der oben zur Korrektur der Anregungsenergien verwendeten Größen $\Delta\bar{\varepsilon}^\alpha$ und $\Delta\bar{\varepsilon}^\beta$ wird die Anregungsenergie ΔE_{CI} vom Grundzustand in die erste angeregte CI-Konfiguration verwendet. Dabei muß allerdings bedacht werden, daß nicht in allen Fällen die erste angeregte CI-Konfiguration zu überwiegenden Teilen aus der Anregung eines α-Elektrons aus dem SOMO in den LUMO oder der eines β-Elektrons vom HOMO in den SOMO entspricht, was die Validität dieser Abschätzung einschränkt.

Wie oben bereits beschrieben kann man entweder die Differenzen der Orbitalenergien oder aber die entsprechend Morikawa (Gl. (5.19)) berechneten Anregungsenergien korrigieren. Man erhält als Ausdrücke für die Energienenner im paramagnetischen Anteil des g-Tensors entweder

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\varepsilon}^\alpha_{i\to j} &= \varepsilon^\alpha_j - \varepsilon^\alpha_i - \left(\varepsilon^\alpha_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon^\alpha_{\mathrm{SOMO}}\right) + \Delta E_{\mathrm{CI}} \\ \Delta\tilde{\varepsilon}^\beta_{i\to j} &= \varepsilon^\beta_j - \varepsilon^\beta_i - \left(\varepsilon^\beta_{\mathrm{SOMO}} - \varepsilon^\beta_{\mathrm{HOMO}}\right) + \Delta E_{\mathrm{CI}} \end{aligned}$$

oder, bei zusätzlicher Verwendung der Morikawa-Korrekur,

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{E}^\alpha_{i\to j} &= \Delta E^\alpha_{i\to j} - \Delta E^\alpha_{\mathrm{SOMO-LUMO}} + \Delta E_{\mathrm{CI}} \\ \Delta\tilde{E}^\beta_{i\to j} &= \Delta E^\beta_{i\to j} - \Delta E^\beta_{\mathrm{HOMO-SOMO}} + \Delta E_{\mathrm{CI}} \end{aligned}$$

In Tab. 5.12 sind die Ergebnisse der entsprechenden Rechnungen wiedergegeben, wobei die benötigte Anregungsenergien jeweils mittels einer CI-Rechnung mit 10 dem SOMO benachbarten Orbitalen bestimmt wurde. Ähnlich wie in Tab. 5.11 ist in der ersten Spalte (CO) wieder das Ergebnis für eine direkte Korrektur der Differenzen von Orbitalenergien dargestellt, in der zweiten Spalte (CM) das entsprechende Ergebnis bei zusätzlicher Verwendung der Morikawa-Energiekorrekturen. Zusätzlich ist für jedes Molekül und MO-Verfahren die verwendete CI-Anregungsenergie angegeben.

Tabelle 5.12: Hauptwerte von Δg für UHF-Funktionen mit erweiterter Energiekorrektur unter Verwendung von CI-Anregungsenergien.
CO_U: Ausschließlich Energiekorrektur mit CI-Energien, CM_U: Energiekorrektur mit CI-Energien und anschließende weitere Korrektur nach Morikawa et al. [57].

	Δg	MNDO		AM1		PM3		exp.
	$\times 10^5$	CO_U	CM_U	CO_U	CM_U	CO_U	CM_U	
Phenyl	ΔE_{CI}	2.0561 eV		2.8587 eV		2.3489 eV		
	Δg_x	-16	-17	-17	-17	-22	-21	-2 $\pm$ 50
	Δg_y	-66	-85	-61	-71	-77	-85	-92 $\pm$ 50
	Δg_z	43	37	34	32	33	23	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot -}$	ΔE_{CI}	1.1003 eV		1.2135 eV		1.1284 eV		
	Δg_x	105	105	89	87	135	130	102 $\pm$ 2
	Δg_y	32	26	42	27	52	35	32 $\pm$ 2
	Δg_z	1	1	5	1	6	4	-3 $\pm$ 2
Chinon$^{\cdot -}$	ΔE_{CI}	1.9286 eV		2.1411 eV		2.0221 eV		
	Δg_x	533	722	371	507	321	471	413 $\pm$ 5
	Δg_y	284	317	200	230	210	244	294 $\pm$ 5
	Δg_z	3	10	12	19	10	16	-3 $\pm$ 5
Tyrosin	ΔE_{CI}	1.8624 eV		2.1084 eV		1.7698 eV		
	Δg_x	258	353	180	139	201	323	438 $\pm$ 50
	Δg_y	70	76	44	13	51	59	218 $\pm$ 50
	Δg_z	-27	-20	-24	-43	-24	-25	-2 $\pm$ 50

Mit dieser Methode ergeben sich insgesamt die besten Ergebnisse. Offensichtlich ist die MNDO-Parametrisierung eher als die beiden anderen MO-Verfahren geeignet, realistische Werte für die Δg zu liefern. Ebenso zeigt sich, daß die zusätzliche Verwendung der Energiekorrektur nach Morikawa keine Vorteile bietet, wenn die Differenzen von Orbitalenergien mit Hilfe der aus CI-Rechnungen gewonnenen Anregungsenergie korrigiert werden.

Es treten allerdings immer noch drastische Abweichungen von den gemessenen Werten auf. Für das Phenyl-Radikal sind die Ergebnisse nicht besser als ohne Verwendung der CI-Anregungsenergie, auch hier liegen die berechneten Werte nicht im Rahmen des relativ großen experimentellen Fehlers. Für das p-Benzochinon-Anion sind zwar g_y- und g_z-Komponente recht gut wiedergegeben, aber die g_x-Komponente um 30 % zu groß. Die Werte für das Tyrosin-Radikal sind auch weiter wesentlich zu klein. Einzig für das Biphenyl-Anion ist die Übereinstimmung ausgesprochen gut, so daß die berechneten Werte fast im Bereich des (sehr kleinen) experimentellen

Fehlers liegen. Es stellt sich dabei die Frage, ob die Tatsache, daß das Biphenyl das einzige der Testmoleküle ist, für das zuverlässige Daten zur Molekülgeometrie aus der Röntgenstrukturanalyse vorlagen, nur eine zufällige Koinzidenz ist.

Natürlich wurde auch versucht, die RHF-Energien ähnlich den vorstehenden Überlegungen zu korrigieren, wobei die Orbitalenergie des halbbesetzten Zustands für α- und β-Elektronen unterschiedlich behandelt wurde, um die Situation dem Vorbild der UHF-Energien anzupassen. Dies führte aber nur zu deutlich schlechteren Ergebnissen als im Fall der UHF-Funktionen, weshalb hier auf die ausführliche Darstellung verzichtet wird.

5.3.7 Geometrieabhängigkeit

Ein zentrales Problem bei den g-Tensor-Berechnungen besteht darin, verläßliche Daten für die Geometrie des zu untersuchenden Moleküls zu finden. Ideal ist die Situation natürlich, wenn die Struktur des Moleküls beispielsweise aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Verwendung von Daten aus Messungen an neutralen Molekülen nicht unkritisch für Rechnungen an Ionen verwendet werden dürfen.

Bei den hier untersuchten Testmolekülen lagen nur für das Biphenyl-Anion verläßliche Strukturdaten vor, für die drei anderen mußten die sich aus MO-Rechnungen ergebenden Strukturen verwendet werden. Dies ist nicht unproblematisch, da über die Verläßlichkeit der Ergebnisse von Geometrieoptimierungen mittels MO-Rechnungen nur wenig bekannt ist, insbesondere bei Radikalen oder ionische Molekülen. Hinzu kommt, daß bei der Optimierung der für die Parametrisierungen verwendeten Parametersätze in der Regel versucht wird, beste Übereinstimmung mit experimentellen Werten für Größen wie Bildungswärme, Ionisierungsenergie und Dipolmomente zu erreichen, die korrekte Wiedergabe der Geometriedaten aber eine eher untergeordnete Rolle spielt [78].

Da der g-Tensor im Gegensatz zu beispielsweise Hyperfeinkopplungen, für die lokale Spindichten die entscheidende Rolle spielen, eine integrale Größe ist, ist dieser auch weit mehr von der Geometrie des Moleküls abhängig. Dies soll am Beispiel des Einflusses der C-O-Bindungslänge im Tyrosin-Radikal demonstriert werden. Bei allen bisher vorgestellten Rechnungen war von einer C-O-Bindungslänge von 1.24 Å ausgegangen worden, entsprechend den Ergebnissen von MO-Rechnungen mit MNDO-, PM3- und AM1-Parametrisierung, bei denen sich Längen von 1.228–1.252 Å ergeben hatten. Die Standard-Bindungslänge [69] einer C-O-Einfachbindung beträgt aber 1.36 Å, die einer C-O-Doppelbindung 1.22 Å. Beim Tyrosin-Radikal dürfte der Charakter dieser Bindung im Bereich zwischen diesen Extremfällen liegen, der Wert von 1.24 Å ist zwar damit noch konsistent, aber erstaunlich klein und entspricht einem fast vollständigen Doppelbindungscharakter.

Um den Einfluß der Geometriedaten auf den g-Tensor zu untersuchen, wurden MNDO-Rechnungen durchgeführt, bei denen die C-O-Bindungslänge zwischen 1.20 Å und 1.40 Å variiert wurde. Um die LCAO-Koeffizienten zu bestimmen, wurde

Tabelle 5.13: Abhängigkeit der g-Tensor-Hauptwerte von der C-O-Bindungslänge d beim Tyrosin-Radikal.

$d/\text{Å}$	$\Delta E_{\text{CI}}/\text{eV}$	$\Delta g_x \cdot 10^5$	$\Delta g_y \cdot 10^5$	$\Delta g_z \cdot 10^5$
1.20	1.8442	174	54	-27
1.22	1.8006	216	62	-27
1.24	1.8624	258	70	-27
1.26	1.8432	313	80	-27
1.28	1.7232	387	92	-27
1.30	1.9790	416	102	-25
1.32	1.9193	484	115	-24
1.34	1.8032	564	127	-22
1.36	1.7023	642	142	-20
1.38	1.5923	719	155	-18
1.40	1.4718	798	168	-15
exp.		438	218	-2

eine UHF-Rechnung durchgeführt, für die Berechnung der Anregungsenergie in den ersten angeregten Zustand eine CI-Rechnung unter Einschluß der 10 dem SOMO benachbarten Orbitale. Die g-Tensoren wurden mit der als CO_U bezeichneten Methode berechnet, die die bisher besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erbracht hatte, also mit UHF-Funktionen und Energiekorrektur mit Hilfe der CI-Anregungsenergie (siehe Abschnitt 5.3.6). Die Ergebnisse sind in Tab. 5.13 bzw. Abb. 5.6 dargestellt.

Die Variation nur der C-O-Bindungslänge führte zu teilweise drastischen Änderungen des g-Tensors. Daß davon hauptsächlich die g_x-Komponente betroffen ist, war vorherzusehen, da die zugehörige Hauptachse in der Richtung der C-O-Bindung liegt, das Ausmaß der Änderung ist aber unerwartet groß – eine Vergrößerung der Bindungslänge von nur 1/100 Å führt zu einer entsprechenden Vergrößerung von Δg_x um ca. 10 %. Selbst eine nur geringfügig längere C-O-Bindung würde also für das Tyrosin-Radikal eine deutlich bessere Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten g-Tensor-Hauptwerten bewirken. Zwar ist das Tyrosin-Radikal natürlich ein Extremfall, da hier der g-Tensor wohl zu einem großen Anteil durch das Sauerstoffatom dominiert ist, andererseits wird offensichtlich, wie empfindlich der g-Tensor von der Molekülgeometrie abhängen kann.

In Anbetracht dieser starken Geometrieabhängigkeit des g-Tensors wurde untersucht, inwieweit sich andere Werte ergeben, wenn anstelle der mittels MO-Rechnungen optimierten Strukturen die häufig verwendeten Standardbindungslängen und -winkel verwendet werden. Ein solcher Vergleich schien auch in

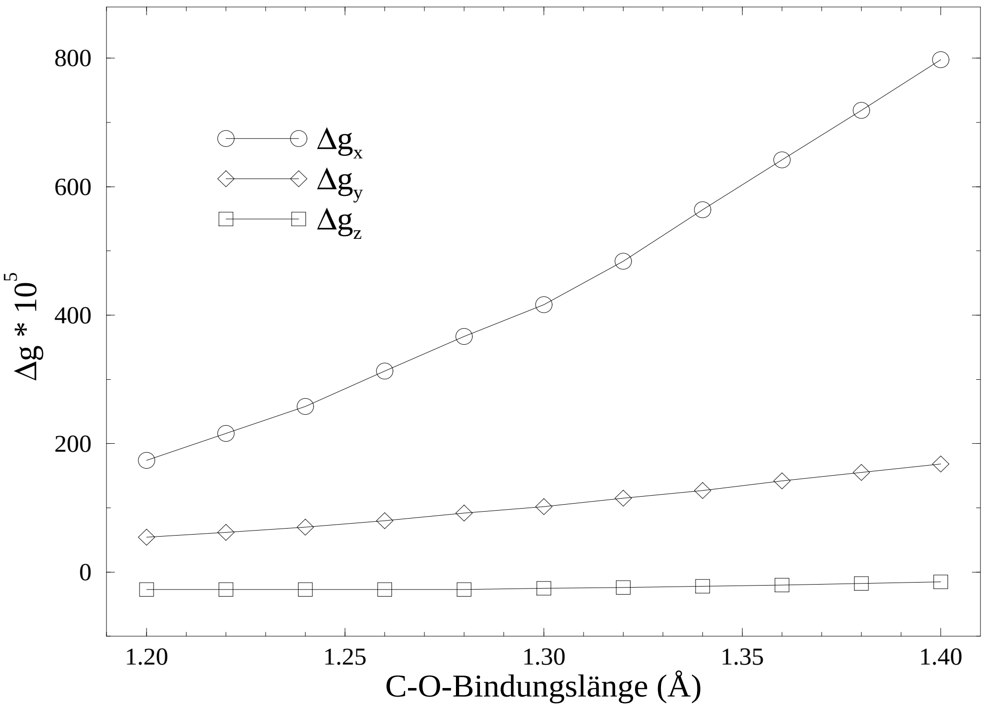

Abbildung 5.6: Variation der g-Tensor-Hauptwerte des Tyrosins mit der C-O-Bindungslänge

Anbetracht der Unsicherheit der Zuverlässigkeit dieser MO-Rechnungen nicht ohne Bedeutung zu sein.

Daten zu den üblicherweise verwendeten Bindungslängen und -winkeln finden sich z. B. in [69]. Die einzige Schwierigkeit bestand bei der Annahme von Längen für Bindungen, die nicht eindeutig als Ein- oder Zweifachbindungen anzusehen sind. Dies betraf insbesondere die C-O-Bindung im Chinon und Tyrosin. Für diese wurde mit 1.29 Å der Mittelwert zwischen den Standardbindungslängen für Ein- und Zweifachbindungen gewählt. Analog wurde für die Bindungen in den aromatischen Ringen eine Länge von 1.40 Å angenommen, die ebenfalls zwischen den beiden Grenzzuständen liegt.

Die Ergebnisse der g-Tensor-Rechnungen, mit der gleichen CO_U-Methode wie bei der Variation der C-O-Bindungslänge im Tyrosin, sind in Tab. 5.14 wiedergegeben. Für die beiden reinen Kohlenwasserstoffe Phenyl und Biphenyl ergaben sich verhältnismäßig kleine Unterschiede, die zu geringfügig schlechteren Resultaten führten. Auch beim Chinon war der Effekt relativ klein, die Ergebnisse ebenfalls geringfügig schlechter. Dagegen ergab sich für das Tyrosin-Radikal eine drastische Verbesserung – die g_x- und g_y-Komponente verdoppelte sich fast und lag damit deutlich näher bei den gemessenen Werten. Dies war wohl zum großen Teil auch darauf zurückzuführen, daß die CI-Energie bei Annahme der Standardgeometrie um ca. 30 % kleiner war.

Tabelle 5.14: g-Tensor-Hauptwerte der Testmoleküle bei Verwendung von Standardgeometrien.

	ΔE_{CI}/eV	$\Delta g_x \cdot 10^5$	$\Delta g_y \cdot 10^5$	$\Delta g_z \cdot 10^5$
Phenyl	1.9911	-25	-66	46
Biphenyl$^{\cdot -}$	1.0712	113	41	3
Chinon$^{\cdot -}$	1.7260	549	259	-18
Tyrosin	1.2644	593	112	-29

5.3.8 Umgebungseinflüsse – Wasserstoffbrückenbindungen

Neben der Abhängigkeit des g-Tensors von der Molekülstruktur ist bekannt, daß eine ebensolche Abhängigkeit auch Wechselwirkungen mit Molekülen in der Umgebung besteht, insbesondere wenn sich Wasserstoff-Brückenbindungen ausbilden [39]. Da eine vollständige Einbeziehung aller Umgebungseinfüsse im Rahmen von MO-Rechnungen schon wegen der dazu erforderlichen Rechenzeit nicht möglich ist, abgesehen davon, daß nur in seltenen Fällen wohldefinierte Daten über die Umgebung vorhanden sind, wurden zur Untersuchung des Umgebungseinflusses auf den g-Tensor nur Rechnungen durchgeführt, bei denen eine Wasserstoff-Brückenbindung simuliert wurde.

Meist wird versucht, den Einfluß von Wasserstoff-Brückenbindungen durch eine positive Punktladung in der Nähe des betrachteten Moleküls zu modellieren. Allerdings muß man dann *ad hoc* Annahmen über die Größe der Ladung und deren genaue Position machen, wobei z. B. nicht klar ist, inwieweit der Abstand der Ladung vom Sauerstoffatom mit der tatsächlichen Länge der Wasserstoff-Brücke korreliert ist. Deshalb wurden bei den folgenden Rechnungen statt dessen zwei symmetrisch zum Chinon angeordnete vollständige Äthanol-Moleküle (C_2H_5OH) verwendet, um die tatsächlichen Verhältnisse bei einer Wasserstoff-Brückenbindung möglichst wirklichkeitsgetreu wiederzugeben.

Zuerst mußte allerdings wieder eine Geometrieoptimierung vorgenommen werden. Wegen der wesentlich größeren Zahl von Atomen wurde allerdings darauf verzichtet, eine Optimierung aller Geometrieparameter gleichzeitig durchzuführen. Statt dessen wurde die bereits oben angegebene optimierte Struktur des *p*-Benzochinons sowie die ebenfalls getrennt optimierte Struktur des Äthanols verwendet. Mit diesen Strukturen wurde das Gesamtsystem aufgebaut, wobei die Äthanol-Moleküle symmetrisch zum Chinon so angeordnet wurden, daß sie in der Molekülebene des Chinons lagen und die O-H-Bindung des Äthanols in Richtung der Wasserstoff-Brückenbindung ausgerichtet war. Als Länge der Brückenbindung wurde ein Anfangswert von 2 Å gewählt und die Richtung der Brücke so eingestellt, daß sie entlang der *lone-pair*-Orbitale des Sauerstoffs ausgerichtet war, also in der Molekülebene des Chinons und um 60° gegen die C-O-Bindungsachse geneigt. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt, bei der die Äthanol-Moleküle in ihrer

Tabelle 5.15: Abhängigkeit der g-Tensor-Hauptwerte von der Länge d der Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Chinon-Anion und den Äthanol-Molekülen.

$d/\text{Å}$	$\Delta E_{\text{CI}}/\text{eV}$	$\Delta g_x \cdot 10^5$	$\Delta g_y \cdot 10^5$	$\Delta g_z \cdot 10^5$
1.4	1.9763	452	258	0
1.6	1.9837	468	264	1
1.8	2.0402	472	266	1
2.0	1.8586	513	279	3
2.2	1.8282	520	280	2
2.4	1.8166	529	282	3
2.6	1.8111	532	284	3
2.8	1.8042	537	285	3
3.0	1.7986	539	284	4
3.2	1.8050	543	286	4
3.4	1.7588	550	287	4
3.6	1.7554	552	289	4
3.8	1.9770	526	284	3
4.0	1.7927	547	288	4
∞	2.0069	521	281	4

Gesamtheit als frei beweglich gegenüber dem Chinon angenommen wurden. Als Resultat dieser Rechnung ergab sich, daß die Äthanol-Moleküle in der Molekülebene des Chinons blieben, während sich die Brückenlänge auf ca. 3 Å verlängerte und der Winkel zwischen Brückenbindung und C-O-Bindung des Chinons auf ca. 30° reduziert wurde.

Mit dieser Konfiguration wurden MO-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Länge der Wasserstoff-Brückenbindung im Bereich zwischen 1.4 Å und 4.0 Å variiert wurde, ohne die Richtung der Bindung zu verändern. Probleme ergaben sich allerdings bei den CI-Rechnungen, die zur Bestimmung der Energie des ersten angeregten Zustands zur Korrektur des Energienenners benötigt wurden. Es stellte sich heraus, daß das verwendete Programm wegen der großen Zahl an möglichen Konfigurationen nicht in der Lage war, mehr als 14 der dem SOMO benachbarten Orbitale zu berücksichtigen. Andererseits reichte, zumindest für einige der Abstände, diese Zahl noch nicht aus, um wirklich zuverlässige Werte für die Anregungsenergien zu liefern. Dies führt dazu, daß die berechneten CI-Energien zwar tendenziell mit größerer Brückenlänge abnimmt, dem aber eine zufällige Variation überlagert ist, deren Hub ungefähr 10 % der Energie betrug. Diese Variation spiegelt sich in den berechneten g-Faktoren wieder.

Für die g-Faktor-Rechnungen wurde wiederum das CO_U-Verfahren verwendet

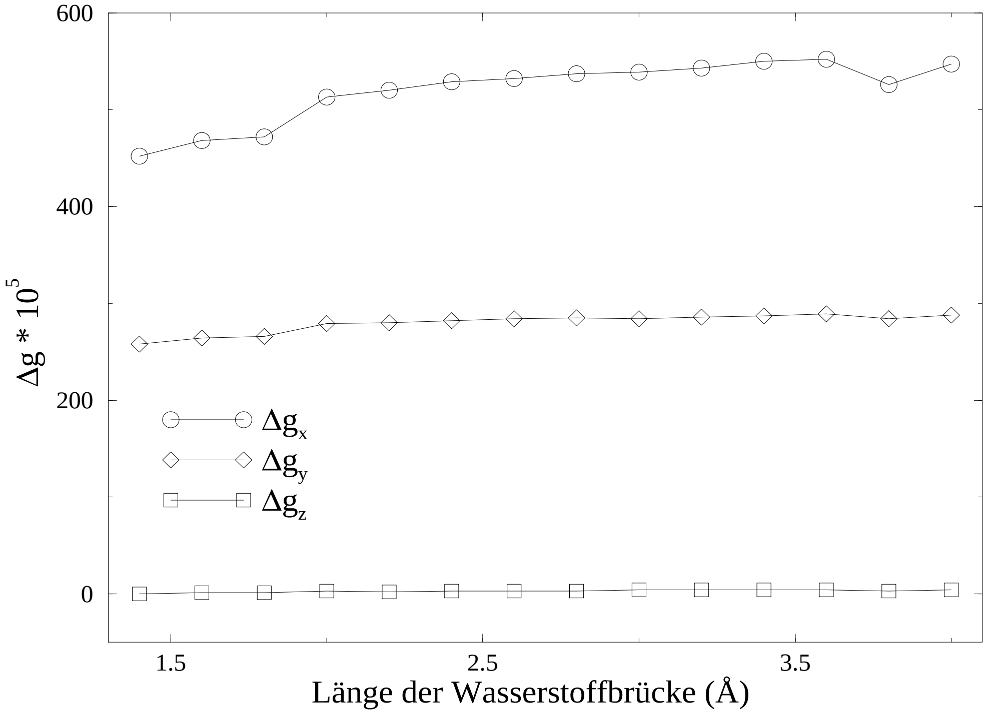

Abbildung 5.7: Variation der g-Tensor-Hauptwerte mit der Länge der Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Chinon und Äthanol

wie bei der Abschätzung des Einflusses der Molekülgeometrie im vorhergehenden Abschnitt, also mit einer Energiekorrektur durch Anregungsenergien aus CI-Rechnungen (jeweils unter Verwendung der maximal möglichen Zahl von 14 dem SOMO benachbarten Orbitale). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 5.15 bzw. in Abb. 5.7 wiedergegeben.

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Größe der g_x- und g_y-Komponente g-Tensors und dem Kehrwert der Wasserstoff-Brückenlänge. Dies entspricht dem, was aus anderen Rechnungen, bei denen die Wasserstoff-Brücke durch positive Punktladungen modelliert wurde [9], bekannt ist.

5.4 Diskussion

In Tab. 5.16 sind noch einmal ein Teil der bereits dargestellten Werte zusammengefaßt, um einen einfacheren Überblick über den Effekt der verschiedenen verwendeten Methoden zu ermöglichen. Hier sind nur die Ergebnisse dargestellt, die sich bei Verwendung der MNDO-Parametrisierung und von UHF-Funktionen ergaben, da damit die besten Resultate erzielt worden waren. In der ersten Spalte (AN_U) ist das Ergebnis bei Verwendung des Ausdrucks von Angstl Gl. (5.16) angegeben, in der zweiten (AM_U) das, daß sich bei zusätzlicher Korrektur der Energie nach

Tabelle 5.16: Hauptwerte von Δg für UHF-Funktionen und MNDO-Parametrisierung.
AN_U: Angstls Formel, AM_U: Energiekorrektur entsprechend Morikawa, $M\xi_U$: Erweiterter Ausdruck für Bahndrehimpuls und Spin-Bahn-Kopplung, EO_U: Erweiterte Energiekorrektur, CO_U: Energiekorrektur mit CI-Energien.

System	$\Delta g \cdot 10^5$	AN_U	AM_U	$M\xi_U$	EO_U	CO_U	exp.
Phenyl	Δg_x	-13	-12	-13	-16	-16	-2 $\pm$ 50
	Δg_y	-21	-36	-50	-76	-66	-92 $\pm$ 50
	Δg_z	-10	-12	24	50	43	108 $\pm$ 50
Biphenyl$^{\cdot -}$	Δg_x	29	48	36	114	105	102 $\pm$ 2
	Δg_y	-49	-78	-26	37	32	32 $\pm$ 2
	Δg_z	-14	-15	-13	2	1	-3 $\pm$ 2
Chinon$^{\cdot -}$	Δg_x	54	135	303	675	533	413 $\pm$ 5
	Δg_y	76	110	174	315	284	294 $\pm$ 5
	Δg_z	-24	-22	-24	8	3	-3 $\pm$ 5
Tyrosin	Δg_x	46	126	225	348	258	438 $\pm$ 50
	Δg_y	17	39	91	73	70	218 $\pm$ 50
	Δg_z	-19	-19	-16	-29	-27	-2 $\pm$ 50

Morikawa (Gl. (5.19)) ergab. In der dritten Spalte ($M\xi_U$) sind die Resultate wiedergegeben, die sich aus dem Verzicht auf die von Stone eingeführten Approximationen bei der Berechnung des Bahndrehimpulses und und der Spin-Bahn-Kopplungen ergab (unter Beibehaltung der Morikawa-Energiekorrektur). In der vierten und fünften Spalte (EO_U und CO_U) sind schließlich die Ergebnisse bei Verwendung der in Abschnitt 5.3.6 beschriebenen Energiekorrektur, also der Reduktion des Energiesprungs bei den Orbitalenergien entweder durch Extrapolation der restlichen Orbitalenergien oder durch Verwendung von Energien aus CI-Rechnungen, dargestellt.

Offensichtlich ist eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse durch die verschiedenen Erweiterungen zum Verfahren von Angstl. Trotzdem sind immerhin bei drei der vier Testmoleküle die Abweichungen zwischen den gemessenen und den experimentell bestimmten Werten noch unbefriedigend groß. Es ist deshalb nicht vorhersagbar, ob mit solchen Rechnungen z. B. die kleinen Unterschiede zwischen g-Tensor-Hauptwerten, wie sie beim Kation des primären Donors verschiedener Spezies beobachtet werden, überzeugend interpretiert werden könnten. Ein konkreter Versuch in dieser Richtung mußte leider unterbleiben, da es wegen der auftretenden Konvergenzprobleme noch nicht möglich ist, die LCAO-Koffizienten für die UHF-Funktionen so großer Moleküle mit dem vorhandenen Programm (AMPAC) zu berechnen. Hierzu müßte zunächst eine dem RHF-INDO/SP-Verfahren (vgl.

Abschnitt 5.1.8) entsprechende Variante implementiert werden.

Auch in der Arbeit von Angstl ist es im Endeffekt mit keiner der beschriebenen Methoden möglich, die g-Faktoren der dort betrachteten Testmoleküle durchgehend korrekt wiederzugeben. Die gleichen Probleme zeigen sich auch in einer Arbeit von Chuvylkin et al. [16], in der im Rahmen der CNDO-Parametrisierung g-Tensoren kleiner σ-Radikale berechnet wurden. Selbst in einer neueren Arbeit [49], in der versucht wurde, g-Tensoren ebenfalls kleiner Moleküle auf der Basis von *ab initio* Rechnungen zu berechnen, sind die Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten g-Faktoren keinesfalls geringer als bei den hier vorgestellten Ergebnissen. Es stellt sich damit die Frage, was g-Tensor-Berechnungen so schwierig macht.

Das erste Problem besteht natürlich in der mangelnden Genauigkeit, mit der die LCAO-Koeffizienten aus Molekül-Orbital-Rechnungen bestimmt werden können. Um einen Eindruck von der Problematik zu gewinnen, ist es von Interesse, die Resultate von Berechnungen von isotropen Hyperfein-Kopplungen zu betrachten. Bei diesen werden Abweichungen von den experimentellen Daten von weniger als 10 % als zufriedenstellend betrachtet. Zur Berechnung einer Hyperfein-Kopplungskonstante muß wegen Gl. (5.12) nur die 1s-Spindichte ρ_{1s^K} an einem Atom K berechnet werden, die gegeben ist durch

$$\rho_{1s^K} = \sum_{i}^{\mathrm{occ}} c_{i\,1s^K}^{\alpha^2} - \sum_{j}^{\mathrm{occ}} c_{j\,1s^K}^{\beta^2}$$

also durch die Summe der Quadrate aller α-LCAO-Koefizienten der besetzten 1s-Zustände des Atoms K, reduziert um die Summe über die Quadrate aller entsprechenden β-Koefizienten. Für die Berechnung einer Hyperfein-Kopplungskonstante werden also z. B. im Chinon mit 41 Elektronen 41 LCAO-Koeffizienten verwendet. Dagegen werden bei der Berechnung des paramagnetischen Anteils des g-Tensors die LCAO-Koeffizienten der (besetzten und unbesetzten) 2p-Zusände aller Atome des Moleküls benötigt, beim Chinon sind dies immerhin 1728 Koeffizienten. Schon daraus wird offensichtlich, daß Ungenauigkeiten der LCAO-Koeffizienten sich bei der g-Tensor-Berechnung wesentlich stärker auswirken können als bei der von isotropen Hyperfein-Kopplungen. Hinzu kommt das Problem, daß unklar ist, inwieweit die dabei äußerst wichtigen LCAO-Koeffizienten der virtuellen Orbitale überhaupt auch nur näherungsweise denen der tatsächlichen angeregten Zustände entsprechen.

Das nächste Problem (das bei der Berechnung von Hyperfein-Konstanten überhaupt keine Rolle spielt) ergibt sich aus den für die Störungsrechnung benötigten Anregungsenergien. Wie sich aus den Ausführungen dieses Kapitels ergeben haben dürfte, stellen die Differenzen der Orbitalenergien nur eine sehr schlechte Approximation dieser Energien dar. Die eingeführten Korrekturen scheinen die Situation zwar etwas zu verbessern, wie nahe an den realen Energien diese aber liegen, ist schwer zu beurteilen. Andererseits sind die Ergebnisse der g-Tensor-Berechnungen sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Anregungsenergien.

Der dritte wichtige Punkt ist die in der Regel fehlende exakte Informationen über die genaue Geometrie des untersuchten Moleküls. Selbst wenn Röntgenstrukturdaten für das neutrale Molekül vorliegen, können diese nicht einfach auf das Ion des entsprechenden Moleküls übertragen werden. Nur schwer zu beurteilen ist, wie vertrauenswürdig die Ergebnisse von Geometrieoptimierungen mittels MO-Rechnungen sind. Die Rechnungen in Abschnitt 5.3.7 haben andererseits gezeigt, daß der berechnete g-Tensor in ganz extremen Maße von verhältnismäßig kleinen Änderungen der Molekülstruktur abhängen kann.

Schließlich kommt noch hinzu, daß die g-Tensor-Werte empfindlich für Umgebungseinflüsse, insbesondere Wasserstoff-Brückenbindungen, sind.

Auf der anderen Seite ist der g-Tensor gerade wegen der Abhängigkeit von der Molekülgeometrie und den Umgebungseinflüsssen eine potentiell äußerst interessante Meßgröße. Wenn es möglich wäre, ihn genauer zu berechnen, ergäben sich diverse interessante Anwendungen. Z. B. könnte aus dem Vergleich von Messungen und Rechnungen auf das Vorhandensein und möglicherweise sogar die Länge von Wasserstoff-Brückenbindungen zurückgeschlossen werden, wie es bisher ansatzweise durch Vergleich von Messungen in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln möglich ist [9]. Auch ließen sich u. U. Geometrieänderungen bei Oxidation oder Reduktion von Molekülen nachweisen, da eine Röntgenstrukturanalyse des Ions selbst häufig nicht möglich ist. Solche Geometrieänderungen sind wiederholt als mögliche Ursache für einen schnellen Elektronentransfer bei langsamer Rückreaktion in Donor-Akzeptor-Systemen diskutiert worden, sind aber nur sehr schwer experimentell nachzuweisen.

Aus zeitaufgelösten Messungen lassen sich bei Kenntnis des g-Tensors auch Schlüsse auf dynamische Phänomene ziehen. So konnte M. Rohrer [73] aus Messungen der winkelabhängigen Relaxationszeiten sowohl die Achsen als auch die Dynamik von Librationsbewegungen des Chinons in gefrorener Lösung einerseits, im Reaktionszentrum andererseits bestimmen. Voraussetzung dafür ist aber, daß der vollständige g-Tensor, also sowohl die Hauptwerte als auch die Achslagen, bekannt ist. Die Messung des g-Tensors setzt aber (bis auf wenige Ausnahmen wie das Chinon, wo die Lage der g-Tensor-Hauptachsen unumstritten ist) voraus, daß das System kristallisiert werden kann und sich im Kristall in einem paramagnetischen Zustand befindet. Zuverlässige Berechnungen des g-Tensors zusammen mit Messungen der Hauptwerte, für die keine Kristallisation notwendig ist, wären in den Fällen, wo dies nicht möglich ist, äußerst hilfreich.

Angesichts der geschilderten Schwierigkeiten stellt sich natürlich die Frage, ob überhaupt eine realistische Aussicht besteht, g-Tensoren mit einer höheren Genauigkeit zu berechnen. Eine wichtigere Voraussetzung ist wahrscheinlich, entweder das Problem der Energienenner zu lösen oder dieses durch einen Verzicht auf eine 'klassische' störungstheoretische (Rayleigh-Schrödinger) Methode zumindest teilweise zu umgehen. Ein Ansatz in dieser Richtung wird von Angstl aufgezeigt [4, 6], indem die magnetischen Störungen nicht erst in einer nachgeschalteten Rechnung behandelt werden, sondern direkt in die Hartree-Fock-SCF-Prozedur integriert werden. Dies führte zu wesentlich besseren Ergebnissen als die 'traditionellen' Verfahren. Im übrigen erschien nach Fertigstellung dieser Arbeit (Nov. 1995) eine Arbeit von S. Un et al. [83], in der unter Verwendung der PM3-Parametrisierung eine sehr genaue Berechnung des g-Tensors des Tyrosins in einer Proteinumgebung vorgestellt wird. Leider konnte dies hier nicht mehr berücksichtigt werden. Es ist anzunehmen, daß eine Entwicklung in dieser Richtung, also die Verwendung modernerer MO-Verfahren als der INDO-Parametrisierung und der Verzicht auf einen rein störungstheoretischen Ansatz, es ermöglichen wird, daß aus dem 'Stiefkind' der magnetischen Resonanz, dem g-Tensor, eine wichtige Meßgröße wird, mit deren Hilfe viele bisher ungelöste Fragen beantwortet werden können.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von g-Faktoren bzw. -Tensoren der primären Donoren in den Reaktionszentren photosynthetisierender Bakterien. Für die experimentellen Untersuchungen stand ein bei hohen Feldstärken (3.4 T) und hohen Mikrowellenfrequenzen (W-Band, 95 GHz) arbeitendes Spektrometer zur Verfügung, dessen hohes spektrales Auflösungsvermögen es ermöglichte, die verhältnismäßig kleinen Differenzen der g-Faktoren dieser Systeme zu messen.

Wie in Kap. 2 dargestellt, bestand ein Teil der Arbeit in der Erweiterung und Verbesserung des experimentellen Aufbaus. So konnte z. B. die Empfindlichkeit des Spektrometers durch den Einsatz eines InSb-Bolometers zur Mikrowellendetektion anstelle einer Diode um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden, daneben war dies eine der Voraussetzungen dafür, ENDOR-Messungen ohne die Anwendung von Doppelmodulation durchführen zu können. Des weiteren wurde die gesamte Rechnersteuerung des Spektrometers neu aufgebaut und ein umfangreiches Programmpaket sowohl für *cw*- als auch zeitaufgelöste Messungen erstellt. Um die für die Messungen notwendige hohe Meßgenauigkeit für g-Faktoren sicherzustellen, wurden diverse Tests zur Kontrolle der als g-Faktor-Standard verwendeten Mn^{2+}-Probe durchgeführt. Weitere Effekte, die sich auf die Meßgenauigkeit auswirken, wurden in Abschnitt 2.3 diskutiert.

An der Mehrzahl der Proben, bei denen die Kristallisierung des Reaktionszentrums noch nicht gelungen ist, wurden, wie in Kap. 3 beschrieben, Messungen in gefrorener Lösung durchgeführt und damit die Hauptwerte des g-Tensors und die Linienbreite bestimmt. Zur Auswertung der Messungen wurde ein Programm zur Simulation und Fit von Pulverspektren geschrieben, mit dem es außerdem möglich ist, automatisch eine Abschätzung der Fehler der aus den Simulationen erhaltenen Parameter zu gewinnen. Die Resultate dieser Messungen an sieben Spezies wurden im Rahmen eines einfachen Modells diskutiert, das sich auf die bekannten Eigenschaften der g-Tensoren von planaren aromatischen π-Radikalen mit Schweratomen bezieht.

In Kap. 4 wurden die Messungen am primären Donor in Einkristallen von Reaktionszentren vorgestellt. Diese erfolgten an der M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides*, die sich dadurch auszeichnet, daß der primäre Donor nicht ein Dimer aus zwei BCl *a*-Molekülen ist, sondern aus Bakteriochlorophyll *a* und Bakteriopheophetin *a* aufgebaut ist. Im Unterschied zum nativen System ist hier die Spindichte auf der einen Seite des Dimers konzentriert. Der g-Tensor dieser Spezies eignet sich deshalb besonders zum Vergleich mit dem zuvor von R. Klette im Rahmen seiner Doktorarbeit [43] gemessenen g-Tensor des Kations des primären Donors in der karotenoidfreien Mutante R-26 desselben Bakteriums, da man so den Effekt der Bildung eines Dimers auf den g-Tensor nachvollziehen kann. Wie die Diskussion zeigt, ist die für R-26 konstatierte Abweichung des g-Tensors von der durch die räumliche Anordnung der Chromophore vorgegebenen C_2-Symmetrie bereits im g-Tensor des monomer-artigen Systems, wie es M202(HL) darstellt, angelegt und wahrscheinlich nicht erst eine Folge der Dimerisierung.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Messungen zeigte sich, daß ein einfaches Modell, wie es beispielsweise in der Diskussion der Pulverspektren herangezogen wurde, zwar ein qualitatives Verständnis ermöglicht, aber eine auch quantitative Analyse es erforderlich macht, g-Tensoren mit einem auf Molekular-Orbital-Rechnungen basierenden Verfahren theoretisch nachzuvollziehen. Die bisher fast ausschließlich verwendeten Verfahren, die auf der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie basieren, liefern in der Regel keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Um eine Verbesserung zu erreichen, wurden sie deshalb einerseits auf die 'moderneren' MO-Parametrisierungen MNDO, AM1 und PM3 angepaßt, andererseits wurde auf bisher verwendete Näherungen verzichtet und schließlich versucht, bessere Approximationen für die im Energienenner der in den störungstheoretischen Ausdrücken auftretenden Anregungsenergien zu finden. Wie in der Diskussion zu Kap. 5 dargelegt, konnte damit zwar eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten erzielt werden, die Abweichungen sind aber immer noch so groß, daß es fraglich erscheint, ob die bei den gemessenen Systemen beobachteten kleinen Differenzen von g-Faktoren im Rahmen dieses Verfahrens sinnvoll interpretiert werden können. Die dafür verantwortlichen Ursachen sowie Überlegungen, welche alternativen Verfahren eine größere Chance bieten, g-Tensoren mit der notwendigen Genauigkeit zu berechnen, wurden deshalb abschließend diskutiert.

A. Fehlerrechnung zur Diagonalisierung

Zur Berechnung der Fehlerfortpflanzung bei der Diagonalisierung eines Matrix, z. B. des g-Tensors, wird meist ein Verfahren von Nelson [60] verwendet. Dies Verfahren führt allerdings zu Schwierigkeiten, da zwar die Fehler der Eigenwerte korrekt berechnet, die der Eigenvektoren aber nur approximiert werden. Deshalb können die so berechneten Fehler nicht für eine konsistente Fehlerabschätzung von aus Eigenwerten und -vektoren berechneten Größen verwendet werden. Hierfür müssen vielmehr die Fehler auf die der Eigenwerte der Matrix und die der die Transformation in das Hauptachsensystem beschreibenden Eulerschen Winkel zurückgeführt werden.

Die diagonale Form $\underline{D}$ des g-Tensors $\underline{G}$ ergibt sich durch eine orthogonale Transformation entsprechend

$$\underline{D} = \underline{X}^{-1}\underline{G}\,\underline{X} = \underline{X}^{T}\underline{G}\,\underline{X} \tag{A.1}$$

wobei die Spalten der Transformationsmatrix $\underline{X}$ durch die Eigenvektoren von $\underline{G}$ gebildet werden. Damit sind die Elemente d_{ij} von $\underline{D}$ gegeben durch

$$d_{ij} = \sum_{k,l}^{3} x_{ki}\, g_{kl}\, x_{lj} = \sum_{k}^{3} x_{ki}\, x_{kj}\, g_{kk} + \sum_{k>l}^{3} (x_{ki}\, x_{lj} + x_{kj}\, x_{li})\, g_{kl}$$

Dabei gilt natürlich

$$d_{ij} = \begin{cases} \lambda_i & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}$$

mit den Hauptwerten λ_i des g-Tensors.

Die Transformationsmatrix $\underline{X}$ kann durch die Eulerschen Winkel ϕ, θ, und ψ ausgedrückt werden:

$$\underline{X} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\psi - \sin\phi\cos\theta\sin\psi & \sin\phi\cos\psi + \cos\phi\cos\theta\sin\psi & \sin\theta\sin\psi \\ -\cos\phi\sin\psi - \sin\phi\cos\theta\cos\psi & -\sin\phi\sin\psi + \cos\phi\cos\theta\cos\psi & \sin\theta\cos\psi \\ \sin\phi\sin\theta & -\cos\phi\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Die Definition der Eulerschen Winkel entspricht der in Goldstein [27] gegebenen: Die erste Drehung um den Winkel ϕ erfolgt entgegen dem Uhrzeigersinn um die z-Achse, gefolgt von einer ebensolchen Drehung um θ um die aus der Drehung hervorgegangene x'-Achse. Daran schließt sich noch die Drehung um ψ, wiederum entgegen dem Uhrzeigersinn, um die sich aus der zweiten Drehung ergebende z'-Achse an.

Die Eulerschen Winkel ϕ, θ, und ψ lassen sich somit direkt aus den Elementen von $\underline{X}$ berechnen:

$$\begin{aligned} \phi &= -\arctan\left(\frac{x_{31}}{x_{32}}\right) \\ \theta &= \operatorname{sgn}(\phi)\operatorname{sgn}(x_{31})\ \arccos x_{33} \\ \psi &= \operatorname{sgn}(\theta)\operatorname{sgn}(x_{13})\ \arccos\left(\frac{x_{23}\operatorname{sgn}(\theta)}{\sqrt{1-x_{33}^2}}\right) \end{aligned}$$

Die Eulerschen Winkel sind allerdings nicht eindeutig festlegbar, denn zum einen sind sie nur bis auf ein ganzahlig Vielfaches von π festlegbar, zum anderen sind die Vorzeichen der (normierten) Eigenvektoren frei wählbar, was sich dann natürlich auf die Eulerschen Winkeln auswirkt. Diese Freiheit in der Wahl der Vorzeichen wird genutzt um sicherzustellen, daß die Eigenvektoren ein rechtshändiges System bilden[1].

Die Grundannahme der Fehlerrechnung bei unabhängigen Fehlern ist

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad \Rightarrow \qquad \Delta y = \left\{\sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\,\Delta x_i\right)^2\right\}^{1/2} \tag{A.2}$$

d. h., der Fehler Δy ist die Wurzel aus der Summe der Quadrate des jeweils ersten Summanden einer Taylor-Entwicklung der Funktion nach ihren Parametern x_i.

Dementsprechend ergeben sich die Fehler der Elemente von $\underline{D}$ in Abhängigkeit von den Fehlern der Elemente von $\underline{G}$ zu

$$\Delta d_{ij} = \left\{\sum_k^3 (x_{ki}\,x_{kj}\,\Delta g_{kk})^2 + \sum_{k>l}^3 [(x_{ki}\,x_{lj} + x_{kj}\,x_{li})\,\Delta g_{kl}]^2\right\}^{1/2} \tag{A.3}$$

Insbesondere sind dann die Fehler der Eigenwerte von $\underline{G}$ gegeben durch

$$\Delta\lambda_i = \Delta d_{ii} = \left\{\sum_k^3 \left(x_{ki}^2\,\Delta g_{kk}\right)^2 + 4\sum_{k>l}^3 (x_{ki}\,x_{li}\,\Delta g_{kl})^2\right\}^{1/2} \tag{A.4}$$

Um eine Abschätzung der Fehler der Eulerschen Winkel zu erhalten, müssen die 6 unabhängigen Elemente des g-Tensors (also die Diagonalelemente sowie die oberen oder unteren Off-Diagonalelemente) als Funktionen der 3 Hauptwerte $\lambda_n = d_{nn}$ sowie der 3 Eulerschen Winkel ϕ, θ und ψ aufgefaßt werden:

$$g_{kl} = g_{kl}\,(\phi, \theta, \psi, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$$

[1] Einige Programme zur zur Matrixdiagonalisierung sortieren die Eigenwerte nach ihrer Größe und vertauschen entsprechend die Eigenvektoren – die aus diesen vertauschten Eigenvektoren erstellte Transformationsmatrix $\underline{X}'$ kann *nicht* zur Berechnung der Eulerschen Winkel verwendet werden !

Die Elemente des (nichtdiagonalisierten) g-Tensors ergeben sich in Umkehrung von Gl. (A.1) aus diesen Parametern durch

$$g_{kl} = \underline{X}\,\underline{D}\,\underline{X}^T = \sum_{m=1}^{3} x_{km}\, x_{lm}\, \lambda_m$$

wobei die Elemente x_{km} und x_{lm} der Transformationsmatrix $\underline{X}$ Funktionen der Eulerschen Winkel sind.

Die Fehler der g_{kl} können somit auf die Fehler der Diagonalelemente sowie der Eulerschen Winkel zurückgeführt werden:

$$\Delta g_{kl} = \sqrt{\left(\frac{\partial g_{kl}}{\partial \phi}\,\Delta\phi\right)^2 + \left(\frac{\partial g_{kl}}{\partial \theta}\,\Delta\theta\right)^2 + \left(\frac{\partial g_{kl}}{\partial \psi}\,\Delta\psi\right)^2 + \sum_{n=1}^{3}\left(\frac{\partial g_{kl}}{\partial \lambda_n}\,\Delta\lambda_n\right)^2} \qquad \text{(A.5)}$$

Um die Fehler der Eulerschen Winkel und der Eigenwerte zu bestimmen, kann man nun versuchen, diese Gleichung zu quadrieren und sie als eine lineare Gleichung in den Quadraten der Fehler aufzufassen. Da es 6 unabhängige Fehler des g-Tensors Δg_{kl} gibt, erhält man tatsächlich ein System linearer Gleichungen, die im Prinzip zur Bestimmung der Fehler ausreichen sollten.

Die Koeffizienten des linearen Gleichungssystems sind die Quadrate der partiellen Ableitungen nach den Eulerschen Winkeln bzw. den Eigenwerten. Die partiellen Ableitungen z. B. den Winkel ϕ sind diese gegeben durch

$$\frac{\partial g_{kl}}{\partial \phi} = \sum_{m=1}^{3}\left(\frac{\partial x_{km}}{\partial \phi} x_{lm} + x_{km}\frac{\partial x_{lm}}{\partial \phi}\right)\lambda_m$$

wobei die partiellen Ableitungen der Transformationsmatrix $\underline{X}$ nach den Eulerschen Winkeln einfach zu berechnen sind. Die Ableitung nachen dem Eigenwerten λ_n sind

$$\frac{\partial g_{kl}}{\partial \lambda_n} = x_{kn}\, x_{ln}$$

Allerdings erhält man beim Lösen des Gleichungssystems häufig negative Lösungen für einen Teil der Fehlerquadrate, was natürlich physikalisch sinnlos ist. Dies liegt daran, daß entsprechend Gl. (A.2) berechnete Fehler das Ergebnis einer eine Linearisierung verwendenden Näherung sind, während die Lösung des linearen Gleichungssystems entsprechend den üblichen Verfahren einen mathematisch exakten Zusammenhang voraussetzt. Notwendig ist deshalb vielmehr eine näherungsweise Lösung des durch Quadrieren von Gl. (A.5) erhaltenen linearen Gleichungssystems.

Ist deshalb eine direkte Lösung des linearen Gleichungssystems nicht sinnvoll möglich, wird statt dessen mittels des Simplex-Verfahrens (siehe Abschnitt 3.2.3.1) die Summe der 6 Quadrate der Abweichungen zwischen den Quadraten der aus den Messungen bestimmten Fehler der g-Tensor-Elemente und den Quadraten der entsprechend Gl. (A.5) berechneten Fehler minimiert und damit die Fehler der Hauptwerte λ_i des g-Tensors sowie der Eulerschen Winkel bestimmt. Dabei werden folgende Nebenbedingungen berücksichtigt:

- Alle Quadrate der Fehler müssen größer als Null sein.
- Die Fehler der Diagonalelemente dürfen nicht um mehr als 20 % von den entsprechend Gl. (A.4) direkt aus denen der g-Tensor-Elemente berechneten abweichen.
- Die aus den Fehlern der Eulerschen Winkel und der Eigenwerte entsprechend Gl. (A.5) berechneten Fehler der g-Tensor-Elemente dürfen nicht kleiner sein als die experimentell bestimmten.

Der Sinn der ersten der Nebenbedingungen ist offensichtlich. Die zweite erzwingt, daß die mittels dieses Verfahrens bestimmen Fehler der Hauptwerte nicht übermäßig von den auf direktem Wege berechneten abweichen. Die dritte Nebenbedingung schließlich stellt sicher, daß die Fehler der Eigenwerte und Eulerschen Winkel auf keinen Fall unterschätzt werden – die berechneten Fehler sind also tendenziell eher zu groß.

Mit den so bestimmten Fehlern der Eulerschen Winkel können die Fehler anderer Größen eindeutig und konsistent bestimt werden, so insbesondere die Fehler der Elemente der Transformationsmatrix $\underline{X}$.

Durch die Diagonalisierung des g-Tensors im Molekülachsensystem erhält man aus den Eigenvektoren die Richtungen der g-Tensor-Hauptachsen in diesem System. Die Elemente eines Eigenvektors stellen die Richtungskosinusse mit den drei Molkülachsen dar. Der Fehler des Winkels α_{ij}, der sich aus dem Eigenvektorelement x_{ij} ergibt ist dann

$$\alpha_{ij} = \arccos(x_{ij}) \qquad \Rightarrow \qquad \Delta\alpha_{ij} = \frac{\Delta x_{ij}}{\sqrt{1 - x_{ij}^2}}$$

Zusätzlich zu diesen Winkeln wurden außerdem die Winkel der Projektionen der Vektoren des g-Tensor-Eigensystems in die drei Molekülsystem-Ebenen mit den Molekülachsen berechnet. Die Formel zur Bestimmung dieser Winkel ξ hat die allgemeine Form

$$\cos\xi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} = \frac{\mathrm{sgn}(a)}{\sqrt{1 + (b/a)^2}}$$

Dabei sind a und b jeweils Elemente des Eigenvektors, für dessen Projektion in eine der Ebenen der Winkel ξ bestimmt werden soll. Für die Berechnung beispielsweise des Winkels der Projektion des Eigenvektors $\vec{x}$ in die xy-Ebene mit der x-Achse ist $a = x_2$ und $b = x_1$.

Der Fehler des Kosinus dieses Winkels ξ kann durch die Eulerschen Winkel ausgedrückt werden:

$$\Delta\cos\xi = \sqrt{\left(\Delta\phi\,\frac{\partial\cos\xi}{\partial\phi}\right)^2 + \left(\Delta\theta\,\frac{\partial\cos\xi}{\partial\theta}\right)^2 + \left(\Delta\psi\,\frac{\partial\cos\xi}{\partial\psi}\right)^2}$$

Die hierin auftretenden partiellen Ableitungen nach den Eulerschen Winkeln sind gegeben durch zum Beispiel

$$\frac{\partial \cos \xi}{\partial \phi} = b \left(\frac{\cos \xi}{a} \right)^3 \left(\frac{\partial a}{\partial \phi}\, b - \frac{\partial b}{\partial \phi}\, a \right)$$

Der Fehler des Winkels ξ ist dann schließlich

$$\Delta \xi = \frac{\Delta \cos \xi}{\sqrt{1 - \cos^2 \xi}} = \sqrt{1 + \left(\frac{a}{b} \right)^2}\, \Delta \cos \xi$$

B. Der effektive Hamiltonoperator

Im Artikel von Pryce [72] wird eine Methode für die Aufstellung eines sich aus der Störungstheorie ergebenden effektiven Hamiltonoperators beschrieben, wenn die ungestörten Zustände nur Spin-entartet sind. Diese Form des Hamiltonoperators ist für die Berechnung des g-Tensors besonders geeignet. Da die Ableitung im genannten Artikel sehr knapp ist, sollen hier die zur Berechnung des g-Tensors benötigten Teile dargelegt werden.

Sei $\mathcal{H}_0$ der ungestörte Hamiltonoperator, der nur auf die räumlichen, nicht aber auf die Spinkoordinaten wirkt. Die Eigenwerte E_n zu den Eigenzuständen $|n, m\rangle$ dieses Operators seien nur Spin-entartet, also

$$\mathcal{H}_0 \, |n, m\rangle = E_n \, |n, m\rangle$$

mit $E_n \neq E_q$ für $n \neq q$.

Wird nun eine kleine Störung $\mathcal{H}'$ hinzugenommen, so ist der neue Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

wobei der kleinste Eigenwert und zugehöriger Eigenzustand durch

$$\mathcal{H} \, |0', m\rangle = E \, |0', m\rangle \tag{B.1}$$

gegeben ist.

Wie in der Störungstheorie üblich wird der Zustand $|0', m\rangle$ in der Basis der ungestörten Zustände entwickelt:

$$|0', m\rangle = \sum_m a_{0m} \, |0, m\rangle + \sum_{n \neq 0} \sum_m a_{nm} \, |n, m\rangle$$

Da die Störung klein sein soll, sind die a_{nm} klein gegen die a_{0m}.

Die Eigenwertgleichung (B.1) kann damit geschrieben werden als

$$\sum_m a_{0m} \left(E_0 - E + \mathcal{H}' \right) |0, m\rangle + \sum_{n \neq 0} \sum_m a_{nm} \left(E_n - E + \mathcal{H}' \right) |n, m\rangle = 0$$

Auf diese Gleichung werden nun die Projektionsoperatoren $\mathcal{P}_0$ und $\mathcal{P}_n$ angewendet, die gegeben sind durch

$$\mathcal{P}_0 = \sum_m |0, m\rangle \langle 0, m| \qquad \mathcal{P}_n = \sum_m |n, m\rangle \langle n, m|$$

Dies liefert

$$\sum_m a_{0m}\left(E_0 - E + \mathcal{P}_0\mathcal{H}'\right)|0,m\rangle + \sum_{n\neq 0}\sum_m a_{nm}\mathcal{P}_0\mathcal{H}'\,|n,m\rangle = 0 \tag{B.2}$$

$$\sum_m a_{0m}\mathcal{P}_n\mathcal{H}'\,|0,m\rangle + \sum_m a_{nm}\left(E_n - E\right)|n,m\rangle + \sum_{r\neq 0}\sum_m a_{rm}\mathcal{P}_n\mathcal{H}'\,|r,m\rangle = 0 \tag{B.3}$$

Berücksichtigt man nur Größen erster Ordnung so liefert Gl. (B.3)

$$|n,m\rangle = \frac{a_{0m}}{a_{nm}}\frac{\mathcal{P}_n\mathcal{H}'}{E - E_n}\,|0,m\rangle$$

Setzt man dieses Ergebnisses in Gl. (B.2) ein und berücksichtigt man im Nenner, daß $E \approx E_0$, so ergibt sich

$$E\,|0,m\rangle = \left(E_0 + \mathcal{P}_0\mathcal{H}' + \sum_{n\neq 0}\frac{\mathcal{P}_0\mathcal{H}'\mathcal{P}_n\mathcal{H}'}{E_0 - E_n}\right)|0,m\rangle$$

Durch Einfügen des Projektionsoperators $\mathcal{P}_0$ erhält man die symmetrische Form

$$E\,|0,m\rangle = \left(E_0 + \mathcal{P}_0\mathcal{H}'\mathcal{P}_0 + \sum_{n\neq 0}\frac{\mathcal{P}_0\mathcal{H}'\mathcal{P}_n\mathcal{H}'\mathcal{P}_0}{E_0 - E_n}\right)|0,m\rangle$$

Die Eigenwerte des gestörten Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ in der Basis der ungestörten Grundzustandsfunktionen sind also bis zur zweiter Ordnung identisch mit denen eines effektiven Hamiltonoperators $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = E_0 + \mathcal{P}_0\mathcal{H}'\mathcal{P}_0 + \sum_{n\neq 0}\frac{\mathcal{P}_0\mathcal{H}'\mathcal{P}_n\mathcal{H}'\mathcal{P}_0}{E_0 - E_n} \tag{B.4}$$

C. Der Spin-Hamiltonoperator

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich durch Verwendung des in Anhang B abgeleiteten effektiven Hamiltonoperators $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ aus der Störung

$$\mathcal{H}' = \xi \hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}} + \mu_B \left(\hat{\vec{L}} + g_e \hat{\vec{S}} \right) \vec{H} \tag{C.1}$$

der Spin-Hamiltonoperator $\tilde{\mathcal{H}}'$ der Störung ergibt, der die folgende Form hat:

$$\tilde{\mathcal{H}}' = \mu_B \vec{H} \underline{G} \hat{\vec{S}} - \hat{\vec{S}} \underline{D} \hat{\vec{S}} - \vec{H} \underline{X} \vec{H} \tag{C.2}$$

Hierbei muß zunächst berücksichtigt werden, daß die Schrödinger-Gleichung des ungestörten Problems keine auf den Spin wirkenden Operatoren enthält, sondern nur die kinetische Energie und Coulomb-Wechselwirkungen. Die ungestörten räumlichen Wellenfunktionen $|n\rangle$ können deshalb als rein reell angenommen werden.

Der Drehimpuls-Operator $\vec{L}$ ist gegeben durch

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \left(\vec{r} \times \vec{\nabla} \right)$$

und damit rein imaginär. Da $\vec{L}$ andererseits ein hermitischer Operator ist, müssen deshalb bei Anwendung auf rein reelle Funktionen die Diagonalelemente verschwinden, während für die Off-Diagonalelemente gilt, daß $\langle n| \vec{L} |m\rangle = -\langle m| \vec{L} |n\rangle$.

Der effektive Hamiltonoperator ist entsprechend Gl. (B.4) gegeben durch

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = E_0 + \mathcal{P}_0 \mathcal{H}' \mathcal{P}_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{\mathcal{P}_0 \mathcal{H}' \mathcal{P}_n \mathcal{H}' \mathcal{P}_0}{E_0 - E_n}$$

Damit ergibt sich für die Störung Gl. (C.1) und entsprechend den obigen Überlegungen für die Matrixelemente des Drehimpuls-Operators der Term erster Ordnung zu

$$\mathcal{P}_0 \mathcal{H}' \mathcal{P}_0 = \mu_B \, g_e \, \hat{\vec{S}} \vec{H} \, \mathcal{P}_0$$

und die Zähler des Terms zweiter Ordnung ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_0 \mathcal{H}' \mathcal{P}_n \mathcal{H}' \mathcal{P}_0 \quad &= \quad 2 \, \xi \, \mu_B \, \hat{\vec{S}} \, \langle 0| \vec{L} |n\rangle \langle n| \vec{L} |0\rangle \, \vec{H} \, \mathcal{P}_0 \\
&+ \quad \xi^2 \, \hat{\vec{S}} \, \langle 0| \vec{L} |n\rangle \langle n| \vec{L} |0\rangle \, \hat{\vec{S}} \, \mathcal{P}_0 \\
&+ \quad \mu_B^2 \, \vec{H} \, \langle 0| \vec{L} |n\rangle \langle n| \vec{L} |0\rangle \, \vec{H} \, \mathcal{P}_0
\end{aligned}$$

Wenn man den Term nullter Ordnung, also die Energie des ungestörten Problems, sowie den Projektionsoperator auf den Grundzustand wegläßt, erhält man damit den Spin-Hamiltonoperator entsprechend Gl. (C.2) mit folgenden Ausdrücken für den g-Tensor $\underline{G}$, den Tensor der Nullfeld-Aufspaltung $\underline{D}$ sowie den Tensor $\underline{X}$ des temperaturunabhängigen Paramagnetismus:

$$
\begin{aligned}
(\underline{G})_{ab} &= g_e\,\delta_{ab} + 2\xi \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\, L^a\, |n\rangle\langle n|\, L^b\, |0\rangle}{E_0 - E_n} \\
(\underline{D})_{ab} &= -\xi^2 \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\, L^a\, |n\rangle\langle n|\, L^b\, |0\rangle}{E_0 - E_n} \\
(\underline{X})_{ab} &= -\mu_B^2 \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\, L^a\, |n\rangle\langle n|\, L^b\, |0\rangle}{E_0 - E_n}
\end{aligned}
$$

Dabei enthält der g-Tensor mit $g_e\,\delta_{ab}$ auch den Term erster Ordnung und a und b stehen hier für die kartesischen Koordinaten x, y und z.

D. Berechnung der Anregungsenergien

Im folgenden soll in Kürze dargestellt werden, wie mit Hilfe der Orbitalenergien sowie der Coulomb- und Austauschintegrale die Anregungsenergie eines Elektrons aus dem besetzten Orbital k in das unbesetzte Orbital l ausgedrückt werden kann.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.5 gezeigt wurde erhält man als Eigenwerte der Hartree-Fock-Gleichungen die Orbitalenergien für die α- und β-Zustände

$$\begin{aligned}
\epsilon_i^\alpha &= H_{ii}^\alpha + \sum_{j=1}^{p} (J_{i\alpha,j\alpha} - K_{i\alpha,j\alpha}) + \sum_{j=1}^{q} J_{i\alpha,j\beta} \\
\epsilon_i^\beta &= H_{ii}^\beta + \sum_{j=1}^{q} (J_{i\beta,j\beta} - K_{i\beta,j\beta}) + \sum_{j=1}^{p} J_{i\beta,j\alpha}
\end{aligned}$$

Dabei ist p die Anzahl der besetzten α- und q die der besetzten β-Orbitale, die $H_{ii}^{\alpha/\beta}$ sind die Erwartungswerte der *core*-Integrale eines Elektrons im α- bzw. β-Orbital i und die J_{ij} und K_{ij} stellen die entsprechenden Matrixelemente der Coulomb- bzw. Austauschintegrale dar.

Die Differenz der Orbitalenergien der Orbitale k und l z. B. eines Elektrons im α-Zustand ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned}
\Delta\epsilon_{k\alpha\to l\alpha} &= \epsilon_l^\alpha - \epsilon_k^\alpha = H_{ll}^\alpha - H_{kk}^\alpha + \sum_{j=1}^{p} (J_{l\alpha,j\alpha} - Kl\alpha, j\alpha) \\
&\quad - \sum_{j=1}^{p} (J_{k\alpha,j\alpha} - Kk\alpha, j\alpha) + \sum_{j=1}^{q} (J_{l\alpha,j\beta} - J_{k\alpha,j\beta}) \qquad \text{(D.1)}
\end{aligned}$$

Im gleichen Abschnitt 5.1.5 wird auch die Gesamtenergie des Grundzustandes angegeben:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{p} (\epsilon_i^\alpha + H_{ii}^\alpha) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{q} \left(\epsilon_i^\beta + H_{ii}^\beta\right) \\
&= \sum_{i=1}^{p} H_{ii}^\alpha + \sum_{i=1}^{q} H_{ii}^\beta + \frac{1}{2}\left\{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{p} (J_{i\alpha,j\alpha} - K_{j\alpha,j\alpha})\right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q} (J_{i\beta,j\beta} - K_{j\beta,j\beta}) + \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q} J_{i\alpha,j\beta} + \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{p} J_{i\beta,j\alpha}\right\}
\end{aligned}$$

Um die Energie $E_{k\alpha\to l\alpha}$ eines α-Elektrons, daß aus dem besetzten Zustand k in den unbesetzten l angeregt wurde, zu berechnen, muß man aus diesem Ausdruck in allen Summen über die α-Orbitale die Terme mit dem Index k herausnehmen und durch Terme mit dem Index l ersetzen. Diese etwas längliche, aber unkomplizierte Rechnung soll hier nicht in allen Einzelheiten dargestellt werden, statt dessen sei nur das Ergebnis für die Anregungsenergie ΔE^α eines solchen Elektrons angegeben:

$$\begin{aligned}\Delta E^\alpha &= E_{k\alpha\to l\alpha} - E_0 = H_{ll}^\alpha - H_{kk}^\alpha + \sum_{j=1}^{p}(J_{l\alpha,j\alpha} - K_{l\alpha,j\alpha}) \\ &\quad - \sum_{j=1}^{p}(J_{k\alpha,j\alpha} - K_{k\alpha,j\alpha}) + \sum_{i=1}^{q} J_{l\alpha,j\beta} - \sum_{i=1}^{q} J_{k\alpha,j\beta} - J_{l\alpha,k\alpha} + K_{l\alpha,k\alpha}\end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $J_{i\alpha,j\beta} = J_{j\beta,i\alpha}$ ist, so zeigt der Vergleich mit dem Ausdruck für die Differenz der Orbitalenergien Gl. (D.1), daß

$$\Delta E_{k\alpha\to l\alpha} = E_{k\alpha\to l\alpha} - E_0 = \Delta\epsilon_{k\alpha\to l\alpha} - J_{l\alpha,k\alpha} + K_{l\alpha,k\alpha} \tag{D.2}$$

E. Coulomb- und Austauschintegrale

Für die Berechnung der Anregungsenergie eines Elektrons, daß aus dem besetzten Orbital k in das unbesetzte Orbital l angeregt wird (siehe Gl. (D.2)), benötigt man die Differenzen von Coulomb- und Austauschintegralen $(-J_{ij} + K_{ij})$. Im folgenden wird gezeigt, wie diese Integrale im Rahmen der MNDO-, AM1- und PM3-Parametrisierung berechnet werden können. Wegen der Ähnlichkeit der drei Parametrisierungen gelten die Ergebnisse für alle Verfahren.

Entsprechend Abschnitt 5.1.4 sind die Coulomb- und Austauschintegral gegeben durch (zwecks besserer Lesbarkeit wird im folgenden o. B. d. A. auf die explizite Unterscheidung zwischen α- und β-Zuständen verzichtet)

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \iint \psi_i * (1)\psi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(1)\psi_j(2)\, d\tau_1 d\tau_2 \\ K_{ij} &= \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(1)\psi_i(2)\, d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Ausgedrückt im Rahmen des LCAO-Ansatzes folgt damit

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j}\, (\mu\nu \,|\, \lambda\sigma) \\ K_{ij} &= \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu j} c_{\lambda j}^* c_{\sigma i}\, (\mu\nu \,|\, \lambda\sigma) \end{aligned}$$

wobei $(\mu\nu \,|\, \lambda\sigma)$ wie in Abschnitt 5.1.6 definiert ist. Somit ist

$$(-J_{ij} + K_{ij}) = \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* \left(c_{\nu j} c_{\sigma i} - c_{\nu i} c_{\sigma j}\right) (\mu\nu \,|\, \lambda\sigma)$$

Im Rahmen der hier behandelten Parametrisierungen werden nur Ein- und Zwei-Zentren-Integrale der Form $\left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right)$ berücksichtigt, wobei μ^A eins der Atomorbitale, das am Atom A zentriert ist, darstellt. Damit reduziert sich der Ausdruck für die Differenz von Coulomb- und Austauschintegralen auf

$$(-J_{ij} + K_{ij}) = \sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \sum_{B} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} c_{\mu i}^A c_{\lambda j}^B \left(c_{\nu j}^A c_{\sigma i}^B - c_{\nu i}^A c_{\sigma j}^B\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right)$$

Der Index A bzw. B an den Summenzeichen bedeutet, daß nur über die Atomorbitale am Atom A bzw. B zu summieren ist. Da bei den Parametrisierungen nur reellen Atomorbitale verwendet werden, sind auch alle LCAO-Koeffizienten reell.

Die Summen über alle Atome A und B im vorstehenden Ausdruck lassen sich aufteilen in die Fälle $A = B$ und $A \neq B$. Dies liefert

$$\begin{aligned}(-J_{ij} + K_{ij}) = &\sum_{A} \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma}^{A} c_{\mu i}^{A} c_{\lambda j}^{A} \left(c_{\nu j}^{A} c_{\sigma i}^{A} - c_{\nu i}^{A} c_{\sigma j}^{A}\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^A \sigma^A\right) \\ &+ \sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} c_{\mu i}^{A} c_{\lambda j}^{B} \left(c_{\nu j}^{A} c_{\sigma i}^{B} - c_{\nu i}^{A} c_{\sigma j}^{B}\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right)\end{aligned}$$

Die Zwei-Zenten-Integrale stellen i. a. den weit überwiegenden Anteil der auftretenden Integrale dar. Deshalb kann entsprechend den folgenden Überlegungen die Rechenzeit auf fast die Hälfte reduziert werden: Die Summe über alle Atome $B \neq A$ kann in die zwei Fälle $B < A$ und $B > A$ aufgespalten werden

$$\sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} (\ldots) = \sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \left\{ \sum_{B < A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} (\ldots) + \sum_{B > A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} (\ldots) \right\}$$

Nun gilt

$$\begin{aligned}&\sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \sum_{B < A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} c_{\mu i}^{A} c_{\lambda j}^{B} \left(c_{\nu j}^{A} c_{\sigma i}^{B} - c_{\nu i}^{A} c_{\sigma j}^{B}\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right) \\ \overset{A \leftrightarrow B}{=} &\sum_{B} \sum_{\mu,\nu}^{B} \sum_{A < B} \sum_{\lambda,\sigma}^{A} c_{\mu i}^{B} c_{\lambda j}^{A} \left(c_{\nu j}^{B} c_{\sigma i}^{A} - c_{\nu i}^{B} c_{\sigma j}^{A}\right) \left(\mu^B \nu^B \,\middle|\, \lambda^A \sigma^A\right) \\ \overset{\substack{\mu \leftrightarrow \lambda \\ \nu \leftrightarrow \sigma}}{=} &\sum_{B} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} \sum_{A < B} \sum_{\mu,\nu}^{A} c_{\lambda i}^{B} c_{\mu j}^{A} \left(c_{\sigma j}^{B} c_{\nu i}^{A} - c_{\sigma i}^{B} c_{\nu j}^{A}\right) \left(\lambda^B \sigma^B \,\middle|\, \mu^A \nu^A\right)\end{aligned}$$

Im übrigen gilt, daß

$$\left(\lambda^B \sigma^B \,\middle|\, \mu^A \nu^A\right) = \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right)$$

und außerdem läßt sich leicht nachvollziehen, daß ebenfalls gilt

$$\sum_{B} \sum_{A < B} (\ldots) = \sum_{A} \sum_{B > A} (\ldots)$$

Damit reduziert sich der Ausdruck für die Differenz von Coulomb- und Austauschintegral auf

$$\begin{aligned}(-J_{ij} + K_{ij}) = &\sum_{A} \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma}^{A} c_{\mu i}^{A} c_{\lambda j}^{A} \left(c_{\nu j}^{A} c_{\sigma i}^{A} - c_{\nu i}^{A} c_{\sigma j}^{A}\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^A \sigma^A\right) \\ &+ \sum_{A} \sum_{\mu,\nu}^{A} \sum_{B > A} \sum_{\lambda,\sigma}^{B} \left(c_{\mu i}^{A} c_{\lambda j}^{B} - c_{\mu j}^{A} c_{\lambda i}^{B}\right) \left(c_{\nu j}^{A} c_{\sigma i}^{B} - c_{\nu i}^{A} c_{\sigma j}^{B}\right) \left(\mu^A \nu^A \,\middle|\, \lambda^B \sigma^B\right)\end{aligned}$$

F. Berechnung der Bahndrehimpulse

Im paramagnetischen Anteils des g-Faktors treten die Matrixelemente des Bahndrehimpulses $\vec{L}_A$ bezüglich des Atoms A der Form

$$\left\langle \psi_i \right| \vec{L}_A \left| \psi_j \right\rangle$$

auf. Im Rahmen der LCAO-Entwicklung werden die ψ_i als Linearkombinationen von an den einzelnen Kernen zentrierten Atomorbitalen dargestellt

$$\psi_i = \sum_B \chi_{Bi}$$

Wird ein Valenz-Basissatz verwendet und bestehen die zu berücksichtigenden Atomorbitale nur aus s- und p-Orbitalen, so sind die χ_{Bi} wiederum gegeben durch

$$\chi_{B\,i} = c_{is^B}\,\varphi_{s^B} + c_{ip_x^B}\,\varphi_{p_x^B} + c_{ip_y^B}\,\varphi_{p_y^B} + c_{ip_z^B}\,\varphi_{p_z^B}$$

Es folgt also

$$\left\langle \psi_i \right| \vec{L}_A \left| \psi_j \right\rangle = \sum_{B,C} \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{L}_A \left| \chi_{Bj} \right\rangle$$

Der Drehimpuls $\vec{L}_A$ bezüglich des Atoms A kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \vec{L}_A = -i\hbar\left(\vec{r}_A \times \vec{\nabla}\right) &= -i\hbar\left[\left(\vec{r}_{AB} + \vec{r}_B\right) \times \vec{\nabla}\right] \\ &= -i\hbar\left(\vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla}\right) + \vec{L}_B \end{aligned}$$

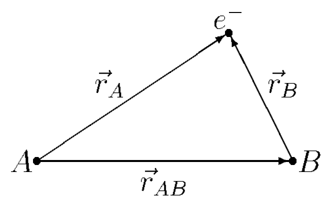

Abbildung F.1: Lage der Vektoren $\vec{r}_A$, $\vec{r}_B$ und $\vec{r}_{AB}$

Dabei ist $\vec{r}_A$ der Aufvektor vom Atom A zum Elektron, $\vec{r}_B$ der entsprechende Vektor vom Atom B zum Elektron und $\vec{r}_{AB}$ ist der Vektor, der die Positionen von Atom A und B verbindet (siehe Abb. F.1). Somit läßt sich der Ausdruck für den Erwartungswert des Drehimpulses $\vec{L}_A$ bezüglich des Atoms A schreiben als

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_i \right| \vec{L}_A \left| \psi_j \right\rangle &= \sum_{B,C} \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{L}_A \left| \chi_{Bj} \right\rangle \\ &= \sum_{B,C} \left\{ \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{L}_B \left| \chi_{Bj} \right\rangle - i\hbar \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla} \left| \chi_{Bj} \right\rangle \right\} \\ &= \sum_{B} \left\{ \left\langle \chi_{Bi} \right| \vec{L}_B \left| \chi_{Bj} \right\rangle - i\hbar \left\langle \chi_{Bi} \right| \vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla} \left| \chi_{Bj} \right\rangle \right\} \\ &+ \sum_{\substack{B,C \\ B \neq C}} \left\{ \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{L}_B \left| \chi_{Bj} \right\rangle - i\hbar \left\langle \chi_{Ci} \right| \vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla} \left| \chi_{Bj} \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Die erste der letzten beiden Summen enthält nur Einzentren-Integrale, die zweite nur Zweizentren-Integrale.

Im folgenden werden nun die analytischen Ausdrücke für alle Summanden berechnet, unter der Voraussetzung, daß die Atomorbitale Slater-Orbitale sind und unter Beschränkung auf s- und p-Orbitale. Zur besseren Übersichtlichkeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
\vec{S}_1 &= \left\langle \chi_{Bi} \middle| \vec{L}_B \middle| \chi_{Bj} \right\rangle \\
\vec{S}_2 &= -i\hbar \left\langle \chi_{Bi} \middle| \vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla} \middle| \chi_{Bj} \right\rangle \\
\vec{S}_3 &= \left\langle \chi_{Ci} \middle| \vec{L}_B \middle| \chi_{Bj} \right\rangle \\
\vec{S}_4 &= -i\hbar \left\langle \chi_{Ci} \middle| \vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla} \middle| \chi_{Bj} \right\rangle
\end{aligned}$$

mit

$$\left\langle \psi_i \middle| \vec{L}_A \middle| \psi_j \right\rangle = \sum_B \left\{ \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \sum_{C(\neq B)} \left[\vec{S}_3 + \vec{S}_4 \right] \right\}$$

Im folgenden wird jeweils die Komponente a dieser Summanden berechnet, wobei die Indizes a, b und c jeweils für die kartesischen Koordinaten x, y und z und deren zyklische Vertauschungen stehen.

F.1 Einzentren-Integrale

F.1.1 Summand $\vec{S}_1$

Der erste Summand, S_1 ist einfach zu berechnen, seine kartesische Koordinate a ist, sofern die Hauptquantenzahl des Atoms B gleich 2 ist, gegeben durch

$$S_1^a = i\hbar \left(c_{ip_c^B}\, c_{jp_b^B} - c_{ip_b^B}\, c_{jp_c^B} \right)$$

Für $n_B = 1$ verschwindet der Summand $\vec{S}_1$.

F.1.2 Summand $\vec{S}_2$

Für den zweiten Summanden, $\vec{S}_2$ benötigt man zunächst die konkreten Ausdrücke für die Slater-Orbitale

$$\begin{aligned}
\varphi_{1s} &= \frac{\zeta_s^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\zeta_s r} \\
\varphi_{2s} &= \frac{\zeta_s^{5/2}}{\sqrt{3\pi}}\, r\, e^{-\zeta_s r} \\
\varphi_{2p_a} &= \frac{\zeta_p^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\, a\, e^{-\zeta_p r}
\end{aligned}$$

sowie deren Ableitungen nach den kartesischen Koordinaten

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial a}\varphi_{1s} &= -\frac{\zeta_s^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\,\frac{a}{r}\,e^{-\zeta_s r} \\
\frac{\partial}{\partial a}\varphi_{2s} &= \frac{\zeta_s^{5/2}}{\sqrt{3\pi}}\left(\frac{a}{r}-\zeta_s a\right)e^{-\zeta_s r} \\
\frac{\partial}{\partial a}\varphi_{2p_a} &= \frac{\zeta_p^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\left(1-\zeta_p\frac{a^2}{r}\right)e^{-\zeta_p r} \\
\frac{\partial}{\partial b}\varphi_{2p_a} &= -\frac{\zeta_p^{7/2}}{\sqrt{\pi}}\,\frac{ab}{r}\,e^{-\zeta_p r}
\end{aligned}
$$

Dabei stehen a und b für die kartesischen Koordinaten x, y und z, die in Kugelkoordinaten durch

$$
\begin{aligned}
x &= r\sin\theta\cos\phi \\
y &= r\sin\theta\sin\phi \\
z &= r\cos\theta
\end{aligned}
$$

ausgedrückt werden.
Wegen

$$\left(\vec{r}_{AB}\times\vec{\nabla}\right)_a = r_{AB}^b\,\frac{\partial}{\partial c} - r_{AB}^c\,\frac{\partial}{\partial b}$$

müssen die Integrale der Form

$$\left\langle \varphi_l \left| \frac{\partial}{\partial a} \right| \varphi_m \right\rangle$$

mit entweder $l = m = 1s$ oder $l, m = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ berechnet werden. Es zeigt sich, daß alle diese Integrale verschwinden bis auf

$$\left\langle \varphi_{2s} \left| \frac{\partial}{\partial a} \right| \varphi_{2p_a} \right\rangle = -\left\langle \varphi_{2p_a} \left| \frac{\partial}{\partial a} \right| \varphi_{2s} \right\rangle = \frac{4!}{\sqrt{3}}\frac{\zeta_s^{5/2}\zeta_p^{5/2}}{(\zeta_s+\zeta_p)^5}\left(\zeta_s - \frac{1}{3}\zeta_p\right)$$

Damit ist die kartesische Koordinate a des zweiten Summanden $\vec{S}_2$ gegeben durch

$$
\begin{aligned}
S_2^a = i\hbar\frac{4!}{\sqrt{3}}&\frac{\zeta_s^{5/2}\zeta_p^{5/2}}{(\zeta_s+\zeta_p)^5}\left(\zeta_s - \frac{1}{3}\zeta_p\right) \\
&\times\left\{ r_{AB}^b\left(c_{ip_c^B}\,c_{js^B} - c_{is^B}\,c_{jp_c^B}\right) - r_{AB}^c\left(c_{ip_b^B}\,c_{js^B} - c_{is^B}\,c_{jp_b^B}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

F.2 Zweizentren-Integrale

Die Summanden $\vec{S}_3$ und $\vec{S}_4$ enthalten Zweizentren-Integrale der Form

$$\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, r^2\,\sin\theta\, f_B(r_B,\theta_B,\phi_B)\, f_C(r_C,\theta_C,\phi_C)$$

Zur Lösung von Integralen dieses Typs verwendet man konfokale elliptische Koordinaten. Um diese anwenden zu können, müssen die Funktionen an den Zentren B und C zunächst in ein lokales Koordinatensystem transformiert werden. Dabei zeigt die z-Achse des lokalen Systems am Zentrum B in Richtung von C, die an C in Richtung von B, während die x- und y-Achsen beider Systeme identisch sind (siehe Abb.F.2). Dies bedeutet, daß für Zentrum B ein rechtshändiges, für Zentrum C dagegen ein linkshändiges Koordinatensystem verwendet wird.

Ist der Kern B das Zentrum mit dem rechtshändigen System, so ist der Zusamenhang zwischen den Slater-Orbitale an diesem Kern im Molekülsystem $|\varphi_B\rangle$ und im lokalen System $|\varphi'_B\rangle$ gegeben durch die Transformation

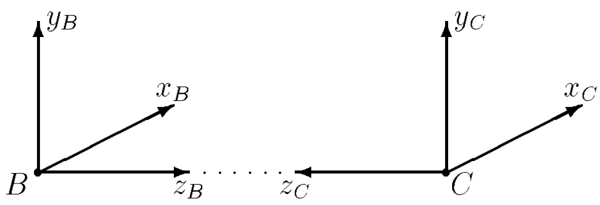

Abbildung F.2: Koordinatensysteme an den Zentren B und C

$$\begin{aligned} |\varphi_{1s^B}\rangle &= |\varphi'_{1s^B}\rangle \\ |\varphi_{2s^B}\rangle &= |\varphi'_{2s^B}\rangle \\ \left|\varphi_{2p_a^B}\right\rangle &= \sum_k R_{ka} \left|\varphi'_{2p_k^B}\right\rangle \qquad \text{mit } k = x, y, z \end{aligned}$$

Dabei sind die R_{ka} die Elemente der Rotationsmatrix $\underline{R}$, die gegeben ist durch

$$(R_{ij}) = \underline{R} = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta & \sin\alpha\cos\beta & -\sin\beta \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

mit den Winkeln

$$\cos\alpha = \frac{r_{BC}^x}{\sqrt{\left(r_{BC}^x\right)^2 + \left(r_{BC}^y\right)^2}} \qquad \cos\beta = \frac{r_{BC}^z}{|\vec{r}_{BC}|}$$

und dem Aufvektor $\vec{r}_{BC} = \vec{r}_C - \vec{r}_B$ von Atom B zu C.

Die LCAO-Koeffizienten c'_B der Atomorbitale im lokalen Koordinatensystem erhält man aus den LCAO-Koeffizienten im Molekülsystem c_B mittels

$$\begin{aligned} c'_{s^B} &= c_{s^B} \\ c'_{p_a^B} &= \sum_k R_{ak}\, c_{p_k^B} \end{aligned}$$

Die analogen Transformationen gelten für die Orbitale am Kern C mit dem linkshändigen System, allerdings ist hier die Matrix $\underline{R}'$ zu verwenden, die aus $\underline{R}$ durch Multiplikation der Elemente der letzten Zeile von $\underline{R}$ mit -1 hervorgeht:

$$\left(R'_{ij}\right) = \underline{R}' = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta & \sin\alpha\cos\beta & -\sin\beta \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ -\cos\alpha\sin\beta & -\sin\alpha\sin\beta & -\cos\beta \end{pmatrix}$$

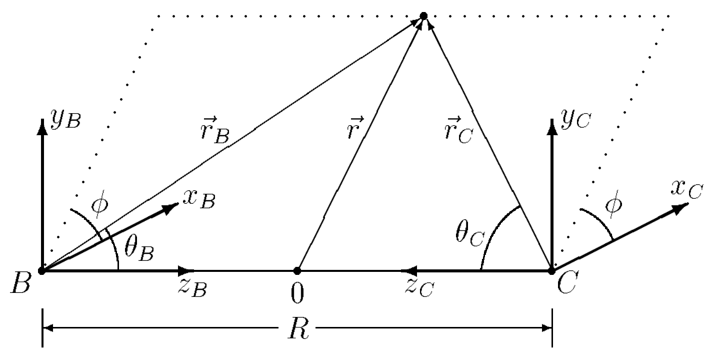

Abbildung F.3: Koordinatensystem für konfokale elliptische Koordinaten

Es sei angemerkt, daß bei den Transformationen natürlich die Linearkombinationen χ_{Bj} und χ_{Ci} unverändert bleiben, d. h.

$$\chi_{Bj} = \chi'_{Bj} \quad \text{und} \quad \chi_{Ci} = \chi'_{Ci}$$

In diesem Koordinatensystem werden nun die konfokalen elliptischen Koordinaten ξ, η und ϕ bezüglich des Koordinatenursprungs, der auf der halben Strecke zwischen B und C liegt, definiert durch (siehe auch Abb. F.3)

$$\begin{aligned}
\xi &= \frac{r_B + r_C}{R} & \quad 1 \leq \xi \leq \infty \\
\eta &= \frac{r_B - r_C}{R} & \quad -1 \leq \eta \leq 1 \\
\phi &= \phi_B = \phi_C & \quad 0 \leq \phi < 2\pi
\end{aligned}$$

bzw. in Umkehrung

$$r_B = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \qquad r_C = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

Dabei ist $R = |\vec{r}_{BC}|$ der Abstand der Atome B und C. Wie leicht zu zeigen ist, folgt aus dieser Definition

$$\begin{aligned}
r_B \cos\theta_B &= \frac{R}{2}(1 + \xi\eta) \qquad r_C \cos\theta_C = \frac{R}{2}(1 - \xi\eta) \\
r_B \sin\theta_B &= r_C \sin\theta_C = \frac{R}{2}\left[\left(\xi^2 - 1\right)\left(1 - \eta^2\right)\right]^{1/2}
\end{aligned}$$

Das infinitisimale Volumenelement dV schließlich ist in konfokalen elliptischen Koordinaten gegeben durch

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 \left(\xi^2 - \eta^2\right) d\xi \, d\eta \, d\phi$$

Die im folgenden benötigten Integrale können auf zwei Typen von Hilfsintegralen zurückgeführt werden:

$$A_k(x) = \int_1^\infty \xi^k\, e^{-\xi x}\, d\xi = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^k \frac{e^{-x}}{x} \tag{F.1}$$

$$B_k(x) = \int_{-1}^{1} \eta^k\, e^{-\eta x}\, d\eta = \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^k \frac{e^{x} - e^{-x}}{x} \tag{F.2}$$

Deren analytische Lösungen für die $k = 1, \ldots, 4$ sind in Tab. F.1 angegeben. Für die $B_k(x)$ gilt im übrigen

$$B_k(-x) = (-1)^k B_k(x)$$

Die prinzipielle Vorgehensweise sei am folgenden Beispiel demonstriert:

$$\begin{aligned}
\left\langle \varphi_{2s^C} \middle| \varphi_{2p_z^B} \right\rangle &= \frac{\zeta_{s^C}^{5/2}\, \zeta_{p^B}^{5/2}}{\sqrt{3}\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r_C\, e^{-\zeta_{s^C} r_C}\, r_B \cos\theta_B\, e^{-\zeta_{p^B} r_B}\, r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi \\
&= \frac{\zeta_{s^C}^{5/2}\, \zeta_{p^B}^{5/2}}{\sqrt{3}\pi} \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\xi^2 - \eta^2)(\xi - \eta)(1 + \xi\eta)\, e^{-p\xi} e^{-q\eta}\, d\xi\, d\eta\, d\phi \\
&= \frac{2\, \zeta_{s^C}^{5/2}\, \zeta_{p^B}^{5/2}}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{2}\right)^5 [A_4(p)\, B_1(q) + A_3(p)\,(B_0(p) - B_2(q)) \\
&\quad - A_2(p)\,(B_1(q) + B_3(q)) + A_1(p)\,(B_4(q) - B_2(q)) + A_0(p)\, B_3(q)]
\end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck für das Integral in den Produkten der Hilfsintegrale ergibt sich durch Ausmultiplizieren des Integranden. Dabei ist

$$p = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

F.2.1 Summand $\vec{S}_3$

Für den Fall, daß die Hauptquantenzahl des Atoms B größer als 1 ist, ist die kartesische Komponente a von $\vec{S}_3$ gegeben durch

$$\begin{aligned}
S_3^a &= i\hbar \left\{ c_{jp_b^B} \left\langle \chi_{Ci} \middle| \varphi_{2p_c^B} \right\rangle - c_{jp_c^B} \left\langle \chi_{Ci} \middle| \varphi_{2p_b^B} \right\rangle \right\} \\
&= i\hbar \left\{ c_{jp_b^B} \sum_k R_{kc} \left\langle \chi'_{Ci} \middle| \varphi'_{2p_k^B} \right\rangle - c_{jp_c^B} \sum_k R_{kb} \left\langle \chi'_{Ci} \middle| \varphi'_{2p_k^B} \right\rangle \right\} \\
&= i\hbar \sum_k \left(c_{jp_b^B} R_{kc} - c_{jp_c^B} R_{kb} \right) \left\langle \chi'_{Ci} \middle| \varphi'_{2p_k^B} \right\rangle
\end{aligned}$$

Die Integrale vom Typ $\left\langle \chi'_{Ci} \middle| \varphi'_{2p_k^B} \right\rangle$ können alle mit den oben eingeführten Hilfsintegralen $A_k(x)$ und $B_k(x)$ ausgedrückt werden. Dazu wird nun eine Fallunterscheidung entsprechend der Hauptquantenzahl n_C vorgenommen:

1. Für $n_B = 1$, $n_C = 1, 2$ gilt:

$$S_3^a = 0$$

2. Für $n_B = 2$, $n_C = 1$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} S_3^a &= 2\, i\hbar\, \zeta_{s^C}^{3/2} \zeta_{p^B}^{5/2} \left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^C} \left(c_{jp_b^B} R_{zc} - c_{jp_c^B} R_{zb}\right) \\ &\quad \times \left[A_3(p)\, B_1(q) + A_2(p)\, B_0(q) - A_1(p)\, B_3(q) - A_0(p)\, B_2(q)\right] \end{aligned}$$

mit

$$p = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

3. Für $n_B = n_C = 2$ gilt schließlich

$$\begin{aligned} S_3^a \;=\; & i\hbar\, \zeta_{p^B}^{5/2} \left(\frac{R}{2}\right)^5 \left\{ \frac{2}{\sqrt{3}}\, \zeta_{s^C}^{5/2}\, c_{is^C} \left(c_{jp_b^B} R_{zc} - c_{jp_c^B} R_{zb}\right) \right. \\ & \qquad \times \left[A_4\, B_1 + A_3\, (B_0 - B_2) - A_2\, (B_1 + B_3) \right. \\ & \qquad\qquad \left. + A_1\, (B_4 - B_2) + A_0\, B_3\right] \\ & + \zeta_{p^C}^{5/2} \left\{ c'_{ip_x^C} \left(c_{jp_b^B} R_{xc} - c_{jp_c^B} R_{xb}\right) + c'_{ip_y^C} \left(c_{jp_b^B} R_{yc} - c_{jp_c^B} R_{yb}\right)\right\} \\ & \qquad \times \left[A'_4\, (B'_0 - B'_2) + A'_2\, (B'_4 - B'_0) + A'_0\, (B'_2 - B'_4)\right] \\ & + 2 \zeta_{p^C}^{5/2} c'_{ip_z^C} \left(c_{jp_b^B} R_{zc} - c_{jp_c^B} R_{zb}\right) \end{aligned}$$

Tabelle F.1: Hilfsintegrale $A_k(x)$ und $B_k(x)$ für $k = 1, \ldots, 4$

$$\begin{aligned} A_0(x) &= \frac{1}{x}\, e^{-x} \\ A_1(x) &= \frac{1}{x^2}(1 + x)\, e^{-x} \\ A_2(x) &= \frac{1}{x^3}(2 + 2x + x^2)\, e^{-x} \\ A_3(x) &= \frac{1}{x^4}(6 + 6x + 3x^2 + x^3)\, e^{-x} \\ A_4(x) &= \frac{1}{x^5}(24 + 24x + 12x^2 + 4x^3 + x^4)\, e^{-x} \\ B_0(x) &= \frac{1}{x}\, e^{x} - \frac{1}{x}\, e^{-x} \\ B_1(x) &= \frac{1}{x^2}(1 - x)\, e^{x} - \frac{1}{x^2}(1 + x)\, e^{-x} \\ B_2(x) &= \frac{1}{x^3}(2 - 2x + x^2)\, e^{x} - \frac{1}{x^3}(2 + 2x + x^2)\, e^{-x} \\ B_3(x) &= \frac{1}{x^4}(6 - 6x + 3x^2 - x^3)\, e^{x} - \frac{1}{x^4}(6 + 6x + 3x^2 + x^3)\, e^{-x} \\ B_4(x) &= \frac{1}{x^5}(24 - 24x + 12x^2 - 4x^3 + x^4)\, e^{x} \\ & \quad - \frac{1}{x^5}(24 + 24x + 12x^2 + 4x^3 + x^4)\, e^{-x} \end{aligned}$$

$$\times\left[-A_4'\,B_2' + A_2'\,(B_4' + B_0') - A_0'\,B_2'\right]\Big\}$$

Dabei sind die $A_k = A_k(p_1)$ und $B_k = B_k(q_1)$ mit

$$p_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \qquad q_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

und entsprechend $A_k' = A_k(p_2)$ und $B_k' = B_k(q_2)$ mit

$$p_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{p^C}\right) \quad \text{und} \qquad q_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{p^C}\right)$$

F.2.2 Summand $\vec{S}_4$

Da der vierte Summand $\vec{S}_4$ gegeben ist durch

$$S_4^a = -i\hbar\left\langle \chi_{Ci} \,\middle|\, r_{AB}^b \frac{\partial}{\partial c} - r_{AB}^c \frac{\partial}{\partial b} \,\middle|\, \chi_{Bj} \right\rangle$$

und es sich wiederum um Zweizentren-Integrale handelt, muß zunächst untersucht werden, wie die Ableitungen $\frac{\partial}{\partial b}\,|\chi_{Bj}\rangle$ im für die konfokalen elliptischen Koordinaten verwendeten lokalen Koordinatensystem ausgedrückt werden können. Es ergibt sich für den Fall, daß die Hauptquantenzahl $n_B = 1$ ist, daß

$$\frac{\partial}{\partial b}\,|\chi_{Bj}\rangle = c_{js^B}\frac{\partial}{\partial b}\,|\varphi_{1s}\rangle = -c_{js^B}\frac{\zeta_{s^B}^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\sum_{k'} R_{k'b}\,\frac{k'}{r}\,e^{-\zeta_{s^B} r}$$

Wobei k' für x, y und z im lokale Koordinatensystem steht.

Für den Fall, daß $n_B = 2$, gilt dagegen

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial b}\,|\chi_{Bj}\rangle \quad = \quad & c_{js^B}\frac{\zeta_{s^B}^{5/2}}{\sqrt{3\pi}}\sum_{k'} R_{k'b}\,\frac{k'}{r}\,e^{-\zeta_{s^B} r} \\
& -c_{js^B}\frac{\zeta_{s^B}^{7/2}}{\sqrt{3\pi}}\sum_{k'} R_{k'b}\,k'\,e^{-\zeta_{s^B} r} \\
& +c_{jp_b^B}\frac{\zeta_{p^B}^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\zeta_{p^B} r} \\
& -\frac{\zeta_{p^B}^{7/2}}{\sqrt{\pi}}\sum_{\gamma} c_{jp_\gamma^B}\sum_{k',l'} R_{k'\gamma}R_{l'b}\,\frac{k'l'}{r}\,e^{-\zeta_{p^B} r}
\end{aligned}$$

Hierbei stehen die Indizes k', l' und γ für die kartesischen Koordinaten x, y und z im lokalen System (wobei für γ die Unterscheidung zwischen beiden Systemen keine Rolle spielt).

Auch in diesen Fall muß wieder eine Fallunterscheidung nach den Hauptquantenzahlen n_B und n_C vorgenommen werden:
1. Für den Fall, daß $n_B = n_C = 1$ gilt

$$\begin{aligned} S_4^a = 2\,i\hbar\,\zeta_{s^B}^{5/2}\zeta_{s^C}^{3/2}\left(\frac{R}{2}\right)^3 c_{js^B}c_{is_C}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right) \\ \times\left[A_2(p)\,B_1(q) + A_1\left(B_0(q) - B_2(q)\right) - A_0(p)\,B_1(q)\right] \end{aligned}$$

mit

$$p = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

2. Ist $n_B = 1$ und $n_C = 2$ so ergibt sich

$$\begin{aligned} S_4^a \;=\; & i\hbar\,\zeta_{s^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{js^B}\left\{\frac{2}{\sqrt{3}}\zeta_{s^C}^{5/2}c_{is^C}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right)\right. \\ & \qquad\times\left[A_3\,B_1 + A_2\left(B_0 - 2B_2\right) + A_1\left(B_3 - 2B_1\right) + A_0\,B_2\right] \\ & +\zeta_{p^C}^{5/2}\left\{r_{AB}^b\left(c'_{ip_x^C}R_{xc} + c'_{ip_y^C}R_{yc}\right) - r_{AB}^c\left(c'_{ip_x^C}R_{xb} + c'_{ip_y^C}R_{yb}\right)\right\} \\ & \qquad\times\left[\left(A'_3 - A'_1\right)\left(B'_0 - B'_2\right) - \left(A'_2 - A'_0\right)\left(B'_1 - B'_3\right)\right] \\ & +2\zeta_{p^C}^{5/2}c'_{ip_z^C}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right) \\ & \qquad\left.\times\left[-A'_3\,B'_2 + A'_2\,B'_3 + A'_1 B'_0 - A'_0\,B'_1\right]\right\} \end{aligned}$$

mit $A_k = A_k(p_1)$ und $B_k = B_k(q_1)$ mit

$$p_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

sowie $A'_k = A_k(p_2)$ und $B'_k = B_k(q_2)$ mit

$$p_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} + \zeta_{p^C}\right) \quad \text{und} \quad q_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} - \zeta_{p^C}\right)$$

3. Für den Fall $n_B = 2$ und $n_C = 1$ gilt

$$\begin{aligned} S_4^a \;=\; & -\frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{3/2}\zeta_{s^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^3 c_{is^c}c_{js^B}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right) \\ & \qquad\times\left[A_2\,B_1 + A_1\left(B_0 - B_2\right) - A_0\,B_1\right] \\ & +\frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{3/2}\zeta_{s^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^c}c_{js^B}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right) \\ & \qquad\times\left[A_3\,B_1 + A_2\,B_0 - A_1\,B_3 - A_0\,B_2\right] \\ & -2\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{3/2}\zeta_{p^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^3 c_{is^C}\left\{r_{AB}^b c_{jp_c^B} - r_{AB}^c c_{jp_b^B}\right\} \\ & \qquad\times\left[A'_2\,B'_0 - A'_0\,B'_2\right] \\ & +i\hbar\,\zeta_{s^C}^{3/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^C}\left\{r_{AB}^b\left[R_{xc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{x\gamma} + R_{yc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{y\gamma}\right]\right. \end{aligned}$$

$$-r_{AB}^{c}\left[R_{xb}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{x\gamma}+R_{yb}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{y\gamma}\right]\Bigg\}$$
$$\times\left[(A_3'-A_1')\,(B_0'-B_2')-(A_2'-A_0')\,(B_1'-B_3')\right]$$
$$+2\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{3/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^C}\sum_{\gamma}\left(c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{z\gamma}\right)\left(r_{AB}^{b}R_{zc}-r_{AB}^{c}R_{zb}\right)$$
$$\times\left[A_3'\,B_2'-A_2'\,(B_3'-2B_1')+A_1'\,(B_0'-2B_2')-A_0'\,B_1'\right]$$

mit $A_k = A_k(p_1)$ und $B_k = B_k(q_1)$ mit

$$p_1=\frac{R}{2}\,(\zeta_{s^B}+\zeta_{s^C})\quad\text{und}\quad q_1=\frac{R}{2}\,(\zeta_{s^B}-\zeta_{s^C})$$

sowie $A_k' = A_k(p_2)$ und $B_k' = B_k(q_2)$ mit

$$p_2=\frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B}+\zeta_{s^C}\right)\quad\text{und}\quad q_2=\frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B}-\zeta_{s^C}\right)$$

4. Im Fall schließlich, daß $n_B = n_C = 2$, gilt

$$\begin{aligned}
S_4^a \;=\; & -\frac{2}{3}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^C}c_{js^B}\left(r_{AB}^{b}R_{zc}-r_{AB}^{c}R_{zb}\right)\\
&\quad\times\left[A_3\,B_1+A_2\,(B_0-2B_2)-A_1\,(2B_1-B_3)+A_0B_2\right]\\
& +\frac{2}{3}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c_{is^C}c_{js^B}\left(r_{AB}^{b}R_{zc}-r_{AB}^{c}R_{zb}\right)\\
&\quad\times\left[A_4\,B_1+A_3\,(B_0-B_2)-A_2\,(B_1+B_3)\right.\\
&\qquad\left.+A_1\,(B_4-B_2)+A_0\,B_3\right]\\
& -\frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{is^C}\left(r_{AB}^{b}c_{jp_c^B}-r_{AB}^{c}c_{jp_b^B}\right)\\
&\quad\times\left[A_3'\,B_0'-A_2'\,B_1'-A_1'\,B_2'+A_0'\,B_3'\right]\\
& +\frac{1}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c_{is^C}\Bigg\{r_{AB}^{b}\left[R_{xc}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{x\gamma}+R_{yc}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{y\gamma}\right]\\
&\qquad -r_{AB}^{c}\left[R_{xb}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{x\gamma}+R_{yb}\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{y\gamma}\right]\Bigg\}\\
&\quad\times\left[A_4'\,(B_0'-B_2')-2\,(A_3'-A_1')\,(B_1'-B_3')\right.\\
&\qquad\left.-A_2'\,(B_0'-2B_2'+B_4')+A_0'\,(B_4'-B_2')\right]\\
& +\frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{s^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c_{is^C}\left[r_{AB}^{b}R_{zc}-r_{AB}^{c}R_{zb}\right]\sum_{\gamma}c_{jp_{\gamma}^{B}}R_{z\gamma}\\
&\quad\times\left[A_4'\,B_2'-2\,(A_3'-A_1')\,(B_3'-B_1')+A_2'\,(B_0'-4B_2'+B_4')+A_0'B_2'\right]\\
& -\frac{1}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c_{js^B}\left\{r_{AB}^{b}\left(R_{xc}c_{ip_x^C}'+R_{yc}c_{ip_y^C}'\right)\right.\\
&\qquad\left.-r_{AB}^{c}\left(R_{xb}c_{ip_x^C}'+R_{yb}c_{ip_y^C}'\right)\right\}\\
&\quad\times\left[\left(\tilde{A}_3-\tilde{A}_1\right)\left(\tilde{B}_0-\tilde{B}_2\right)-\left(\tilde{A}_2-\tilde{A}_0\right)\left(\tilde{B}_1-\tilde{B}_3\right)\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{2}{\sqrt{3}}\, i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c'_{ip_z^C}\, c_{js^B}\left[r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right]\\
&\qquad\times\left[-\tilde{A}_3\,\tilde{B}_2 + \tilde{A}_2\,\tilde{B}_3 + \tilde{A}_1\,\tilde{B}_0 - \tilde{A}_0\,\tilde{B}_1\right]\\
&+\frac{1}{\sqrt{3}}\, i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c_{js^B}\left\{r_{AB}^b\left(R_{xc}c'_{ip_x^C} + R_{yc}c'_{ip_y^C}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\left.-r_{AB}^c\left(R_{xb}c'_{ip_x^C} + R_{yb}c'_{ip_y^C}\right)\right\}\\
&\qquad\times\left[\tilde{A}_4\left(\tilde{B}_0 - \tilde{B}_2\right) + \tilde{A}_2\left(\tilde{B}_4 - \tilde{B}_0\right) + \tilde{A}_0\left(\tilde{B}_2 - \tilde{B}_4\right)\right]\\
&+\frac{2}{\sqrt{3}}\, i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{s^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c_{js^B}c'_{ip_z^C}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right)\\
&\qquad\times\left[-\tilde{A}_4\,\tilde{B}_2 + \tilde{A}_2\left(\tilde{B}_4 + \tilde{B}_0\right) - \tilde{A}_0\,\tilde{B}_2\right]\\
&-2\, i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{5/2}\left(\frac{R}{2}\right)^4 c'_{ip_z^C}\left(r_{AB}^b c_{jp_c^B} - r_{AB}^c c_{jp_b^B}\right)\\
&\qquad\times\left[-\bar{A}_3\,\bar{B}_1 + \bar{A}_2\,\bar{B}_0 + \bar{A}_1\,\bar{B}_3 - \bar{A}_0\,\bar{B}_2\right]\\
&+i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5\left\{r_{AB}^b\left[c'_{iP_x^C}\left(R_{zc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{x\gamma} + R_{xc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{z\gamma}\right)\right.\right.\\
&\qquad\qquad\qquad\left.+c'_{ip_y^C}\left(R_{zc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{y\gamma} + R_{yc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{z\gamma}\right)\right]\\
&\qquad\qquad -r_{AB}^c\left[c'_{iP_x^C}\left(R_{zb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{x\gamma} + R_{xb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{z\gamma}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\qquad\left.\left.+c'_{ip_y^C}\left(R_{zb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{y\gamma} + R_{yb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{z\gamma}\right)\right]\right\}\\
&\qquad\times\left[\left(\bar{A}_4 - 2\bar{A}_2 + \bar{A}_0\right)\left(\bar{B}_1 - \bar{B}_3\right) + \left(\bar{A}_3 - \bar{A}_1\right)\left(\bar{B}_4 - 2\bar{B}_2 + \bar{B}_0\right)\right]\\
&+i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c'_{ip_z^C}\left\{r_{AB}^b\left(R_{xc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{x\gamma} + R_{yc}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{y\gamma}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\qquad\left.-r_{AB}^c\left(R_{xb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{x\gamma} + R_{yb}\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{y\gamma}\right)\right\}\\
&\qquad\times\left[\left(\bar{A}_4 - \bar{A}_0\right)\left(\bar{B}_3 - \bar{B}_1\right) + \left(\bar{A}_3 - \bar{A}_1\right)\left(\bar{B}_0 - \bar{B}_4\right)\right]\\
&+2\, i\hbar\, \zeta_{p^C}^{5/2}\zeta_{p^B}^{7/2}\left(\frac{R}{2}\right)^5 c'_{ip_z^C}\left(r_{AB}^b R_{zc} - r_{AB}^c R_{zb}\right)\sum_\gamma c_{jp_\gamma^B}R_{z\gamma}\\
&\qquad\times\left[-\bar{A}_4\,\bar{B}_3 + \bar{A}_3\left(\bar{B}_4 - \bar{B}_2\right) + \bar{A}_2\left(\bar{B}_3 + \bar{B}_1\right) + \bar{A}_1\left(\bar{B}_0 - \bar{B}_2\right) - \bar{A}_0\,\bar{B}_1\right]
\end{aligned}
$$

Dabei ist $A_k = A_k(p_1)$ und $B_k = B_k(q_1)$ mit

$$p_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q_1 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

sowie $A'_k = A_k(p_2)$ und $B'_k = B_k(q_2)$ mit

$$p_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{s^C}\right) \quad \text{und} \quad q_2 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{s^C}\right)$$

und $\tilde{A}_k = A_k(p_3)$ und $\tilde{B}_k = B_k(q_3)$ mit

$$p_3 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} + \zeta_{p^C}\right) \quad \text{und} \quad q_3 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{s^B} - \zeta_{p^C}\right)$$

und schließlich $\bar{A}_k = A_k(p_4)$ und $\bar{B}_k = B_k(q_4)$ mit

$$p_4 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} + \zeta_{p^B}\right) \quad \text{und} \quad q_4 = \frac{R}{2}\left(\zeta_{p^B} - \zeta_{p^C}\right)$$

G. Berechnung der LS-Kopplung

Ähnlich wie die Berechnung der Bahndrehimpulse in den Arbeiten von Stone und Angstl nur näherungsweise erfolgte, wurde auch der Ausdruck für den Erwartungswert der Spin-Bahn-Kopplung im paramagnetischen Anteil des g-Tensors

$$\left\langle \phi_i \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \psi_j \right\rangle$$

bisher nur approximativ behandelt. Wegen des darin auftauchenden $1/r_A^3$-Faktors ist hier die Vernachlässigung von Mehrzentren-Beiträgen sicherlich eher gerechtfertigt. Außerdem macht dieser Faktor die Berechnung der auftretenden Integrale wesentlich komplizierter. Trotzdem war zu untersuchen, inwiefern diese Näherung tatsächlich gültig ist. Allerdings wurden auch hier nur maximal Zweizentren-Terme berücksichtigt.

Wie bereits im Fall der Berechnung der Erwartungswerte der Bahndrehimpulse (Anhang F) kann der obige Term in Beiträge durch die Basisfunktionen an den einzelnen Atomen zerlegt werden:

$$\begin{aligned}\left\langle \phi_i \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \psi_j \right\rangle &= \sum_{B,C} \left\langle \chi_{Ci} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_{Ai} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Aj} \right\rangle + \sum_{B \neq A} \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle + \sum_{C \neq B} \left\langle \chi_{Ci} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle\end{aligned}$$

Bei Beschränkung auf Zweizentren-Terme und wegen der Hermitizität von $\vec{L}_A / r_A^3$ gilt

$$\begin{aligned}\left\langle \phi_i \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \psi_j \right\rangle &\approx \left\langle \chi_{Ai} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Aj} \right\rangle + \sum_{B \neq A} \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle \\ &\quad + \sum_{B \neq A} \left\{ \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Aj} \right\rangle + \left\langle \chi_{Ai} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle^* \right\}\end{aligned}$$

Die auftretenden Integrale vom Typ

$$\begin{aligned}\vec{T}_1 &= \left\langle \chi_{Ai} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Aj} \right\rangle \\ \vec{T}_2 &= \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle \\ \vec{T}_3 &= \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Aj} \right\rangle + \left\langle \chi_{Ai} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle^*\end{aligned}$$

lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, zumindest teilweise analytisch berechnen, wenn die Funktionen des Basissatzes Slater-Orbitale sind.

G.1 Integal $\vec{T}_1$

Für den Fall, daß die Hauptquantenzahl des Atoms A gleich 2 ist, gilt für die kartesische Komponente a des Integrals $\vec{T}_1$

$$T_1^a = i\hbar \left(c_{jp_b^A} c_{ip_c^A} - c_{jp_c^A} c_{ip_b^A} \right) \xi_K$$

mit dem Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ξ_K, der sich, wie bereits in Gl. (5.15) gezeigt, sich schreiben läßt als

$$\xi_K = \left\langle p_\delta^A \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \right| p_\delta^A \right\rangle = Z_A \frac{\zeta_{p^A}^3}{3} \qquad \text{mit } \delta = x, y, z$$

Hier wie im folgenden stehen die Indizes a, b und c wiederum für die kartesischen Koordinaten x, y und z sowie deren zyklische Vertauschungen.

Wie in Abschnitt 5.2.1 bereits dargelegt wurde, ist unter Umständen zu überlegen, ob anstelle des hier berechneten Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ξ_A der experimentell ermittelte Wert verwendet werden sollte.

G.2 Integral $\vec{T}_2$

Bei der Bestimmung von $\vec{T}_2$ mit

$$\vec{T}_2 = \left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle$$

zeigt sich, daß die meisten der auftretenden Integrale Singularitäten aufweisen, die eine analytische Behandlung unmöglich machen. Die Singularitäten treten immer am Ort des Atoms A auf, an dem der $1/r_A^3$-Faktor gegen Unendlich geht. Wie z. B. in [30] gezeigt wird, resultieren diese Singularitäten aus dem Verfahren, mit dem aus der Dirac-Gleichung die Störungsterme für die (nichtrelativistische) Schrödinger-Gleichung abgeleitet werden, wobei letztendlich die Annahme punktförmiger Ladungsverteilungen für Kerne und Elektronen zu diesem Problem führt. Es wird dort auch eine Methode aufgezeigt, bei der das Auftreten dieser Singularitäten vermieden wird, allerdings rechtfertigt der dann zur Berechnung dieser Integrale notwendige Aufwand im Verhältnis zu ihrem mutmaßliche Einfluß auf die Werte der g-Tensor-Elemente es nicht, diese Integrale exakt zu berechnen. Statt dessen wurde folgende Näherung verwendet:

$$\left\langle \chi_{Bi} \left| \frac{Z_A}{r_A^3} \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle \approx \frac{Z_A}{r_{AB}^3} \left\langle \chi_{Bi} \left| \vec{L}_A \right| \chi_{Bj} \right\rangle$$

mit dem Abstand r_{AB} zwischen den Atomen A und B.

Die Berechnung des Näherungsausdrucks ist problemlos möglich, wenn berücksichtigt wird, daß

$$\vec{L}_A = -i\hbar\left(\vec{r}_A \times \vec{\nabla}\right) = -i\hbar\left[(\vec{r}_{AB} + \vec{r}_B) \times \vec{\nabla}\right] = -i\hbar\left(\vec{r}_{AB} \times \vec{\nabla}\right) + \vec{L}_B$$

Wie bereits in Anhang F, Abschnitt F.1, anhand der dort betrachteten Integrale $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ gezeigt wurde, erhält man dann für die kartesische Komponente a des Integrals $\vec{T}_2$

$$\begin{aligned} T_2^a &= i\hbar\frac{Z_A}{r_{AB}^3}\left\{\left(c_{ip_c^B}\, c_{ip_b^B} - c_{ip_b^B}\, c_{ip_c^B}\right) + \frac{4!}{\sqrt{3}}\frac{\zeta_s^{5/2}\zeta_p^{5/2}}{(\zeta_s+\zeta_p)^5}\left(\zeta_s - \frac{1}{3}\zeta_p\right)\right. \\ &\qquad \left.\times\left[r_{AB}^b\left(c_{ip_c^B}\, c_{js^B} - c_{is^B}\, c_{jp_c^B}\right) - r_{AB}^c\left(c_{ip_b^B}\, c_{js^B} - c_{is^B}\, c_{jp_b^B}\right)\right]\right\} \end{aligned}$$

G.3 Integral $\vec{T}_3$

Die zur Berechnung von $\vec{T}_3$ benötigten Integrale lassen sich wieder alle analytisch lösen. Da es sich um Zweizentren-Terme handelt, müssen zu ihrer Berechnung die in Anhang F beschriebenen konfokalen elliptischen Koordinaten verwendet werden und die Slater-Orbitale in das dabei erforderliche lokale Koordinatensystem transformiert werden. Alle dazu notwendigen Informationen sind in Abschnitt F.2 beschrieben.

Wegen des $1/r_A^3$-Faktors sind die auftretenden Integrale in elliptischen Koordinaten allerdings nicht mehr so einfach auf die dort eingeführten Hilfsintegrale $A_k(x)$ und $B_k(x)$ zurückzuführen. In einer Arbeit von Ruedenberg et al. [74] wird gezeigt, wie die benötigten Integrale z. T. über Rekursionsbeziehungen auf die Hilfsintegrale $A_k(x)$ und $B_k(x)$ (siehe Gln. (F.1) und (F.2)) zurückgeführt oder direkt gelöst werden können. Untersucht werden in der genannten Arbeit Integrale der allgemeinen Form

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(\rho_a,\rho_b) &= \left(\frac{\rho_b}{2}\right)^{\alpha+\beta+\gamma+\delta+2\epsilon+1} \\ &\quad\times\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^1 d\eta\, e^{-p\xi}e^{-q\eta}\,(\xi+\eta)^\alpha\,(\xi-\eta)^\beta\,(1+\xi\eta)^\gamma\,(1-\xi\eta)^\delta\left(\xi^2-1\right)^\epsilon\left(1-\eta^2\right)^\epsilon \end{aligned}$$

mit

$$p = \frac{1}{2}(\rho_a+\rho_b) \quad \text{und} \quad q = \frac{1}{2}(\rho_a-\rho_b)$$

Nur für Fall $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\epsilon \geq 0$ lassen sich diese Integrale direkt durch Ausmultiplizieren auf die Hilfsintegrale $A_k(x)$ und $B_k(x)$ zurückführen. In den hier zu behandelnden Integralen ergibt sich aber wegen des $1/r_A^3$-Faktors, daß $\alpha = -2$. In diesem Fall konvergieren die $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$ noch, wenn die Bedingung

$$\alpha + \gamma + 2\epsilon + 1 \geq 0$$

erfüllt ist. (Bei Berechnung der Terme vom Typ $\vec{T}_2$ tritt ebenfalls der Fall $\alpha = -2$ ein, allerdings ist diese Bedingung dann nicht mehr erfüllt und die Integrale konvergieren nicht.)

Das in den folgenden Rekursionen benötigte Integral $C^{000}_{-1,0}$ kann direkt berechnet werden. Es gilt

$$C^{000}_{-1,0}(\rho_a, \rho_b) = A_0(\rho_b)\, F(\rho_a, \rho_b) + A_0(-\rho_b)\, G(\rho_a, \rho_b)$$

mit den Funktionen

$$\begin{aligned} G(\rho_a, \rho_b) &= -\int\limits_{\rho_a+\rho_b}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t}\, dt \\ F(\rho_a, \rho_b) &= -\int\limits_{\rho_a-\rho_b}^{\infty} \left[\frac{e^{-t}-1}{t} + \frac{1}{t+2\rho_b}\right] dt \end{aligned}$$

Die Funktion $G(\rho_a, \rho_b)$ kann auf die Integralexponential-Funktion $\mathrm{E}_1(x)$ der Summe der Argumente zurückgeführt werden:

$$G(\rho_a, \rho_b) = -\mathrm{E}_1(\rho_a + \rho_b) \quad \text{mit} \quad \mathrm{E}_1(x) = \int\limits_{x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t}\, dt$$

Schnell konvergierende Algorithmen zu deren Berechnung findet man beispielsweise in [70]. Für die zweite Funktion, $F(\rho_a, \rho_b)$, muß eine Fallunterscheidung durchgefürt werden:

$$\begin{aligned} \rho_a > \rho_b \quad &: \quad F(\rho_a, \rho_b) = -\mathrm{E}_1(\rho_a - \rho_b) - \ln(\rho_a - \rho_b) + \ln(\rho_a + \rho_b) \\ \rho_a = \rho_b \quad &: \quad F(\rho_a, \rho_b) = C + \ln(\rho_a + \rho_b) \\ \rho_a < \rho_b \quad &: \quad F(\rho_a, \rho_b) = \mathrm{Ei}(\rho_b - \rho_a) - \ln(\rho_b - \rho_a) + \ln(\rho_a + \rho_b) \end{aligned}$$

Dabei ist $C \approx 0.57721566$ die Eulersche Konstante und $\mathrm{Ei}(x)$ ist die ebenfalls häufig als Integralexponential bezeichnete Funktion

$$\mathrm{Ei}(x) = -\int\limits_{-x}^{\infty} \frac{e-t}{t}\, dt$$

für deren Berechnung in [70] ebenfalls Algorithmen angegeben sind.

Neben der konkreten Lösung dieses Integrals finden die folgenden Rekursions-Beziehungen Verwendung:

$$\begin{aligned} 2C^{\gamma+1,\delta\epsilon}_{\alpha\beta} &= \rho_b C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha\beta} + \rho_b^{-1}\left(C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha+2,\beta} - C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha,\beta+2}\right) \\ 2C^{\gamma,\delta+1,\epsilon}_{\alpha\beta} &= \rho_b C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha\beta} - \rho_b^{-1}\left(C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha+2,\beta} - C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha,\beta+2}\right) \\ C^{\gamma\delta\epsilon}_{\alpha\beta} &= -C^{\gamma-2,\delta,1}_{\alpha\beta} + C^{\gamma-2,\delta,0}_{\alpha+2,\beta} \\ \rho_b C^{100}_{-2,\beta} &= -\rho_a C^{100}_{-1,\beta} - (\beta+1)\, C^{000}_{0\beta} + C^{000}_{0,\beta+1} + \frac{\rho_a}{\rho_b} C^{000}_{1\beta} \end{aligned}$$

Damit lassen sich alle der im folgenden auftretenden Integrale auf $C^{000}_{-1,0}$ und die Hilfsintegrale $A_k(x)$ und $B_k(x)$ zurückführen.

Bei den nun im folgenden angegebenen Ergebnissen für $\vec{T}_3$ tauchen die LCAO-Koeffizienten c'_i der in das lokale Koordinatensystem transformierten Basisfunktionen auf. Diese berechnen sich entsprechend der in Anhang F gegebenen Ausdrücke, wobei darauf zu achten ist, daß das System an Atom A ein rechtshändiges, an Atom B aber ein linkshändiges System ist, so daß sich die LCAO-Koeffizienten an A durch Anwendung der Transformationsmatrix $\underline{R}$ ergeben, die an B durch Anwendung von $\underline{R}'$.

Für den Fall, daß die Hauptquantenzahl des Atoms A $n_A = 1$ ist, verschwindet $\vec{T}_3$. Anderenfalls muß eine Fallunterscheidung entsprechend der Hauptquantenzahl von Atom B, n_B, vorgenommen werden.

1. Für $n_B = 1$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
T_3^x &= 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{s^B}^{1/2}\left(c'_{jp_y^A}c'_{is^B} - c'_{ip_y^A}c'_{js^B}\right)C^{100}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{s^B}) \\
T_3^y &= 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{s^B}^{1/2}\left(c'_{jp_x^A}c'_{is^B} - c'_{ip_x^A}c'_{js^B}\right)C^{100}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{s^B}) \\
T_3^z &= 0
\end{aligned}$$

2. Für $n_B = 2$ gilt

$$\begin{aligned}
T_3^x &= \frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{s^B}^{1/2}\left(c'_{jp_y^A}c'_{is^B} - c'_{ip_y^A}c'_{js^B}\right)C^{100}_{-2,2}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{s^B}) \\
&\quad + 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{p^B}^{1/2}\left(c'_{jp_y^A}c'_{ib_z^B} - c'_{ip_y^A}c'_{jb_z^B}\right)C^{110}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{p^B}) \\
&\quad + 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{p^B}^{1/2}\left(c'_{jp_z^A}c'_{ib_y^B} - c'_{ip_z^A}c'_{jb_y^B}\right)C^{001}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{p^B}) \\
T_3^y &= \frac{2}{\sqrt{3}}\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{s^B}^{1/2}\left(c'_{jp_x^A}c'_{is^B} - c'_{ip_x^A}c'_{js^B}\right)C^{100}_{-2,2}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{s^B}) \\
&\quad + 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{p^B}^{1/2}\left(c'_{jp_x^A}c'_{ib_z^B} - c'_{ip_x^A}c'_{jb_z^B}\right)C^{110}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{p^B}) \\
&\quad + 2\,i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{p^B}^{1/2}\left(c'_{jp_z^A}c'_{ib_x^B} - c'_{ip_z^A}c'_{jb_x^B}\right)C^{001}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{p^B}) \\
T_3^z &= i\hbar\,\zeta_{p^A}^{5/2}\zeta_{p^B}^{1/2}\left(c'_{jp_x^A}c'_{ip_y^B} - c'_{ip_x^A}c'_{jp_y^B} - c'_{jp_y^A}c'_{ip_x^B} + c'_{ip_y^A}c'_{jp_x^B}\right) \\
&\qquad \times C^{001}_{-2,1}(R\zeta_{p^A}, R\zeta_{p^B})
\end{aligned}$$

Dabei ist R jeweils der Abstand der Atome A und B.

H. Röntgenstrukturdaten

In diesem Anhang werden die für die Auswertung und Diskussion der Messungen an Einkristallen des Reaktionszentrums verwendeten Daten der Röntgenstrukturanalyse zusammengefaßt. Die Daten fur die M202(HL)-Mutante von *Rb. sphaeroides* stammen aus [14], die für R-26 aus [46].

Tabelle H.1: Positionen der verwendeten Atome der L-Seite von M202(HL). Die Nummerierung entspricht der in Abb. 3.1 (S. 47).

Atom	Position	x_L/ Å	y_L/ Å	z_L/ Å
Mg		36.546	48.544	46.442
N	Ring I	38.331	48.187	47.396
N	Ring II	37.523	49.659	45.030
N	Ring III	34.809	48.769	45.415
N	Ring IV	35.525	47.367	47.803
O	1	30.424	47.746	44.753
O	6	42.398	49.355	47.364
C	2a	41.949	48.314	47.812

Tabelle H.2: Positionen der verwendeten Atome der L- und M-Seite von R-26. Die Nummerierung entspricht der in Abb. 3.1 (S. 47).

Atom	Position	x_L/ Å	y_L/ Å	z_L/ Å	x_M/ Å	y_M/ Å	z_M/ Å
Mg		36.462	48.781	47.112	43.519	44.975	45.837
N	Ring I	38.340	47.955	47.817	41.379	44.881	46.083
N	Ring II	37.588	49.555	45.422	43.199	46.652	44.524
N	Ring III	34.725	48.809	45.831	45.494	45.771	46.223
N	Ring IV	35.508	47.168	48.182	43.697	43.943	47.723
O	1	30.360	47.922	45.235	49.564	45.034	47.934
O	6	42.504	48.745	47.343	36.871	44.689	45.294

Literaturverzeichnis

[1] J. P. Allen, G. Feher, in: *Crystallization of Membrane Proteins* (Ed. H. Michel), CRC Press, Boca Raton, p. 137 (1991)

[2] J. Amesz (Ed.), *Photosynthesis*, Elsevier Science Publisher (1987)

[3] AMPAC 5.0, © 1994 Semichem, 7128 Summit, Shawnee, KS 66216

[4] R. Angstl, *Berechnung molekularer g-Tensoren: Verschiedene störungstheoretische Einteilchen-Ansätze im Vergleich*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth (1989)

[5] R. Angstl, *Chem. Phys.* **132**, 435 (1989)

[6] R. Angstl, *Chem. Phys.* **145**, 413 (1990)

[7] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific & Technical (1983)

[8] O. Burghaus, *Elektronenspin-Resonanz im extremen Hochfeld*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1991)

[9] O. Burghaus, *Hochfeld EPR und ENDOR bei 3 mm Wellenlänge*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1991)

[10] O. Burghaus, M. Plato, M. Rohrer, K. Möbius, F. MacMillan, W. Lubitz, *J. Phys. Chem.* **97**, 7639 (1993)

[11] O. Burghaus, M. Rohrer, T. Götzinger, M. Plato, K. Möbius, *Meas. Sci. Technol* **3**, 765 (1992)

[12] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper International (1969)

[13] G. W. Chantry, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 3 (1982)

[14] A. J. Chirino, G. Feher, D. C. Rees, Brookhaven Protein Data Bank, Entry *1PST*

[15] A. J. Chirino, E. J. Lous, M. Huber, J. P. Allen, C. C. Schenk, M. L. Paddock, G. Feher, D. C. Rees, *Biochemistry* **33**, 4584 (1994)

[16] N. D. Chuvylkin, G. M. Zhidomirov, *Mol. Phys.* **25**, 1233 (1973)

[17] A. L. Cullen, P. K. Yu, *Proc. R. Soc. Lond. A* **366**, 155 (1979)

[18] J. Deisenhofer, H. Michel, *EMBO J.* **8**, 2149 (1989)

[19] J. Deisenhofer, J. R. Norris (Eds.), *The Photosynthetic Reaction Center I & II*, Academic Press (1993)

[20] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1953 (1968)

[21] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977)

[22] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **46**, 89 (1977)

[23] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985)

[24] U. Ermeler, G. Fritzsch, S. K. Buchanan, H. Michel, *Structure* **2**, 925 (1994)

[25] E. L. Fasanella, W. Gordy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **62**, 299 (1969)

[26] L. v. Gerven, J. Talpe, A. v. Itterbeek, *Physica* **33**, 207 (1967)

[27] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft (1978)

[28] T. Götzinger, *EPR-Zylinderresonator für das W-Band (94 GHz)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1990)

[29] E. Haindl, K. Möbius, H. Ohl, *Z. Naturforsch.* **40a**, 169 (1985)

[30] J. E. Harriman, *Theoretical Foundation of Electron Spin Resonance*, Academic Press (1978)

[31] A. J. Hoff, in: *Photosynthesis* (Ed. J. Amesz), Elsevier Science Publisher, p. 97 (1987)

[32] W. Holzapfel, U. Finkele, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stilz, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **160**, 1 (1989)

[33] M. Huber, Publikation in Vorbereitung

[34] M. Huber, R. A. Isaacson, E. C. Abresch, D. Gaul, C. C. Scheck, G. Feher, *Biochim. Biophys. Acta* **1273**, 108 (1995)

[35] M. Huber, R. A. Isaacson, C. C. Schenck, G. Feher, unpublizierte Ergebnisse

[36] M. Huber, E. J. Lous, R. A. Isaacson, G. Feher, D. Gaul, C. C. Schenck, in: *Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria* (Ed. M.-E. Michel-Beyerle), Springer-Verlag, Berlin, p. 219 (1990)

[37] M. Huber, J. T. Törring, M. Plato, U. Fink, W. Lubitz, R. Feick, C. C. Schenck, K. Möbius, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38**, 119 (1995)

[38] International Union of Crystallography, *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I*, The Kynock Press (1952)

[39] R. A. Isaacson, F. Lendzian, E. C. Abresch, W. Lubitz, G. Feher, *Biophys. J.* **69**, 311 (1995)

[40] P. H. Kasai, E. Hadaya, E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4364 (1969)

[41] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag (1983)

[42] E. Klein, K. Möbius, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1704 (1967)

[43] R. Klette, *Einkristalle des photosynthetischen Reaktionszentrums des Purpurbakteriums Rb. sphaeroides R-26*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1994)

[44] R. Klette, J. T. Törring, M. Plato, K. Möbius, B. Bönigk, W. Lubitz, *J. Phys. Chem.* **97**, 2015 (1993)

[45] H. Kogelnik, T. Li, *Applied Optics* **10**, 1550 (1966)

[46] H. Komiya, T. O. Yeates, A. J. Chirino, D. C. Rees, J. P. Allen, G. Feher, Brookhaven Protein Data Bank, Entry *4RCR*

[47] F. Lendzian, M. Huber, R. A. Isaacson, B. Endeward, M. Plato, B. Bönigk, K. Möbius, W. Lubitz, G. Feher, *Biochim. Biophys. Acta* **1183**, 139 (1993)

[48] F. Lendzian, W. Lubitz, H. Scheer, A. J. Hoff, M. Plato, E. Tränkle, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **148**, 377 (1988)

[49] G. H. Lushington, P. Bündgen, F. Grein, *Int. J. Quantum Chem.* **55**, 377 (1995)

[50] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Studienbücher (1980)

[51] L. M. McDowell, D. Gaul, C. Kirmaier, C. C. Schenck, *Biochemistry* **30**, 8315 (1991)

[52] J. D. McElroy, G. Feher, D. C. Mauzerall, *Biochim. Biophys. Acta* **267**, 363 (1972)

[53] R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (1969)

[54] H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* **5**, 2445 (1986)

[55] K. Möbius, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1117 (1965)

[56] K. Möbius, *Untersuchungen von π-Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1965)

[57] T. Morikawa, O. Kikuchi, K. Someno, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **22** (1971)

[58] V. Nagarajan, W. W. Parson, D. Gaul, C. C. Schenck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87**, 7888 (1990)

[59] J. A. Nelder, R. Mead, *Computer Journal* **7**, 308 (1965)

[60] W. H. Nelson, *J. Mag. Res.* **38**, 71 (1980)

[61] J. H. Noordik, J. Scheurs, R. O. Gould, J. J. Mooij, E. de Boer, *J. Phys. Chem.* **82**, 1105 (1978)

[62] J. R. Norris, J. J. Katz, in: *The Photosynthetic Bacteria* (Eds. R. K. Clayton, W. R. Sistrom), Plenum Press, New York, p. 397 (1978)

[63] L. Oleari, L. di Sipio, G. de Michaelis, *Mol. Phys.* **10**, 97 (1966)

[64] M. Plato, unpublizierte Ergebnisse

[65] M. Plato, F. Lendzian, W. Lubitz, K. Möbius, in: *The Photosynthetic Reaction Center II* (Eds. J. Breton, A. Verméglio), Plenum Press, New York, p. 109 (1992)

[66] M. Plato, K. Möbius, *Chem. Phys.* **197**, 289 (1995)

[67] M. Plato, K. Möbius, W. Lubitz, in: *The Chlorophylls* (Ed. H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL., p. 1015 (1991)

[68] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons (1983)

[69] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970)

[70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C (2nd Ed.)*, Cambridge University Press (1992)

[71] T. F. Prisner, A. v. d. Est, R. Bittl, W. Lubitz, D. Stehlik, K. Möbius, *Chem. Phys.* **194**, 361 (1995)

[72] M. H. Pryce, *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 25 (1950)

[73] M. Rohrer, *EPR und ENDOR bei 95 GHz an organischen Radikalen*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1995)

[74] K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan, W. Jaunzemis, *J. Chem. Phys.* **24**, 201 (1956)

[75] F. Schneider, M. Plato, *Elektronenspin-Resonanz*, Verlag Karl Thieme KG, München (1971)

[76] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance (3rd Ed.)*, Springer Verlag (1989)

[77] A. Stesman, v. G. Gorp, *Rev. Sci. Instr.* **60**, 2949 (1989)

[78] J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989)

[79] J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **12**, 320 (1991)

[80] A. J. Stone, *Proc. R. Soc. Lond. A* **271**, 424 (1963)

[81] S. M. Swingle, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1409 (1954)

[82] J. Trotter, *Acta Cryst.* **13**, 86 (1960)

[83] S. Un, M. Atta, M. Fontecave, A. W. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10713 (1995)

[84] J. Vrieze, *Optical and Magnetic Properties of Chlorophylls in Glasses and in Photosynthetic Pigment-Protein Complexes*, Doktorarbeit, Rijksuniversiteit Leiden (1994)

[85] G. M. Zhidomirov, N. D. Chuvylkin, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 52 (1972)

[86] R. Zurmühl, *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*, Springer Verlag (1965)

Danksagung

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Klaus Möbius am Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Für seine andauernde Unterstützung ist ihm ebenso zu danken wie dafür, daß er mir Gelegenheit gegeben hat, am 'Paradepferd' der Arbeitsgruppe, dem Hochfeld-Spektrometer, am spannenden Thema der g-Tensoren zu arbeiten.

Einen unschätzbaren Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit hatte Martina Huber, die in verschiedenster Hinsicht der Motor des Projekts war. Wieviele Tage und Nächte wir zusammen am Spektrometer verbracht haben ("Wann fährt der Nachtbus ?" "Lohnt sich nicht, die U-Bahn fährt gleich wieder, laß uns lieber noch das und das ausprobieren.") kann ich nicht mehr nachvollziehen, wobei sie klaglos meine Anfälle von schlechter Laune und Pessimismus über sich hat ergehen lassen. Wenn es auch manchmal schwerfiel, habe ich neben vielem anderen von ihr gelernt, was exaktes experimentelles Arbeiten ist (und was mir dazu noch fehlt ...).

Den W-Banditen sei nicht nur für die erfreuliche Zusammenarbeit gedankt. Ohne mit der Reihenfolge etwas implizieren zu wollen, sei zunächst Olaf Burghaus genannt, der 'Altmeister' des W-Bands, von dem ich die erste Anleitung erhielt. Mit Robert Klette verbinden mich nicht nur die Backgammon-Spiele während diverser nächtlicher Messungen oder die Erinnerung an eine erfreulich unkomplizierte Zusammenarbeit. Martin Rohrer hat sich als 'Hochfeld-ENDOR-Guru' und als Vertreter des komplementären Themas "Chinone (Akzeptor im Reaktionszentrum)" über lange Zeit mit mir die 'Herrschaft' über das W-Band-Spektrometer freundschaftlich geteilt. Von Thomas Prisner habe ich in großem Maße profitiert, nicht nur hat er letztendlich jeden davon überzeugt, daß die Zukunft (zumindestens der EPR) eine gepulste ist, auch seine Begeisterungsfähigkeit war häufig genug Anlaß zu eigener Begeisterung.

Wenn jemand in der Arbeitsgruppe Probleme mit der Theorie hat geht er zu Martin Plato, weil man sicher sein kann, daß selbst die dümmsten Fragen ohne hochgezogene Augenbraue und ernsthaft beantwortet werden, selbst wenn er anderweitig mehr als ausgelastet ist. Insbesondere bei meinen Versuchen zur g-Tensor-Berechnung hat er mir durch viele Anregungen und Diskussionen sehr geholfen.

Herr J. Claus darf hier nicht vergessen werden, der nicht nur die Resonatoren gebaut und in Schuß gehalten hat, sondern bei allen mehr oder weniger 'mechanischen' Fragen jederzeit (und auch weit über die Kernarbeitszeit hinaus) mit Rat und Tat zu Hilfe eilte.

Natürlich waere diese Arbeit nicht möglich gewesen, wenn nicht eine ganze Reihe von Leuten die Proben präpariert und zur Verfügung gestellt hätten. In annähernd chronologischer Reihenfolge sind hier zu zunächst Wolfgang Lubitz, Birgit Bönigk und nicht zuletzt Uwe Fink vom Max-Volmer-Institut der TU Berlin zu nennen. R. Feick vom Max-Planck-Institut in Martinsried und G. Fritzsch aus H. Michels Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut in Frankfurt waren weitere der kooperativen und uneigennützigen 'Probenlieferanten'. Schließlich war die konstante Zusammenarbeit mit Craig C. Schenck und seinen MitarbeiterInnen von der Colorado State University in Fort Collins, Colorado, USA, entscheidend für die Messungen an den Reaktionszentren gentechnisch veränderten Bakterien, also insbesondere auch die Einkristall-Messungen an der M202-Mutante.

Wen darf man bei einer Danksagung weglassen? Jenny Schlüpmann, Burghard Endeward, der zur Stelle war, wenn man irgendwelche Hilfe (nicht nur am PC) brauchte, Helga Reeck? Es waren und sind zu viele, die mit Rat und Tat geholfen und das Leben und Arbeiten in der Arbeitsgruppe erfreulich gemacht haben, als daß sie alle hier auch nur namentlich erwähnt, geschweige denn gewürdigt werden könnten. Ihnen allen sei hiermit herzlich gedankt.

Lebenslauf

Name:	Jens Thoms Törring
geboren:	8.9.1959 in Rotenburg/Wümme
1966–1972:	Besuch der Mühlenau-Grundschule, Berlin-Zehlendorf
1972–1978:	Besuch der Lilienthal-Oberschule, Berlin-Steglitz
1978–1979:	Freiwilliges Soziales Jahr beim DRK Berlin
1979–1989:	Physikstudium an der FU Berlin
1981:	Vordiplom
1984–1989:	Diplom-Arbeit bei Prof. Dr. K. Möbius über "Loop-Gap-Resonatoren in der ESR-Spektroskopie"
1990:	Beginn der Doktorarbeit bei Prof. Dr. K. Möbius
1990–1992:	NaFöG-Stipendiat
seit 1993:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Molekülphysik der FU Berlin