

過渡 ESR 法とラジカル対の物理化学

Transient EPR and the physical chemistry of radical pairs

理工学研究科物質科学部門 前田 公憲

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering

Kiminori Maeda

Abstract

In this review, we introductory present transient EPR methods for the study of photochemical intermediate radical pairs. Time resolved EPR technique is one of the most useful techniques for the detection of radical intermediates and triplet excited states. The spectra provide not only the typical EPR spectra but also the spin polarization, which gives us the information of the spin multiplicity of the precursor excited state and the spin dynamics of the very short lived intermediate states. Time resolved absorption detected magnetic resonance (TR-ADMR), which is one of the reaction yield detected magnetic resonance (RYDMR), is very unique method for the analysis of the relationship between radical pair spin dynamics and spin selective chemical reactions. These techniques complementary work and enables us to study the details of the photochemical process and the spin dynamics of radical pairs.

1. 序論, 光化学反応の計測と電子スピン共鳴

光化学反応とは, 主に光を分子系が吸収しそれにより生成した電子励起状態が引き起こす化学反応である. 分子の励起状態は, 過渡的な存在であり fs 程度の寿命しか持たないものから, ms から秒のオーダーまでの長い寿命を持つものまで存在する. 励起状態は光を吸収した結果, 余剰なエネルギーを持ち, そのエネルギーを利用する事ができる. 波長 λ の光による励起エネルギーは $E = hc/\lambda$ (h, c はそれぞれプランク定数と光速)で書かれる. この励起エネルギーを熱化学反応で実現しようとする大変である. 1つの振動モードと同等のエネルギーを熱で得ようとする場合,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \simeq kT \quad (1)$$

であり,

$$T \simeq \frac{hc}{k\lambda} \quad (2)$$

$\lambda=300$ nm の場合の励起状態を作るには 40000 K 程度の温度が必要である. この熱反応と光化学反応の違いは, 高跳びと棒高跳びの違いを考えればわかりやすい, 光による励起エネルギーの分だけ分子は余剰なエネルギーを持つことになる. その結果, 熱反応では起こりにくいもしくは全く起こらない化学反応を, 効率よく選択的に引き起こすことができる.

一般的な光化学反応のスキームをラジカル反応を例として, 図1に示す. 励起状態には励起した電子と下に残った電子との2つの電子のスピン相対配向から, 2種の状態を考える事が可能である. 1つめ

は、基底状態で一つの軌道を占有した 2 つの電子スピンの配向を保存したまま、1 つの電子が上の空の軌道に移ったものである。この状態は基底状態の電子スピンの状態、即ち一重項を保存している、励起一重項状態である。もう一つの状態は励起状態において、スピン軌道相互作用の影響を受け、基底状態とは異なるスピン三重項状態を作り出す。励起三重項状態は、励起一重項状態よりも寿命が長い。なぜなら励起状態から基底状態に緩和する際、励起一重項から基底(一重項)状態への遷移は許容遷移であるのに対し、励起三重項から基底状態への緩和は項間交差を伴うためスピン禁制である。これが励起三重項の寿命が長くなる原因である。

励起状態から化学反応が起こるとき、励起一重項から起こるか三重項から起こるのかを決定することは、必ずしも容易とは言えない。一重項、三重項励起状態それぞれをスペクトロスコピックに観測可能な場合で、励起状態の反応が外部から加えた所謂励起状態の消光剤との反応である場合には、消光剤濃度依存性(Stern Volmer プロット)からその反応経路を追跡できる。また、多くの場合酸素による励起状態のクエンチが三重項からのみ起こるといふ考えから、酸素効果と化学反応との関連から反応前駆体励起状態(プリカーサー)を決定している場合が多い。しかし、分子内反応や、消光剤と複合体を形成している系においては、こういった基本的な問題でもなかなか明らかにできないこともある。例えば、励起一重項から励起三重項状態を経由する反応で、もし励起三重項状態からの反応の速度が励起一重項状態から三重項状態への項間交差よりも著しく速い場合を考え、それを高速の分光測定で追いかけた場合を考える。その場合励起一重項状態の減衰とそれと同じ時定数による反応生成物の立ち上がりが観測される。つまり、励起三重項状態は観測されないことになる。その結果励起一重項からの反応なのか励起三重項を経由しているのかを決定することが出来ない。

光化学反応をリアルタイムで観測する手法としては、フラッシュフォトリシス(パルス光照射により、瞬間的に励起状態を作る事)と組み合わせた時間分解分光法が主に用いられる。その中で最も用いられているのは過渡電子遷移吸収(UV,可視,赤外)である。より長波長の電磁波でより細かいエネルギー遷移を観測すると、より詳細な分子の構造を議論できる。その中で最も成功を収めているのは、赤外、ラマン散乱などの過渡振動分光法であろう。それらは中間体の振動バンドを観測することにより、ローカルな構造や水素結合の効果など、分子の局所的な構造観測に成功しており、特に生体分子系など比較的複雑な反応系において極めて大きな成果が得られている。そして、波長をさらに長くしてマイクロ波領域に行くと、分子の回転遷移の領域に入っていくが、液相、固相では有効ではない。

一方で光化学反応過程は、中間体として励起三重項状態やラジカルなどの常磁性種を生成すること

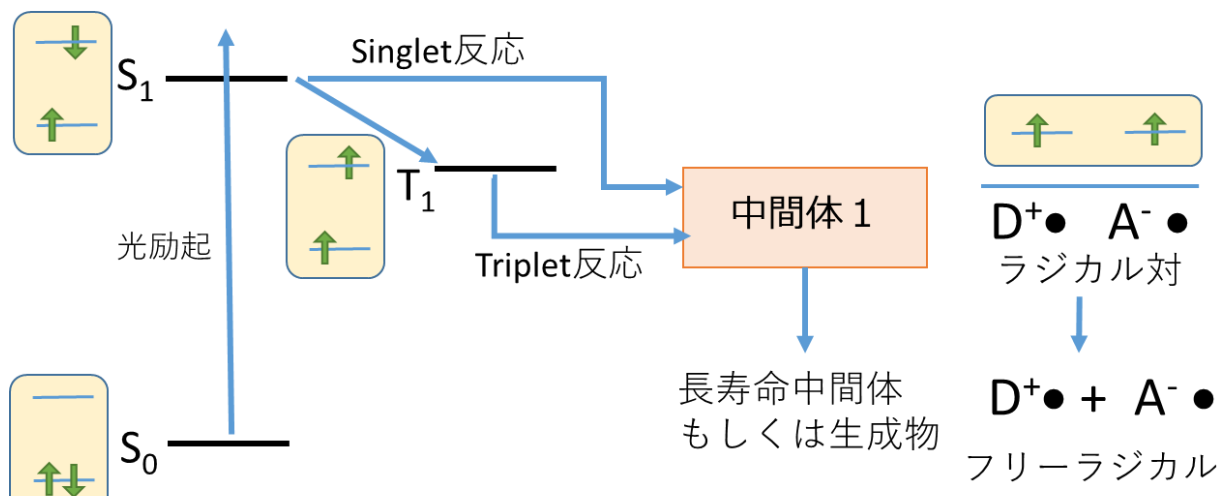


図 1. 光誘起化学反応スキームの例. 励起状態の 2 つのスピン状態から中間体を経由して化学反応が起こる. 電子移動反応の場合はラジカル対を経由してフリーラジカルを生成する.

が多い。この常磁性種を有効にとらえることができる、マイクロ波分光法が電子常磁性共鳴装置 (EPR) である。EPR は別名電子スピン共鳴 (ESR) と呼ばれる。厳密には意味は違うが、多くの常磁性の基が電子スピンによることからこのような呼び名がつけられている。

ここで電子スピン共鳴スペクトルについて、簡潔に説明する。ここでは最も単純な常磁性分子としてラジカル分子を考える。磁場 B_0 中におけるラジカルのスピンハミルトニアンは

$$\hat{H} = g\mu_B B_0 \hat{S}_z + Am\hat{S}_z \quad (3)$$

となる。ここで1項目は電子スピンと外部磁場との相互作用 (ゼーマン分裂) を表す。 g は g 因子 (g -factor) と呼ばれ、有機ラジカルでは2に近い値となる。 μ_B はボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ばれる定数であり、 $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ 。2項目は電子スピンと核スピンとの相互作用 (超微細結合) を表し、 A は超微細結合定数である。ここでは1種類の核スピンとの相互作用のみを考え、相互作用する核スピンが窒素 14 であったとすると、核スピン量子数 $m = +1, 0, -1$ をとることが出来る。電子スピンは α, β スピンをとることが出来、 \hat{S}_z に対して固有値 $1/2, -1/2$ をとる。その結果スピン状態のエネルギーは

$$E_\alpha = \frac{g\mu_B B_0 + Am}{2}, \quad E_\beta = -\frac{g\mu_B B_0 + Am}{2} \quad (4)$$

となり、エネルギー準位間の分裂幅は、

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B_0 + Am \quad (5)$$

この様子を図 2 に示す。

外部磁場を掃引していくと、エネルギー準位の分裂幅が増していく。そして、 $h\nu = \Delta E$ において磁気共鳴が起きる。ここで、 ν はマイクロ波周波数、 h はプランク定数である。マイクロ波による吸収遷移が各 m (核スピン状態) に対して3本の吸収線として現れ、共鳴磁場 B_0^{res} は

$$B_0^{res} = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \frac{Am}{g\mu_B} = \frac{h\nu}{g\mu_B} - A'm \quad (6)$$

とかける。この時便宜的に $A' = A/g\mu_B$ を導入し、超微細結合定数を磁場 (磁束密度) の単位を用いて表す事にする。

共鳴条件において、ESR 信号は β スピン状態と α スピン状態とのスピン数の差 $N_\beta - N_\alpha$ に比例する。熱力学的な理由から N_α/N_β はボルツマン分布に従い、

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cong 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (7)$$

と近似できるが、室温においては ΔE が kT と比較して大きくないために、ボルツマン分布による分極は小さい。

ESR で観測される常磁性種はラジカルのみならず、励起三重項状態やより高い多重項状態が考えられる。さらに金属錯体等においては、より高次の多重項のスピン分極や中間体の観測が可能になっている。ラジカルを含めた、これら常磁性状態は常に安定に存在しているわけではなく、光励起などにより過渡的に生成されることも多い。また、スピントスオーバー等の

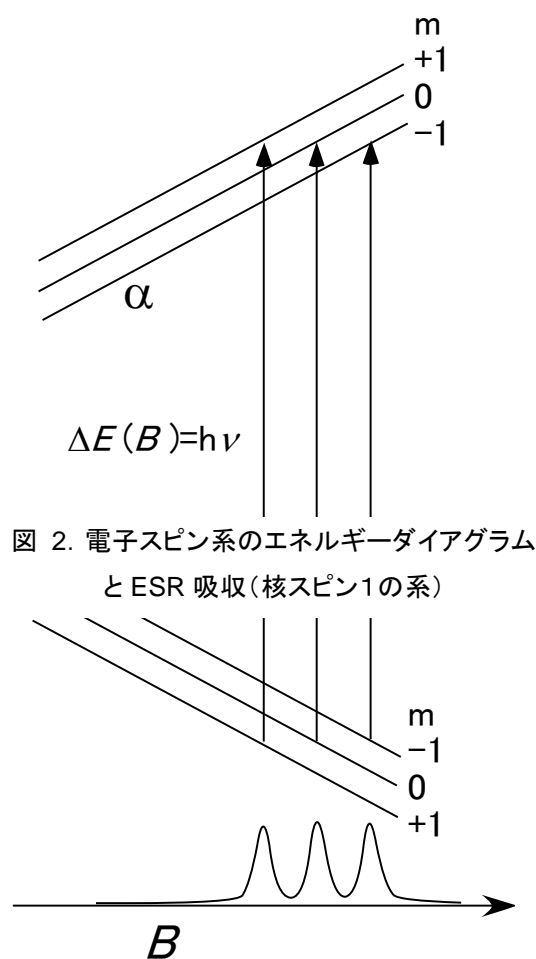


図 2. 電子スピン系のエネルギーダイアグラムと ESR 吸収 (核スピン1の系)

光による磁性のスイッチングのメカニズムを探る研究も ESR を用いておこなわれている。本総説では、光誘起化学反応を EPR を用いて観測する方法論において、特に光誘起ラジカル対の観測に絞って述べる。

2. 時間分解 ESR 法

時間分解 ESR 法とは、光化学反応における速度論的な測定において最も良く用いられる手法である過渡吸収法の ESR 版であると考えられるとわかりやすい。パルスレーザを用いてサンプルを励起し、それにより過渡的に生成した常磁性種をマイクロ波による電子スピン共鳴を用いて観測する。時間分解 ESR 法による測定の最も顕著な特徴は、電子スピンの分極を観測することができる点である。電子スピン分極とは、電子スピン副準位間のポピュレーションがボルツマン分布から大きく外れることによる。その結果 enhanced Absorption (A)と呼ばれる強いマイクロ波吸収や Emission (E)と呼ばれるマイクロ波の発光が観測される。この時間分解型の ESR 法の特徴を述べると以下ようになる。

- 1) 常磁性種のみを選択的に観測することになる。この事は利点でもあり、欠点でもある。
- 2) 常磁性種における超微細結合(電子スピンと核スピンの相互作用)を観測することができる。特に電子—核スピン多重共鳴を用いれば常磁性種のローカルなスピン密度や電子—核スピン間の距離から詳細な構造情報が得られる。
- 3) 遷移エネルギー($h\nu$)が熱エネルギー($k_B T$)と近い値をとることから、ボルツマン分布による状態間のポピュレーション差が小さく、熱平衡状態のスペクトルを過渡的に測定することが困難である。しかし過渡 ESR 法は、励起状態、中間体常磁性種のダイナミクスによる電子スピン分極を観測する。これらの光、もしくは化学反応誘起電子スピン分極(CIDEP)はボルツマン分布をはるかに上回っており、観測を助ける。さらにスピン分極からその常磁性種を生成する励起状態の構造や動力学を議論できる。
- 4) 時間分解能はナノ秒オーダーだが、時間分解能とエネルギー分解能との不確定性など量子力学的な限界が問題となる場合がある。

時間分解 ESR 法のブロックダイアグラムを図3に示す。時間分解 ESR 装置は次のようにして測定することができる。

- 1) ESR 装置で一般に使われている、磁場変調部分を切り離す。
- 2) ESR 装置の増幅器部分のバンド幅を高速のものに取り換える、もしくは改造する。
- 3) ESR 検出器—増幅器の出力をオシロスコープにつなぎ、パルスレーザと同期させて測定する。
- 4) オシロスコープの測定結果をコンピュータ等に取り込む。開発当初はボックスカー積分器が用いられてきたが、近年ではオシロスコープによる時間軸の測定を行い、それを磁場軸に沿ってスイープする。こうして得られた、時間—磁場軸に対する 2 次元データを磁場軸でスライスすればスペクトルが得られる。一方時間軸でスライスすることによる、スピン分極の時間発展を見ることができる。

実験手法が開発されたころは、市販の ESR 装置を単純に改造して測定が行われてきたが、近年では装置に最初からこのような高速アンプを組み込んだシステムが用いられていることが多く、時間分解 ESR 測定も一般化しつつある。昔はパルスレーザのノイズに悩まされることも多かったが、近年のレーザーの発達により、そのような問題もほぼなくなりつつある。

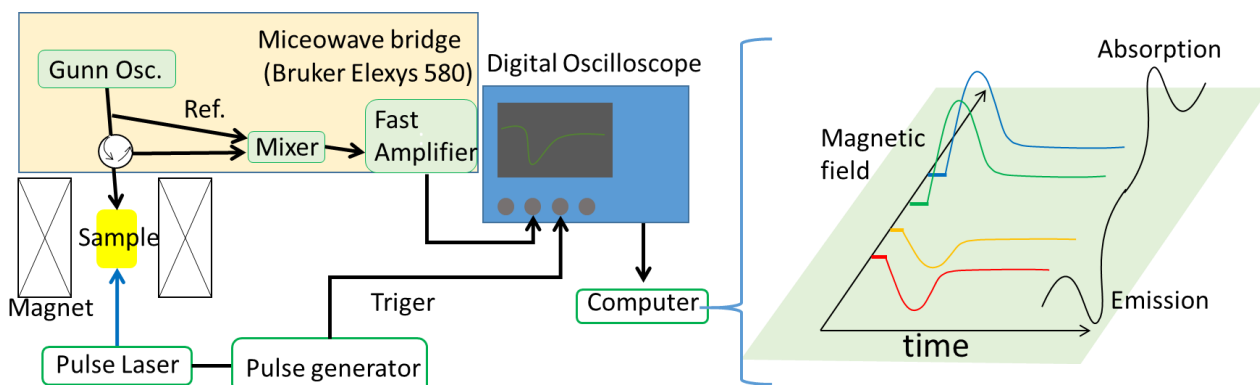


図 3 時間分解 EPR 装置のブロックダイアグラムと得られるデータの形。

3. 光化学反応中間体ラジカル対

ラジカル対とは、光誘起ラジカル反応初期に生成する中間体であり、不対電子を持ったラジカルが2つ近接した存在である。ラジカル対は、分子の開裂や電子移動反応などにおいて生成し、天然、人工光合成のカギとなる状態である、また溶液中のみならず固体中では、現在広く注目されている太陽電池系において最初に生成する電荷分離状態(電子-ホール対)も、その一種と考えることができる。

図 1 に示したように、光化学反応でラジカル対が生成する場合、その前駆体のスピン状態がそのまま、ラジカル対の初期段階に保存される。一重項前駆体からは Singlet ラジカル対が生成し、三重項前駆体からは Triplet ラジカル対が初期段階においては作られる。しかし、その後ラジカル対における2つの各ラジカルにおける電子スピンの周辺環境の違い(超微細結合, g 値の異なり)から、Singlet ラジカル対は Triplet ラジカル対と状態混合を起こす。この時間発展は S-T 混合と呼ばれるが、ナノ秒からマイクロ秒までの時間においては、純粋に量子力学的に発展し、時間とともにスピン緩和の影響を受ける。このスピン混合は非常に小さな磁場によって影響を受けることが理論的に予想される。スピン混合ののちラジカル対の一部は再結合して基底状態や励起状態を形成する。この化学反応プロセスは、電子スピン状態 (Singlet, Triplet) に対して、スピン選択的に引き起こされる。S-T 混合が磁場に影響を受け、そしてその結果がスピン選択的な化学反応に現れた結果、化学反応に磁場の影響が出ることになる。このラジカル対に基づく磁場効果の研究は古くからなされているが、現在でも研究が続いている。

化学反応の磁場効果は、ラジカル対の化学反応のメカニズムを探る重要なプローブであるが、同時に生体系において、このラジカル対機構に基づく化学反応を動物が地磁気感受に利用している可能性を示しており、現在注目されている。筆者も、これらの問題において分子科学的な立場から、以下のような貢献をしている。

- 1) モデルラジカル対が地磁気レベルの磁場の影響を受け、その異方的な応答を示す事¹。
- 2) 動物の磁気感受システムの候補生体分子であるクリプトクロムにおいて、ラジカル対機構に基づく磁場効果が存在する事。²⁻⁴

このようにラジカル対は、光化学反応初期に生成する重要な存在であり、特に電子スピンや磁場との関連において、その後の反応プロセスを決定づける重要な存在である。

4. ラジカル対の時間分解 ESR スペクトル.

ラジカル対は短寿命であり, その後ラジカル対は拡散して比較的長寿命フリーラジカルとなる. 1 つの大きな問題はラジカル対とは近接した 2 つのラジカルであるので, 2 つが遊離した 2 つのフリーラジカルとの識別が困難な事である. 主に光化学反応の時間分解測定においては, 紫外-赤外過渡吸収法が最も一般的に用いられる. しかし, これらの方法だけではラジカル対とフリーラジカルとを識別する事はできない. 一方, もしラジカル対において, 2 つの電子スピン間の相互作用(スピンスピン磁気ダイポール相互作用, 交換相互作用)が存在すれば, 時間分解 ESR スペクトルに顕著なスペクトルが現れる. 現在これらの相互作用を観測することによる, ラジカル対の詳細の研究が多方面で行われている.

ラジカル対の時間分解 ESR スペクトルは, 非常に大きな電子スピン分極を持ち観測は比較的容易である. 図 4A にそのメカニズムを示す.^{5,6} 前駆体が三重項の場合, 初期において, ラジカル対の T_+, T_0, T_- 状態にそれぞれほぼ 1/3 ずつ占有する. しかし ESR で観測されるのは, 三重項間のエネルギー分裂ではなく, ラジカル対のスピンハミルトニアン固有状態間の遷移である. それらはスピン間の相互作用が小さな状態であるので, 図 4A のように $\psi_1 = T_+, \psi_2 \cong \alpha\beta, \psi_3 \cong \beta\alpha, \psi_4 = T_-$ となる. これら 4 つの状態間の磁気共鳴遷移が観測されることになるが, そのうち 2 つが, ラジカル A に帰属される(ラジカル対の)遷移となり, 残り 2 つはそのパートナーラジカル B のものとなる. A, B の持つ電子スピン間に交換相互作用や磁気ダイポール相互作用があれば, 2 つの遷移はそのスピン間の相互作用(交換相互作用やダイポール相互作用)によって分裂し, 非常に強い E/A もしくは A/E 型のスピン分極を持つことになる. しかし, ラジカル対の電子スピン間に相互作用がなければ, 各ラジカルに帰属される 2 つの遷移は, それぞれ同じ強度で吸収(A)と発光(E)となるため, キャンセルして信号は現れない. つまり, ラジカル対の ESR のスペクトルは電子スピン間の相互作用に極めて敏感である.

現実のスペクトルは, もっと多くの超微細結合分裂を含んでいるために, もっと複雑なものとなるが, 各ラジカル対の超微結合定数などの情報があれば, スペクトルをシミュレーションすることができ, シミュレーションに基づくフィッティング作業から, 実験結果を有効に再現するスピン間相互作用などを求めることができる. このような作業から, ダイポール相互作用を決定し, ラジカル対におけるラジカル間の距離の測定などが行われている. しかし, 逆に言えば, 電子スピン間相互作用の極めて弱い系においては, 上で述べたキャンセル効果により, 信号は全く観測されないことになる.

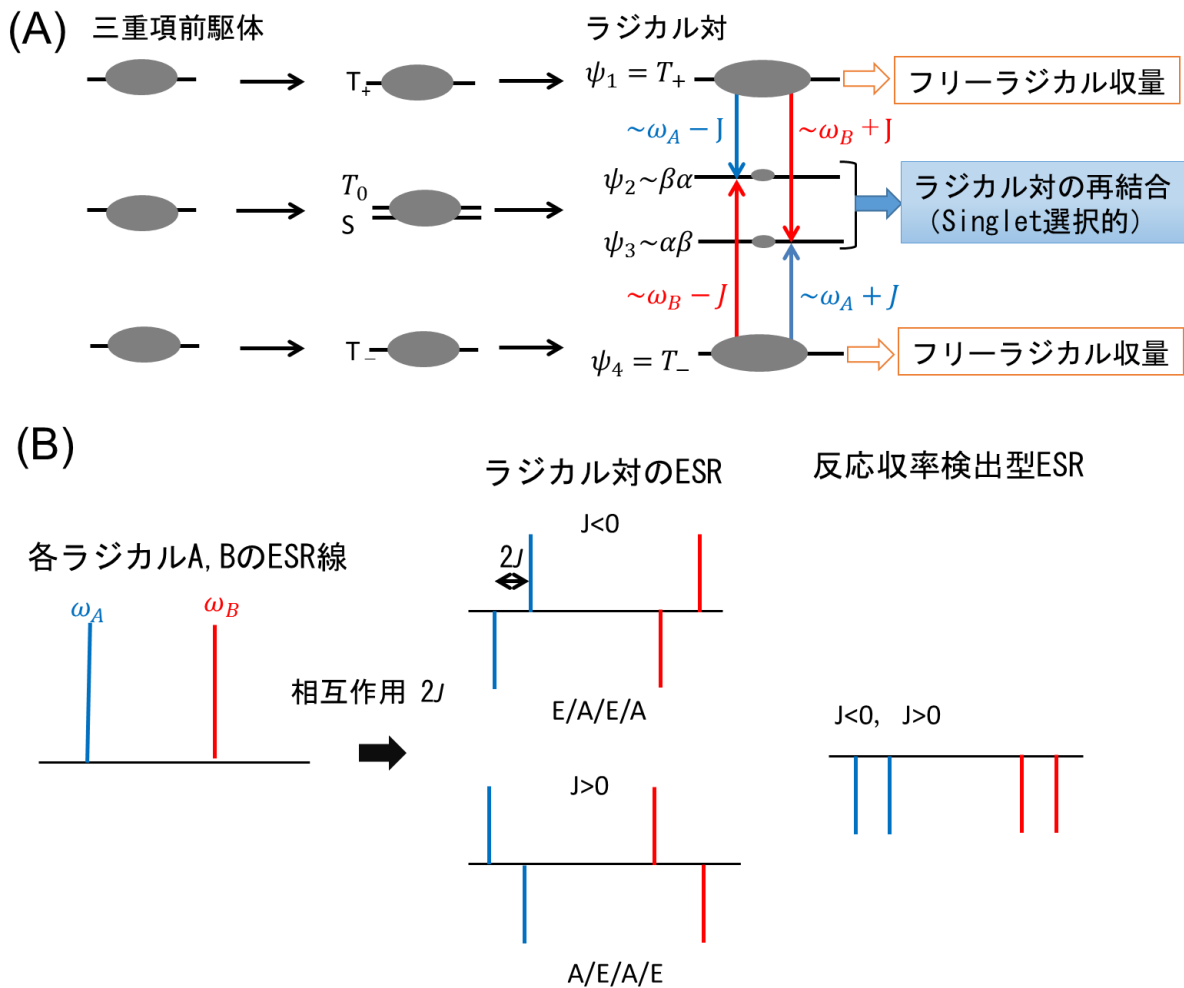


図 4. ラジカル対において観測される過渡 ESR スペクトル. 励起三重項から生成するラジカル対の例.

5. 反応収率検出型電子スピン共鳴(ラジカル対を検出するもう一つの磁気共鳴法)

ラジカル対の多くは、3 節で述べたように、スピン選択的な化学反応を引き起こす。このスピン選択性は、反応生成物のスピン状態によって異なるが、例えばラジカルイオン対の逆電子移動反応により、基底一重項状態が作られる場合には、ラジカル対の Singlet 性から選択的に化学反応が起こる。これは化学反応が一般には電子スピンに影響を与えずスピン状態を保存することによる。もし、反応により三重項励起状態が形成される場合においては、Triplet から反応が起こることになる。

もし、磁気共鳴遷移によりラジカル対の Singlet, Triplet 性を変化させることができればその磁気共鳴効果を化学反応性の違いを通じて観測することができる。この考え方に基づく磁気共鳴法を反応収率検出型電子スピン共鳴(Reaction Yield detected Magnetic Resonance:RYDMR)と呼ぶ。⁷そのメカニズムの一例を図 4 に示す。ラジカル対におけるスピン状態のエネルギーや磁気共鳴遷移は、上で述べたラジカル対の ESR と全く同じである。しかし、三重項前駆体のラジカル対においては図 4A で示された 4 つの磁気共鳴遷移すべてが結果的にラジカル対の Singlet 性を増大させる。その結果、再結合反応が加速され、それと競争して生成するフリーラジカル収量を減少させる。例えば、もしフリーラジカル収量をモニターしながらマイクロ波遷移を引き起こせば結果として、フリーラジカル収量が減少することになり、負の RYDMR スペクトルが得られる(図 4B)。逆に一重項前駆体の系では変化は逆になることが予想される。RYDMR はスピン間相互作用により分裂した信号が同方向のシグナルとなるため、時間分解 ESR のように、E と A 信号の重なりによるキャンセルが起こらないため、スペクトルが複雑にならないという利点があるが、一方

でスピン間相互作用に関する情報を得ることが難しい。

このタイプの RYDMR はその検出方法において、きわめて多数の方法が存在するが、筆者はその中において、特に以下の 2 つに着目する。

- 1) 過渡吸収や発光を観測しつつ磁気共鳴を行うことによるいわゆる Optically Detected ESR の一種⁸。
- 2) 光誘起電導度を通じて、ラジカルイオンやポーラロン(キャリア)濃度の変化を観測することによる Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR) や Photo Conductivity detected Magnetic Resonance (PCDMR) などと呼ばれているもの。

どちらの方法においても、時間分解 ESR 法とは異なり、その信号の向きや時間応答から、ラジカル対のスピンダイナミクスと化学反応性との関連が明らかになる。2) は近年、有機太陽電池などで多数の研究が行われているが⁹⁻¹¹、液体中の電子移動反応においても測定が可能で、筆者らは村井らとともに過去において光誘起電子移動やイオン化反応におけるラジカル対の検出を行っている¹²⁻¹⁴。1) の一つの例として、過渡吸収検出型 ESR を述べる。筆者らは、最近パルス ESR 装置のマイクロ波共振器の底に LED を内蔵して、その光をプローブとして過渡吸収測定を行い、それに対するマイクロ波磁気共鳴の効果を観測する、過渡吸収検出 ESR 装置を製作した。この装置は比較的簡便に利用する事ができると共に、従来のような光軸のわずらわしさが少ないため、市販のクライオスタットをもちいた温度変化測定への道を開くものである。

反応収量検出型電子スピン共鳴においても、ラジカル対における磁気共鳴現象そのものは、時間分解 ESR とまったく同じである。しかし、大きな違いはその信号の出方である。前節で述べたように、ラジカル対の時間分解 ESR スペクトルは E の位相を持つスペクトルと A の位相を持つ信号とがスピン間の相互作用で分裂する。E/A もしくは A/E が交互に現れるパターンを持つ。一方で反応収量検出型 ESR 法は E の遷移も A の遷移も両方とも結果として、ラジカル対の(例えば) Singlet 状態からの反応を加速もしくは減速することになる。図 4A に示す三重項前駆体系で、Singlet 状態からの反応が起こる場合、磁気共鳴遷移は逆電子移動反応を加速することになり、結果として過渡吸収信号が減衰する。よって信号は全体に負の符号を持つものとなることが予想される。

6. 逆ミセル中での光誘起電子移動反応中間体ラジカル対。

我々は、AOT 逆ミセル中でのフラビン類とトリプトファンとの光誘起電子移動反応により生成するラジカル対に着目し、時間分解 ESR と過渡吸収検出型 ESR の両方による測定を行った。その結果を図 5 に示す。下段が時間分解 ESR の結果である。スペクトルは比較的広範囲にわたるブロードな E/A 型のスペクトル①と、スペクトル中央における E*/A 型のスペクトル②に分けてみることができる。逆ミセル中のウォータプールのサイズは $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ によってコントロールすることが出来るが、 w が小さくなると、①の寄与が大きくなる。これらの結果から、我々は 2 種類の環境場に存在するラジカル対の形成を結論した。また、トリプトファンを入れないでの実験の結果等から、トリプトファン以外の分子(例えば AOT)との反応はスペクトル成分①、②には寄与しないと結論した。 w 依存性から考えて、①は疎水的な AOT 膜内部に存在するラジカル対と考えられ、②は水槽の中で自由に拡散するラジカル対によるものと考えられる。

これら 2 成分のラジカル対に対する、逆電子移動反応への寄与を明らかにするには、反応収率検出型電子スピン共鳴法が有効であると考えられる。逆電子移動反応を有効に起こすラジカル対のみが過渡吸収検出型 ESR 信号を示すと感がられる。図 5 下段には全く同じ反応系において、測定した過渡吸収検出型 ESR スペクトルを示す。スペクトルから見て、中心部の②の成分が主に再結合反応に寄与しているように見える。定量的な結論を出すには、測定条件の検討(特にマイクロ波パワーブロードニングを考慮)や異なるウォータプールサイズ中での測定、さらに理論的な考察やシミュレーションスペクトルとの比較検

討が必要ではあるが、このように時間分解 ESR, 反応収量検出 ESR という 2 つの過渡 ESR 法を同時に用いることにより, 光反応中間体ラジカル対の構造やダイナミクスの研究に新しい光を与えることが期待される。

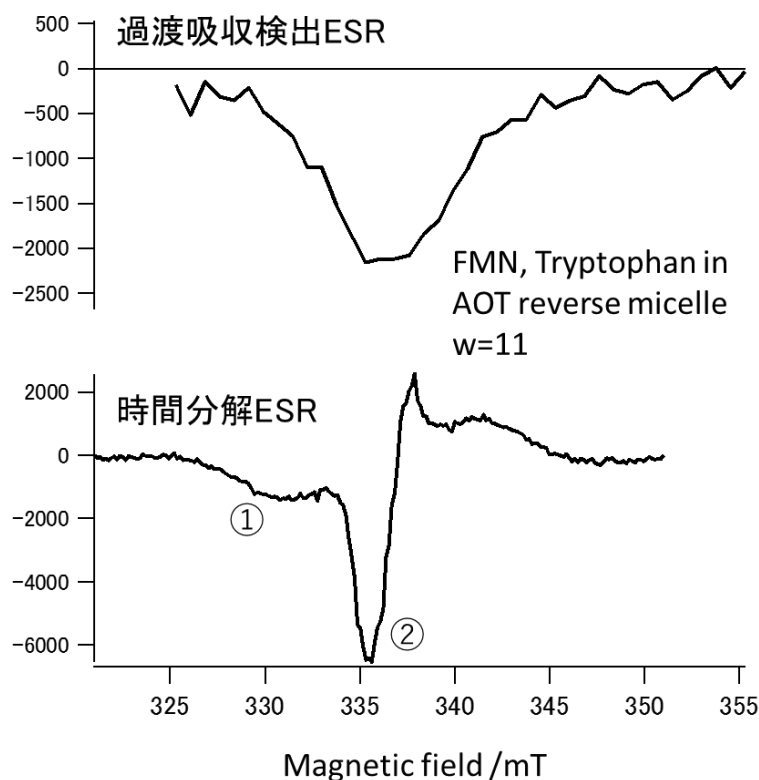


図 5. AOT 逆ミセル中のラジカル対に対する時間分解 ESR スペクトル(下段)と過渡吸収検出型 ESR スペクトル(上段). 逆ミセル, フラビンモノヌクレオチド, トリプトファンともに 0.4 mM.

謝辞) 本研究を遂行するにあたり, ESR 装置は埼玉大学科学分析支援センターの物を用いた. 着任後の装置の整備に大きな努力をしていただきました. 改めて感謝いたします. 本レビューで公表した実験は埼玉大学基礎化学科の中山大輔氏によるものです. また過渡吸収検出型 ESR 装置の開発にかかわっていただいた埼玉大学基礎化学科内藤祐輔氏にも感謝いたします.

References

1. Maeda, K.; Henbest, K.; Cintolesi, F.; Kuprov, I.; Rodgers, C.; Liddell, P.; Gust, D.; Timmel, C.; Hore, P., Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature* **2008**, 387-390.
2. Henbest, K.; Maeda, K.; Hore, P.; Joshi, M.; Bacher, A.; Bittl, R.; Weber, S.; Timmel, C.; Schleicher, E., Magnetic-field effect on the photoactivation reaction of Escherichia coli DNA photolyase. *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America* **2008**, 14395-14399.
3. Maeda, K.; Robinson, A. J.; Henbest, K. B.; Hogben, H. J.; Biskup, T.; Ahmad, M.; Schleicher, E.; Weber, S.; Timmel, C. R.; Hore, P. J., Magnetically sensitive light-induced reactions in cryptochrome are consistent with its proposed role as a magnetoreceptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, 109 (13), 4774-4779.
4. Maeda, K.; Neil, S. R. T.; Henbest, K. B.; Weber, S.; Schleicher, E.; Hore, P. J.; Mackenzie, S. R.; Timmel, C. R., Following Radical Pair Reactions in Solution: A Step Change in Sensitivity Using Cavity Ring-Down Detection. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (44), 17807-17815.

5. Closs, G. L.; Forbes, M. D. E.; Norris, J. R., Spin-Polarized Electron-Paramagnetic Resonance-Spectra of Radical Pairs in Micelles - Observation of Electron-Spin Spin Interactions. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91* (13), 3592-3599.
6. Buckley, C. D.; Hunter, D. A.; Hore, P. J.; Mclauchlan, K. A., Electron-Spin-Resonance of Spin-Correlated Radical Pairs. *Chemical Physics Letters* **1987**, *135* (3), 307-312.
7. Steiner, U. E.; Ulrich, T., Magnetic-Field Effects in CHEMical -Kinetics and Related Phenomena. *Chemical Reviews* **1989**, *89* (1), 51-147.
8. Wasielewski, M. R.; Bock, C. H.; Bowman, M. K.; Norris, J. R., Controlling the Duration of Photosynthetic Charge Separation with Microwave-Radiation. *Nature* **1983**, *303* (5917), 520-522.
9. Behrends, J.; Samuel, I. D. W.; Schnegg, A.; Keeble, D. J., Persistent spin coherence and bipolarons. *Nat Nanotechnol* **2013**, *8* (12), 884-885.
10. Behrends, J.; Schnegg, A.; Boehme, C.; Haas, S.; Stiebig, H.; Finger, F.; Rech, B.; Lips, K., Recombination and transport in microcrystalline pin solar cells studied with pulsed electrically detected magnetic resonance. *J Non-Cryst Solids* **2008**, *354* (19-25), 2411-2415.
11. Hoehne, F.; Dreher, L.; Behrends, J.; Fehr, M.; Huebl, H.; Lips, K.; Schnegg, A.; Suckert, M.; Stutzmann, M.; Brandt, M. S., Lock-in detection for pulsed electrically detected magnetic resonance. *Rev Sci Instrum* **2012**, *83* (4).
12. Matsuyama, A.; Maeda, K.; Murai, H., Photoconductivity detected magnetic resonance study on photoinduced electron-transfer reaction of xanthone and N,N-diethylaniline in 2-propanol. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 4137-4140.
13. Murai, H.; Matsuyama, A.; Ishida, T.; Iwasaki, Y.; Maeda, K.; Azumi, T., Controlling of radical-ion pair reactions by microwave radiation: Photoconductivity-detected magnetic resonance. *Chemical Physics Letters* **1997**, 619-622.
14. Murai, H.; Matsuyama, A.; Iwasaki, Y.; Enjo, K.; Maeda, K.; Azumi, T., Several RYDMR studies on the radical-ion pair formed in the photolysis of TMPD: Photoconductivity, transient-absorption and fluorescence detection methods. *Applied Magnetic Resonance* **1997**, 411-422.