

# Kapitel 3

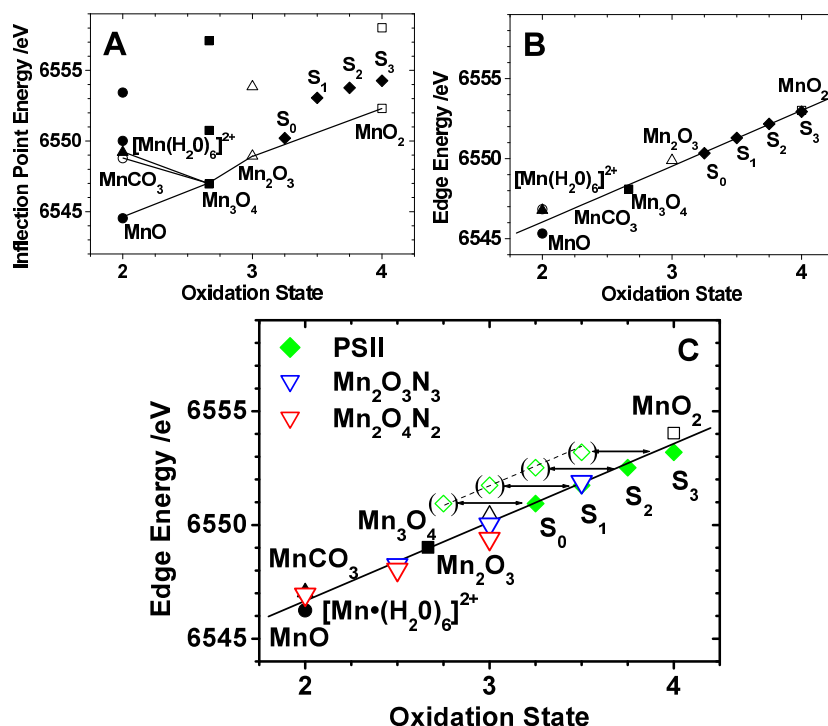
## Röntgenabsorptionskanten: Oxidationszustand und Ligandengeometrie

**Zusammenfassung:** Es werden die Ansätze zur Analyse von Röntgenabsorptionskanten zusammengefasst. Zunächst wird die empirische Ermittlung des Oxidationszustandes durch Bestimmung der Kantenposition an Daten für synthetische Manganverbindungen und den PSII-Mangankomplex selbst demonstriert. Ein weiterer zentraler Punkt in diesem Kapitel ist die Simulation der Absorptionskanten durch *ab-initio* Berechnungen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Demonstration des Einflusses, den bestimmte strukturelle Änderungen bzw. Oxidationszustandsänderungen auf Lage und Struktur des Kantenverlaufs haben. Durch vergleichende Molekülorbitalsberechnungen wird eine Interpretation von charakteristischen Veränderungen im XANES-Spektrum, wie sie auch im S-Zyklus des PSII-Mangankomplexes auftreten, gegeben. Insbesondere wird qualitativ gezeigt, dass die Spezifika der XANES-Änderungen für den  $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang durch eine Transformation von fünffach koordiniertem zu sechsfach koordiniertem Mangan erklärbar sind.

### 3.1 Einleitung

Während EXAFS-Untersuchungen ein theoretisch gut verstandenes Werkzeug zur elementspezifischen Erkundung der lokalen Struktur mit hochgenauer Distanzbestimmung und somit gewissermaßen eine Standardmethode darstellt, ist die XANES-Analyse auf der Basis physikalischer Theorien wesentlich anspruchsvoller. Daher werden Röntgenabsorptionskanten oft auf der Basis empirischer Daten interpretiert. Zur Übersicht über die Struktur von Röntgenabsorptionskanten gibt es umfangreiche sehr gute Literatur in Buchform [Natoli, 1984; Stöhr, 1992] sowie eine Anzahl von Übersichtsartikeln [Rehr und Albers, 2000; de Groot, 2001; Dau et al., 2003]. Die für die folgenden Kapitel bedeutsamen Gesichtspunkte sollen kurz dargestellt werden, wobei die Diskussion auf K-Kanten-XANES beschränkt wird.

Im Gegensatz zu EXAFS-Spektren, die hauptsächlich strukturelle Information liefern, geben XANES-Spektren sowohl über die räumliche als auch über die elektronische Struktur des Absorbers Aufschluss. Dabei besitzt die Kantenstruktur den Vorteil, messtechnisch wesentlich leichter zugänglich zu sein, da die Dämpfung der EXAFS-Oszillationen mit höheren  $k$ -Werten, d.h. größerer Entfernung von der Kante, stark ansteigt. Um ein gleich gutes Verhältnis von Signal und Rauschbeiträgen im EXAFS und im XANES zu erreichen,



**Abbildung 3.1:** Beziehung zwischen dem formalen Oxidationszustand und der Kantenposition. Die Kantenenergien wurden mit drei unterschiedlichen Methoden gewonnen. (A) Wendepunkt-Methode; (B) Methode der halben Höhe; (C) Integralmethode. In (A) wurden für einige Spektren mehrere Wendepunkte bestimmt. Alle diese Punkte sind eingezeichnet, aber nur die ersten sind durch eine Linie verbunden. Aus dem Vorliegen des "Multiline"-Signals im S<sub>2</sub>-Zustand des PSII-Mangankomplexes folgt ein Oxidationszustand von entweder 3.25 (Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>) oder 3.75 (Mn<sup>III</sup>Mn<sub>3</sub><sup>IV</sup>). In (A) und (B) ist jeweils die zweite Variante eingezeichnet, in (C) beide Alternativen. (C) zeigt darüberhinaus die Kantenpositionen für die binuklearen Mangankomplexe aus Kap. 5. (Für weitere Details und eine ausführlichere Diskussion siehe [Dau et al., 2003])

sind daher für die XANES-Spektren viel weniger bzw. kürzere Messungen notwendig. Das bedeutet, dass die Strahlenbelastung der Probe geringer gehalten werden kann, die einzelnen Messungen bedeutend verkürzt werden oder die Konzentration der Probe geringer sein kann als bei EXAFS-Experimenten. Alles dies sind kritische Parameter in Messungen an biologischen Proben.

## 3.2 Empirische Bestimmung des Oxidationszustandes aus der Kantenposition

Bei der Aufklärung der Funktion von Metalloproteinen spielt häufig die Bestimmung des Oxidationszustandes des aktiven Zentrums eine entscheidende Rolle. In vielen Fällen kann diese Bestimmung anhand von XANES-Daten durch Vergleich mit bekannten Modellsystemen erfolgen, wie am Beispiel des PSII-Mangankomplexes gezeigt werden soll.

Betrachtet man die Kantenpositionen von Strukturen mit bekanntem Oxidationszustand, so findet man mit steigender Oxidationsstufe eine Verschiebung der Kante zu höheren Energien. Dieser Zusammenhang wurde für Manganverbindungen vielfach bestätigt Kirby et al. [1981b]; Sauer et al. [1992]; Bossek et al. [1996]; Stemmler et al.

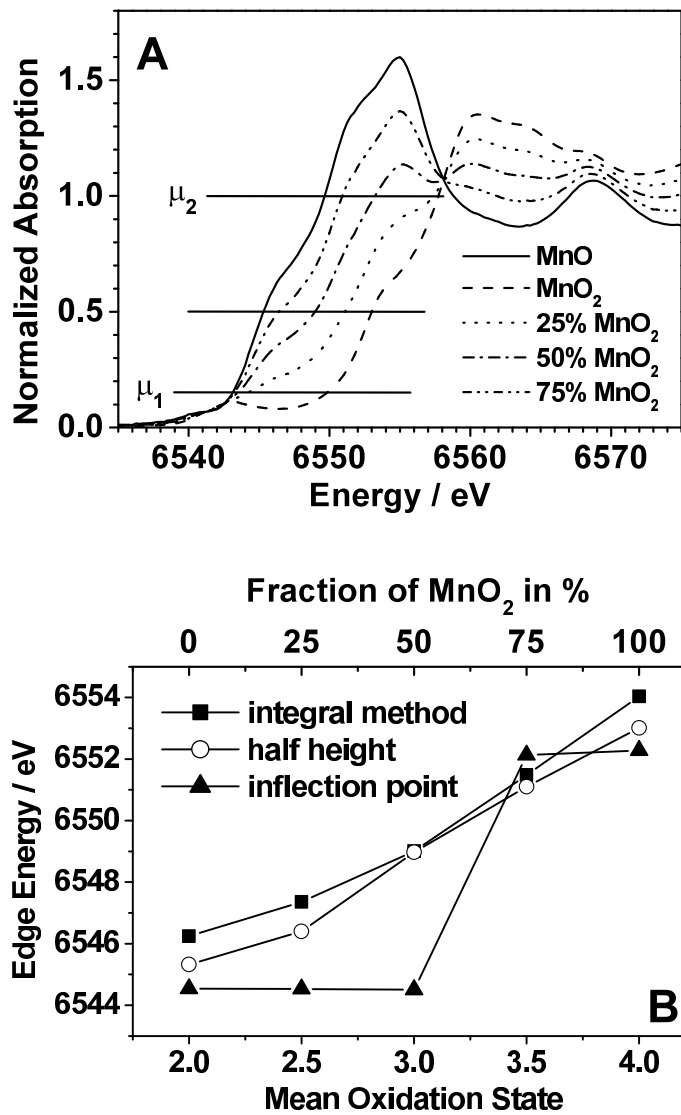
[1997]; Penner-Hahn [1998]. Abbildung 3.1 illustriert die Anwendung auf den Mangan-komplex im PSII und veranschaulicht den Einfluss der zur Kantenpositionsbestimmung verwendeten Methode, der in [Dau et al., 2003] ausführlich dargestellt ist. Wie Abb. 3.1 (A) zu entnehmen ist, ist die vielfach benutzte Methode, die Nullstelle der zweiten Ableitung des Kantenverlaufs als Kantenenergie zu definieren, gerade bei gemischtvalenten Komplexen und stark strukturierten Kantenverläufen ungeeignet, da der Zusammenhang zwischen Oxidationszustand und Kantenposition nicht linear ist, wie Abb. 3.2 noch einmal verdeutlicht. Dort sind Spektren dargestellt, die sich durch Kombination eines  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$ - und eines  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ -Spektrums ergeben. Während die Integralmethode und in diesem Fall auch die Methode der halben Höhe einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Oxidationszustand und Kantenposition bestimmen, weist das Ergebnis für die Wendepunktmethode auf den Nachteil dieses Verfahrens hin. Die mit letzterem bestimmte Kantenenergie verharrt bis zu einem Verhältnis der beiden Anteile von 50:50 auf dem für  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$  bestimmten Wert, um danach sprunghaft auf den zum  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$  gehörigen Wert zu wechseln.

Die in Kap. 1.3.4 (Gl. 1.8 -1.10) definierte Integralmethode hingegen liefert einen - in guter Näherung - linearen Zusammenhang für eine Anzahl von Manganoxiden und synthetischen Mangankomplexen mit bekannten Oxidationszuständen. Dabei ist jede Eielektronenoxidation mit einer Kantenverschiebung von etwa 2-4 eV verbunden. Für den PSII-Mangankomplex wird aufgrund des sogenannten "Multiline"-Signals im  $\text{S}_2$ -Zustand ein Oxidationszustand von entweder  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  [Kuzek und Pace, 2001; Carrell et al., 2002] oder  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}$  [Dau et al., 2001; Robblee et al., 2001] vorgeschlagen. Beide Optionen sind in Abb. 3.1 (C) dargestellt, und die visuelle Inspektion legt nachdrücklich die zweite Interpretation nahe. Die mit den einzelnen S-Zustandsübergängen einhergehenden Kantenverschiebungen und Oxidationszustandsänderungen werden in Kap. 4 und 3 ausführlich besprochen. Aus Abb. 3.1 (C) ist jedoch deutlich zu ersehen, dass die Annahme einer Manganoxidation in jedem Übergang sich sehr gut in den an Modellsystemen mit bekanntem Oxidationszustand gefundenen linearen Zusammenhang fügt. Ein  $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ -Übergang ohne Mangan-zentrierte Oxidation wäre als Abweichung in Abb. 3.1 (C) auszumachen.

Die Methode der Kantenpositionsbestimmung hat jedoch ihre Grenzen: Die Reduzierung der Kantenstruktur auf einen Parameter, führt nicht notwendigerweise zu eindeutigen Ergebnissen. Darüberhinaus wird im Zusammenhang mit der Bestimmung des Oxidationszustandes aus der Kantenposition diskutiert, dass die Nähe anderer Ionen zum Absorber oder das Vorhandensein verschiedener Liganden am Absorber einen Einfluss auf die Position der Kante hat. Auch wenn in Abb. 3.1 Systeme mit unterschiedlicher Zusammensetzung der ersten Koordinationssphäre des Mangan gezeigt sind, die den zweiten Einwand entkräften, bleibt es wünschenswert, die Kantenstruktur quantitativ erfassen zu können.

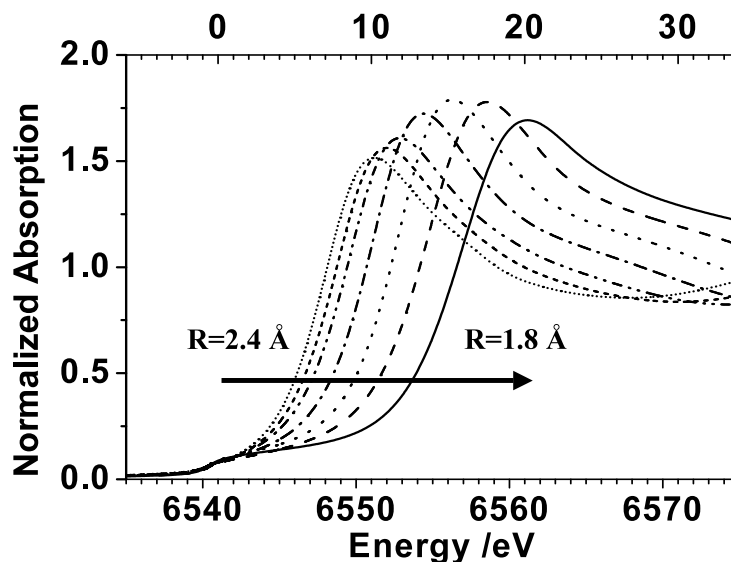
### 3.3 Simulation von Absorptionskanten

Der drastische Zuwachs verfügbarer Rechenleistung in den letzten Jahren sowie die dadurch initiierten Weiterentwicklungen der theoretischen Behandlung der Röntgenabsorptionskanten haben die Möglichkeit eröffnet, die Kantenstruktur nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ durch *ab-initio* Simulationen zu beschreiben. Der Hauptunterschied zwischen dieser Art von Kantensimulationen und der Behandlung von EXAFS-Streuung liegt darin, dass letztere nur ausgewählte Streupfade der Photoelektronenwelle berechnet, während erstere durch implizite Summation alle in einem System vorkommenden Streupfade



**Abbildung 3.2:** (A) Experimentelle XANES-Spektren von  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$  sowie deren Linearkombinationen in verschiedenen Mischungsverhältnissen (75:25, 50:50, 25:75). Die Werte  $\mu_1$  und  $\mu_2$  kennzeichnen die untere und obere Grenze in der Anwendung der Integralmethode. (B) Die Kantenpositionen, die durch die drei unterschiedlichen Methoden aus den Spektren in (A) bestimmt werden.

berücksichtigt. Man spricht daher auch von vollständiger Berechnung der Vielfachstreuung ("Full Multiple Scattering", FMS). Diese im Vergleich zu EXAFS-Simulationen, die auf der Basis einer Reihenentwicklung in der Anzahl der Streuzentren pro Pfad durchgeführt werden, numerisch aufwändigere Berechnung kann mit verschiedenen verfügbaren numerischen Programmpaketen ausgeführt werden, wie z.B. CONTINUUM [Natoli et al., 1980], DLXANES [Durham et al., 1982] oder FEFF [Ankudinov et al., 1998]. In dieser Arbeit wird für XANES-Simulationen durchweg das Programm FEFF in der Version 8.2 benutzt, das im Gegensatz zu den anderen selbstkonsistente Streupotentiale berechnet ("Self Consistent Field", SCF), was zu deutlich besserer Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führt. Abgesehen davon, dass FEFF inzwischen in den wohl meisten EXAFS-Arbeiten zur theoretischen Berechnung der Phasenfunktionen benutzt wird, also eine Art Mainstream darstellt, sind die relativ einfache Handhabung, ein hohes Maß an Automati-

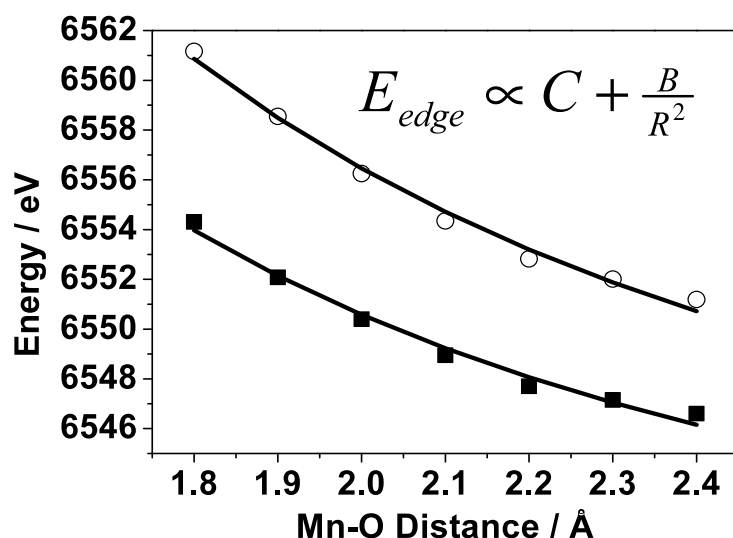


**Abbildung 3.3:** Kantenposition in Abhängigkeit von Bindungslänge. Die gezeigten Spektren wurden für einen  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex unter Verwendung des Programms FEFF8.2 simuliert. Die Distanz zwischen dem Mangan-Absorber und den sechs Wasserliganden wurde zwischen  $1.8 \text{ \AA}$  und  $2.4 \text{ \AA}$  variiert, um den Einfluss der Absorber-Rückstreuer-Distanz auf die XANES-Struktur zu untersuchen. Für Details siehe Text.

sierung und dennoch vorhandene hohe Flexibilität weitere Argumente für die Benutzung dieses Programms.

Die prinzipiellen Aussagen solcher Simulationen und ihre Interpretation sind Gegenstand dieses Kapitels, während weitergehende Tests der Übereinstimmung von Theorie und Experiment, die Anwendung auf den katalytischen Zyklus des PSII-Mangankomplexes sowie die Erweiterung auf polarisationsabhängige Messungen an partiell orientierten Proben in separaten Kapiteln erfolgen. Als Modellsystem dient hier der oktaedrisch koordinierte  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -hexaaquo Komplex und alle Simulationen wurden, soweit nicht explizit anders erwähnt, mit den Standardparametern ausgeführt (vgl. Anhang A.2.1). Zur Simulation des  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexes wurden zwei Hydroxogruppen in der zweiten Koordinationssphäre einbezogen, so dass die Gesamtladung des Komplexes zu Null kompensiert wurde. Dies war notwendig, da FEFF zwar die Option bietet, absolute Ladungen zuzuweisen, dies aber zum einen von den Autoren nicht empfohlen wird [FEFF Handbuch] und zum anderen in Testrechnungen zu unphysikalischen Ergebnissen führte. Die SCF-Potentialberechnung wurden über den vollständigen Cluster von 23 Atomen durchgeführt (erste und zweite Koordinationsschale), während die Streuberechnung (FMS) nur für die erste Koordinationssphäre durchgeführt wurde. Für alle Atome eines Elements wurde das gleiche Potential verwendet. Weitere Parameter waren: Überlapp-Faktor für die Potentialberechnung, 1.15; Berücksichtigung der Partialwellenverschiebung für Beiträge bis  $l_{\text{max}} = 3$ ; energieabhängiger Anteil der Austauschwechselwirkung am Potential, berechnet mit dem Hedin-Lundquist-Modell (+2 eV realer, +0 eV imaginärer Anteil) für den Streuanteil der Absorption ( $\chi$ ) bzw. von-Barth-Hedin-Modell für den atomaren Hintergrund  $\mu_0$  (Gl. 1.10); Amplitudenreduktionsfaktor  $S_0^2 = 1$ ; das korrelierte Debye-Modell wurde für die Berücksichtigung thermischer Distanzinhomogenität mit  $T_{\text{Debye}}^{(\text{Mn})} = 410 \text{ K}$  und einer Messtemperatur von 20 K verwendet.

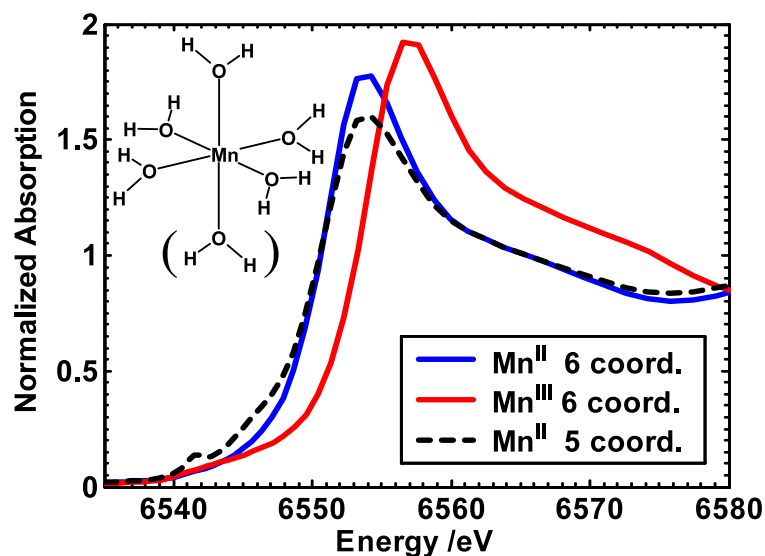
In einem ersten Beispiel soll der Zusammenhang von Metall-Ligand-Bindungslänge und Kantenverlauf betrachtet werden. Abb. 3.3 zeigt den simulierten Verlauf der Kanten



**Abbildung 3.4:** Zusammenhang zwischen Kantenposition (volle Quadrate) bzw. Position des Kantenmaximums (offene Kreise) und Absorber-Ligand-Distanz für die simulierten Kantenspektren aus Abb. 3.3. Die kantenpositionen wurden aus den simulierten Spektren mit Hilfe der Integralmethode bestimmt. Gemäß der angegebenen Beziehung wurden Werte von  $C=6537.7$  eV,  $B=75.1$  eV/Å<sup>2</sup> für die Position des Kantenmaximums und  $C=6536.1$  eV,  $B=57.9$  eV/Å<sup>2</sup> für die Kantenpositionen bestimmt.

eines hypothetischen Mn-hexaaquo-Komplexes dessen Mangan-Sauerstoffdistanzen zwischen 1.8 Å und 2.4 Å variiert wurden. Hier sind drei wesentliche Beobachtungen zu machen: erstens verschiebt sich die Lage der Absorptionskante  $E_{\text{edge}}$  zu höheren Energien, zweitens verschiebt sich die Energie des Maximums der Absorption unmittelbar im Anschluss an die Kante  $E_{\text{max}}$  und drittens ist zu verzeichnen, dass sich die Energie der ersten Absorption, also des Beginns des Vorkantenpeaks, kaum ändert. Die ersten beiden Feststellungen sind aus experimentellen Daten und aus theoretischen Überlegungen bekannt und lassen sich durch Abhängigkeiten der Form  $E_{\text{edge}} \sim C + \frac{B}{R^2}$  bzw.  $E_{\text{max}} \sim C' + \frac{B'}{R^2}$  beschreiben [Bianconi et al., 1985; Lytle et al., 1988; Sheehy et al., 1989; Stöhr, 1992]. In Abb. 3.4 ist die Abhängigkeit der beiden Parameter  $E_{\text{edge}}$  und  $E_{\text{max}}$  vom Mangan-Ligand-Abstand dargestellt, und es lassen sich geeignete Parameter B und C bestimmen. Für Sauerstoff- oder Stickstoffliganden am Mangan geht mit einer einfachen Änderung des Oxidationszustandes eine Änderung der mittleren Bindungslänge um etwa 0.1-0.2 Å einher (siehe Kapitel 7.1.1), sodass sich die Bindungslängenabhängigkeit der Kantenspektren in eine Oxidationszustandsabhängigkeit der Kantenposition übersetzt, wie sie empirisch in Abschnitt 3.2 bereits gezeigt wurde.

Als zweites Beispiel mit Relevanz für die elektronischen und strukturellen Änderungen im PSII-Mangankomplex soll die Änderung der Röntgenabsorptionskante zwischen fünffach und sechsfach koordiniertem Mangan erörtert werden. Die Genauigkeit der Bestimmung der Koordinationszahl durch EXAFS ist auf etwa 20 % begrenzt. In einem Komplex von vier Manganionen wäre also der Übergang von fünffacher zu sechsfacher Koordination an einem Ion nicht zuverlässig zu ermitteln. Wie aber wirkt sich eine Änderung dieser Art auf die Kante aus? In Abb. 3.5 wurden Simulationen für drei Situationen durchgeführt: (1) einen idealisierten symmetrischen  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex mit  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -typischen Mangan-Ligand-Distanzen von 2.2 Å, (2) einen von diesem abgeleiteten  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5$ -Komplex, der durch schlichtes Weglassen eines Wasserliganden ohne jede Änderung von Bindungslängen



**Abbildung 3.5:** Simulierte Spektren für einen  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex sowie einen hypothetischen  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  und  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ -Komplex. Die Mangan-Ligand-Distanzen betragen für die  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexe 2.2 Å und für den  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex 2.02 Å. Während der Unterschied zwischen den beiden sechsfach koordinierten Komplexen im wesentlichen in einer Verschiebung der Kantenposition besteht, ist der Übergang von fünffacher zu sechsfacher Koordination mit einer Änderung der Kantenform verbunden.

oder -winkeln erzeugt wurde sowie (3) einen ebenfalls symmetrischen  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})$  Komplex mit gegenüber (A) um 0.18 Å verkürzten,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -typischen Distanzen. Auch wenn der fünffach koordinierte Komplex keiner realistischen Struktur entspricht, wurde dieser Ansatz gewählt, um den Einfluss der reinen Koordinationsänderung von Einflüssen weiterer geometrischer Änderungen separieren zu können.

Beim Übergang von sechsfacher zu fünffacher Koordination werden die folgenden Änderungen beobachtet

1. Die Stärke der Absorption im Bereich des Maximums bei etwa 6553 eV nimmt ab, ohne dass sich die Position des Maximums ändert.
2. Bei einer Energie von etwa 6547 eV tritt eine Schulter auf.
3. Die Intensität des Vorkantenpeaks bei etwa 6541 eV nimmt zu.

Die Abnahme der Kantenhöhe (1.) ist im Rahmen der XAS-Streuthorie recht einfach als Abnahme der Anzahl der Rückstreuer und damit einhergehend einer Abnahme der Amplitude der Rückstreuung zu erklären. Eine ähnlich einfache Erklärung ist für die anderen beiden Punkte nicht möglich.

Für den vereinfachten  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ -Übergang ist im Wesentlichen eine Verschiebung der Kante und des Absorptionsmaximums zu beobachten, wie sie nach dem experimentell bestimmten Zusammenhang zwischen Kantenposition und Oxidationszustand (Abb. 3.3, Kap. 3.2) auch wirklich auftritt.

Um ein besseres Verständnis der Änderungen der Absorptionskantenstruktur zu gewinnen, ist es illustrativ, die Ergebnisse der Streuthorie einerseits mit Molekülorbitalrechnungen andererseits zu vergleichen. Für die angegebenen Strukturen wurden Rechnungen mit der von Zerner entwickelten semi-empirischen Methode [Zerner et al., 1980; Stavrev

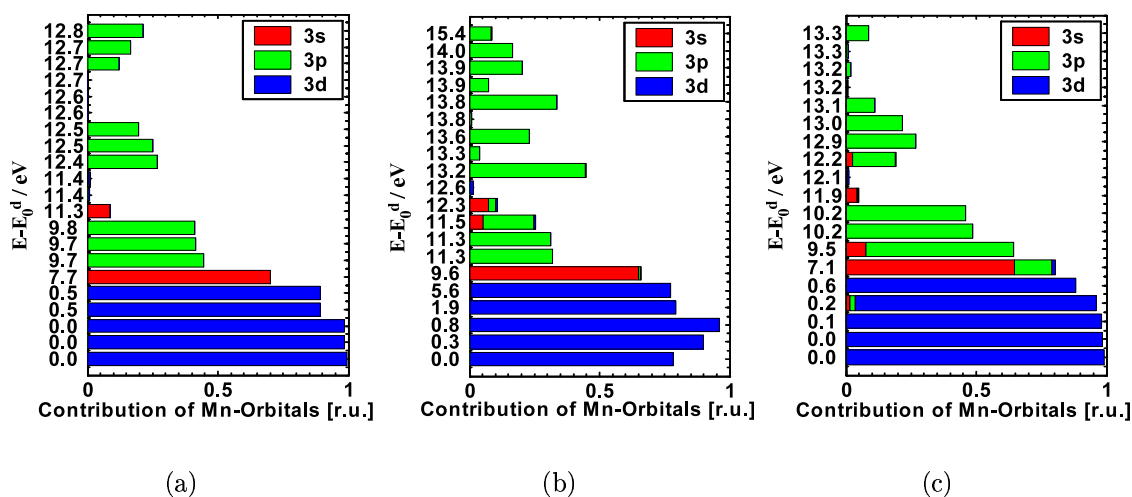
et al., 1995] durchgeführt, die eine spezielle Parametrisierung der INDO-SCF Methode (INDO, "Intermediate Neglect of Differential Overlap") für spektroskopische Eigenschaften von Übergangsmetallen ist. Für alle Rechnungen zu Molekülorbitalen wurde das Programm Hyperchem [Hypercube, Gainesville, Florida, USA, Version 6] auf einem Standard PC verwendet. In den "Restricted Hartree-Fock" (RHF) Berechnungen war die Gesamtladung des Komplexes +2, und es wurde eine "High-spin" Konfiguration mit der Multiplizität 6 für  $\text{Mn}^{\text{II}}$  bzw. 5 für  $\text{Mn}^{\text{III}}$  angenommen. Die Gewichtungsfaktoren für  $\sigma$ - $\sigma$ - bzw.  $\pi$ - $\pi$ -Überlapp waren 1.267 bzw. 0.585. Abweichende Spinkonfigurationen wurden zu Kontrollzwecken berechnet. Der Zusammenhang zwischen virtuellen Molekülorbitalen und Struktur der Röntgenabsorptionskante kann folgendermaßen hergestellt werden:

Um die XANES-Simulationen auf der Basis der Streutheorie mit den Molekülorbitalberechnungen vergleichen zu können, wird angenommen, dass die K-Schalen-Absorption Übergänge vom  $1s$ -Niveau in halb- oder unbesetzte Molekülorbitale (virtuelle MO) darstellt, wobei Mehrfachanregungen vernachlässigt werden. Weiterhin wird angenommen, dass die MO des Mangan im Grundzustand eine hinreichend gute Näherung für den Endzustand mit einem fehlenden Innerschalenelektron sind, was durch Vergleich mit der sogenannten (Z+1) Analogie (Simulation für Z+1 Kern mit zusätzlich einem fehlenden Elektron) bestätigt wird. In den Röntgenabsorptionsspektren entspricht der Beginn des Vorkantenpeaks bei  $\sim 6541$  eV Übergängen in das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital, welches im Fall eines "High-spin" Manganions gerade das unterste  $3d$ -Niveau ist. Um also die Energieniveaus zu vergleichen, wählt man also den Beginn des Vorkantenpeaks als Nullpunkt der Energieachse der Röntgenabsorptionsspektren und die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals als Nullpunkt für die Orbitalenergien. Die Molekülorbitalenergien für die drei in Abb. 3.5 gezeigten FEFF-Simulationen sind in Abb. 3.6 dargestellt ( (a) sechsfach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , (b) sechsfach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , (c) fünffach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ).

Die Länge der Balken in Abb. 3.6 symbolisiert den Beitrag der Mangan-Atomorbitale zu den entsprechenden Linearkombinationen von Atomorbitalen (LCAO). Für jedes MO ergibt die Summe aus Mangan- und Ligandenanteil 1, ein nicht erkennbarer Balken in Abb. 3.6 deutet also auf ein vollkommen ligandenzentriertes MO hin. Die fünf niedrigsten MOs sind alle jeweils einfach besetzt, während alle darüber liegenden (virtuellen) MOs unbesetzt sind. Für den  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - und den  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ - Fall haben die drei niedrigsten MO fast vollständig Mn- $3d$ -Charakter und im oktaedrischen Ligandenfeld  $t_{2g}$ -Symmetrie. Die Abwesenheit eines Beitrages der Liganden deutet darauf hin, dass es sich um nicht-bindende Orbitale handelt. Die energetisch nächsthöhergelegenen Orbitale sind ebenfalls Mn- $3d$ -dominiert und haben, da sie entlang einer Mn-O-Bindung orientiert sind,  $e_g$ -Symmetrie. In Abb. 3.6 (a) sind drei Gruppen (fast) entarteter Orbitale mit Mn- $4p$ -Charakter zu erkennen (9.7, 12.5 und 12.7 eV), die sich im Anteil der Wasserliganden am Orbital unterscheiden, jedoch alle antibindende p-Orbitale darstellen.

In Dipolnäherung tragen nur Endzustandswellenfunktionen mit  $p$ -Orbitalsymmetrie am Absorber zu K-Schalen-Absorptionsspektren bei. Daher kann man annehmen, dass Absorption bei Energien von Molekülorbitalen stattfindet, die signifikante Mn- $p$ -Anteile besitzen (grün in Abb. 3.6). Der Beitrag der Ligandenorbitale zu den Übergangswahrscheinlichkeiten wird vernachlässigt, weil der  $p$ -Charakter dieser Orbitale in Bezug auf den  $1s$ -Anfangszustand gering sein sollte (verschwindendes Integral in Gl. 8.2). Das bedeutet, dass bei etwa 11 eV (gewichteter Mittelwert der  $p$ -Beiträge) oberhalb des Vorkantenpeaks ein Maximum der Absorption zu finden sein sollte, wie es in den FEFF-Simulationen (12 eV) und dem experimentellen Spektrum (13 eV, vgl. Abb. 6.2) auch wirklich auf-





**Abbildung 3.6:** Beiträge der Mangan-Atomorbitale zu den einfach- oder unbesetzten Molekülorbitalen (MO); (a) sechsfach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , (b) sechsfach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , (c) fünffach koordiniertes  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ; Die sechsfach koordinierten Strukturen sind als symmetrisch hinsichtlich der Mangan-Ligand-Distanzen angenommen. Das fünffach koordinierte  $\text{Mn}^{\text{II}}$  wurde durch Entfernen eines Liganden aus der für (a) verwendeten Struktur erzeugt. Die Molekülorbitale sind Linear-Kombinationen von Atom-Orbitalen (AO). Die Länge der Balken stellt die quadrierten Koeffizienten der entsprechenden Mangan-AOs für alle einfach besetzten und unbesetzten MOs dar. Die Energie des jeweiligen MOs relativ zum niedrigst gelegenen einfach besetzten MO ( $E_0^d$ ) ist als Marke am linken Rand angegeben. Da die Summe der quadrierten AO-Koeffizienten für ein MO eins ergeben müssen, bedeutet ein kurzer Balken einen geringen Beitrag des Mangan-AO bzw. einen starken Beitrag der Liganden-AOs am entsprechenden MO. Die mittlere Energie der  $p$ -Orbital-Beiträge ist: (a)  $\bar{E}_p = 11.12$  eV; (b)  $\bar{E}_p = 12.86$  eV; (c)  $\bar{E}_p = 10.73$  eV.

tritt. Visuelle Inspektion der Orbitale (vgl. [Dau et al., 2003]) weist diese Übergänge als  $\sigma^*$ -Resonanzen aus.

Der Übergang zum fünffach koordinierten Komplex Abb. 3.6 (c) ändert die Zusammensetzung der MOs beträchtlich. Während im sechsfach koordinierten Fall keine nennenswerte Orbitalmischung auftrat, finden sich im fünffach koordinierten Komplex signifikante Beiträge von sowohl  $s-p$ - als auch  $p-d$ -Mischung. Besonders das  $s$ -Orbital bei  $\sim 7$  eV oberhalb der Anregungsschwelle gewinnt beträchtlichen  $p$ -Charakter, und kleine Beiträge von  $s-p-d$ -Mischung finden sich für ein  $d$ -Orbital. Die Molekülorbitalberechnungen sagen also eine Zunahme der Intensität bei etwa 7 eV voraus sowie eine Erhöhung der Absorption im Vorkantenbereich. Beides findet sich wiederum in den FMS-Berechnungen wieder. Die  $s-p$ -Mischung kann die Schulter in der ansteigenden Kante bei  $\sim 6547$  eV in Abb. 3.5 (unterbrochene schwarze Linie) erklären, die mit demselben fünffach koordinierten Komplex simuliert wurde. Diese Schulter, die sich als  $s-p$ -Mischung der Mangan- $4p$ -Orbitale verstehen lässt, ist also eine Folge des Überganges von symmetrischer sechsfacher Koordination zu fünffacher quadratisch-pyramidaler Koordination und der Anstieg des Vorkantenpeaks lässt sich als  $s-p-d$ -Mischung auffassen.

Abbildung 3.6 (b) zeigt den Effekt einer Verkürzung der Mangan-Ligand-Distanz, wie er in Abb. 3.3 diskutiert wurde. Der spezielle in Abb. 3.5 ausgewählte Fall ( $2.20 \text{ \AA} \rightarrow 2.02 \text{ \AA}$ ) entspricht nach den Bindungslängen-Valenzregeln (Kap. 7.1.1) einem  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ -Übergang. Zwischen Abb. 3.6 (a) und (b) finden sich im Wesentlichen zwei

Unterschiede: zum einen nimmt der Beitrag der Liganden zu den  $3d$ -Orbitalen zwischen 0 und 5.6 eV zu, und zum anderen findet eine Verschiebung der  $3p$ -Orbitale zu höherer Energie statt ( $\Delta\bar{E}_p = 1.74$  eV). Die energetische Verschiebung der mittleren Energie der Mangan- $4p$ -Orbitale, die durch die verkürzten Distanzen energetisch angehoben sind, korrespondiert mit einer Verschiebung der Kantenpositionen von 2.5 eV in den FEFF-Simulationen.

Ähnliche Analogie-Betrachtungen zwischen Absorptionskantenstruktur und Molekülorbitalen finden sich in der Literatur [Stöhr, 1992; Haack et al., 2000; Dau et al., 2003; Gilbert et al., 2003; de Vries et al., 2003] und ermöglichen ein qualitatives Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Geometrie in der Umgebung des Absorbers, der elektronischen Struktur und den XAS-Kantenverläufen. Für diese Arbeit sollen die angestellten Betrachtungen zeigen, dass im Hinblick auf die Kantenposition und die Lage der Absorptionsmaxima die Ergebnisse der Molekülorbitalberechnungen konsistent mit den im Rahmen der Streutheorie gewonnenen Ergebnissen sind. Beide Methoden stellen eine Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung für ein komplexes Vielelektronenproblem dar, wobei der Schwerpunkt der Streutheorie auf der Beschreibung von semi-gebundenen Zuständen und Kontinuumszuständen des Photoelektrons liegt, während chemische Bindung nur sehr grob approximiert wird. Molekülorbitalrechnungen hingegen fokussieren auf lokalisierte bindende oder antibindende Zustände. Im Gegensatz zur Streutheorie lässt sich aus letzteren nicht direkt ein Kantenspektrum ableiten; mehr oder weniger empirisch muss die Mischung lokalisierter Zustände mit Kontinuumszuständen berücksichtigt werden [Winstead und Langhoff, 1988; Gil et al., 1989].

Die in diesem Abschnitt ausgeführten Methoden zur XANES-Analyse konnten erfolgreich auf den bereits behandelten Mangankomplex des PSII angewendet werden [Dau et al., 2003, 2004a], darüber hinaus jedoch auch auf das Nickelzentrum in Nickel-Eisen-Hydrogenasen [Haumann et al., 2003] sowie auf Vanadium-haltige Haloperoxidase und entsprechende biomimetische Modellverbindungen [Christmann et al., 2004].

## 3.4 Kantenfits

Auf den vorangegangenen Abschnitten aufbauend ist es naheliegend zu versuchen, nicht nur beobachtete Kantenstrukturen zu interpretieren, sondern auch aus gemessenen Röntgenabsorptionskanten strukturelle Informationen abzuleiten. In [Benfatto et al., 2001] und [Benfatto et al., 2003] wurde unter der Bezeichnung MXAN eine Routine entwickelt, die einen FMS-Code mit einem Minimierungs-Algorithmus verbindet und so aus Röntgenabsorptionskanten strukturelle Informationen ableiten kann. Dabei nutzen die Autoren den CONTINUUM-Code [Natoli und Benfatto, 1986]. Eine Reihe von Anwendungen auf Metalloproteine und Übergangsmetallionen in Lösung dokumentieren Möglichkeiten dieses Fit-Ansatzes [Della Longa et al., 2001; Benfatto et al., 2002; Sepulcre et al., 2004; Benfatto et al., 2004]. Dieses MXAN-Programm hat zwei Nachteile: erstens ist es nicht frei erhältlich, und zweitens erfolgt die Potentialberechnung nicht wie im FEFF selbstkonsistent. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit analog zu MXAN ein Programmpaket entwickelt, das basierend auf FEFF-Simulationen eine Minimierung der Abweichung zwischen gemessenen und simulierten Kanten durch Variation ausgewählter geometrischer Parameter ausführt. Ergebnisse dazu werden in den entsprechenden Kapiteln vorgestellt (Kap. 6.2, 6.4.2 und 7.1.3), eine Dokumentation des Programms erfolgt im Anhang A.2.2.

## 3.5 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich aus den XANES-Spektren der K-Kanten wesentliche Strukturinformationen ableiten lassen. Die Bestimmung der Bindungslängen der ersten Koordinationssphäre spielt wegen ihrer - im Vergleich zu den EXAFS-Daten - geringeren Genauigkeit nur eine untergeordnete Rolle. Für die Bestimmung von Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrien hingegen ist die XANES-Analyse eine sehr nützliche Methode, die durch Vergleiche mit Spektren bekannter Modellstrukturen oder durch Simulationen neue Informationen zugänglich machen kann.

Im Bild der Molekülorbitale stellen K-Kanten-Spektren Übergänge in nicht- und antibindende Orbitale mit  $p$ -Charakter dar, wobei darauf hinzuweisen ist, dass diese MOs zwar eng mit den MOs des Grundzustandes verbunden jedoch nicht mit ihnen identisch sind. Für eine quantitative XANES-Analyse durch MO-Berechnungen müssten die Abschirmung des in einer inneren Schale erzeugten Loches, elektronische Relaxation und andere Viel-Elektronen-Effekte berücksichtigt werden. Aufgrund des engen Zusammenhangs zwischen der Anordnung der Atomkerne und der elektronischen Struktur kann eine quantitative Beschreibung der XANES-Struktur jedoch mit theoretischen Ansätzen der Vielfachstreuung (MS) erreicht werden.

Zwischen der Position der K-Kante und dem Oxidationszustand des Absorbers wurde ein empirischer Zusammenhang festgestellt, der eine Bestimmung des Oxidationszustandes einer unbekanntes Spezies anhand der experimentellen Daten ermöglicht. Die Ursachen dieser Kantenverschiebung liegen weder in der absoluten Ladung am Metallzentrum allein, noch liegen sie ausschließlich in der Besetzung nicht- oder antibindender Orbitale. Sie sind vielmehr in der Anhebung antibindender Orbitale durch eine Zunahme der Bindungsstärke bzw. eine Abnahme der Bindungslänge zu suchen.

Für Änderungen der Koordinationsgeometrie sind XANES-Spektren besonders sensitiv. Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass der Übergang von fünffach zu sechsfach koordiniertem Mangan eine spezifische Änderung der XANES-Spektren hervorruft. Durch Simulationen der Vielfachstreuung wurde herausgearbeitet, dass diese Änderung der Kantenform charakteristisch für einen solchen fünffach-sechsfach Übergang ist und dass sie im MO-Bild als verstärkte Orbitalmischung im fünffach koordinierten Fall zu interpretieren ist.