

Kapitel 7

Änderungen von Struktur und Oxidationszuständen im Kok-Zyklus: XANES-Simulationen an Modellen des Mangankomplexes

Zusammenfassung: Die in den vorangegangenen Abschnitten getestete Methode der Kantensimulation wird in diesem Kapitel auf verschiedene Modelle des PSII-Mangankomplexes angewendet. Es wird ein Doppel-Dimer-Modell des Mangankomplexes entwickelt, das sowohl die EXAFS-Ergebnisse berücksichtigt als auch die XANES-Daten reproduziert. Anschließend werden die S-Zustandsübergänge anhand der (weitgehend übereinstimmenden) Differenzspektren aus der Literatur und der vorliegenden Arbeit diskutiert. Hierzu werden einerseits systematische Studien zum Einfluss bestimmter struktureller Änderungen auf die Kantenstruktur vorgestellt. Andererseits wird - mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit implementierten Methode zur geometrischen Anpassung von Strukturänderungen in den simulierten Modellen an die experimentellen Differenzspektren - eine Interpretation der S-Zustandsübergänge gegeben. Als zentrales Ergebnis kann gezeigt werden, dass die Kantenspektren des $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergangs als Übergang eines fünf-fach koordinierten Mn^{III} zu sechsfach koordiniertem Mn^{IV} zu interpretieren sind. Weiterhin wird "XANES-Evidenz" gegen die Bildung des in [Yachandra et al., 1996; Siegbahn und Crabtree, 1999] vorgeschlagenen Liganden-Radikals präsentiert. Für den $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang sind die Daten in Übereinstimmung mit einem $Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$ -Übergang, in dem anstelle einer drastischen Verkürzung einer Jahn-Teller-Achse eine eher gleichmäßige Verkürzung aller Distanzen auftritt. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist sowohl mit einem $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$ - als auch mit einem $Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$ -Übergang kompatibel.

7.1 Erstellung von hypothetischen Manganstrukturen als vereinfachte Modelle des PSII-Mangankomplexes

Die in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten Modelle reproduzieren einen Teil der bekannten Strukturelemente des nativen Mangankomplexes (μ -oxo-Brücken, Oxidationszustände, Sauerstoffliganden). Da andere Merkmale des nativen Komplexes nicht reproduziert werden (Tetra-Nuklearität, Proteinliganden, Kompaktheit der Elektronendichte

etc.) und ein vollständiges Modell nicht existiert, ist es daher notwendig, für die folgenden Kantensimulationen hypothetische Strukturen zu erstellen, die vorhandenes Wissen über den PSII-Mangankomplex beinhalten und sich gleichzeitig an bekannten Modellsystemen orientieren. Die folgenden Annahmen werden dabei berücksichtigt:

1. Der native Komplex besteht aus zwei μ -oxo verbrückten Untereinheiten (auch das "Dangler"-Modell lässt sich hierunter subsumieren; vgl. Kap. 2).
2. Im S_1 -Zustand liegt der PSII-Mangankomplex als $Mn_2^{III}Mn_2^{IV}$ -Einheit vor (Kap. 3).
3. Mn^{III} tritt häufig als sechsfach koordiniertes Ion mit starker Jahn-Teller-Verlängerung einer Achse oder als fünffach koordinierte Einheit in annähernd quadratisch-pyramidaler oder trigonal-bipyramidaler Koordination auf. Eine $Mn^{III}L_5 \rightarrow Mn^{IV}L_6$ -Transformation im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang stellt eine Arbeitshypothese dar (Kap. 4), die untersucht werden soll.
4. Mit Ausnahme des $Mn^{III}L_5$ -Komplexes ist die erste Koordinationssphäre oktaedrisch bzw. verzerrt oktaedrisch.
5. Der Abstand zwischen den Mangan-Ionen der μ -oxo-verbrückten Untereinheiten beträgt im S_1 -Zustand ca. 2.7 Å.
6. Die Koordination an die Proteinumgebung erfolgt über eine relativ geringe Anzahl von Karboxylatgruppen aus den Seitenketten von Glutamin- bzw. Asparaginsäure als Mono- oder Bidentat. Da nur ein oder zwei Histidin-Reste als Liganden auf die vier Mangan-Zentren mit 22-24 Liganden diskutiert werden, sind diese im folgenden vernachlässigt.
7. Ein Kalzium-Ion befindet sich in einem Abstand von ca. 3.3 Å von mehreren Mangan-Ionen. Die genaue Art der Verbindung ist jedoch nicht bekannt.

7.1.1 Bindungslängen-Valenz-Regeln

In Abhängigkeit von Oxidationszustand und Ligandenzahl weisen chemische Verbindungen eines bestimmten Elements typische Bindungslängen zwischen dem betrachteten Atom und seinen Liganden auf [Altermatt und Brown, 1985; Brown und Altermatt, 1985; Brese und O'Keeffe, 1991; O'Keeffe und Brese, 1991; See et al., 1998]. Dieser Zusammenhang ist für die Simulationen von Röntgenabsorptionskanten von großer Bedeutung, da durch Oxidationszustandsänderungen hervorgerufene Verschiebungen der Kantenposition von den *ab-initio* Streutheorierechnungen hauptsächlich über den Effekt der Bindungslängenänderung reproduziert werden (vgl. Kap. 3.3).

Mit den Bindungslängen-Valenz-Regeln ("Bond valence sums", BVS) ist dieser Zusammenhang in einfacher Weise parametrisiert worden und zwar als Funktion der Ligandenzahl, des formalen Oxidationszustandes und eines empirisch bestimmten Parameters:

$$v_i = \sum_{j=1}^N \exp \left[(\tilde{R}_{ij} - R_{ij})/0.37 \right] \quad (7.1)$$

Hierbei ist v_i der Oxidationszustand des betreffenden Elementes und R_{ij} der Abstand des Liganden j vom untersuchten Atom i . Die Summe wird über alle N Liganden berechnet.

	$\tilde{R}_{ij}/\text{\AA}$
Mn(II)-O	1.790
Mn(III)-O	1.760
Mn(IV)-O	1.753

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungslängen-Valenz-Parameter für Mn nach [Brese und O’Keeffe, 1991].

\tilde{R}_{ij} ist ein anhand einer Vielzahl strukturell und elektronisch charakterisierter Systeme abgeleiteter Parameter. Die Parameter \tilde{R}_{ij} für die hier interessierenden Oxidationszustände von Mangan sind in Tab. 7.1 aufgelistet (zitiert nach [Brese und O’Keeffe, 1991]).

Aus Gl. 7.1 können durch Auflösen nach R_{ij} die mittleren Bindungslängen für Sauerstoff-koordinierte Mangankomplexe in den Oxidationszuständen Mn^{II} , Mn^{III} und Mn^{IV} in Abhängigkeit von der vorliegenden Anzahl von Liganden berechnet werden. Während Mn^{II} - und Mn^{IV} -Ionen in allen relevanten Komplexen sechsfach koordiniert vorliegen, kann Mn^{III} sowohl fünffach- als auch sechsfach koordiniert sein (siehe z.B. [Siegbahn und Blomberg, 1999; Siegbahn, 2000]). Die für diese Zustände anhand von BVS vorhergesagten Mangan-Ligand-Distanzen sind in Tab. 7.2 aufgelistet.

Für den bereits in Kap. 6.2 erwähnten Mangan-Hexaaquo-Komplex, der gewissermaßen ein Mn^{II} -Musterkomplex ist, stimmt das Ergebnis in der ersten Zeile von Tab. 7.2 sehr gut mit den EXAFS-Ergebnissen überein, was zu erwarten war. Aber auch für die höhervalenten Zentren aus Kap. 6 ist die Übereinstimmung sehr gut, vorausgesetzt die Komplexe liegen entweder monovalent vor oder die Ladungen im Komplex sind lokalisiert (Typ I). Die Aussagekraft der Metall-Ligand-Distanzen bezüglich des Oxidationszustandes von Übergangsmetallzentren ist offenbar hoch genug, um den Oxidationszustand von aktiven Zentren in Metallo-Proteinen zu bestimmen. Eine in diesem Zusammenhang besonders interessante Arbeit ist die von [Thorp, 1992], in der der Oxidationszustand des PSII-Mangankomplexes im S_1 -Zustand anhand von EXAFS-Daten zu $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ bestimmt wurde. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Ergebnissen der Analyse der Kantenpositionen, wie sie in Kap. 3.2 vorgestellt wurden.

In entgegengesetzter Argumentationsrichtung können die aus den Bindungslängen-Valenz-Regeln abgeleiteten mittleren Distanzen als Randbedingung für die Mangan-Ligand-Distanzen der einzelnen Mangan-Ionen in hypothetischen Mangankomplexen dienen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, Kantenverschiebungen und Änderungen der Kantenform an diesen hypothetischen Strukturen zu untersuchen und mit den Daten vom PSII-Mangankomplex in seinen verschiedenen S-Zuständen zu vergleichen.

	$R_{ij}/\text{\AA}$
$Mn(II) - L_6$	2.197
$Mn(III) - L_5$	1.949
$Mn(III) - L_6$	2.016
$Mn(IV) - L_6$	1.906

Tabelle 7.2: Aus den Bindungslängen-Valenz-Regeln berechnete Metall-Ligand-Distanzen für verschiedene Mn-Oxidationszustände und Ligandenzahlen.

7.1.2 EXAFS-Anpassung eines $[\text{L}_x\text{Mn}-\mu_2\text{O}-\text{Mn L}_y]_2$ -Modells

Die Aufgabe besteht also darin, für die XANES-Simulationen ein hypothetisches Modell zu entwickeln, das auf möglichst viel Vorwissen über den PSII-Mangankomplex beruht, aber nicht unnötig spezifisch ist. An dieser Stelle ist es notwendig, Kompromisse einzugehen, da die vorhandenen Informationen über den Mangankomplex sehr viel Spielraum für die Modellierung lassen. So ist die Position des Kalzium-Ions, dessen Vorhandensein für die Funktion des PSII essentiell ist, nur dahingehend bestimmt, dass es 3.3 \AA von mehreren Mangan-Ionen entfernt ist. Da es somit der dritten Koordinationssphäre zugeordnet werden kann, ist sein Einfluss auf die Kantenstruktur gering, was auch in Testsimulationen ausgiebig untersucht wurde. Für die folgenden Kapitel wird daher von einem $[\text{Mn}-(\mu_2\text{O})_2-\text{Mn}]_2$ -Komplex ausgegangen, während das Ca-Ion vernachlässigt wird.

Neben den besprochenen Bindungslängen-Valenz-Regeln sind vor allem die EXAFS-Daten als Rahmen für die Modellbildung von Bedeutung. Im Allgemeinen kann aus EXAFS-Messungen die radiale Rückstreuerverteilung (RDF) bezüglich eines absorbierenden Atoms oder Ions durch Kurvenanpassung bestimmt werden (siehe auch Kap. 5.3.4). Im vorliegenden Fall des Mangankomplexes des PSII ist dies die über die vier vorhandenen Manganionen gemittelte RDF, welche bestimmt wird. Da aufgrund der Beschränkung der freien Zahl an Parametern im EXAFS-Fit [Stern, 1993] nur relativ einfache Fitansätze zur Beschreibung der Rückstreuerverteilung Ergebnisse von hoher Signifikanz liefern (vgl. Kap. 5.3.3 und 4.2.4), besteht die Möglichkeit, dass es bei sehr unsymmetrischen Verteilungsfunktionen zu einer Unterschätzung von schwerpunktsfernen Anteilen der RDF kommt. Dass dies wahrscheinlich bei einfachen Fits an PSII-EXAFS-Daten der Fall ist, verdeutlicht die nachfolgende Betrachtung: Die Koordinaten der DFT-optimierten hypothetischen S_1 -Struktur in [Siegbahn, 2000] ergeben eine mittlere Distanz der ersten Koordinationsschale von $R_{\text{mean}}^{(\text{DFT})} = 1.984 \text{ \AA}$. Das entsprechende Modell ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die Distanzen variieren zwischen 1.8 \AA der μ -oxo-Brücken und fast 2.4 \AA eines durch Trans-Effekte verlängerten Mn^{IV} -Liganden. Dazwischen befindet sich der Hauptteil der Liganden mit Distanzen zwischen 1.9 \AA und 2.1 \AA . Die Distanzverteilung hat also mindestens drei Anteile: die sehr kurzen, die mittleren sowie die extrem langen Distanzen. In den EXAFS-Fits ist eine Aufspaltung der ersten Koordinationssphäre in drei Schalen nicht möglich, maximal zwei lassen sich mit der Anzahl der freien Parameter im Fit vereinbaren. Solche Zweischalenansätze [Haumann et al., 2005] führen zu einer gemittelten Distanz der ersten Koordinationssphäre von $R_{\text{mean}}^{(\text{exafs})} = 1.885 \text{ \AA}$ und einer Distanzverteilung mit Beiträgen bei 1.81 \AA sowie 1.98 \AA . In der Fourier-Transformierten des S_1 -Spektrums (Abb. 4.6 A, schwarze Kurve) erkennt man allerdings Strukturen an der Flanke des ersten Fourier-Peaks, die durch den Fit nur mäßig wiedergegeben sind. Durch Auswertung der Dichroismus-Daten (LD-EXAFS, Kap. 1.3.2) kann man die Zahl der zulässigen freien Parameter erhöhen, da für die Fits nun vier Datensätze genutzt werden. So lässt sich der Einfluss relativ weit entfernter Rückstreuer abschätzen. Unterteilt man also den R-Bereich zwischen 1.8 \AA und 2.3 \AA in Intervalle von 0.1 \AA und fixiert die Debye-Waller-Parameter auf einen festgelegten Wert, so findet man das in Tab. 7.3 angegebene Ergebnis für den S_1 -Zustand. Es ist jedoch festzustellen, dass die Anzahl der freien Parameter auch hier noch zu starken Korrelationen führt und signifikante Aussagen zur Winkelverteilung innerhalb der ersten Schale kaum möglich sind. Die Struktur der RDF verändert sich für die verschiedenen Fit-Minima jedoch nur unwesentlich (zu den Details der LD-EXAFS-Analyse vgl. [Dittmer, 1999]). Die mittlere Distanz beträgt nun $R_{\text{mean}}^{(\text{LD-EXAFS})} = 1.979 \text{ \AA}$, ist also fast identisch mit dem Ergebnis aus der DFT-Optimierung.

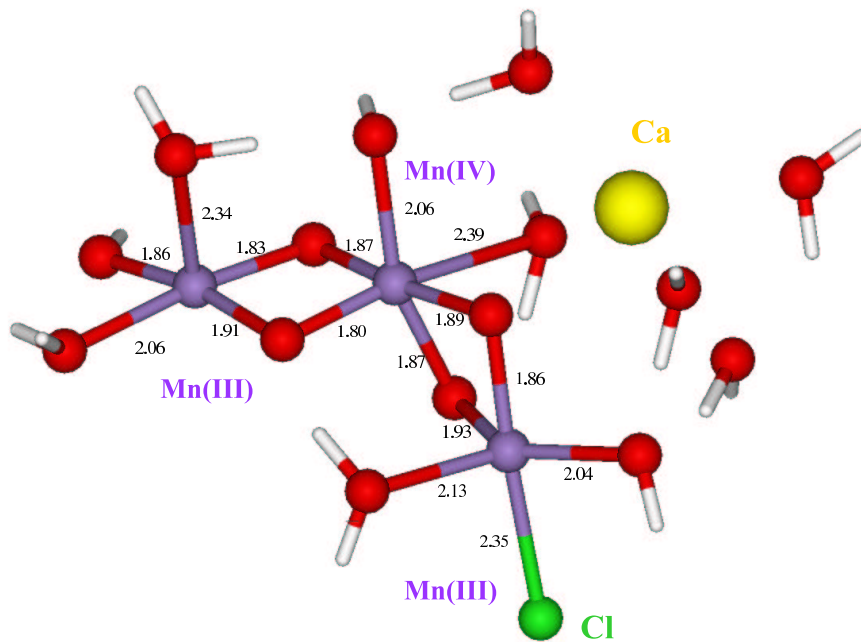


Abbildung 7.1: Modell für den S_1 -Zustand des PSII-Mangankomplexes aus [Siegbahn, 2000]. Das vierte Manganion ist aus Gründen der Vereinfachung nicht berücksichtigt. Zu beachten sind die sehr inhomogenen Distanzverteilungen, vor allem auch am Mn^{IV} , die nach Modellkomplexstudien nicht zu erwarten wären, aber im Ergebnis der hier diskutierten Strategie zur Modellerstellung entsprechen.

Die aus dem LD-EXAFS-Fit gewonnene Distanzverteilung stellt daher im Folgenden eine Bedingung dar, die ein Modell des Mangankomplexes erfüllen muss, um mit den EXAFS-Spektren in Übereinstimmung zu sein. An diese RDF muss ein konkretes Modell, das dann für die XANES-Simulationen verwendet werden kann, angepasst werden.

Ein weiteres Problem beim Erstellen des Mangankomplexmodells besteht darin, dass in den FEFF-Simulationen die Potentialberechnung ein kritischer Punkt ist. Um bei der Bestimmung der "Muffin-tin"-Radien und im Prozess der selbstkonsistenten Berechnung der Potentiale gute Ergebnisse zu erzielen, ist mehr als nur die erste Ligandenschale zu berücksichtigen, wie in Kapitel 6.4.2 gezeigt wurde. Das einfache Dimer-Modell muss also erweitert werden, was derart geschieht, dass die Sauerstoffliganden des Mangans als monodentat-gebundene Azetatgruppen betrachtet werden. Jede Azetatgruppe bindet also nur mit einem Sauerstoff an ein Mangan und nicht, wie ebenfalls möglich, mit zweien an das selbe Metallzentrum und auch nicht als brückendes Bidentat mit je einem Sauerstoff an zwei separate Metallionen [Mukhopadhyay et al., 2004]. Diese Erweiterung berücksichtigt den hohen Anteil an Sauerstoffliganden am Mangankomplex [DeRose et al., 1991; Tang et al., 1994; Magnuson und Andreasson, 1997] und trägt weiterhin der angenommenen hohen Anzahl Glutamin- und Asparaginsäureliganden am PSII-Mangankomplex Rechnung. Abb. 7.2 zeigt schematisch einen von zwei μ -oxo verbrückten Mangandimeren im Modell. Dabei ist die Azetatgruppe rot dargestellt, die im Fall von fünffach koordiniertem Mn^{III} entfernt bzw. auf einen großen Abstand zum Mangan verschoben wird. Die Anordnung der Nicht-Ligandenatome sowie die Einstellung der Winkel der Manganliganden erfolgt durch molekülmechanische Relaxierung mit dem Programm HyperChem ("mm+"-Kraftfeld [Allinger, 1977; Hocquet und Langgård, 1998]), während die Festlegung der Mangan-Ligand-Distanzen wie im nächsten Absatz erläutert erfolgt.

$N_{O/C}$	$R / \text{\AA}$	$2\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\theta / ^\circ$
1.56	1.8	0.002 [#]	54.1
1.61	1.9	0.002 [#]	65
1.13	2.0	0.002 [#]	44.6
1.05	2.1	0.002 [#]	52.9
0.06	2.2	0.002 [#]	8
0.76	2.3	0.002 [#]	61.9

Tabelle 7.3: LD-EXAFS-Fit für einen Satz von S_1 -Spektren gemessen bei Winkeln von 15° , 35° , 55° und 75° . [#] Die Debye-Waller-Parameter sind auf einen festen Wert fixiert. Der mittlere Winkel ergibt 57.1° , ist also sehr nahe am magischen Winkel von 54.7° ($R_{ff} = 15.2$ im Bereich von 1.2 - 2.0\AA , $S_o^2 = 0.85$, $\Delta E_0 = 1.6 \text{ eV}$).

Die radiale Rückstreuerfunktion (RDF) g_i für eine einzelne gefittete Schale aus den LD-EXAFS-Fits entspricht pro gefitteter Schale einer Gaußverteilung mit dem Mittelwert R_i der Standardabweichung σ_i sowie der Normierung auf die Rückstreueranzahl ($\int g_i dr = N_i$). Die Gesamtrückstreuerfunktion g_{sum} ergibt sich als Summe der einzelnen g_i . In Abb. 7.3 (schwarze Linie) ist das RDF-Ergebnis dargestellt, das sich aus den Fit-Parametern in Tab. 7.3 ableitet. An diesen RDF-Verlauf wird die Distanzverteilung der einzelnen Rückstreuer angepasst. Dabei entspricht jeder Ligand einer Einzelrückstreuerfunktion g_s mit der Normierung auf eins und einem Debye-Waller-Faktor σ von 0.022\AA ($2\sigma^2 = 0.001 \text{\AA}^2$). Die Summe der Einzelrückstreuerfunktionen, gemittelt über die vier Manganzentren, sollte mit der EXAFS-abgeleiteten RDF übereinstimmen. Da im Hinblick auf die Oxidationszustände im S_1 -Zustand ein $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex vorliegt, kann man die Zahl der Freiheitsgrade bei der Anpassung der hypothetischen an die experimentelle RDF einschränken. Nach den Bindungslängen-Valenz-Regeln unterscheiden sich die mittleren Distanzen der verschiedenen Oxidationszustände um 0.11\AA ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6$ - $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6$) bzw. 0.043\AA ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_5$ - $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6$), sodass die Wahl $\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_5\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6 [\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]_2$ auf 23 freie Parameter (Mangan-Ligand-Distanzen) und 3 Bedingungen an die Distanzunterschiede führt.

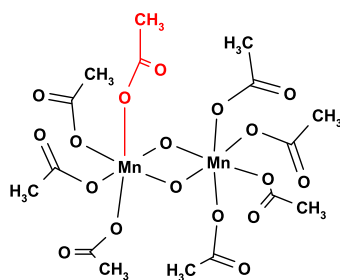


Abbildung 7.2: Schema eines $\text{Mn}-(\mu_2\text{-O})_2\text{-Mn}$ -Teilmodells für den Mangankomplex.

lange μ -oxo-Distanzen angenommen. Die Forderung nach gleicher Länge gilt hier bezüglich eines Absorbers; die μ -oxo-Distanzen der vier verschiedenen Manganionen können unterschiedlich sein. Die Programme *EXAFS_to_RDF.m* und *fit_RDF.m* implementieren die beschriebenen Prozeduren in matlab und sind im Anhang A.2.2 beschrieben.

Das Ergebnis einer Anpassung eines konkreten Modells an die kontinuierliche RDF ist in Tab. 7.4 zusammengefasst und in Abb. 7.6 (A) dargestellt. Die Zuordnung der äquato-

In Abb. 7.3 sind die Einzelrückstreuerfunktionen und die RDF des hypothetischen Modells zusammen mit der EXAFS-bestimmten RDF wiedergegeben. Das Fit-Ergebnis ist wegen der hohen Anzahl von Einzelrückstreuern g_s im allgemeinen nicht eindeutig, und es sind weitere chemisch begründete Nebenbedingungen an die RDF möglich und notwendig: An den Mn^{III} -Ionen sind durch Jahn-Teller-Verzerrung zwei Distanzen verlängert, und pro Manganzentrum werden zwei verkürzte, gleich

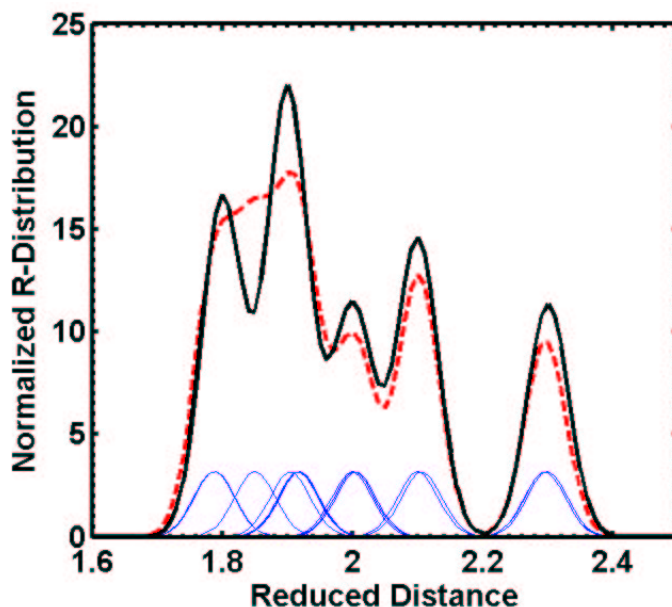


Abbildung 7.3: Bestimmung einer diskreten Verteilung von Mn-O-Distanzen für das Poly-Azetat-Modell aus der EXAFS-bestimmten radialen Rückstreuerfunktion (RDF). In die experimentell gefundene Verteilung wird eine Anzahl von 23 Einzelrückstreuerfunktionen gelegt, sodass ihre Summe, gemittelt über die vier Mangan-Absorber, das experimentelle Ergebnis beschreibt. Nebenbedingungen sind die Differenzen der mittleren Mangan-Ligand-Distanzen entsprechend der Oxidationszustände nach den Bindungslängen-Valenz-Regeln sowie jeweils die Erzwingung gleicher Distanzen für die verbrückenden μ -oxo-Sauerstoffatome zu dem jeweiligen Manganion. Der Mittelwert der EXAFS-bestimmten RDF $R_{\text{mean}}^{(\text{exafs})} = 1.97 \text{ \AA}$ liegt dicht bei dem in einem DFT-optimierten Modell bestimmten Wert $R_{\text{mean}}^{(\text{DFT})} 1.98 \text{ \AA}$. Die schwarze Linie repräsentiert die EXAFS-bestimmte RDF, die blauen Linien die RDFs der einzelnen Rückstreuer im Modell und die rote Linie die gemittelte RDF des angepassten Modells.

rialen und axialen Positionen ist hierbei vor allem für die Mn^{IV} -Ionen recht willkürlich. Es wäre beispielsweise unter der Annahme eines starken Trans-Effektes durchaus auch möglich, die Werte für $eq_{.1/2}$ und $ax_{.1/2}$ zu vertauschen. Beide Distanzzuordnungen bewegen sich im Rahmen dessen, was in synthetischen Modellkomplexen beobachtet wird.

7.1.3 XANES-Fit für ein S_1 -Modell

Das Kantenspektrum, das sich aus Simulationen mit dem im letzten Abschnitt entwickelten Modell ergibt, weist nur mäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Da es das Ziel dieses Kapitels ist, den Einfluss bestimmter geometrischer Änderungen auf die Kantenform zu diskutieren, ist es wünschenswert, zunächst gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für den Ausgangszustand S_1 zu erhalten. Hierdurch soll an dieser Stelle auch die prinzipielle Fähigkeit illustriert werden, die Röntgenabsorptionskantenstruktur vom PSII-Mangankomplex mit chemisch sinnvollen Modellen zu simulieren. Für die in Kapitel 8 besprochene Analyse der Polarisationsabhängigkeit der Röntgenabsorptionskanten wird es ebenfalls von Bedeutung sein, als Ausgangspunkt für weitere Betrachtungen eine gute Übereinstimmung zwischen den isotrop gemessenen und den polarisationsgemittelt simulierten (isotropen) Spektren zu erreichen.

R / Å	$Mn^{III}L_5$	$Mn^{IV}L_6$	$Mn^{III}L_6$	$Mn^{IV}L_6$
μ_1	1.85	1.78	1.83	1.79
μ_2	1.85	1.78	1.83	1.79
$eq.1$	1.90	1.91	1.91	1.92
$eq.2$	1.99	2.00	2.10	1.92
$ax.1$	2.29	2.00	2.30	2.05
$ax.2$		2.10	2.30	2.11
mean	1.98	1.93	2.04	1.93

Tabelle 7.4: Distanzverteilung für ein Doppel-Dimer-Modell des PSII-Mangankomplexes, bestimmt aus einem LD-EXAFS-Fit. Die Differenzen in den mittleren Distanzen entsprechen den nach Bindungslängen-Valenz-Regeln erwarteten Werten, die Mittelung über alle Liganden reproduziert das EXAFS-Ergebnis.

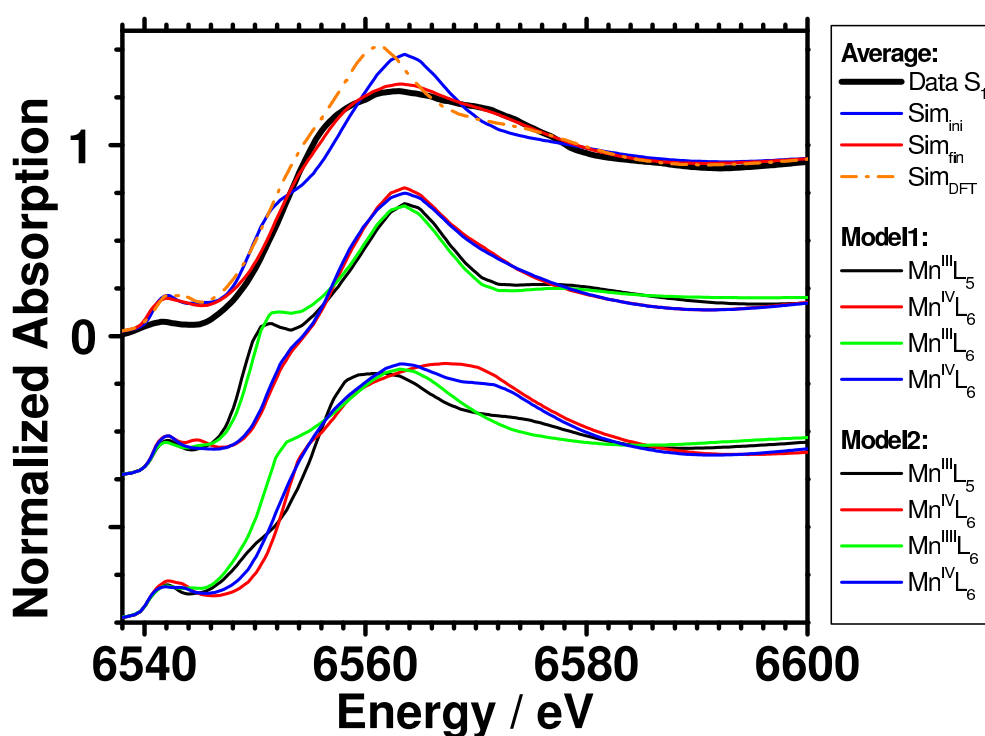


Abbildung 7.4: Ergebnis des XANES-Fits am Doppel-Dimer-Modell des Mangankomplexes. (Oben) Gezeigt sind neben den experimentellen S_1 -XAS-Daten ($\text{Data } S_1$), die über vier Absorber gemittelten Spektren simuliert für das Ausgangsmodell (Modell 1 in Abb. 7.6, Sim_{ini}), die über vier Absorber gemittelten Spektren simuliert für das Ergebnis der XANES-Anpassung (Modell 2 in Abb. 7.6, Sim_{fin}) sowie für die DFT-optimierte S_1 -Struktur aus [Siegbahn, 2000] (Sim_{DFT}). Die unteren Kurvenscharen repräsentieren die XANES-Simulationen für die einzelnen Absorber in Modell 1 (Mitte) und Modell 2 (Unten)

In Fortsetzung des bisher verfolgten Gedankenganges, ein allgemeines Modell schrittweise den bekannten experimentellen Ergebnissen anzupassen, wird das EXAFS-angepasste Modell nun so verändert, dass sich die Distanzverteilung nicht wesentlich ändert, während die Übereinstimmung der simulierten Kantenspektren mit den experimentellen Daten zunimmt.

Die dicke blaue Linie im oberen Teil von Abb. 7.4 zeigt, dass der Kantenverlauf durch die EXAFS-angepasste Struktur (Abb. 7.6 (A)) nicht gut reproduziert wird. Durch Anpassung der Struktur an die Kantendaten (Abb. 7.6 (B)) kann nun versucht werden, bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erreichen. Abb. 7.4 zeigt das Ergebnis einer Anpassung des Modells (dicke rote Linie) an die experimentellen Daten (dicke schwarze Linie), die in den nächsten Absätzen erläutert wird.

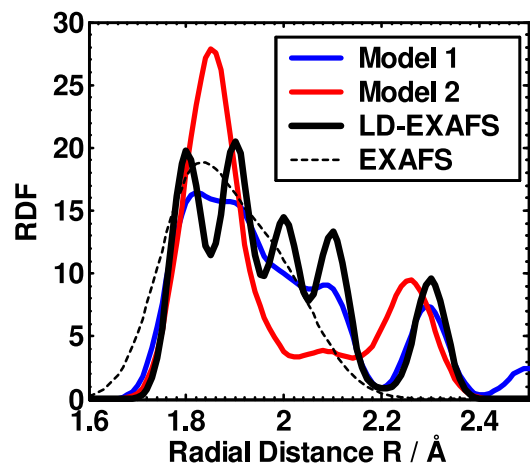


Abbildung 7.5: Änderung der RDF im XANES-Fit. Dargestellt sind die aus einem einfachen EXAFS-Fit und aus einem LD-EXAFS-Fit bestimmten RDFs. An letztere wurde das Model 1 angepasst, Model 2 ist das Ergebnis des XANES-Fits (vgl. Abb. 7.6).

In diesem Beispiel sind die mittleren Distanzen dabei nicht fixiert, sondern nur die oxidationszustandsbedingten Unterschiede. Für die Position des fehlenden Liganden am Mn^{III} (Abb. 7.6 A1) wurden mehrere Startwerte getestet. Um die Option für entweder eine extreme Jahn-Teller-Achse oder sehr lange Liganden aufgrund von Trans-Effekten (vgl. [Siegbahn, 2000]) im Verlauf des XANES-Fit nicht auszuschließen, wurde hier eine Anfangsdistanz von 2.5 Å gewählt, die jenseits von für direkte Liganden typischen Werten liegt, jedoch auch keine "Vakuum"-Stelle hinterlässt.

Prinzipiell könnte es im Verlauf dieses Distanz-Fits zu einer Abweichung von den EXAFS-Ergebnissen kommen, sowohl im Hinblick auf die mittlere Distanz als auch auf die Verteilungsfunktion. Ersteres ist nicht der Fall, d.h die mittleren Distanzen ändern sich um lediglich 0.01 Å zu kürzeren Distanzen. Der Verlauf der RDF hingegen wird in gewissem Umfang geändert, wie in Abb. 7.5 zu erkennen ist. Vor allem der Anteil der Liganden zwischen 2.0 und 2.1 Å wird zugunsten sowohl längerer als auch kürzerer Beiträge reduziert. Dieses Verhalten erklärt sich aus dem Verlauf der simulierten Kante des EXAFS-angepassten Modells (Abb. 7.4, dicke blaue Linie, Sim_{ini}): Während die Absorption um 6566 eV durch die Simulation überschätzt wird, liegt sie in den angrenzenden Bereichen um 6560 eV und 6574 eV unter den gemessenen Werten. Dies liegt unter anderem an den relativ langen Trans-Liganden der Mn^{IV} , die durch den XANES-Fit von 2.0 bzw. 1.92 Å auf 1.85 bzw. 1.86 Å (Abb. 7.6 A2 bzw. A4 zu B2 bzw. B4) reduziert werden. Als "Ausgleich" werden die axialen Liganden der Mn^{IV} verlängert. An den Mn^{III} -Zentren kommt es zu einer Verkürzung der Jahn-Teller-Achsen der axialen Liganden. Hierdurch

Die Verteilung der einzelnen Mangan-Ligand-Distanzen in Kap. 7.1.2 war wie erwähnt nicht eindeutig. Auch sind die Winkel der Mangan-Liganden durch die Unzulänglichkeit der molekülmechanischen Geometrieoptimierung nicht verlässlich bestimmt. Die Nicht-Liganden hingegen können als starre Einheiten betrachtet werden, da die molekülmechanischen Kraftfelder, mit denen die Ausgangsstruktur ermittelt wurde, für die Strukturvorhersagen von Proteinen, und also auch Aminosäurereste wie die hier vorliegenden Azetatgruppen, aufgestellt wurden. Die räumliche Orientierung dieser starren Ligandensysteme stellt allerdings nur eine grobe Näherung dar, nicht zuletzt durch das Fehlen der weiteren Proteinumgebung.

Im ersten Schritt des Fits wurden die Mangan-Ligand-Distanzen variiert. Dies erwies sich als notwendig, da die Distanzen den stärksten Einfluss auf die XANES-Simulation haben und ein Fit, der beispielsweise nur die Winkel variiert, leicht zu chemisch unsinnigen Werten

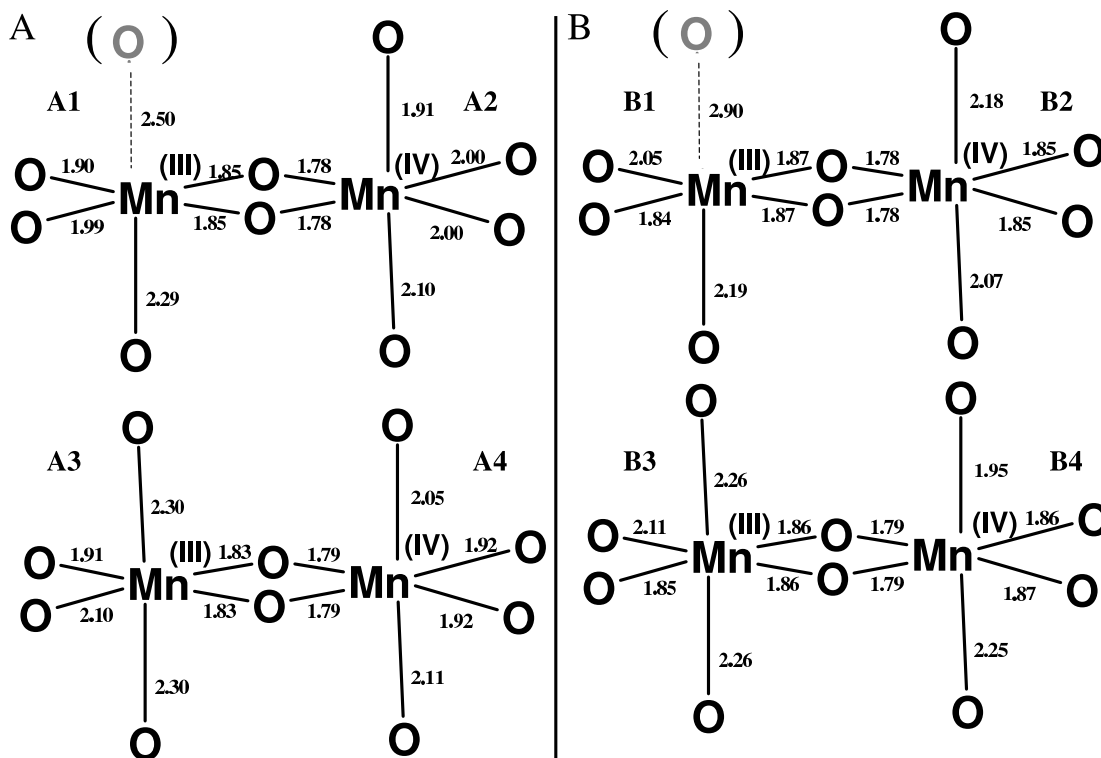


Abbildung 7.6: Distanzänderungen durch einen XANES-Fit an einem EXAFS-basierten S₁-Modell für den PSII-Mangankomplex (A) Doppel-Dimer-Modell, dessen Distanzverteilung unter Berücksichtigung der Bindungslängen-Valenz-Regeln für einen Mn^{III}O₅-Mn^{III}O₆-(Mn^{IV}O₆)₂-Komplex bestimmt wurde. (B) Distanzverteilung des S₁-Modells nach dem XANES-Fit. Die μ O-Atome sind um 4° aus der μ -oxo-Ebene verschoben.

wird die Abweichung im unteren Teil der Kante korrigiert, da extrem lange Distanzen für die Absorption in diesem Bereich verantwortlich sind (siehe unten bzw. vgl. Abb. 3.4 und 3.3). Am fünffach koordinierten Mn^{III} wird der Ligand in der freien Position von 2.5 Å auf 2.9 Å verschoben. Es ist anzumerken, dass durch Erweiterung des Modells, eine bessere Übereinstimmung der XANES-Fit-RDF mit der EXAFS-RDF zu erreichen ist, allerdings um den Preis einer noch höheren Anzahl unspezifischer Parameter.

Darüberhinaus wurde im ersten Schritt die Auslenkung der brückenden μ -oxo-Sauerstoffatome aus der μ -oxo-Ebene in einem Bereich von $\pm 5^\circ$ variiert. Die Auslenkung der μ -oxo-Sauerstoffatome im Ergebnis dieses Fits betrug in beiden Dimeren etwa 4°. Ausgehend von der so modifizierte Struktur erfolgte in einem zweiten Anpassungsschritt die Variation aller nicht- μ O-Winkel im Bereich $\pm 5^\circ$. Im dritten Schritt wurden die Azetat-Gruppen als starre Einheiten um das jeweilige Mangan-liegierende Sauerstoffatom rotiert. Letzteres brachte nur noch minimale Verbesserungen. Im unteren Teil von Abb. 7.4 sind die Kantenspektren der einzelnen Absorber sowohl in der Ausgangsgeometrie (mittlere Kurvenschar) als auch in der Endgeometrie (untere Kurvenschar) dargestellt, und es lässt sich deutlich die Verschiebung der Kantenpositionen zu höherer Energie zwischen dem sechsfach koordinierten Mn^{III} und den ebenfalls sechsfach koordinierten Mn^{IV}-Ionen sowie die Änderung der Kantenform des fünffach koordinierten Mn^{III} erkennen. Diese spezifischen XANES-Merkmale wurden bereits in Kap. 3.3 an einem einfachen Modell diskutiert. Im über beide Mangan-Dimere gemittelten Spektrum ist die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment nach dem XANES-Fit sehr gut.

Natürlich wäre eine chemisch fundiertere Herangehensweise an die Modellbildung wünschenswert. So könnte man sich alternativ vorstellen, Strukturen simultan an XAS-Daten anzupassen und mittels DFT zu relaxieren. Auch wenn Projekte in dieser Richtung in Planung sind, existiert diese Möglichkeit nicht zuletzt aufgrund der enormen dafür notwendigen Rechenressourcen (noch) nicht. Alternativ ließe sich hoffen, dass bekannte DFT-optimierte Strukturen als Modelle für die XANES-Simulationen dienen können. Das ist bei den zur Verfügung stehenden leider nicht der Fall. Ein Beispiel für eine Simulation an einer DFT-optimierten Struktur für den S_1 -Zustand aus [Siegbahn, 2000] ist in Abb. 7.4 zum Vergleich gezeigt. Die Abweichung der Kantenform wie auch der Kantenposition ist deutlich sichtbar. Zu ähnlichen Resultaten führten Rechnungen anhand der Strukturen für die anderen S-Zustände, die dennoch im Hinblick auf die nachfolgend diskutierten S-Zustandsübergänge sehr aufschlussreich waren und im Zusammenhang mit der sogenannten Oxy-Radikal-Hypothese in einem der folgenden Abschnitte noch einmal diskutiert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, die experimentell an PSII-Proben gemessene Röntgenabsorptionskante mit Modellen zu simulieren, welche bekannte strukturelle Elemente des PSII-Mangankomplexes beinhalten, die verschiedenen Oxidationszustände berücksichtigen und mit den EXAFS-Daten in Übereinstimmung sind. Es ist noch einmal zu betonen, dass diese aus den XANES-Daten abgeleiteten Modelle nicht als Vorschläge für den nativen PSII-Mangankomplex zu verstehen sind. Ausgehend von den vorliegenden Modellen ist es nun aber möglich, den Einfluss ausgewählter struktureller Änderungen auf das simulierte Kantenspektrum zu untersuchen und mit den Änderungen im S-Zustands-Zyklus zu vergleichen.

7.2 Übergänge im S-Zustandszyklus

Zum Verständnis des komplexen Mechanismus der Wasserspaltung am Mangankomplex des Photosystem II ist es von größter Bedeutung, die Änderungen der Struktur und der Oxidationszustände zu kennen und zu verstehen. In den vorangegangenen Abschnitten wurden sowohl EXAFS-Ergebnisse für die verschiedenen S-Zustände als auch die Aussagefähigkeit der Methode der Kantensimulation diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass das Kantenspektrum des Mangankomplexes mit einem Doppel-Dimer-Modell reproduziert werden kann. Darauf aufbauend sollen nachfolgend aus den Kantenspektren Aussagen speziell zur Änderung der Koordinationsgeometrie im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang abgeleitet werden.

Unter Verwendung der sogenannten Integralmethode zur Bestimmung der Kantenposition [Dau et al., 2003] wurde in dieser Arbeit, wie zuvor auch in [Dau et al., 2001, 2003], eine Verschiebung der Kantenenergie um ca. 0.7 eV für alle oxidierenden S-Zustandsübergänge $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_2$ und $S_2 \rightarrow S_3$ bestimmt - ein Ergebnis, das man für eine Ein-Elektronen-Oxidation in jedem Übergang erwartet. Die manganzentrierte Oxidation im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang ist jedoch umstritten. Alternativ zu einer Manganoxidation wurde die Bildung eines Radikals an einem Manganliganden vorgeschlagen [Yachandra et al., 1996; Messinger et al., 2001].

Vergleicht man die Differenzspektren der S-Zustandsübergänge aus den verschiedenen Arbeiten (Abb. 7.7), so kann man weitgehende Übereinstimmung feststellen. Die unterschiedlichen Werte der Kantenverschiebungen sind vor allem den Methoden der Kantenpositionsbestimmung geschuldet. Mit der sogenannten "Inflection-point"-Methode (IP) - hier wird die Kantenposition als erste Nullstelle der zweiten Ableitung des Kantenverlaufs definiert - erhalten [Messinger et al., 2001] die folgenden Werte für die Kantenverschie-

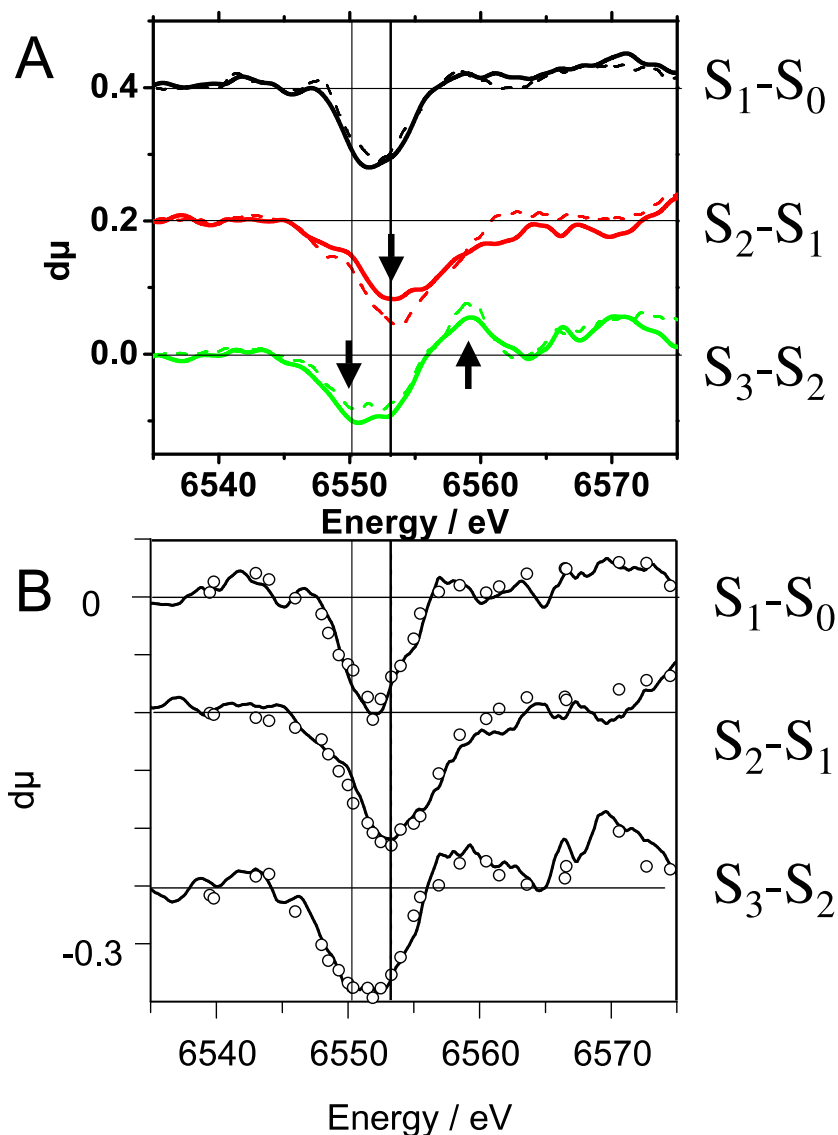


Abbildung 7.7: Vergleich der aus unterschiedlichen Datensätzen gewonnenen Kantendifferenzspektren für drei S-Zustandsübergänge. (A) Dicke durchgezogene Linie: Daten aus [Dau et al., 2001]; dünne unterbrochene Linie: Daten aus [Messinger et al., 2001]; (B) Daten aus [Haumann et al., 2005]; Kreis-Symbole: "Sampling-XAS"-Raumtemperatur-Daten; durchgezogene Linien: Tieftemperatur-Daten. Der Verlauf der Differenzspektren ist in allen Datensätzen sehr ähnlich.

bung: 2.1 eV ($S_0 \rightarrow S_1$), 1.1 eV ($S_1 \rightarrow S_2$) und 0.3 eV ($S_2 \rightarrow S_3$). Die deutlichen Unterschiede für $S_0 \rightarrow S_1$ (~ 0.7 eV vs. 2.1 eV) sowie $S_2 \rightarrow S_3$ (~ 0.7 eV vs. 0.3 eV) sind also eine Folge der unterschiedlichen verwendeten Methoden (siehe dazu auch [Dau et al., 2003]).

Durch Simulation der Differenzspektren kann nun versucht werden, anhand des gesamten XANES-Verlaufs (nicht nur eines Parameters) Interpretationen für die zugrundeliegenden strukturellen Änderungen geben. Dabei wird es nicht darum gehen, die kompletten S-Zustandsübergänge zu simulieren, sondern die Auswirkungen spezieller Änderungen der Geometrie auf die Kanten bzw. die Differenzspektren zu untersuchen.

In Abb. 7.8 sind FEFF-Simulationen für einen Mangan-Absorber in einem μ -oxo-verbrückten Dimer mit verschiedenen Ligandensymmetrien gezeigt. Die mittlere Bindungslänge ist auch hier entsprechend der Bindungslängen-Valenz-Regeln gewählt und

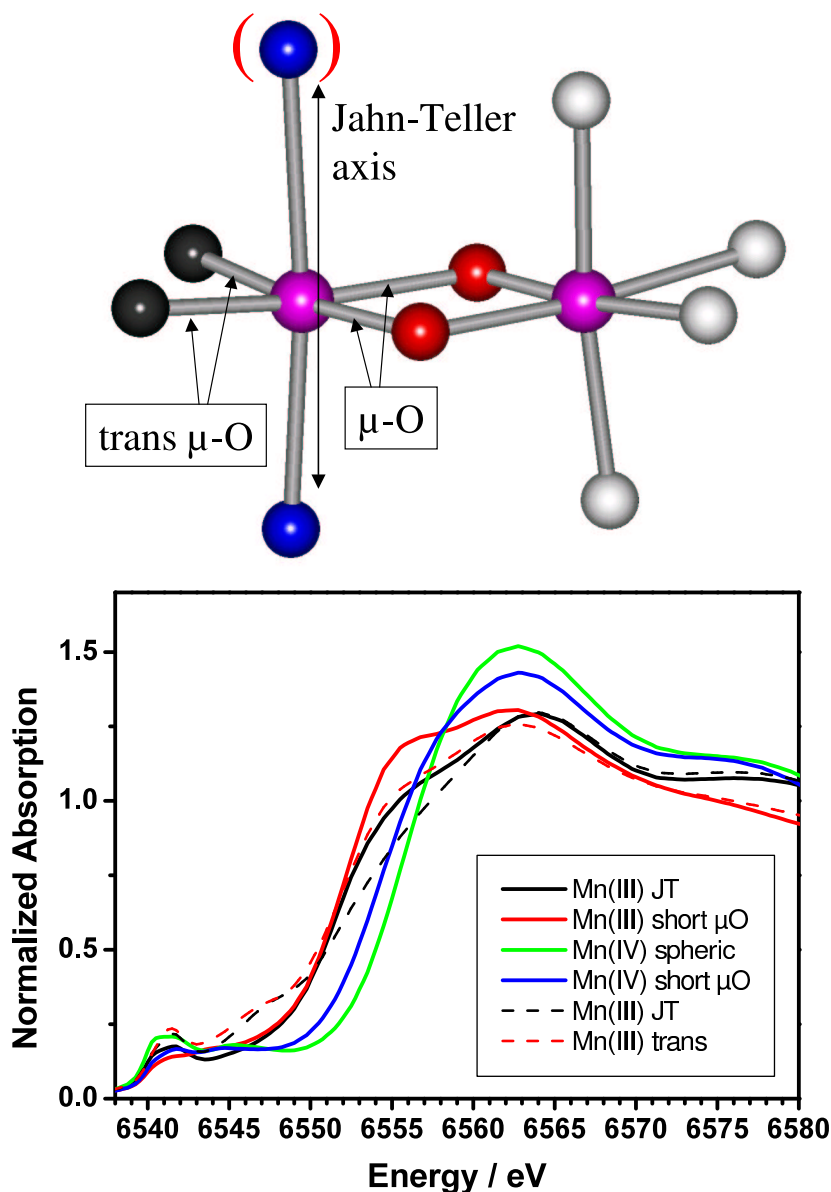


Abbildung 7.8: Einfluss der Ligandensymmetrie auf die Kantenform. Der obere Teil illustriert die Bezeichnungen der Ligandenpaare eines Mangan-Ions in einem $\mu\text{-oxo}$ -verbrückten Dimer. Die entsprechenden Bindungsabstände sind in Tab. 7.5 aufgeführt. In den simulierten Spektren im unteren Teil der Graphik sind durchgezogene Linien für Simulationen an sechsfach und unterbrochene Linien für Simulationen an fünffach koordiniertem Mangan ausgeführt. Die die fünffach koordinierten Mn^{III} -Modelle wurden durch Entfernung eines axialen Liganden (rote Klammer) aus dem sechsfach koordinierten Mn^{III} erzeugt.

die Simulationsparameter sind die in Kap. 3.3 angegebenen. Für ein Mn^{IV} wird zum einen der Fall gleicher Abstände für alle Liganden und zum anderen der Fall verkürzter $\mu\text{-oxo}$ -Liganden gezeigt. Aufgrund der Inhomogenität der Distanzen liegt das Maximum des Spektrums des $\mu\text{-oxo}$ -verkürzten Mn^{IV} niedriger als im symmetrischen Fall. Ein geringer Unterschied in der Kantenposition ist auf das Vorhandensein etwas längerer Distanzen im $\mu\text{-oxo}$ -verkürzten Fall zurückzuführen. Für sechsfach koordiniertes Mn^{III} sind ebenfalls zwei Varianten gezeigt: Im ersten Fall sind die Distanzen in der $\mu\text{-oxo}$ -Ebene identisch und

	μO		trans- μO		axial	
Mn(III) JT	1.85	1.85	1.85	1.85	2.24	2.24
Mn(III) short μO	1.85	1.85	2.05	2.05	2.05	2.05
Mn(IV) spheric	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88
Mn(IV) short μO	1.80	1.80	1.92	1.92	1.92	1.92

Tabelle 7.5: Vereinfachte Symmetrien der Mangan-Liganden. Die Bezeichnung der Liganden ist in Abb. 7.8 illustriert.

senkrecht dazu liegt eine deutlich verlängerte Jahn-Teller-Achse vor. Im zweiten Beispiel sind wieder zwei μ -oxo-Sauerstoffatome verkürzt und die übrigen Liganden haben den gleichen Abstand vom Mangan. Die Kantenposition für beide Mn^{III}-Modelle liegt im Vergleich zum Mn^{IV} um ca. 3 eV niedriger. In beiden Mn^{III}-Fällen findet sich eine Schulter bei 6556 eV. Die Absorption im Bereich des Maximums der Mn^{IV}-Spektren (6564 eV) ist in beiden Mn^{III}O₆-Spektren deutlich geringer, was man auf die ausgeprägtere Inhomogenität zurückführen kann. Durch Entfernen eines axialen Liganden wurde der Effekt einer Koordinationszahländerung untersucht. Im Vergleich zum sechsfach koordinierten Mn^{III} nimmt die Absorption im Bereich der Schulter ab und am Fuß der Kante unterhalb 6550 eV für die fünffach koordinierten Mn^{III} zu. Letzteres belegt den in Kap. 3.3 diskutierten Einfluss der Koordinationszahl auf das Kantenspektrum.

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, wie sich die Entfernung eines einzelnen axialen Liganden vom Mangan auf die Kante auswirkt. Dazu wurde analog zum soeben beschriebenen Vorgehen die Geometrie eines Manganzentrums in einem Dimer systematisch verändert (Abb. 7.9). Die Geometrie wurde so gewählt, dass im Fall gleicher Abstände der axialen Liganden eine für Mn^{III} typische mittlere Distanz vorliegt. Einer dieser axialen Liganden wurde in seinem Abstand variiert, und zwar zwischen 2.0 Å und vollständigem Entfernen. Zum Vergleich ist das Spektrum des Mn^{IV} mit verkürzten μ -oxo-Distanzen aus Tab. 7.5 gezeigt. In der unteren Graphik in Abb. 7.9 sind die Differenzspektren zwischen diesem Mn^{IV} und den einzelnen Simulationen für das Mn^{III} mit variablem sechsten Liganden dargestellt. Zunächst kann man erkennen, dass die Verkürzung entlang einer Achse senkrecht zur μ -oxo-Ebene (2.17 Å und X im Mn^{III} wird verkürzt zu zweimal 1.92 Å im Mn^{IV}) für alle gezeigten Differenzspektren zu einer Änderung der Kantenform führt, wie sie auch bei den meisten Modellen in Kap. 6 für einen Mn^{III}→Mn^{IV}-Übergang zu verzeichnen war. Charakteristisch sind hier das Maximum der Differenzspektren bei 6558 eV sowie das Minimum bei 6553 eV. Ein ähnlicher Verlauf im Bereich dieses Maximums findet sich im S₃-S₂-Differenzspektrum, nicht jedoch im S₂-S₁-Spektrum. Ist der sechste Ligand ganz entfernt oder in so großem Abstand, dass er der zweiten Koordinationsschale zuzurechnen ist, dann tritt in den Differenzspektren zusätzlich eine Verbreiterung des Minimums auf, wie sie für den S₂ → S₃-Übergang typisch ist. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung eines entfernten Rückstreuers (2.9 Å) bessere Übereinstimmung liefert als die Situation, in der in einer Raumrichtung "Vakuum" herrscht. Letzteres ist auch unter chemischen Gesichtspunkten durchaus sinnvoll.

In diesem Zusammenhang interessant sind die bereits mehrfach erwähnten DFT-optimierten Modelle des Mangankomplexes aus [Siegbahn, 2000]. Neben dem in Abb. 7.1 gezeigten S₁-Zustand wurden dort im Rahmen einer Untersuchung der Oxy-Radikal-Hypothese auch für die anderen S-Zustände optimierte Strukturen berechnet (für eine Darstellung der Strukturen vgl. Anhang B.1). Dies ermöglicht es nicht nur, auf diesem Modell basierende FEFF-Simulationen mit den experimentellen Daten zu vergleichen,

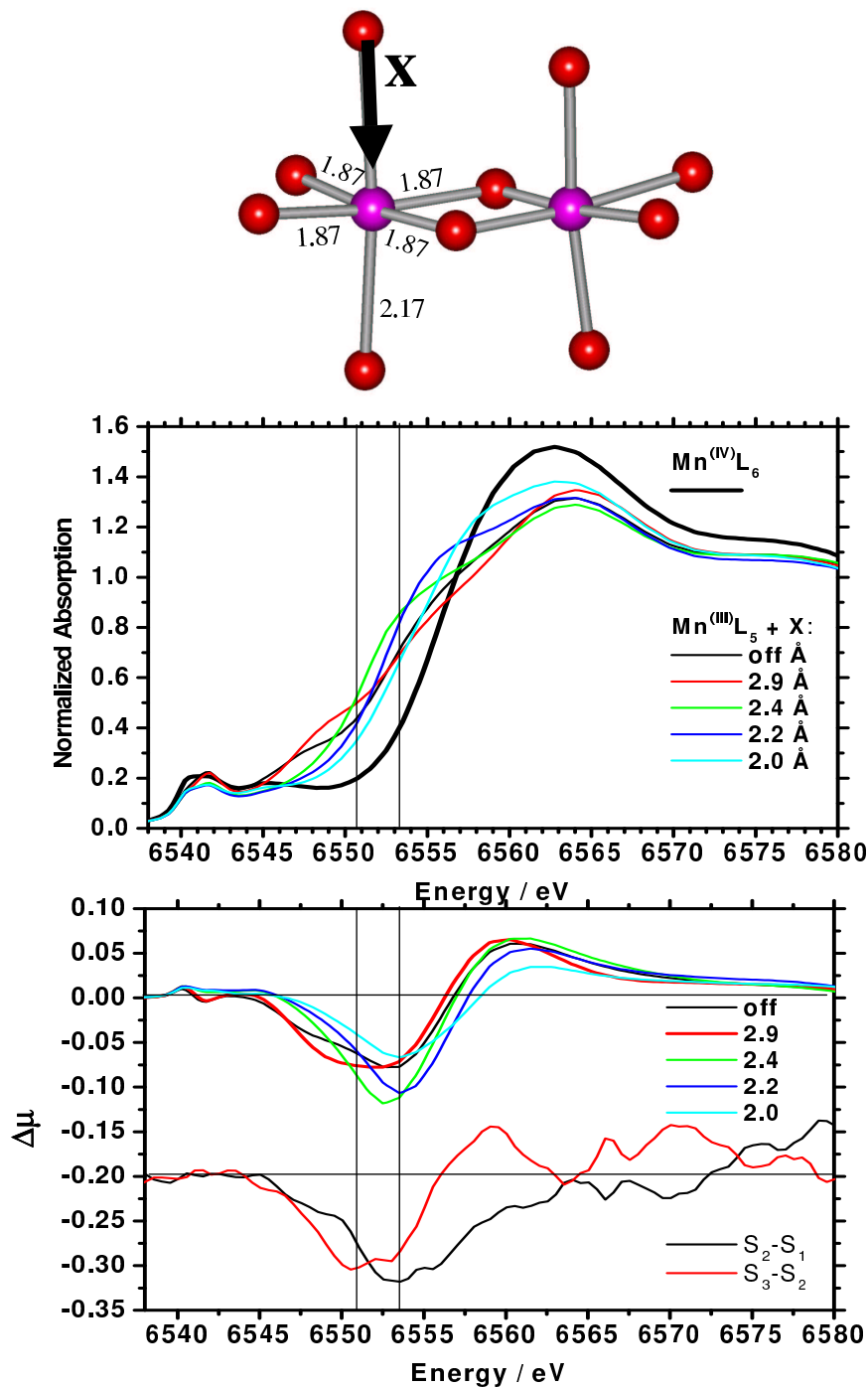


Abbildung 7.9: Untersuchung des Einflusses der Distanz eines einzelnen axialen Liganden auf die Kantenstruktur. Dargestellt sind Simulationen an einem Mn^{III}-Absorber, für den die Länge einer axialen Mangan-Ligand-Distanz (X) systematisch zwischen 2.0 Å und vollständiger Entfernung variiert wurde. Zum Vergleich ist das mit einem Mn^{IV} (Mn(IV)-short-μO aus Tab. 7.5) simulierte Spektrum dargestellt (mittlere Graphik). Die untere Graphik zeigt die Differenzspektren zwischen dem Mn^{IV}-Spektrum und den Simulationen für die verschiedenen "Mn^{III}"-Geometrien (obere Kurvenschar, multipliziert mit 0.25 zum Vergleich mit den PSII-Differenzspektren) sowie die Differenzspektren des S₁→S₂- und des S₂→S₃-Übergangs (untere Kurven). Das als dicke rote Linie gezeichnete Differenzspektrum (X=2.9 Å) weist die größte Übereinstimmung mit dem S₃-S₂-Differenzspektrum auf. Die Lage des Minimums des S₂-S₁-Differenzspektrums ist durch die blaue Linie (X=2.2 Å) reproduziert.

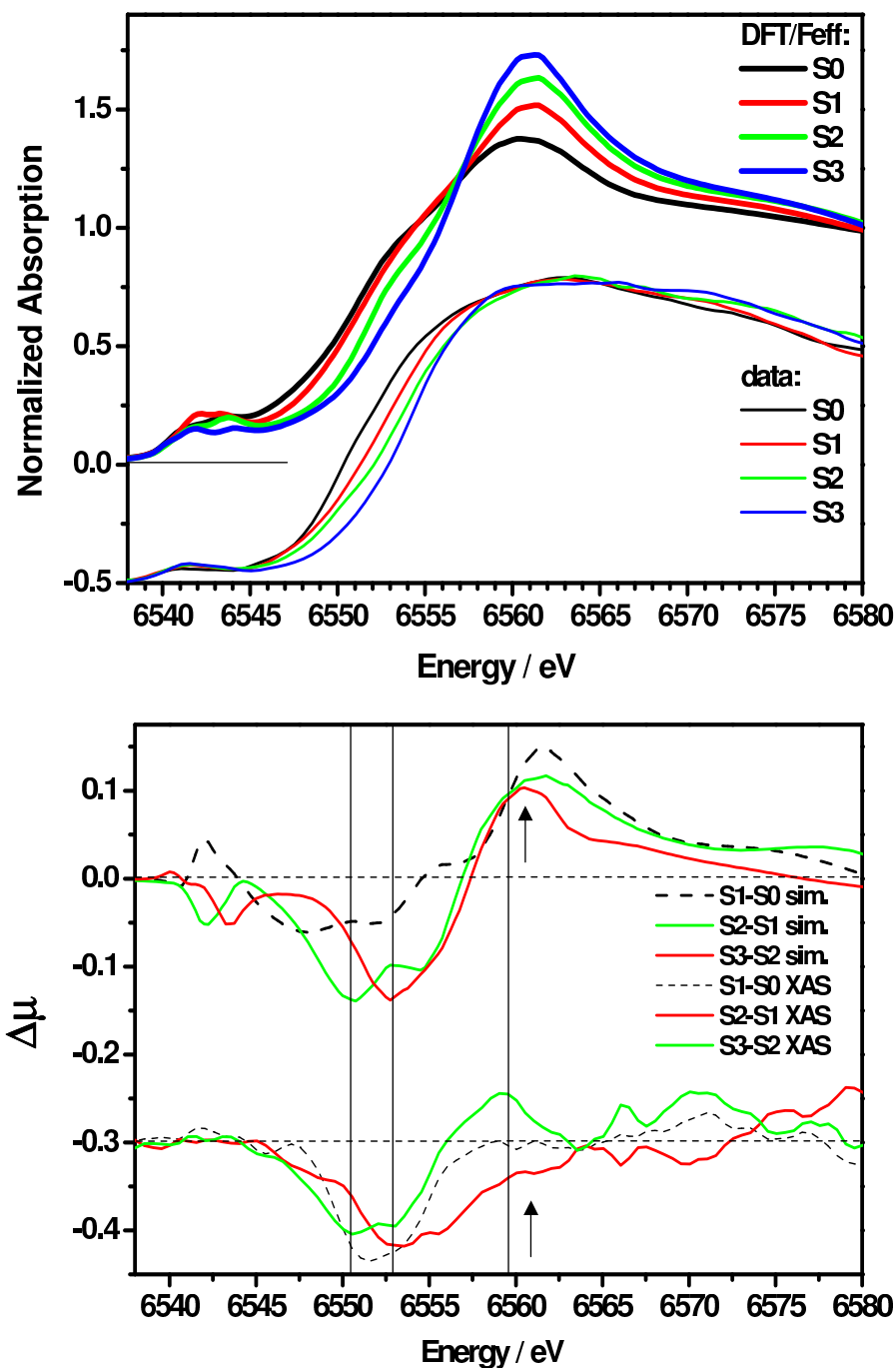


Abbildung 7.10: S-Zustandsübergänge simuliert mit dem Modell aus [Siegbahn, 2000] (vgl. Abb. 7.1). In der zitierten Arbeit wurde eine DFT-Studie zur Bildung eines Oxyl-Radikals im S_3 -Zustand vorgestellt. Für die Zustände S_0 - S_3 wurden dazu DFT-optimierte Strukturen eines vereinfachten Mangankomplexes berechnet, die im Anhang B.1 gezeigt sind. Auf der Basis dieser Strukturen wurden XANES-Simulationen durchgeführt und Differenzspektren berechnet, die mit den experimentellen Daten verglichen werden. Oben: Simulationen für alle S-Zustände (obere Kurvenschar) sowie experimentelle XANES-Spektren von PSII-Proben; Unten: Differenzspektren für die S-Zustandsübergänge die sich aus den Simulationen (obere Kurvenschar) und den experimentellen Daten (untere Kurvenschar) ergeben. Der simulierte $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang weist - im Gegensatz zu den Absolutspektren - deutliche Ähnlichkeiten mit dem experimentellen $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang auf (angedeutet durch vertikale Linien; für eine detailliertere Diskussion siehe Text). Da das DFT-optimierte Modell nur drei Mangan-Ionen enthält, ist der Betrag der simulierten Differenzspektren 33 % zu groß.

sondern auch, die Differenzspektren zu analysieren. Die im oberen Teil von Abb. 7.10 gezeigten Spektren, die auf der Grundlage dieser DFT-optimierten Strukturen simuliert wurden, weichen deutlich von den zum Vergleich gezeigten experimentellen Spektren ab (siehe auch Abb. 7.4). Auch das im Modell fehlende vierte Manganion kann diese Abweichung nicht erklären. In den simulierten Spektren ist bereits eine Veränderung der Kante zu erkennen, die sich von den Änderungen in den experimentellen Kantenspektren unterscheidet. Dieser Unterschied wird in den Differenzspektren noch deutlicher. Die absoluten Minima der S_2 - S_1 - bzw. S_3 - S_2 -Differenzspektren liegen um ca. 3 eV in der Energie auseinander und das für den $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang simulierte Differenzspektrum erstreckt sich zu niedrigeren Energien. Oberhalb von 6555 eV hingegen ist der Verlauf der Differenzspektren für diese beiden Übergänge ähnlich. Vergleicht man den simulierten $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang mit den XAS-Daten des $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergangs, so findet man zumindest zwischen 6545 eV und etwa 6560 eV auffällige Übereinstimmung. Betrachtet man nun die Strukturänderungen, die den Differenzspektren zugrunde liegen, dann ist es nach den bereits diskutierten Beispielen nicht überraschend, dass der $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang in der hier zitierten DFT-Studie durch einen Übergang von fünffach koordiniertem Mn^{III} zu sechsfach koordiniertem Mn^{IV} hervorgerufen wird, wie er in der hier vorliegenden Arbeit für den $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang postuliert wurde. Auch mit quantenchemisch optimierten Strukturen bestätigen sich also die Charakteristika für einen solchen Übergang. Der in [Siegbahn, 2000] simulierte $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang basiert auf der Hypothese, dass im S_3 -Zustand ein Radikal auf einem Sauerstoff einer der μ -oxo-Brücken gebildet wird. Dadurch werden in der DFT-Struktur die Mangan-Ligand-Distanzen dieser Brücke deutlich verlängert, während sie sich für andere, terminale Liganden aufgrund von Trans-Effekten zum Teil drastisch verringern (beispielsweise von 2.40 Å auf 1.89 Å an einem gleichzeitig deprotonierten Wasserliganden des zentralen Mn^{IV}). Das für diesen Übergang simulierte Differenzspektrum weicht von den Daten des $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergangs vor allem im Bereich des Minimums bei 6550 eV deutlich ab, woraus gefolgert werden kann, dass dieses Modell nicht den Verhältnissen im nativen PSII-Mangankomplex entspricht. Nur der Vollständigkeit halber ist auch der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang dargestellt. Aufgrund mangelnder Übereinstimmung wird er hier jedoch nicht weiter diskutiert.

Nachdem die Differenzspektren für verschiedene Modelle und Koordinationsgeometrien einen Wechsel von fünffach koordinierter zu sechsfach koordinierter Geometrie für den S_2 - S_3 nahelegen, ist festzustellen, dass die bisher diskutierten Fälle den $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang nur schlecht beschreiben. Während die Position des Minimums in den Kantendifferenzspektren beispielsweise durch einen Mn^{III} zu Mn^{IV} Übergang unter Verkürzung einer Jahn-Teller-Achse reproduziert werden kann, unterscheiden sich die S_2 - S_1 -Daten durch das Fehlen des Maximums bei 6558 eV von Simulationen dieser Art und auch von den in Kap. 6 besprochenen Modellen. Nachdem in Simulationen, in denen eine gleichmäßige Verkürzung aller Distanzen angenommen wurde, Analogien zum $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang gefunden wurden, konnte diese Interpretation durch eine Erweiterung der Methode der XANES-Fits verfestigt werden.

Hierzu wird das EXAFS-angepasste und XANES-optimierte Modell aus dem vorangehenden Abschnitt (Kap. 7.1.3) verwendet und für ein Mangan-Ion die Geometrie entsprechend zu prüfender Hypothesen variiert. In den bisher vorgestellten Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Kantenänderung im $S_2 \rightarrow S_3$ durch einen Übergang von fünffach koordiniertem Mn^{III} zu sechsfach koordiniertem Mn^{IV} erklärt werden kann (siehe auch [Dau et al., 2003, 2004a]). Die Interpretation des $S_2 \rightarrow S_3$ als $Mn^{III}L_5 \rightarrow Mn^{IV}L_6$ -Übergang wird durch EXAFS-Ergebnisse unterstützt, die zeigen, dass im Gegensatz zu anderen oxidierenden Übergängen die mittlere Mangan-Ligand-Distanz sich im $S_2 \rightarrow S_3$ praktisch

nicht verringert. Die in den Bindungslängen-Valenz-Regeln kondensierten Parameter von Kristallstrukturen belegen, dass für den $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Übergang eine Verkürzung der Distanzen um ca. 0.11 \AA zu erwarten ist, während die Verkürzung für einen $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_5 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Übergang mit 0.04 \AA fast ein Drittel beträgt. Auch die aus EXAFS-Daten zu folgernde Bildung einer weiteren μ -oxo Brücke im $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ -Übergang ist mit einem entsprechenden Schema direkt zu erklären.

Wie zur Anpassung der simulierten an die experimentellen Spektren durch die XANES-Fit-Prozedur lässt sich auch zur Untersuchung der Differenzspektren eine ähnliche Minimierung durchführen. Während die zu minimierende Größe in den Kantenfits die Abweichung der absoluten Spektren war, wird hier nun die Abweichung der simulierten von den experimentellen Differenzspektren betrachtet. Ist $\Delta\mu_{\text{exp}} = \mu_a - \mu_b$ das experimentelle Differenzspektrum und $\Delta\mu_{\text{sim}} = \mu_{\text{Abs1}} - \mu_{\text{Abs2}}$ das Differenzspektrum zwischen zwei Simulationen auf der Basis der Absorber 1 und 2, dann kann der zu minimierende Wert analog zu dem im Anhang A.2.2 beschrieben, als

$$R_{\text{diff}} = \int (\Delta\mu_{\text{exp}} - \Delta\mu_{\text{sim}})^2 f_{\text{weight}} dE \quad (7.2)$$

definiert werden. Die Fit-Prozedur entspricht ansonsten der für die Absorptionskanten beschriebenen und im Anhang A.2.2 dokumentierten Vorgehensweise. Als Startwerte für die verschiedenen Oxidationszustände wurden die in Tab. 7.5 als $\text{Mn}(\text{III})\text{JT}$ und $\text{M}(\text{IV})$ short μO bezeichneten Geometrien sowie ein Mn^{II} mit Mangan-Ligand-Distanzen von 2.15 \AA (μO) und 2.20 \AA (sonst) verwendet. Im Fit waren nur die Distanzänderungen variabel und identische Distanz-Änderungen wurden für die Brückensauerstoffe eines Absorbers ($\Delta R_{\mu\text{O}}$) angenommen. Diese "Start-Strukturen" waren aus vorherigen Testsimulationen mit verschiedenen Ligandensymmetrien ausgewählt worden. Sie dienten nur den Kurvenanpassungen für die Differenzspektren und waren nicht für die Beschreibung des absoluten XANES-Verlaufs optimiert. Die Liganden des zweiten im Dimer vorhandenen Manganzentrums änderten sich nicht. Die die Größe des Modells ist aber für die selbstkonsistente Potentialberechnung wichtig, wie in Kap. 6.4 diskutiert wurde.

Abbildung 7.11 fasst die Ergebnisse der simulierten Differenzspektren zusammen und bietet einen Vergleich mit den experimentellen Daten.

Der $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$ -Übergang ist in den Fits der Kantendifferenzspektren in Übereinstimmung mit den EXAFS-Ergebnissen durch die Oxidation eines Mn^{III} zu Mn^{IV} beschrieben. Bemerkenswert ist eine vergleichbare Verkürzung aller Distanzen, während man in Modell-Systemen eher die Verkürzung einer Jahn-Teller-Achse beobachtet, was zu den charakteristischen Differenzspektren führt (vgl. Kap. 6.5 und 6.6 sowie das oben diskutierte Modell aus [Siegbahn, 2000]). Nur diese Geometrieänderung konnte in den Simulationen ein so ausgedehntes Minimum beschreiben. Im Gegensatz zu den $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ - und $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ -Differenzspektren, die beide bei ca. 6554 eV die Nulllinie kreuzen, ist das $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$ -Differenzspektrum bis mindestens 6565 eV negativ. Die Verkürzung der mittleren Distanz liegt mit 0.14 \AA nur wenig über dem nach Bindungslängen-Valenz-Regeln erwarteten Wert. Die Tatsache, dass die Distanzen insgesamt etwas zu kurz sind, ist der absoluten Lage des Minimums auf der Energieachse geschuldet. Die Energieachse der simulierten Spektren ist hier nicht verschoben worden, d.h. nach der in Abb. 3.3 illustrierten Beziehung wird die absolute Position der Absorptionskante über die mittlere Liganddistanz bestimmt. Lässt man in der Simulation für beide Spektren eine geringe Energieverschiebung zu, wie in Kap. 6 diskutiert, so erreicht man auch mit Distanzen, die nach den Bindungslängen-Valenz-Regeln genau den Oxidationszuständen entsprechen, analoge Ergebnisse. Darauf

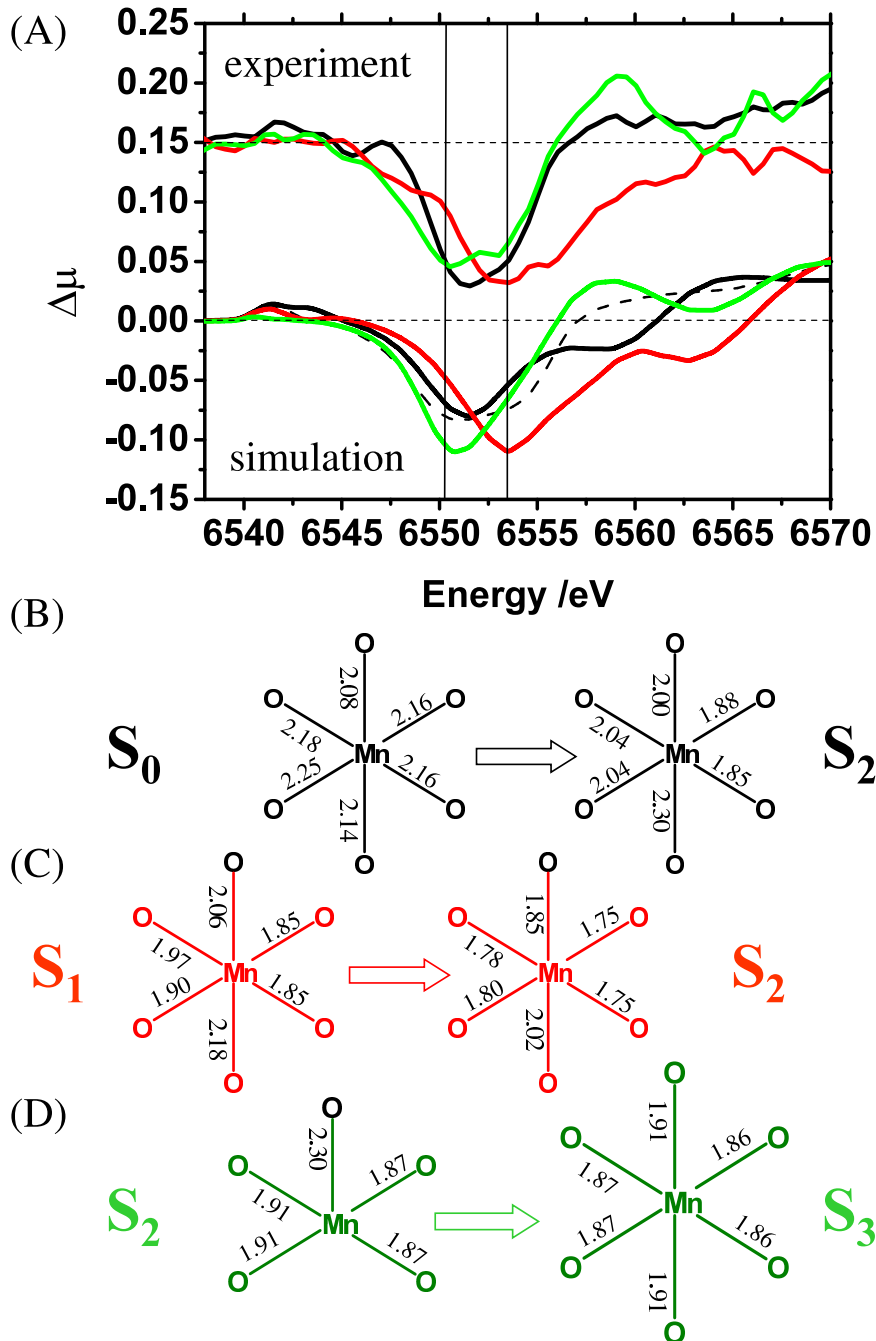


Abbildung 7.11: XANES-Differenzspektren $\Delta\mu$ für die einzelnen S-Zustandsübergänge. Der obere Teil zeigt die entfalteten experimentellen Daten aus [Dau et al., 2001], der untere Teil die Kantensimulationen für exemplarische Geometrieänderungen die aus XANES-Fits resultieren: schwarz - $S_0 \rightarrow S_1$ modelliert als $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6 \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$, rot - $S_1 \rightarrow S_2$ als $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$, grün $S_2 \rightarrow S_3$ als $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_5 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$. Die unterbrochene Linie zeigt eine alternative Simulation des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges, die eher einem $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ Übergang entspricht. Für Details der Geometrieänderungen siehe Text.

wurde in diesem Fall jedoch verzichtet, um den Effekt der Distanzänderungen hervorzuheben.

Im Gegensatz dazu liegt im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang das Maximum der Kantenverschiebung (Minimum des Differenzspektrum) zu niedrigerer Energie verschoben bei 6551 eV.

	$S_0 \rightarrow S_1$		$S_0 \rightarrow S_1$		$S_1 \rightarrow S_2$		$S_2 \rightarrow S_3$	
	$Mn^{II}L_6$	$Mn^{III}L_6$	$Mn^{II}L_6$	$Mn^{III}L_6$	$Mn^{III}L_6$	$Mn^{IV}L_6$	$Mn^{III}L_5$	$Mn^{IV}L_6$
O_μ	1.925	1.904	2.160	1.869	1.841	1.750	1.865	1.863
O_μ	1.925	1.904	2.160	1.869	1.841	1.750	1.865	1.863
O_{trans}	2.034	1.842	2.188	2.037	1.973	1.780	1.910	1.868
O_{trans}	2.034	1.842	2.250	2.038	1.904	1.803	1.910	1.868
O_{ax}	2.197	1.956	2.075	2.000	2.062	1.850	2.300	1.909
O_{ax}	2.197	1.956	2.138	2.300	2.176	2.019	(2.910)	1.909
mean	2.052	1.907	2.163	2.019	1.967	1.825	1.970	1.880

Tabelle 7.6: Änderungen der Mn-Koordinationsgeometrie aus Fits der S-Zustands-Differenzspektren. Für die Simulation des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs sind zwei Varianten angegeben, von denen die erste eher einem $Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$ -Übergang entspricht. Für alle anderen Übergänge entsprechen die Distanzänderungen den erwarteten Werten, während die Absolutwerte durch die Fixierung der Energieachse etwas zu niedrig liegen. Für Erklärungen: siehe Text.

Ebenso ist der Kreuzungspunkt zu 6556 eV verschoben und nach einem Maximum bei 6558 eV findet sich bei 6563 eV eine Nulllinienberührung. Die beste Simulation dieses Differenzspektrums wird mit der in Abb. 7.11 (C) gezeigten Geometrieänderung erreicht. Ein trigonal-pyramidal fünffachkoordiniertes Mn^{III} geht in ein verzerrt oktaedrisch sechsfach koordiniertes Mn^{IV} über. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist sehr gut: Sowohl die Lage des Minimum als auch die Nulldurchgänge sind reproduziert. Die Änderung der mittleren Mangan-Ligand-Distanz ist mit 0.09 Å deutlich kleiner als im $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang. Die besonders starke Ausprägung des Minimums bei relativ niedrigen Energien (6551 eV verglichen mit 6554 eV für $S_1 \rightarrow S_2$) ist typisch für einen Übergang zwischen fünf- und sechsfacher Koordination, wie in Kap. 3.3 an einem idealisierten Mangan-Hexaaquokomplex demonstriert wird. Ebenfalls dort ist ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der FMS-Berechnungen und Molekülorbital-Rechnungen gezogen worden, wobei letztere zur Interpretation der Kantenveränderung im Bild von Orbitalmischungseffekten dienen.

Die in Kap. 4.4 und 4.5 ausführlich begründeten Interpretationen in Bezug auf die S-Zustandsübergänge im PSII-Mangankomplex sind hier noch einmal kurz zusammengefasst:

Für den $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang zeigen die EXAFS-Ergebnisse einen Anstieg der Anzahl der 2.7 Å-Vektoren von zwei im S_2 -Zustand auf drei im S_3 -Zustand, was einen Anstieg der di- μ -oxo-Verbrückungen vermuten lässt. Die Bildung einer weiteren di- μ -oxo-Brücke beinhaltet wahrscheinlich den Wechsel einer mono- μ -oxo-Brücke zu einer di- μ -oxo-Brücke. Zusammen mit den Ergebnissen der XANES-Simulationen lässt sich dies dahingehend interpretieren, dass ein terminaler Sauerstoffligand eines Mn^{IV} -Ions die unbesetzte Koordinationsstelle des zuvor fünffach koordinierten Mn^{III} auffüllt und dadurch die Ausbildung einer weiteren di- μ -oxo-Brücke bewirkt. Dieser Mechanismus bedarf nur minimaler Verschiebung der Atomkerne und kommt ohne Ligandenaustauschreaktion aus. Darüberhinaus kann das brückenbildende Sauerstoffatom sich schon sehr nah an der künftigen Bindungsstelle befinden. Die Oxidation eines fünffach koordinierten Mn^{III} kann den beschriebenen Mechanismus voraussetzen oder gar bewirken, da eine fünffache Koordination für ein Mn^{IV} energetisch sehr ungünstig ist und somit sechsfach-oktaedrische Koordination deutlich bevorzugt wird.

Der $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang unterscheidet sich von den anderen darin, dass sich im EXAFS keinerlei Anzeichen für eine Änderung der Brückenstruktur finden, es jedoch zu einer deutlichen Verkürzung der Mangan-Ligand-Distanz kommt. Alle experimentellen Daten deuten darüberhinaus auf eine Manganoxidation ohne zusätzliche Deprotonierungen hin.

Im S_0 -Zustand ergeben die EXAFS-Daten zwei verschieden lange Mn-Mn-Vektoren: einen mit einer Länge von ca. $\sim 2.72 \text{ \AA}$ und einen etwas längeren mit $\sim 2.8 \text{ \AA}$. Diese können einem $\text{Mn}_2(\mu_2-\text{O})_2$ und einem $\text{Mn}(\mu-\text{OH})(\mu-\text{O})$ -Motiv zugeordnet werden. Die Länge der beiden Mn-Mn-Vektoren im S_1 -Zustand ist leicht unterschiedlich, etwa bei 2.69 \AA und 2.74 \AA . Die Verkürzung der 2.8 \AA -Distanz im S_0 zu einer $\sim 2.72 \text{ \AA}$ -Distanz im S_1 -Zustand ist direkt durch die Deprotonierung einer im S_0 vorliegenden $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu-\text{O})(\mu-\text{OH})$ -Einheit zu erklären, was zu einer $\text{M}_2^{\text{III}}(\mu-\text{O})_2$ -Einheit führt. .

Im Hinblick auf diese Interpretationen können folgenden Schlussfolgerungen aus den hier gezeigten XANES-Simulationen an Modellen des PSII-Mangankomplex gezogen werden:

1. Die Hypothese, dass der $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang eine $\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_5 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6$ -Transformation darstellt, wird in allen XANES-Simulationen bestätigt. Dies wurde in repräsentativen Modellen, in Parameterstudien zur Entfernung eines Liganden, in Simulationen an DFT-optimierten Strukturen sowie in Kurvenanpassung der Differenzspektren demonstriert.
2. Die Hypothese, dass im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang ein Oxyl-Radikal gebildet wird, widerspricht den Ergebnissen der XANES-Simulationen.
3. Der $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang kann durch eine $\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_5 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6$ -Transformation beschrieben werden. Im Unterschied zu den Verkürzungen einer Jahn-Teller-Achse wie in Kap. 6.5 und 6.6 deutet das Differenzspektrum auf eine gleichmäßige Verkürzung aller Distanzen hin.
4. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist sowohl mit einer $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ - als auch mit einer $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Transformation kompatibel. Die Simulation des Differenzspektrums für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang in Abb. 7.11 (A) beschreibt den Übergang eines symmetrischen sechsfach koordinierten Mn^{II} zu einem Mn^{III} , das zwei deutlich verkürzte μ -oxo-Liganden besitzt. Kanten- und EXAFS-Ergebnisse deuten auch hier auf die selbe Strukturänderung hin bzw. sind mit der selben Interpretation zu erklären. Eine eingehendere Untersuchung der XANES-Änderung für diesen Übergang könnte hier Fortschritte erzielen, wurde in dieser Arbeit jedoch nicht versucht.
5. Eine Simulation des PSII-XANES-Spektrums unter Berücksichtigung der EXAFS-bestimmten Distanzverteilung ist möglich aber nicht eindeutig. Die Simulation der Differenzspektren ermöglicht jedoch die Untersuchung spezifischer Strukturänderungen.
6. Die Anwendung der Bindungslängen-Valenz-Regeln ermöglicht die Beschreibung von Änderungen der XANES-Spektren aufgrund von Oxidationszustandsänderungen in Simulationen der Vielfachstreuung.