

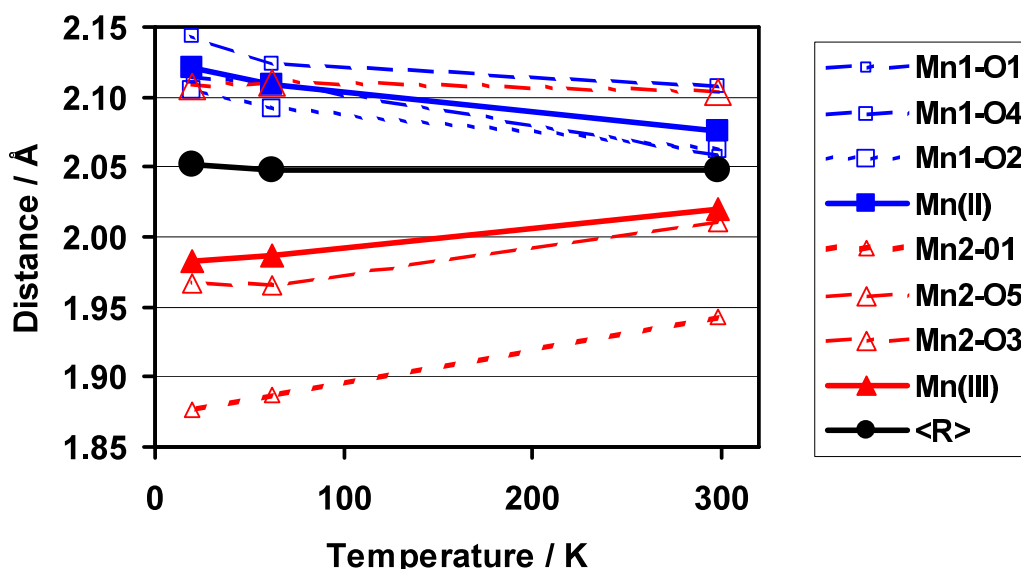
# Kapitel 6

## XANES-Simulationen für verschiedene Testsysteme

**Zusammenfassung:** In diesem Kapitel wird die Methode der XANES-Simulation an ausgewählten, strukturell charakterisierten Modell-Systemen getestet. Es wird die Möglichkeit demonstriert, sowohl den absoluten Verlauf der Kantenstruktur als auch Änderungen aufgrund von Oxidationszustandsänderungen durch *ab-initio* Berechnungen quantitativ zu beschreiben. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Simulation der Unterschiede im XANES von strukturell identischen Komplexen in verschiedenen Oxidationsstufen. Dies legt die Grundlage für die Diskussion der XANES-Struktur des PSII-Mangankomplexes in den folgenden Kapiteln. Darüberhinaus wird an zwei Beispielen die Möglichkeit der XANES-Analyse durch Kurvenanpassung unter Variation ausgewählter geometrischer Parameter demonstriert, die im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurde. Da kristallographisch bestimmte Koordinaten die Grundlage der Simulationen an den in diesem Kapitel besprochenen Systemen bildeten, wird in einem vorangestellten Abschnitt die Zuverlässigkeit und Genauigkeit dieser Kristallstrukturdaten diskutiert.

### 6.1 Vorbetrachtungen zur kristallographischen Strukturaufklärung - Valenzlokalisierung

In diesem Abschnitt sollen XAS-Daten von Mangan-Komplexen mit bekannter Struktur dazu dienen, die Verlässlichkeit von XANES-Simulationen zu testen. Für einfache Systeme (vgl. Kap. 6.2 und 6.3) findet man sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Für komplexere monovalente Systeme ist die Übereinstimmung ebenfalls gut. Auch bei diesen allerdings lässt sich durch minimale Variationen der Geometrie die Übereinstimmung von Theorie und Experiment deutlich verbessern (Kap. 6.4.2). Während einerseits kristallographisch bestimmte Strukturen die Basis für empirische Beschreibungen von Molekülstrukturen (beispielsweise Bindungslängen-Valenz-Regeln, Kap. 7.1.1, oder molekülmechanische Kraftfelder [Comba und Hambley, 2001]) bilden, werden andererseits sogenannte Kristallpackungseffekte zur Erklärung von Diskrepanzen zwischen in Lösung ausgeführten Experimenten und anhand von Kristallstrukturen angestellten Berechnungen herangezogen. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Problem legen Vorsicht bei der Verwendung von Strukturen aus der Cambridge Structural Database (CSD, [Allen, 2002]) nahe. Organo-Metall-Komplexe wurden in [Tiekink et al., 2000] in einer Kombination aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Geometrieoptimierung untersucht. Die Autoren fanden Abweichungen zwischen zwei polymorphen Zuständen, deren Existenz



**Abbildung 6.1:** Änderung der Mn-O Distanzen in einem  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ -Komplex in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind die einzelnen Mangan-Ligand-Distanzen (unterbrochen Linien) des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ions (blau) und des  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ions (rot). Durchgezogene Linien repräsentieren den Mittelwert für die beiden Mangan-Ionen sowie für den gesamten Komplex. Die Strukturen wurden kristallographisch bestimmt und die Daten sind aus [Darovsky et al., 1996] entnommen.

sie Kristallpackungseffekten zuschreiben, von bis zu  $0.05 \text{ \AA}$  in den Distanzen und bis zu  $6^\circ$  in den Winkeln. Die Autoren weisen darauf hin, dass der energetische Unterschied (totale Energie des molekularen Systems) zwischen den verschiedenen gefundenen Strukturen bzw. den gemessenen und theoretisch optimierten Strukturen nur  $0.02\text{-}0.06 \%$  beträgt.

Martin und Orpen [1996] untersuchten, u.a. durch den Vergleich gleicher Komplexe in unterschiedlichen Lösemitteln, speziell die Zuverlässigkeit der aus XRD-Daten bestimmten Metall-Metall-Distanzen aber auch anderer Strukturparameter. Im Sinne von Standardabweichungen wurden folgende Abweichungen angegeben:  $0.01 - 0.02 \text{ \AA}$  für die Distanzen, bis zu  $3^\circ$  für die Valenzwinkel und  $5 - 10^\circ$  für Torsionswinkel.

Neben diesen allgemeinen Betrachtungen zur Kristallographie finden sich Untersuchungen mit wesentlichen Ergebnissen zur Temperaturabhängigkeit und zum Kristallisationsverhalten von gemischtvalenten Komplexen. Darovsky et al. [1996] zeigten an einem  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex die Temperaturabhängigkeit des Übergangs vom Komplex der Klasse II (partiell delokalisiert; Einteilung der gemischtvalenten Komplexe [Robin und Day, 1967]) zum Komplex der Klasse I (vollständig lokalisierte Ladungen). Dabei nimmt die Asymmetrie der Mn-Zentren mit abnehmender Temperatur zu, d.h. die einzelnen Oxidationszustände sind erst bei tiefen Temperaturen wirklich lokalisiert. Bei der Simulation gemischtvalenter Komplexe anhand bekannter Raumtemperatur-Kristallstrukturen wird dieser Effekt in den simulierten Kantenverschiebungen wiederzufinden sein. Während der Unterschied im mittleren Mn-O Abstand der ersten Koordinationssphäre von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$  in Abb. 6.1 bei  $298 \text{ K}$  nur etwa  $25 \%$  ( $\sim 0.05 \text{ \AA}$ ) des nach Bindungslängen-Valenz-Betrachtungen erwarteten Wertes beträgt, sind es bei  $20 \text{ K}$  immerhin  $76 \%$  ( $\sim 0.15 \text{ \AA}$ ). Weitere Arbeiten verschiedener Gruppen bestätigen diesen Trend [Oh et al., 1987; Woehler et al., 1987]. Wu et al. [1998] geben anhand von Mößbauer-Daten eine Temperatur von  $96 \text{ K}$  für den Übergang zwischen lokalisiertem und delokalisiertem Zustand eines tri-nuklearen Eisenkomplexes an.

Eine neuere Arbeit [McGrady und Stranger, 1997] untersuchte redox-induzierte Änderungen der Geometrie und der elektronischen Struktur speziell in di- $\mu_2$ -oxo verbrückten Mangan-Dimeren und hierbei wiederum speziell in gemischtvalenten  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Strukturen. Dies sind Strukturen von genau der Art, wie sie in Kap. 7.1 und 8.4 zur Modellierung des PSII-Mangankomplexes verwendet werden. Aufschlussreich ist die Auflistung bekannter Kristallstrukturen in [McGrady und Stranger, 1997], da auch dort deutliche Unterschiede in der Struktur von Typ II- und Typ III-Komplexen in Abhängigkeit u. a. vom Lösungsmittel zu ersehen sind. Beispielsweise betragen die Mn-O-Distanzen für den  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{cyclam})_2$ -Komplex im  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustand entweder asymmetrisch 1.862 – 1.788 Å (280 K, Triflat-Gegenion) oder symmetrisch 1.821 Å (173 K, Bromid- oder Dithionat-Gegenion). Die Autoren benutzen darüberhinaus DFT-Methoden zur Geometrieoptimierung und zur Analyse der elektronischen Struktur. Ihrem Ergebnis nach liegen im  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ - und im  $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$ -Zustand lokalisierte Strukturen vor. Während jedoch im  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Komplex der  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zustand weitgehend identisch mit dem im  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Dimer gefundenen ist, weist das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum im  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ -Komplex eine leichte Delokalisierung gegenüber dem  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand auf.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch der Zusammenhang des Übergangs zwischen lokalisiertem und delokalisiertem Zustand ("Valence-trapping") bzw. der Lokalisierung von Oxidationszuständen (intramolekularer Elektronentransfer) einerseits und der Temperatur andererseits. In verschiedenen Arbeiten finden sich Angaben zu Phasenübergängen zwischen lokalisierten und nicht-lokalisierten Zuständen für verschiedene synthetische Übergangsmetallkomplexe. Jang et al. [1989] fanden durch Wärmekapazitätsmessungen für  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$  einen Phasenübergang erster Ordnung bei 184.65 K. Oh et al. [1987] diskutierten darüberhinaus noch die Kopplung des elektronischen Übergangs an das Gitter bzw. die weitere Umgebung des Metallzentrums (Lösungsmittelmoleküle) bei auch etwa 200 K. Diese Ergebnisse sind interessant im Zusammenhang mit den Strahlungsschädigungsuntersuchungen am PSII [Grabolle et al., in prep.]. In Experimenten zur Photoreduktion wurde dort festgestellt, dass die Reduktionsgeschwindigkeit des Mangans im PSII-Mangankomplex oberhalb von 200 K rapide ansteigt. Die diskutierten Effekte eines sogenannten Protein-Glas-Übergangs bzw. eines Normalmoden-Übergangs lassen sich offenbar auf das Metallzentrum selbst erweitern.

Im Hinblick auf die Simulationen zum PSII-Mangankomplex bzw. auf die Frage, ob ein hypothetisches Modell aus lokalisierten Manganzentren bestehen sollte oder nicht, findet sich in [Schäfer et al., 1998] ein Argument zur Valenz-Lokalisation im nativen Mangan-komplex: Ein  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex mit delokalisierten Valenz ergibt bei Simulationen des EPR Spektrums ein 11-Liniensignal, während im  $\text{S}_2$  ein >16-Linien Multiline-Signal gefunden wird. Die Tatsache, dass im EXAFS keine signifikanten Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturmessungen gefunden werden (Kap. 4), könnte ebenfalls in dieser Richtung interpretiert werden. Bedenkt man aber, dass die mittleren Distanzen in dem in Abb. 6.1 dargestellten Komplex nahezu konstant bleiben, so lassen die EXAFS-Daten keinen direkten Schluss auf die Valenzlokalisierung zu.

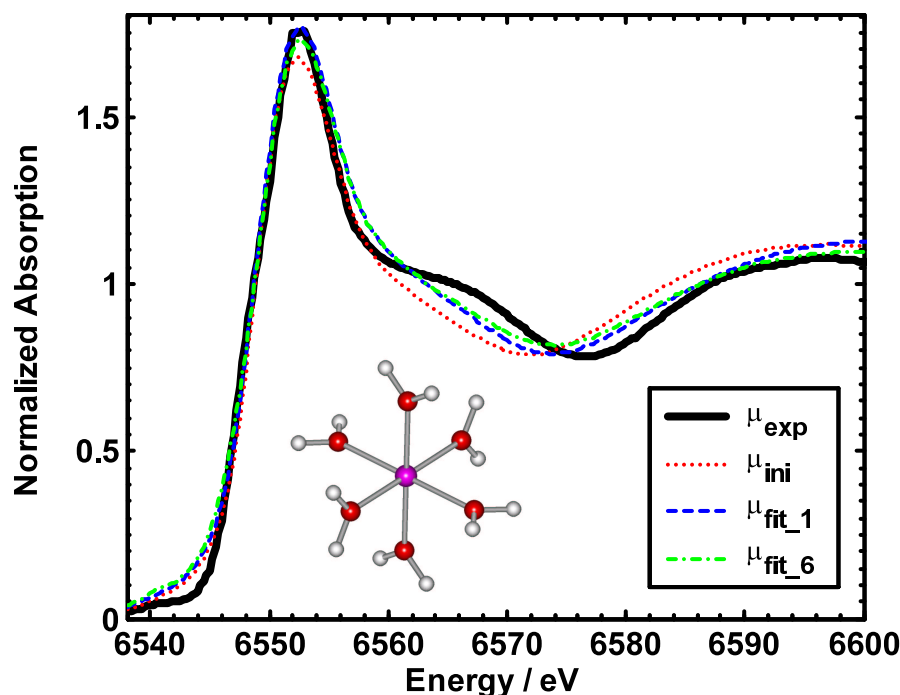
## 6.2 Der $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6$ -Komplex

Die Kantenstruktur des  $[\text{Mn}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6]^{2+}$ -Komplexes soll einen ersten Test für die Qualität von Kantensimulationen und auch von Kanten-Fits darstellen. Die simulierte Struktur wurde wie folgt generiert: das  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6$ -Modell wurde mit semi-empirischer Energieberechnung (ZINDO [Zerner et al., 1980]) relaxiert und die Mn-O-Distanzen anschließend

	N	R	$2\sigma^2$	$\Delta E_0$	Fit-Bereich / eV	R
EXAFS	6.06	2.205	0.016	0.2	6571-7080	0.18 <sup>a</sup>
XANES	6*	2.216	0.000	-1.42	6538-6600	0.15 <sup>b</sup>
	6*	2.205 <sup>◇</sup>	0.02 <sup>♣</sup>	-1.71	6538-6600	0.13 <sup>b</sup>

**Tabelle 6.1:** Bestimmung der Mangan-Ligand-Distanz im  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex durch Kurvenanpassung an EXAFS- und XANES-Spektren. \* Koordinationszahl fixiert; <sup>◇</sup>Mittelwert aus 2.121, 2.132, 2.133, 2.202, 2.262 und 2.377 Å, <sup>♣</sup>berechnet als  $2\sigma^2$  von <sup>◇</sup>, <sup>a</sup>)  $R_f(1.2 - 2.3 \text{ \AA})$ , <sup>b</sup>) XANES R-Faktor (Anhang. A.2.2)

anhand der EXAFS-Ergebnisse festgelegt. Das Ergebnis ist ein regelmäßiger Oktaeder mit einem  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ion im Zentrum und 6 Wassermolekülen an den Ecken.



**Abbildung 6.2:** Ergebnis eines Kantenfits am Mn-hexaaquo-XANES-Spektrum. Dargestellt sind das experimentell gemessene Spektrum ( $\mu_{\text{exp}}$ ) sowie drei FEFF-Simulationen. Zu Beginn der Simulation ( $\mu_{\text{ini}}$ ) betrug der Mn-O-Abstand 2.27 Å. Im Ergebnis eines XANES-Fits mit einer einheitlichen Veränderung der Mn-O-Distanz ( $\mu_{\text{fit}_1}$ ) bzw. sechs verschiedenen Mn-O-Distanzänderungen ( $\mu_{\text{fit}_6}$ ) reduzierte sich die Distanz auf 2.21 Å bzw. 2.205 Å. Die Abweichung im Bereich von 6560-6570 eV ist darauf zurückzuführen, dass nur die erste Koordinationssphäre berücksichtigt wurde.

Abb. 6.2 zeigt das Ergebnis zweier Kantenfits am Mn-hexaaquo-Komplex: Einer Fit mit einem, der andere mit sechs freien Parametern. Der Ein-Parameter-Fit ist als Beispiel für die Fit-Routine im Anhang A.2.2 aufgeführt. Die mittlere Distanz stimmt in beiden Fällen gut bzw. genau mit der aus der EXAFS-Analyse erhaltenen Distanz (Tab. 6.1) überein und auch in den R-Faktoren ist der Unterschied minimal (Der Anfangswert betrug in beiden Fällen 2.27 Å). Die Abweichung im Bereich von 6560-6570 eV ist darauf zurückzuführen, dass in den XANES-Simulationen nur die erste Koordinationssphäre

berücksichtigt wurde. Der 6-Parameter-Fit verdeutlicht außerdem, wie auch der Debye-Waller-Faktor durch Aufspalten der einzelnen Distanzen reproduziert wird. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis, da Unordnung durch thermische Vibrationen (dynamischer und statischer Anteil des Debye-Waller-Faktors, [Teo, 1986]) in FMS-Berechnungen nur näherungsweise berücksichtigt wird [Rehr und Albers, 2000]. Die dynamische Unordnung wird also in diesem Fall durch eine statische Unordnung imitiert. Der Unterschied in der Qualität (R-Wert) des 1-Parameter-Fits und des 6-Parameter-Fits ist allerdings minimal. Die Eindeutigkeit des Ergebnisses ist dabei im engeren Sinne nicht gewährleistet, es spielt für die Simulation keine Rolle, welcher der 6 Liganden die größte bzw. kleinste Distanz vom Mangan-Ion hat. Dieser Effekt ist bei Fits an komplexeren Systemen zu berücksichtigen, beispielsweise durch Fitansätze mit weniger freien Parametern. Abschließend sei erwähnt, dass bei einer Freigabe der Winkel im XANES-Fit eine streng oktaedrische Geometrie erhalten bleibt (maximale Abweichung  $2^\circ$ ), also keine artifiziellen Verzerrungen eingeführt werden.

## 6.3 Kaliumpermanganat

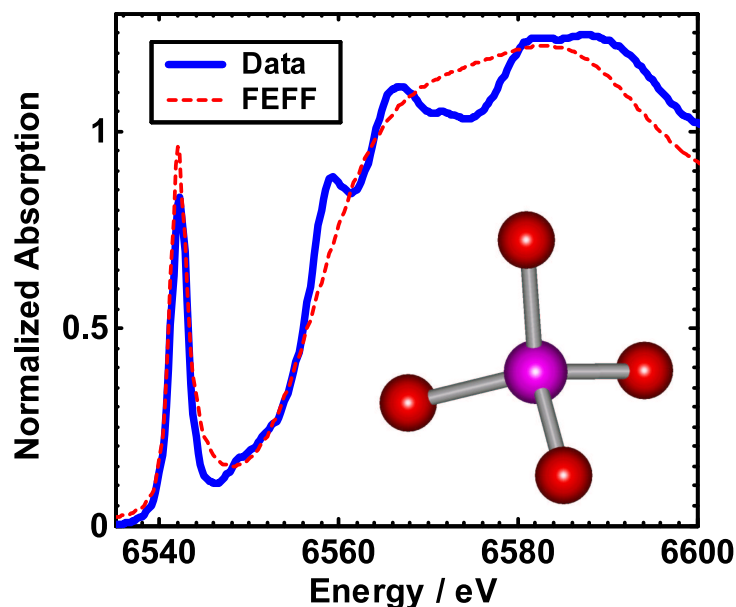
Die Metall-Ligand-Distanzen, die man in der Literatur zur  $\text{KMnO}_4$ -Kristallstruktur findet, sind nicht ganz einheitlich: in [Mooney, 1931] 1.52, 1.52, 1.54, 1.68 Å, in [Palenik, 1967] 1.622, 1.625, 1.634 Å und in [Gilbert et al., 2003] 1.543 – 1.559 Å.

N	R	$2\sigma^2$	$\Delta E_0$	Bereich	$R_{ff}^{(1.2-2.5\text{Å})}$
4 <sup>#</sup>	1.607	0.001	11	36-540 eV	7.95

**Tabelle 6.2:** EXAFS-Fit eines Kaliumpermanganat-Spektrums. <sup>#</sup> Koordinationszahl fixiert.

Rabe et al. [1979] ermittelten als Ergebnis von EXAFS Messungen an kristallinem  $\text{KMnO}_4$  eine Längenaufspaltung in 1.68 Å und 1.76 Å, während Sham und Brunschwig [1981] in Lösung gemessen haben und keine Aufspaltung, sondern eine einheitliche mittlere Distanz von 1.624 Å bestimmten. Das hier gezeigte  $\text{KMnO}_4$ -Spektrum wurde am DESY an der Beamline D2 bei 20 K an pulverigem kristallinen  $\text{KMnO}_4$  gemessen, und im EXAFS-Einschalen-Fitansatz ergibt sich eine Distanz von 1.607 Å. Das hier gezeigte Ergebnis ist also mit den bekannten Strukturen verträglich.

In Abb. 6.3 wird die Kantensimulation gezeigt. Bei der Berechnung der Molekülorbitale erkennt man starke  $p$ -Symmetriebeimischung in drei  $3d$ -Orbitalen, ca. 1.3 eV oberhalb des LUMO. Die  $4p$ -Orbitale, die den Ansatz der eigentlichen Kante markieren, liegen bei einer Energie von 6.9 eV. Bemerkenswert an der guten Übereinstimmung von Simulation und Experiment ist die Tatsache, dass FEFF im Bild der Streutheorie arbeitet und von Molekülorbitalen nichts "weiß". Durch Vielfachstreuung sehr hoher Ordnung konvergiert das Streubild aber gegen das Orbitalbild. In Fällen wie diesem, wo durch fehlende Inversionssymmetrie ausgeprägte Hybridisierung vorliegt, wird dies evident. Eine detailliertere Diskussion einschließlich der Abhängigkeit der Orbitalmischung vom Grad der Symmetrieabweichung ( $\delta R$ ) findet sich in [Ankudinov et al., 2000]. Auch wenn die Genauigkeit der Simulationen nahe der Fermi-Energie - unter anderem aufgrund von Abweichungen der Potentiale von sphärischer Symmetrie - nicht so gut ist, wie man wünschen würde, werden doch bestimmte Merkmale bei sehr niedrigen Energien richtig wiedergegeben. Die nicht reproduzierte Feinstruktur der Kante ist auch in diesem Fall auf das Fehlen



**Abbildung 6.3:** Kanten-Simulation für ein Permanagnation. Die Simulation wurde mit der dargestellten Struktur (tetraedrische Koordination) anhand der EXAFS-bestimmten Distanzen (Tab. 6.2) ohne Geometrieänderung durchgeführt. Die blaue durchgezogene Linie zeigt das experimentelle Spektrum, die unterbrochene rote Linie die Simulation.

höherer Koordinationsschalen zurückzuführen. In [Gilbert et al., 2003] werden XANES-Simulationen mit experimentellen Daten aus XAS-Messungen an der Mangan- und an der Sauerstoff-K-Kante an Mangan-Oxiden (einschließlich des  $\text{KMnO}_4$ ) verglichen.

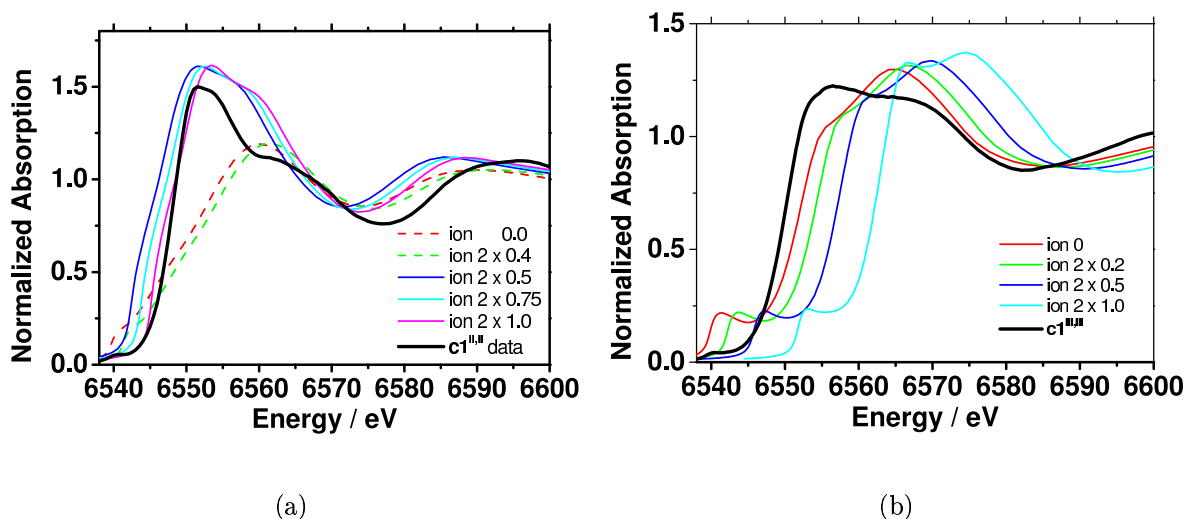
## 6.4 Lundkomplexe

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden XAS-Messungen an zwei binuklearen Mangan-Komplexen in verschiedenen Oxidationszuständen durchgeführt. Details der Messungen, der Auswertung und der Interpretation der Ergebnisse finden sich im entsprechenden EXAFS-Kapitel (Kap. 5). Die Synthese von Komplex **1** ist in [Diril et al., 1987] beschrieben, die Kristallstruktur stammt aus [Diril et al., 1989]. Die Synthesebedingungen von Komplex **2** finden sich in [Lomoth et al., 2002], die Kristallstrukturdaten wurden von Dr. A. Magnusson zur Verfügung gestellt. Während die Analyse der EXAFS Daten und die mechanistische Interpretation der Komplexstruktur unter Oxidationszustandsänderungen in einem separaten Kapitel besprochen wurden (Kap. 5), soll es hier um die Simulation der Kantenstruktur gehen. Die Bezeichnung "Lundkomplexe" in der Überschrift bezieht sich auf die Kooperation mit der Universität Lund, aus der die gemessenen Proben stammen.

### 6.4.1 Komplex 1: $\text{Mn}-\text{N}_3\text{O}_3$

Die Synthese des Komplexes [Diril et al., 1987] erfolgt im  $\text{Mn}^{(\text{II,III})}$ -Zustand, wie auch die kristallographische Strukturaufklärung [Diril et al., 1989] bei 296 K. Vergleicht man die mittleren Distanzen aus der Kristallstruktur mit den EXAFS-Ergebnissen für den gemischtvalenten  $\text{Mn}^{(\text{II,III})}$ - wie auch für den homovalenten  $\text{Mn}^{(\text{II,II})}$ -Zustand, so findet

man leichte Unterschiede, die über das in Kap. 6.1 abgeschätzte Maß hinausgehen (vgl. Tab. 6.3). In der Kristallstruktur finden sich darüber hinaus Wasserstoff-Bindungslängen, die sehr unterschiedlich sind (0.62 Å! - 1.15 Å) und dadurch in den Simulationen zu erheblichen Problemen führen. Als Lösung dieses Problems bietet sich an, die H-Atome molekülmechanisch zu relaxieren, um damit einheitliche Bindungslängen zu erreichen. Dieser Ansatz wurde für alle Simulationen in diesem Abschnitt verfolgt. Beim Versuch, die



**Abbildung 6.4:** Einfluss des Ionisationsgrades auf das simulierte XANES-Spektrum des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentrums (a) bzw. das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum (b) in Komplex **1**. Beide Mn-Zentren wurden gleichmäßig ionisiert. Ein ganz ähnlicher Verlauf ergibt sich auch, wenn nur das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentrum ionisiert wird. Die in der Legende verwendeten Abkürzungen bezeichnen die Ionisation (ion) von jeweils beiden Manganiolen des Komplexes (2) mit der angegebenen Partialladung ( $\times Q_i$ )

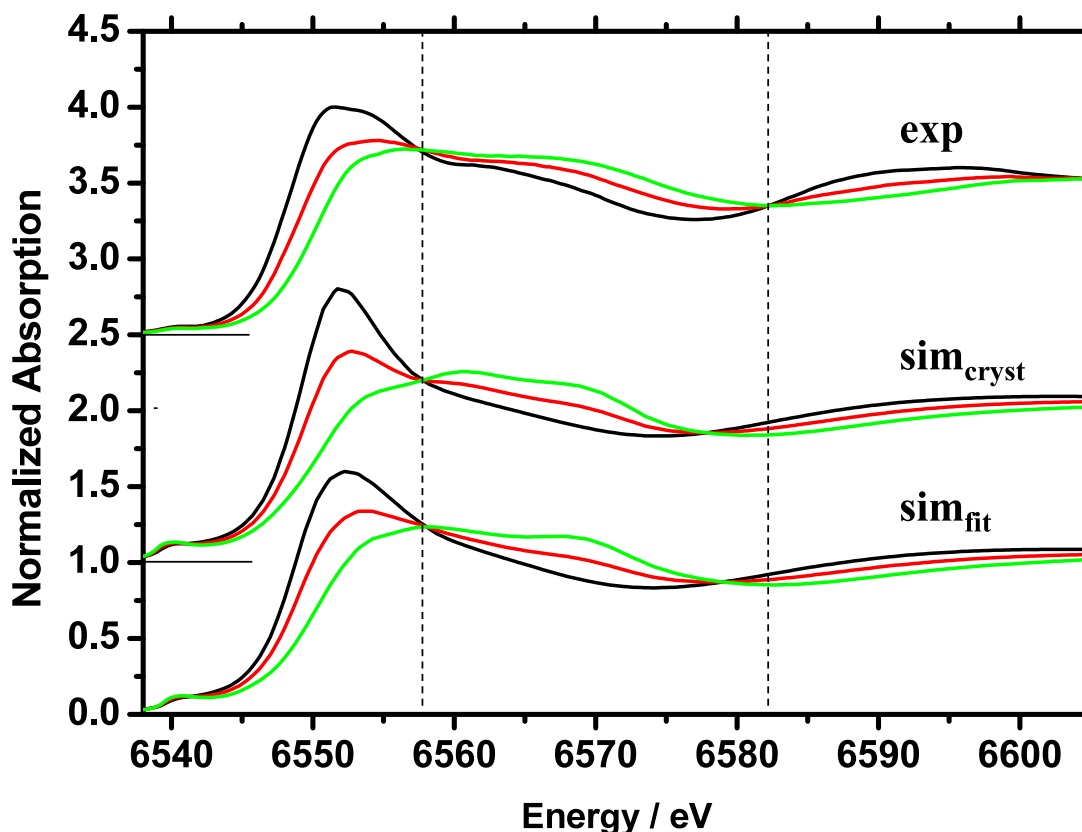
entsprechenden Zustände mit Standardparametern zu simulieren, treten weitere Schwierigkeiten auf. Wie auch bei DFT-optimierten Modellen für den PSII-Mangankomplex ([Siegbahn, 2000], siehe auch Abb. 7.1 in Kap. 7.1.2) finden sich im  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentrum von Komplex **1** relativ lange Distanzen und inhomogene Distanzverteilungen. Für diesen Komplex kommt hinzu, dass der Effekt von Ionisation bzw. Ladungen mit FEFF nur schlecht zu handhaben ist. Während alle anderen Simulationen ohne zusätzliche Ionisation auskommen, ist das Ergebnis der Simulation für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ion in Komplex **1** komplett verschieden von den experimentellen Daten. Berücksichtigt man die Ionisation des Mn-Komplexes, so findet man ab einem Ionisationsgrad von 0.5 des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Atoms einen grundsätzlich anderen Kantenverlauf, der den experimentellen Daten wesentlich näher kommt (Abb. 6.4). Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der SCF-Berechnung, die FEFF zur Bestim-

	$R_{cryst}$	$R_{exafs}$
$\text{Mn}^{(\text{II},\text{II})}$	2.205Å	2.14Å
$\text{Mn}^{(\text{II},\text{III})}$	2.126Å <sup>#</sup>	2.07Å
$\text{Mn}^{(\text{III},\text{III})}$	2.047Å	2.05Å

**Tabelle 6.3:** Mittlere Distanz der ersten Koordinationssphäre im Komplex **1**, bestimmt durch Kristallographie bzw. EXAFS. <sup>#</sup> Mittelung der Längen von beiden Mangan-Zentren.

mung der Streupotentiale durchführt. Die Größe  $q_i$  gibt den Partiaalladungstransfer für die einzelnen Potentialtypen wieder (9 verschiedene in diesem Fall). Während für alle Ionisationsgrade von  $Q_{\text{Pot}}_{\text{MnII}} < 0.5$  ein Ladungstransfer von  $q_i \simeq -1.1 e$  gefunden wird,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  also scheinbar negativ wird, ergibt sich ab  $Q > 0.5$  ein Ladungstransfer von  $q_i \simeq 0.26 e$ , also eine positive Partiaalladung, wie man sie "vernünftigen" Rechnungen findet und auch erwarten würde.

Der Effekt der Ionisation auf das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum ist grundlegend anders als der oben besprochene und zudem der Normalfall, d.h. das Ergebnis für das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum ist typisch für die Simulationen der meisten untersuchten Strukturen. Hier ist in erster Linie eine einfache Verschiebung des simulierten Spektrums bezüglich der Energieachse zu beobachten.



**Abbildung 6.5:** XANES-Spektren von Komplex **1**. Vergleich von experimentellen Daten mit Simulationen. Die obere Kurvenschar stellt die experimentellen Spektren (exp) von Komplex **1** in den Zuständen  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$  (schwarz),  $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$  (rot) und  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  (grün) dar. Die mittlere Kurvenschar wurde mit den Koordinaten aus der Kristallstruktur für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ion (schwarz) und das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ion simuliert ( $\text{sim}_{\text{cryst}}$ ). Die rote Linie entspricht dem Mittelwert aus diesen beiden. Analog dazu wurden für die Berechnung der untere Kurvenschar ( $\text{sim}_{\text{fit}}$ ) die Winkel und Distanzen in einem engen Bereich durch eine XANES-Anpassung (zu den Parametern und Ergebnissen vergleiche Text) für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - und das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ion (schwarz und grün) variiert sowie deren Mittelwert berechnet.

In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse von Simulationen aus zwei verschiedenen Ansätzen gezeigt. Zunächst wurden Simulationen anhand der Kristallstrukturen durchgeführt. Da in diesem Fall die SCF-Berechnungen für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ion nicht oder unphysikalisch konvergierten (siehe oben), wurde statt des ganzen Komplexes nur ein Analogon



zum hexaaquo Komplex simuliert. Dazu wurden nur die Liganden der ersten Koordinationssphäre aus der Kristallstruktur übernommen und die terminalen Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome zu  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{OH}_2$  ergänzt. Die auf diese Art berechneten Spektren sind in Abb. 6.5 ( $\text{sim}_{\text{cryst.}}$ ) dargestellt. Der generelle Kantenverlauf ist hier reproduziert, auch wenn die Simulation für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ion mehr Ähnlichkeit mit dem in Kap. 6.2 beschriebenen Mangan-hexaaquo-Komplex aufweist, als mit dem synthetischen Komplex **1** im  $\text{Mn}^{\text{II,II}}$ -Zustand.

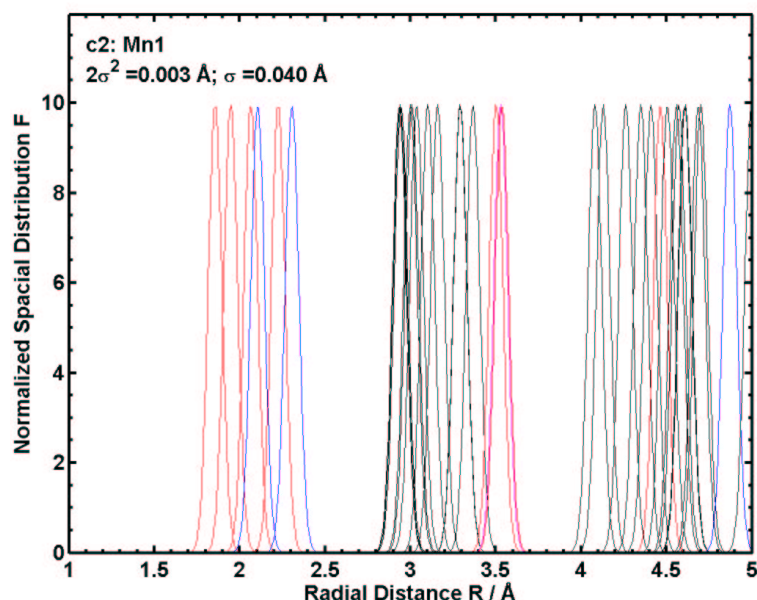
Die Berechnung der Potentiale war für diesen Komplex offenbar besonders kritisch. Um zu untersuchen, wie stark der Einfluss der Geometrie auf die Potentialberechnung ist, wurden im Rahmen eines XANES-Fits für jeden der beiden Manganabsorber minimale Strukturänderungen zugelassen. Das Ergebnis ist in Abb. 6.5 ( $\text{sim}_{\text{fit}}$ ) dargestellt. Für das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Spektrum wurden Winkel und Distanzen in einem engen Spielraum variiert ( $\Delta(\theta, \varphi) < 6^\circ$ ,  $\Delta R < 0.1 \text{ \AA}$ ) und der Absorber wurde aufgrund des in Abb. 6.4 gezeigten Effektes um  $\Delta Q = 0.5$  ionisiert. Die durch den XANES-Fit bestimmte mittlere Distanzänderung der ersten Koordinationsschale beträgt  $\Delta R_{\text{mean}} = 0.065 \text{ \AA}$  im Vergleich zu den Angaben aus der Kristallstruktur, was genau dem EXAFS-Ergebnis entspricht. Die Abweichung der absoluten Energieskala beträgt  $\Delta E = -3.3 \text{ eV}$  und der R-Wert reduziert sich von 0.41 auf 0.22. Für das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spektrum wurden Winkel und Mn-Ligand-Distanzen analog zum  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Fit variiert. Die maximale Winkeländerung betrug dabei  $\max(\Delta\alpha) \approx 6^\circ$  und die maximale Distanzänderung  $\max(\Delta r) = 0.015 \text{ \AA}$ . Die Änderung der mittleren Distanz ist aufgrund der EXAFS-Ergebnisse festgesetzt auf  $\Delta R_{\text{mean}} = -0.003 \text{ \AA}$ , also nahezu fixiert. Da zum Erreichen sinnvoller Partialladungstransfers  $q_i$  keine Ionisation notwendig war, wurde darauf verzichtet. Die Verschiebung der absoluten Energieachse beträgt  $\Delta E = -0.92 \text{ eV}$ , und der R-Wert verbessert sich von 0.12 auf 0.05.

Wie aus Abb. 6.5 zu ersehen ist, wird die Übereinstimmung durch die minimale Änderung der Geometrie deutlich erhöht. Durch geeignete Beschränkung des Modells kann auch für den  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zustand quantitative Übereinstimmung mit den Daten erzielt werden. Erwähnt sei noch, dass Simulationen ohne SCF-Berechnung ebenfalls deutlich vom experimentellen Ergebnis abwichen.

### 6.4.2 Komplex 2: $\text{Mn}-\text{N}_2\text{O}_4$

Die Kristallstruktur von Komplex **2**, der im Vergleich zu Komplex **1** einen höheren Anteil an Sauerstoff in der ersten Koordinationssphäre aufweist, wurde bei 100 K im  $\text{Mn}^{\text{(III,III)}}$  Zustand bestimmt. Die Simulationen zu diesem Komplex dienten vor allem dazu, die optimalen Parameter für FMS-Simulationen an Mn-Systemen zu bestimmen, die im Vergleich zu Festkörpern, für deren Behandlung FEFF ursprünglich entwickelt wurde, eine relativ offene Struktur aufweisen (also synthetische Komplexe, hypothetische Modelle für den Mangankomplex).

Eine zentrale Rolle beim Berechnen von XAS-Kanten spielt die Größe des betrachteten Clusters. Diese wirkt sich im wesentlichen an zwei Stellen aus: Bei der Berechnung der selbstkonsistenten Potentiale (SCF), dabei vor allem über den "Atomic-background"  $\mu_0$ , und bei der Berechnung von  $\chi$ , dem Streuanteil entfernterer Schalen an der Absorptionskante. Die FEFF-Autoren (J.J. Rehr, A. Ankudinov et al.) empfehlen generell eine Clustergröße von ca. 80 Atomen und mehr. Dies ist vor allem dann angebracht, wenn wegen langreichweitiger Ordnung viele Schalen zur Feinstruktur beitragen. In Metallo-Protein-Zentren und auch in synthetischen organo-metallischen Verbindungen findet man solche langreichweitige Ordnung jedoch nicht, und es stellt sich die Frage, wieviele Schalen um das absorbierende Atom herum überhaupt berücksichtigt werden müssen. In Abb. 6.6

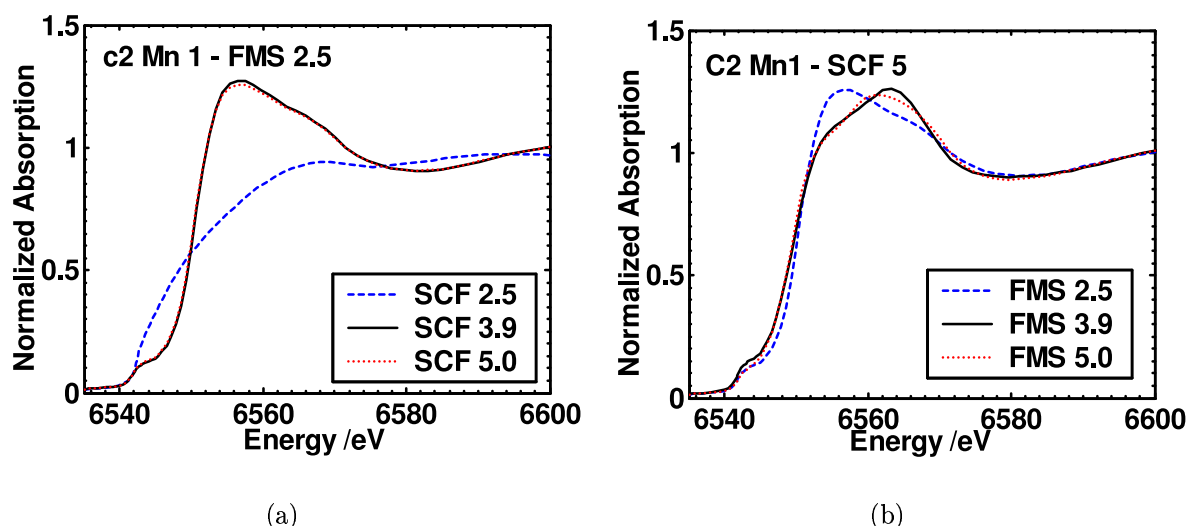


**Abbildung 6.6:** Radiale Rückstreuer-Verteilungsfunktion (RDF) von Komplex **2**. (rot - O, blau - N, schwarz - C, violett - Mn, H - nicht dargestellt). Deutlich zu erkennen sind drei Distanzbereiche bzw. Clusterradien mit  $R_c \leq 2.7 \text{ \AA}$ ,  $R_c = \leq 3.9 \text{ \AA}$  und  $R_c = \geq 3.9 \text{ \AA}$ .

ist die radiale Verteilung der Rückstreuer, vom absorbierenden Mn-Atom aus gesehen, dargestellt. Hierbei wird mit einem angenommenen Debye-Waller-Faktor von  $2\sigma^2 = 0.003 \text{ \AA}^2$  (typischer EXAFS-Wert) jedem Atom eine Gauß-förmige Rückstreuerdichte zugeordnet; das Integral über die einzelnen Gaußkurven ist auf 1 normiert. Die Summe dieser Einzelverteilungsfunktionen entspricht dann der im EXAFS gemessenen Gesamtverteilungsfunktion (vgl. Kap. 5.3.4). Anhand von Abb. 6.6 lassen sich sofort drei Bereiche unterscheiden, die die typischen in Frage kommenden Cluster-Größen definieren: (a) alle Rückstreuer mit einem Abstand von weniger als  $2.7 \text{ \AA}$ , das entspricht der ersten Koordinationsschale; (b) alle Rückstreuer mit einem Abstand von weniger als  $3.9 \text{ \AA}$  sowie (c) ein Cluster von ca.  $5 \text{ \AA}$  Radius.

In Abb. 6.7 ist der Einfluss der Größe der Modellstruktur auf die simulierten Röntgenabsorptionskanten dargestellt. Untersucht wurde auch, ob der kritische Parameter dabei der Radius der Potential- oder Streuberechnung ist. Offensichtlich ist der kleinste Cluster sowohl im Hinblick auf die Potential- als auch auf die Streuberechnung unzureichend. Der Unterschied zwischen dem mit einem Radius von  $3.9 \text{ \AA}$  bzw.  $5 \text{ \AA}$  um den Absorber berechneten Spektrum ist jedoch gering genug, um ihn zugunsten der Rechenzeit in Kauf zu nehmen.

Während sich aus der Kristallstruktur für die erste Koordinationssphäre eine mittlere Distanz von  $R_{\text{mean}}^{\text{cryst}} = 2.084 \text{ \AA}$  ergibt, findet man im EXAFS einen kleineren Wert, nämlich  $R_{\text{mean}}^{\text{exafs}} = 2.010 \text{ \AA}$  ( $\Delta R = 0.074 \text{ \AA}$ ). Es ist wieder anzunehmen, dass diese Differenz der unterschiedlichen Messtemperatur und möglichen Kristallpackungseffekten geschuldet ist. Das Ergebnis der Simulation in diesem monovalenten System, wie es anhand der Kristallstruktur berechnet wurde, bietet schon eine sehr gute Beschreibung des gemessenen Verlaufs der experimentellen Daten. Vor allem im Bereich um  $6575 \text{ eV}$  lässt sich allerdings eine deutliche Abweichung feststellen, die auf den Unterschied zwischen den kristallographisch und den mittels EXAFS bestimmten Distanzen zurückgeht. Dass dies der Grund für die vorhandene Abweichung ist, kann gezeigt werden, indem die Koordinaten



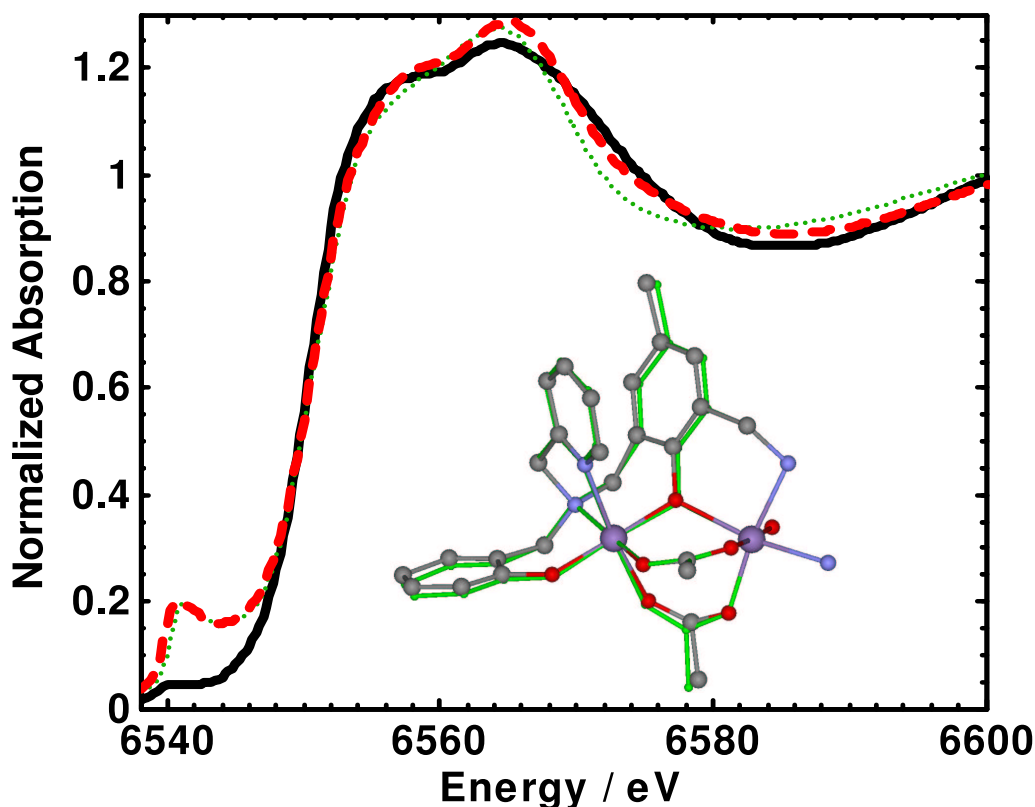
**Abbildung 6.7:** Cluster-Größe für SCF-FMS Berechnungen. Anhand von Simulationen für den c2-Komplex wird der Einfluss der Clustergröße bei der Potential- und bei der Streuberechnung demonstriert. Während ein nur die erste Koordinationssphäre umfassender Cluster deutlich zu klein ist, erweist sich eine Kugel mit ca. 4 Å Radius in beiden Fällen als ausreichend. Diese umfasst, ohne die gesondert behandelten H-Atome, 21 Atome (30 mit H). Bei einem Radius von 5 Å sind es 25 Atome (65 mit H)

der Kristallstruktur entsprechend des Distanzunterschiedes in der ersten Koordinationsschale modifiziert werden. FEFF bietet die Möglichkeit, alle Distanzen gleichmäßig um einen konstanten Faktor zu strecken bzw. zu stauchen (RMULT card). In diesem Fall war  $RMULT = 0.964$  ( $R_{\text{mean}}^{\text{exafs}}/R_{\text{mean}}^{\text{cryst}}$ ). Diese Option bringt zwar bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment, ist aber insgesamt zweifelhaft, da nicht nur die möglicherweise zu korrigierenden Distanzen (Metall-Ligand), sondern auch alle anderen Abstände (beispielsweise die interatomaren Abstände eines aromatischen Ringes) gestaucht bzw. gestreckt werden.

Die sinnvollere Option beim Übergang von Kristall-Koordinaten zu EXAFS-Distanzen ist es, die Ligandensysteme als starr anzunehmen und als Gesamtheit zu verschieben. Das Programm *fit\_feff\_5.m* bietet diese Möglichkeit im Zusammenhang mit XANES-Fits (siehe Anhang A.2.2).

Abb. 6.8 zeigt das Ergebnis des Fits. Ausgehend von der Kristallstruktur wurde ein Modell für den Kantenfit generiert mit folgenden Eigenschaften:

1. Berücksichtigung finden nur Atome mit weniger als 3.9 Å Abstand vom Zentralatom.
2. Da beide  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren identisch sind, kann die Berechnung stellvertretend für eines der beiden Mn-Atome durchgeführt werden.
3. Das Ligandensystem wird in starre Einheiten ("Units") unterteilt, die im Verlauf des Fits als Ganzes ihren Abstand und ihre sphärischen Winkel variieren können. Von der Option, die starren Einheiten in sich zu drehen (analog zu den TILT- und TORSION- Befehlen in EXCURVE98), wird im Interesse der Begrenzung der Anzahl der freien Parameter kein Gebrauch gemacht.



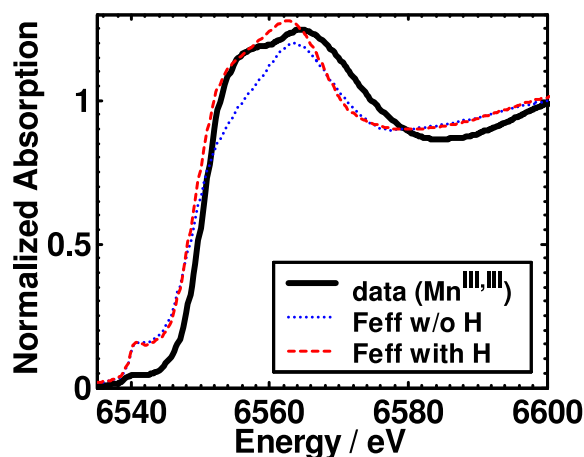
**Abbildung 6.8:** XANES-Fit für den  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$ -Zustand von Komplex **2**. Für das absorbierende Ion waren sowohl die Distanzen ( $\pm 0.2 \text{ \AA}$ ) als auch die Winkel ( $\pm 10^\circ$ ) variabel. Während die Winkeländerungen klein (max.  $4.8^\circ$ , mittel  $1.3^\circ$ ) sind, reduziert sich die mittlere Distanz um  $0.036 \text{ \AA}$  (max.  $0.078 \text{ \AA}$ ). Der gewichtete R-Faktor reduziert sich von  $R_{\text{initial}} = 0.13$  auf  $R_{\text{final}} = 0.077$ . Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert das experimentelle Spektrum, die grüne unterbrochene Linie die Simulation auf der Basis der Kristallstruktur und die rote unterbrochene Linie das Ergebnis der XANES-Anpassung. In der eingesetzten Graphik sind die Kristallstruktur (farbig mit: violett - Mn, rot - O, blau - N, H - nicht gezeigt) sowie die modifizierte Struktur (grün) dargestellt.

4. Der Einfluss des Vorkantenbereiches ist in der Berechnung des R-Faktors ( $R = \int |\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{sim}}|^2 f_{\text{weight}} dE$ ) wegen der mangelnden Genauigkeit des FEFF-Codes im Bereich von 5 eV oberhalb  $E_f$  (Beginn des Vorkantenpeaks) herabgewichtet gemäß

$$f_{\text{weight}} = 1/(1 + \exp(-A(E - E_0^{fw}))); \quad A = 0.5, \quad E_0^{fw} = 6540 \text{ eV}$$

5. Trotz des erheblichen Rechenaufwandes werden die Wasserstoffatome berücksichtigt, da ihr Einfluss auf  $\mu_0$  sehr deutlich ist.

Der letzte Punkt bedarf näherer Erläuterung. Die Handhabung von Wasserstoffatomen im FEFF-Code stellt eine nachträgliche Erweiterung und eine Abweichung vom generellen Algorithmus dar. Aufgrund ihres kleinen Atomradius' und der damit verbundenen kleinen Bindungslänge zu typischen Bindungspartnern wie O, N oder C sprengen sie das für die Berechnungen grundlegende "Muffin-tin"-Konzept. Beim Generieren der "Muffin-tin"-Radien, werden die Wasserstoffatome deshalb auf eine Entfernung von ca.  $1.5 \text{ \AA}$  zu



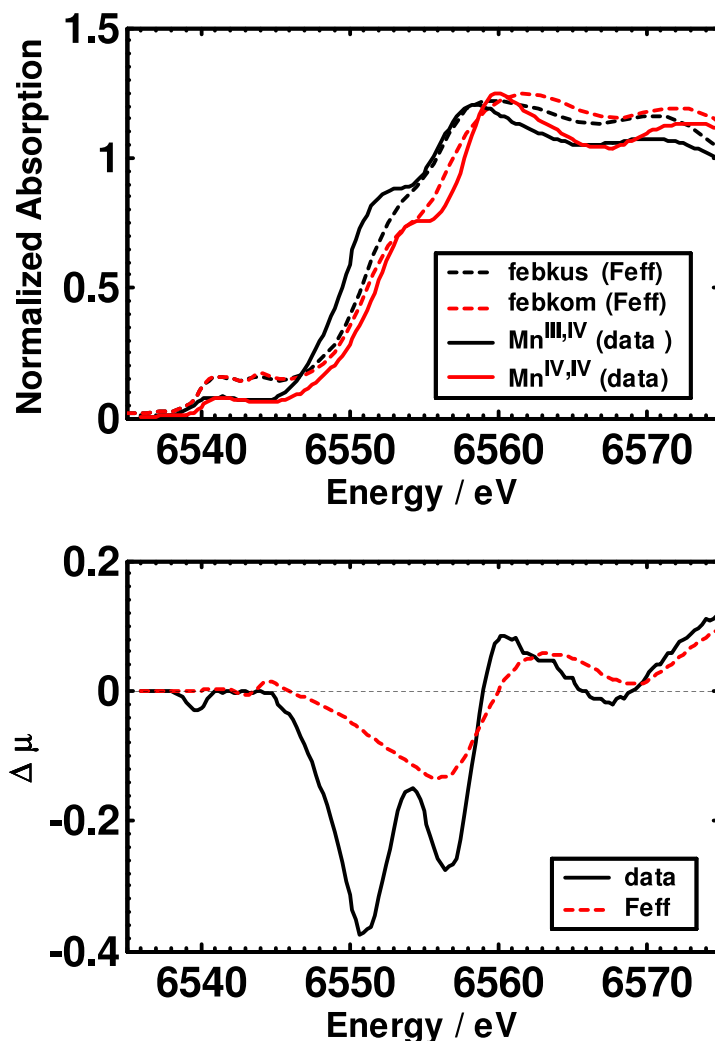
**Abbildung 6.9:** Einfluss der Wasserstoffatome auf die Kantensimulation. Dargestellt sind XANES-Simulationen an Komplex **2** mit (rote Linie) und ohne (blaue Linie) Berücksichtigung der H-Atome. Der Vergleich mit den Daten (schwarze Linie) macht den Einfluss der H-Atome auf die erreichte Übereinstimmung deutlich.

ihrem nächsten Nachbarn verschoben und in dieser Geometrie zur Berechnung von Fermi-Energie und Phasenverschiebungen der Partialwellen belassen [Frenkel et al., 2000]. Zur finalen XANES-Berechnung wird unter Annahme von Phasentransferabilität (Phasenverschiebungen der Partialwellen für H-Atome hängen nicht von umgebenden Potentialen ab) die originale Geometrie wieder hergestellt. Trotz dieser recht unphysikalisch erscheinenden Handhabung des Problems zeigen die Simulationen deutlich, dass diese Berücksichtigung der H-Atome die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment verbessert (Abb. 6.9).

In den letzten beiden Abschnitten wurde die Methode der XANES-Simulation anhand der binuklearen Mangankomplexe aus Kap. 5 diskutiert. Es wurde der Einfluss der wesentlichen Parameter auf die Simulation demonstriert und es konnte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten konstatiert werden. In den nächsten beiden Abschnitten werden nun höher-valente, ausschließlich  $\mu$ -oxo-verbrückte Mangankomplexe untersucht, deren Spektren der jeweils zitierten Literatur entnommen wurden und deren kristallographisch bestimmte Strukturen der CSD entnommen werden konnten. In Bezug auf die Validierung der Simulationen für Modelle des PSII-Mangankomplexes besonders wichtig sind dabei die Oxidationszustände  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  sowie die XANES-Änderungen beim Übergang vom einen Oxidationszustand zum anderen.

## 6.5 Bivalenter di- $\mu_2$ -oxo verbrückter Mn-Dimer

Da di- $\mu_2$ -oxo-verbrückte Mn-Paare auch im PSII-Mangankomplex vorkommen, ist diese Struktur von besonderem Interesse für die Diskussion der XAS-Kanten von PSII-Partikeln. Die Synthese der  $[(\text{phen})_2 \text{Mn}^{\text{III}} (\mu-\text{O})_2 \text{Mn}^{\text{IV}} (\text{phen})_2] (\text{ClO}_4)_4$ -Struktur ist in [Cooper und Calvin, 1977] beschrieben, die Kristallstrukturaufklärung erfolgte durch Stebler et al. [1986] im  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustand (CSD: febkus) und im  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Zustand (CSD: febkom) bei 100 K. Der  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustand ist dabei vollständig delokalisiert, wie durch die identischen Bindungslängen beider Mangan-Zentren angezeigt wird. Die XANES-Daten vom  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ - und vom  $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$ -Zustand finden sich sowohl in [Guiles, 1988, Fig. 5-5 b] als



**Abbildung 6.10:** Vergleich von Kantensimulationen, basierend auf Kristallstrukturkoordinaten und experimentellen XAS-Daten:  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  (schwarz, CSD-Code febkus)  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  (rot, CSD-Code febkom). Die durchgezogenen Linien bezeichnen die experimentellen Daten (reproduziert aus [Visser et al., 2001]), die gestrichelten die Simulation. Die Struktur der Kante ist für den homovalenten  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Komplex annähernd wiedergegeben, sowohl in absoluter Position als auch in der Kantenform. Für den  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Komplex liegt die Absorptionskante zu hoch, und die Ausprägung der Schulter bei 6552 eV findet sich so deutlich nicht in den Simulationen wieder. (In den Simulationen wurde weder von der ION-card Gebrauch gemacht, noch wurden die Energieachsen nachträglich verschoben.)

auch in [Visser et al., 2001, Fig. 5] und wurden bei 10 K gemessen. Die Simulation der Kanten im Vergleich zu den gemessenen Kanten wird in Abb. 6.10 gezeigt. Während für den monovalenten Zustand die Übereinstimmung sehr akzeptabel ist, lässt sie für den bivalenten  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustand zu wünschen übrig. Vor allem die stark ausgeprägte Schulter bei 6550 eV ist in der Simulation nur angedeutet. Für das Differenzspektrum bedeutet dies, dass zwar die Lage des Minimums bei 6557 eV reproduziert wird und auch das zweite Minimum angedeutet ist, insgesamt aber im unteren Kantenbereich ein Faktor von fast 4 in der absoluten Höhe fehlt. Auf den ersten Blick spricht das gegen die Möglichkeit, Oxidationszustandsänderungen mit FEFF zu simulieren.

Unter Berücksichtigung der Ausführungen in Kap. 6.1 (vgl. auch [Horner et al., 1999]) ist jedoch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass die von der Kristallstruktur gegebenen Koordinaten nicht exakt denen entsprechen, die während des XAS-Experiments an gefrorener Lösung vorliegen. Die Distanzverteilung der ersten Koordinationssphäre ergibt einen mittleren Mn-Ligand-Abstand von 1.957 Å für  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  und von 2.017 Å für  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Der Distanzunterschied  $\Delta R$  beträgt 0.06 Å. Geht man von den Bindungslängen-Valenz-Betrachtungen (Kap. 7.1.1) für Mn-O Abstände aus, so würde man einen Distanzunterschied  $\Delta R$  von 0.11 Å erwarten ( $R_{\text{BV}}(\text{Mn}^{\text{III}} - \text{O}_6) = 2.016 \text{Å}$ ,  $R_{\text{BV}}(\text{Mn}^{\text{IV}} - \text{O}_6) = 1.957 \text{Å}$ ), also ungefähr das Doppelte.

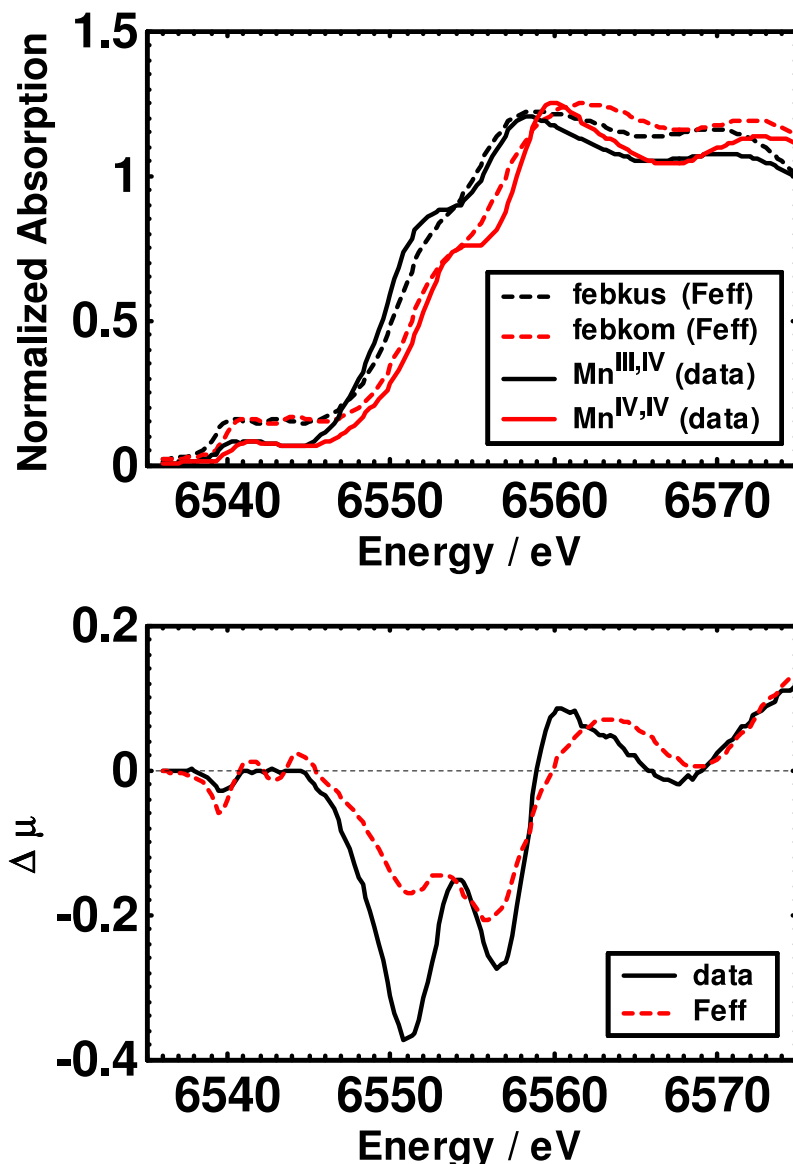
Des Weiteren fällt im Vergleich zwischen der "Straight-forward"-Simulation und dem Experiment auf, dass die Energie des Anstieges des Vorkanten-Peaks sich im Experiment beim  $\text{Mn}^{\text{III,IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Übergang um ca. 0.7 eV verschiebt und dass dieser Effekt in der Simulation nicht wiedergegeben ist. In den FEFF-Simulationen wurde generell auf die Entfernung von Ladungen oder Partialladungen (FEFF: ION-card) verzichtet (siehe Kap. 6.4.1). Daher liegt hier ein Effekt vor, für den die Simulationen nicht aufkommen können, denn nur durch eine Änderung der Gesamtladung könnte so eine Verschiebung des Vorkanten-Peaks erzeugt werden. Der Einfluss von Ionisation des Komplexes auf die simulierten Spektren wurde anhand von Abb. 6.4 in Kap. 6.4.1 diskutiert. Er besteht in den meisten Fällen in einer Verschiebung des Spektrums. Das Ausmaß der Verschiebung ist allerdings nicht direkt aus der applizierten Gesamtladung abzuleiten.

Trägt man dieser Energieverschiebung des Vorkantenansatzes statt durch partielle Ionisation durch eine Verschiebung der beiden simulierten Kanten um 0.7 eV gegeneinander Rechnung, so ergibt sich ein Differenzspektrum, das alle wesentlichen Merkmale der experimentellen Daten reproduziert (Abb. 6.11). Nur im untersten Kantenbereich unter 6550 eV ist das simulierte Differenzspektrum noch um einen Faktor 2 zu klein. Eine mögliche Begründung liegt darin, dass unterhalb dieser Energie die absolute Größe der Simulationen deutlich ( $\mathcal{O}(2)$ ) vom Experiment abweicht. Dieses Problem findet sich in fast allen Simulationen und ist wahrscheinlich auf die Auswirkungen der "Muffin-tin"-Näherung bei niedrigen Energien zurückzuführen. Ein weiterer möglicher Grund für die Abweichung ist der, dass hier ein Übergang von voll delokalisiertem  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$  zu lokalisiertem  $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$  simuliert wurde, während bei 10 K nach [McGrady und Stranger, 1997] zumindest teilweise Lokalisierung vorliegen sollte.

## 6.6 Bivalenter mono- $\mu_2$ -oxo Komplex

Horner et al. [1999] beschreiben die Synthese und die Struktur dieses  $[\text{LMn}^{\text{III}}-\mu_2\text{O}-\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexes (L ist der monoanionische N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N'-sali-cyliden-1,2-diaminoethan-Ligand). Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte bei 293 K und aus den mittleren Mangan-Ligand-Distanzen kann man auf weitgehende Lokalisierung der Valenzen im  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustand schließen ( $\bar{R}_{\text{Mn}^{\text{III}}-\text{L}} = 2.051 \text{Å}$  und  $\bar{R}_{\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{L}} = 1.939 \text{Å}$ ). Die in [Visser et al., 2001, Fig. 6] gezeigten XANES-Spektren geben das Verhalten dieses linear-mono- $\mu$ -oxo verbrückten Mangan-Dimers in drei verschiedenen Oxidationsstufen wieder. Aus den dort entnommenen Spektren für die drei Zustände  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  lassen sich drei verschiedene Differenzspektren für einen  $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Übergang berechnen.

Betrachtet man die absolute Amplitude der Differenzspektren (Abb. 6.12), so ergibt nur die  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}-\text{Mn}^{\text{III,III}}$ -Differenz die im PSII gefundene Größenordnung:  $\min(\Delta\mu) \approx 0.1$  pro 4 Mn-Atome bzw.  $\min(\Delta\mu) \approx 0.4$  für einen Absorber (Annahme: nur ein Absorber



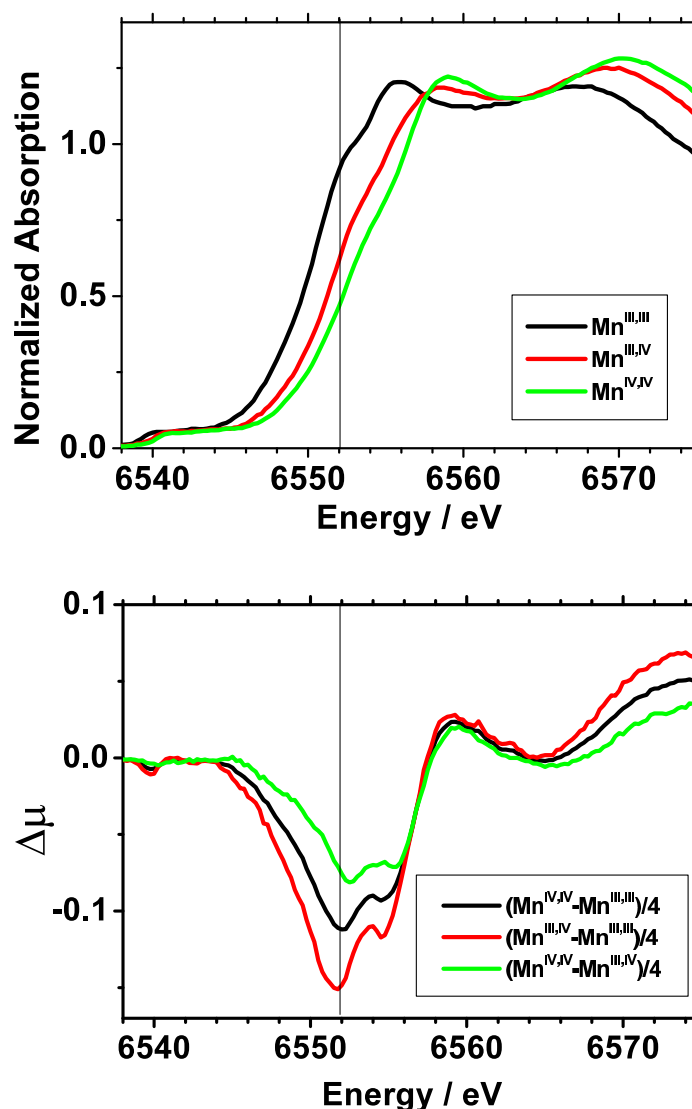
**Abbildung 6.11:** Simulation der Kantenverschiebung beim  $\text{Mn}^{\text{III,IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Übergang in einem  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_2](\text{ClO}_4)$ -Komplex. Die Simulation des  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Zustandes wurde zum Anpassen der Position des Anstiegs des Vorkanten-Peaks um  $\Delta E = -0.7 \text{ eV}$  verschoben.

trägt zu Absorptionsänderung bei). Der  $\text{Mn}^{\text{III,IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Übergang ist deutlich kleiner ( $\min(\Delta\mu) \approx -0.3$ ) und der  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III,III}}$ -Übergang ist mit  $\min(\Delta\mu) \approx -0.62$  deutlich größer. Abb. 6.12 illustriert diesen Effekt und zeigt, dass die Form der Differenzspektren, also die Art der Kantenänderung im Oxidationszustandsübergang, spezifisch ist, wohingegen die absolute Größe der Änderung zusätzlich von anderen Faktoren abzuhängen scheint.

Die Simulation der Kanten (Abb. 6.13) zeigt beachtliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Man findet eine deutliche Kantenverschiebung von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , und für beide Oxidationszustände ist auch die Kantenform sehr überzeugend getroffen. Die absolute Lage der  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Kante erscheint bei etwas zu hohen Energien.

Wie im vorangegangenen Abschnitt (Kap. 6.5), tritt auch hier bei den experimentellen Spektren eine Verschiebung des Vorkanten-Anstieges um  $0.7 \text{ eV}$  auf, die von FEFF nicht

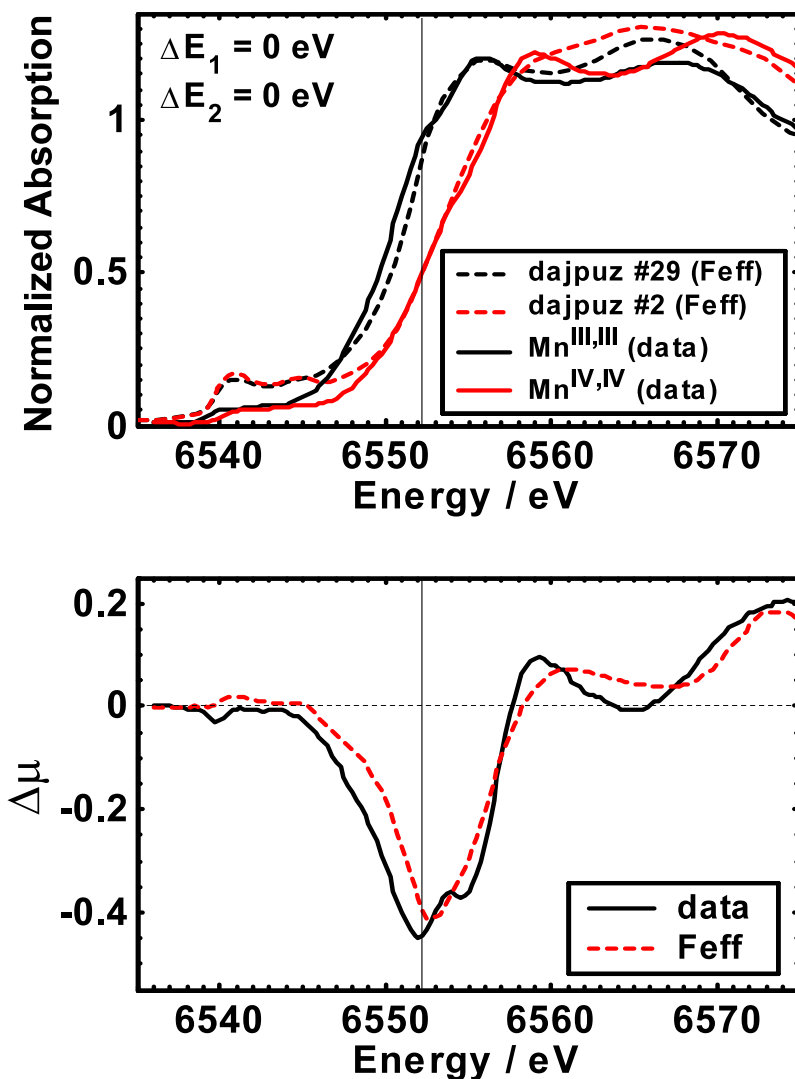




**Abbildung 6.12:** Reproduktion von [Visser et al., 2001, Fig. 6] (oben) sowie die daraus berechneten Differenzspektren der Ein-Elektronen-Oxidationen (unten). Die obere Grafik zeigt die XANES-Spektren eines mono- $\mu$ -oxo Komplexes in drei verschiedenen Oxidationszuständen  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ . Im unteren Teil sind aus den oberen Spektren die Differenzspektren für einen einzelnen  $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$  Übergang berechnet. Während die Form in allen Fällen ähnlich ist, variiert die absolute Amplitude um ca.  $\Delta(\Delta\mu) \approx 0.3$ . Das entspricht einer Variation des Minimums der Differenzspektren von fast 100%. Die Differenzspektren sind mit dem Faktor 0.25 multipliziert, um einen direkten Vergleich mit den Differenzspektren der S-Zustandsübergänge des PSII-Mangankomplex zu ermöglichen.

reproduziert werden kann. Für Abb. 6.14 wurde die Energieachse des  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spektrums daher wie schon im vorangegangenen Abschnitt um  $\Delta E_1 = -0.7 \text{ eV}$  verschoben. Im Ergebnis ist die absolute Amplitude des Differenzspektrums minimal überschätzt, aber bemerkenswerterweise ist die Differenz bis zu niedrigsten Energien und einschließlich des Vorkanten-Anstieges korrekt wiedergegeben.

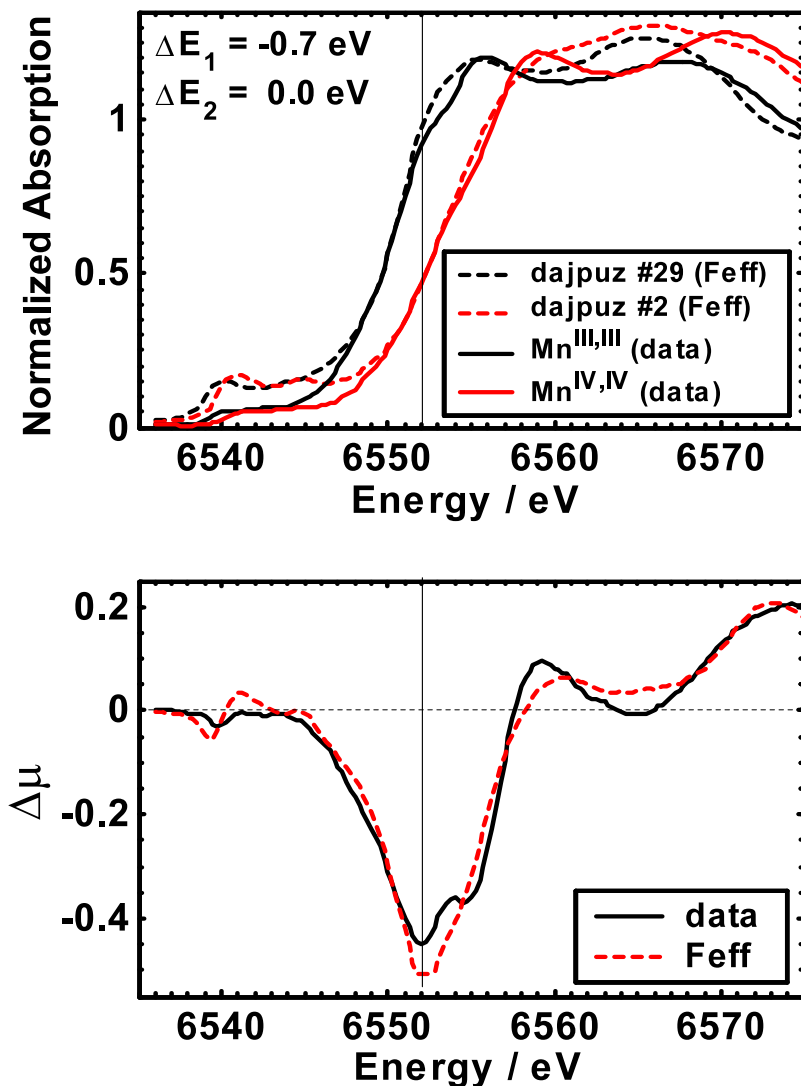
An dieser Stelle ist noch einmal zu betonen, dass weder in diesem noch im vorhergehenden Kapitel Abweichungen der für die Simulationen verwendeten Strukturen von den



**Abbildung 6.13:** Kantenspektren (oben) und Differenzspektren (unten) für einen mono- $\mu$ -oxo-verbundenen Mn-Dimer im  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$ -Zustand (schwarze Linie, oben) und im  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Zustand (rote Linie, oben)

Die durchgezogene Linie zeigt jeweils die experimentellen Daten, die unterbrochene Linie die Simulation. Die XAS-Daten sind aus [Visser et al., 2001, Fig. 6] entnommen und die Simulation erfolgte anhand der Struktur aus [Horner et al., 1999].

kristallographisch bestimmten Geometrien eingeführt wurden. Es wurde kein XANES-Fit durchgeführt, und auch die Positionen der Protonen wurden nicht geändert. Abschließend kann man anhand dieser Simulationen wohl feststellen, dass die FEFF-Simulationen in der Lage, sind Änderungen der Röntgenabsorptionskanten aufgrund von Oxidationszustandsänderungen quantitativ zu beschreiben.



**Abbildung 6.14:** Kantenspektren (oben) und Differenzspektren (unten) für einen mono- $\mu$ -oxo-verbrückten Mn-Dimer im  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ -Zustand und im  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$ -Zustand analog zu Abb. 6.13. Die absolute Energie wurde hier um  $\Delta E_1 = -0.7 \text{ eV}$  für das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spektrum und  $\Delta E_2 = 0 \text{ eV}$  für das  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spektrum verschoben. Daraus resultiert die experimentell beobachtete Verschiebung des Vorkanten-Anstiegs um  $0.7 \text{ eV}$ .

## 6.7 Schlussfolgerungen

Aus den in diesem Kapitel diskutierten Simulationen and Modellsysteme lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Genauigkeit der Simulationen lässt bei Energien nahe dem Vorkanten-Peak nach. Der generelle Verlauf wird zwar beschrieben und wie im Fall des  $\text{KMnO}_4$ -Spektrums werden auch charakteristische Verläufe korrekt wiedergegeben. Im allgemeinen wird die Absorption im Bereich der Vorkante jedoch systematisch um etwa einen Faktor 2 überschätzt. Der Grund für diese Überschätzung liegt darin, dass bei niedriger Energie des Photoelektrons der genaue Verlauf der Streupotentiale zunehmend Be-

deutung gewinnt und Näherungen wie die "Muffin-tin"-Form keine hinreichend gute Beschreibung der wirklichen Verläufe mehr darstellen.

- In sogenannten offenen Systemen, d.h. in Systemen wie den hier betrachteten, die nicht durch langreichweitige Ordnung gekennzeichnet sind, wurde der Einfluss der Größe des zur Simulation verwendeten Clusters untersucht. Da entfernte Schalen weniger geordnet sind als beispielsweise in Festkörpern, ist eine Beschränkung der Simulation auf eine Kugel mit einem Radius von 3-4 Å um den Absorber möglich.
- Die Berücksichtigung von Wasserstoffatomen in den Simulationen führt zu einer verbesserten Übereinstimmung von Simulation und Experiment und ist daher geboten. Der wesentliche Einfluss der Wasserstoffatome resultiert aus ihrer großen Anzahl. Die Entfernung eines einzelnen H-Atoms ist unkritisch und ändert das Ergebnis der Simulation (fast) nicht.
- Da die kristallographisch bestimmten Koordinaten aufgrund von Temperatur- und Kristallpackungseinflüssen von den Koordinaten abweichen können, die im XAS-Experiment vorlagen, ist eine Anpassung der Geometrie durch XANES-Fits notwendig, um sehr gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen XANES-Spektren zu erreichen. Eine solche XANES-Geometrie-Anpassung führt mit geeigneten Parametern zu sinnvollen Ergebnissen und die Änderung der Winkel und Distanzen bleibt im Bereich der möglichen Strukturvariationen. Die Variation der Absorber-Ligand-Distanzen führt auf Ergebnisse, die den mittels EXAFS-Analyse bestimmten entsprechen.
- Um die Differenzspektren in erster Näherung richtig zu berechnen, müssen die einzelnen Spektren mit weniger großer Genauigkeit reproduziert werden. Die Simulationen sind also besonders für die Analyse von XANES-Änderungen geeignet.
- Für die richtige Wiedergabe des absoluten Betrages der Differenzspektren ist es notwendig, die Energieachsen in den Simulationen so zu verschieben, dass die Positionen des ersten Anstieges der Absorption im Vorkantenbereich mit den experimentell bestimmten Positionen übereinstimmt.