

# Kapitel 8

## XANES-Linear-Dichroismus für partiell orientierte Proben

**Zusammenfassung:** In diesem Kapitel wird eine theoretische Beschreibung des Linear-Dichroismus der Röntgenabsorptionskanten an partiell vektoriell orientierten Proben hergeleitet. Das darauf aufbauende Simulationsverfahren eröffnet die Möglichkeit, aus polarisationsabhängigen XAS-Messungen an partiell orientierten Membranpartikeln Aussagen über die Orientierung der  $\mu$ -oxo-Brücken im PSII-Mangankomplex abzuleiten. Die hier dargelegte Beschreibung stellt eine wesentliche Erweiterung der Linear-Dichroismus-Theorie für Einfach-Streuung an partiell orientierten Proben auf den Fall von Streuberechnungen beliebig hoher Ordnung dar. Wie an Teilmodellen des Mangankomplexes gezeigt wird, lassen sich durch die Berechnung der Hauptachsen der Absorptionstensoren ausgewählte Merkmale der Absorptionskanten in Beziehung zu Strukturelementen setzen. Zur Demonstration der Anwendbarkeit der entwickelten Theorie wird die Frage der Orientierung der  $\mu$ -oxo-Brücken im  $[\text{Mn}-(\mu\text{O})_2\text{-Mn}]_2$ -Komplex untersucht. Für verschiedene hypothetische Modelle des Mangankomplexes wird der Winkel der  $\mu$ -oxo-Ebenen zur Membrannormalen bestimmt. Während der mittlere Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  bei etwa  $40^\circ$  liegt, sind die Winkel der einzelnen  $\mu$ -oxo-Ebenen abhängig von der Struktur der einzelnen Modelle. Werte zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$  sind jedoch sehr wahrscheinlich. Die Struktur der Winkelabhängigkeit und der Einfluss der Modellwahl werden illustriert und besprochen.

### 8.1 Einleitung

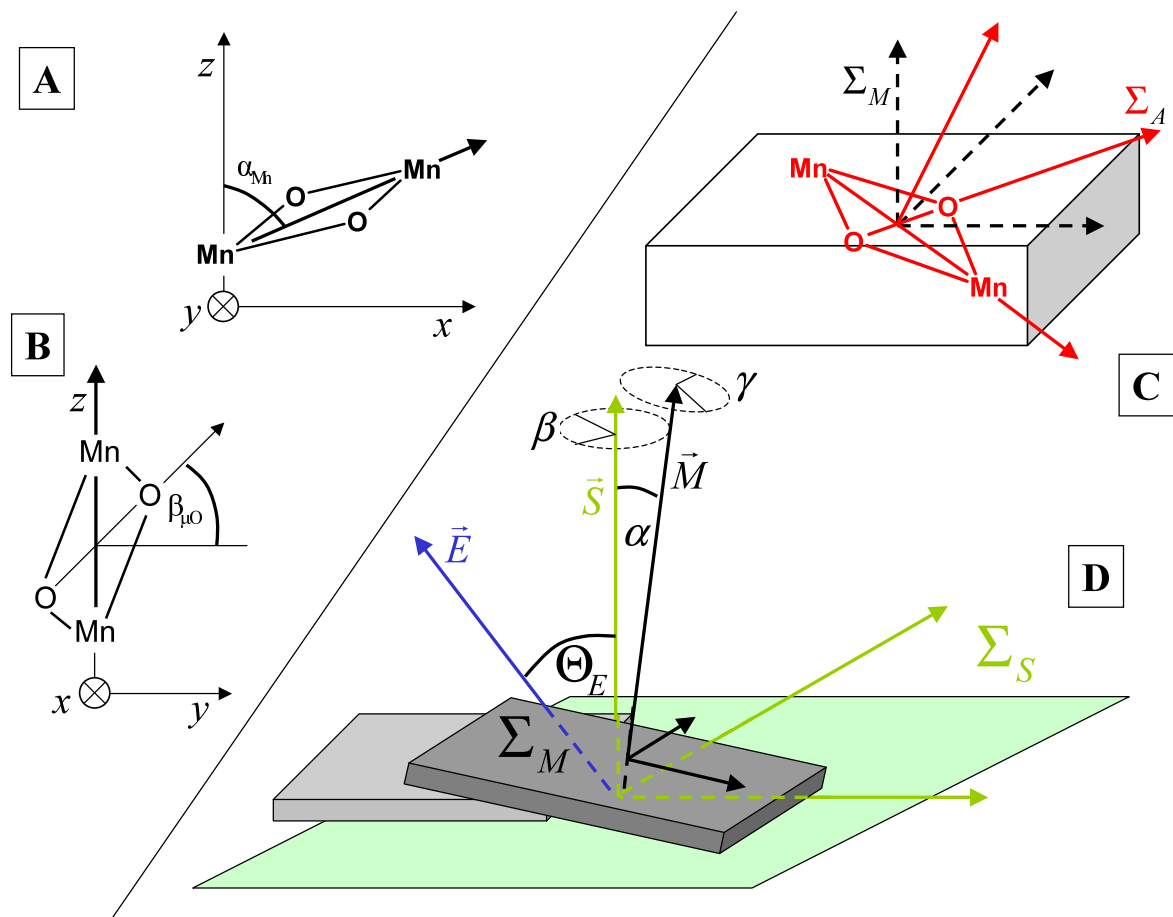
Polarisationsabhängige Spektroskopie an orientierten Proben wurde und wird vielfach für räumliche Strukturaufklärung genutzt. Eine frühe Übersicht zu XAS an Einkristallen findet sich beispielsweise in [Brouder, 1990]. Neben den dort aufgeführten prinzipiell auch der kristallographischen Strukturaufklärung zugänglichen Systemen existiert eine Reihe von Objekten, für die sich nur vektorielle (unidirektionale) Orientierung, d.h. Orientierung bezüglich *einer* ausgezeichneten Richtung, und darüber hinaus eventuell auch nur partielle bzw. nicht-perfekte Ordnung herstellen lässt. Neben dünnen Filmen und Polymeren zählen dazu vor allem Membranproteine, da bei diesen die Kristallisation sehr schlecht oder gar nicht möglich ist. Bezeichnend für letzteres Problem ist, dass bislang nur von 56 Membranproteinen Kristallstrukturen bekannt sind, davon nur 25 nicht-verwandte. Es finden sich daher neben den im Folgenden ausführlicher diskutierten Arbeiten zum PSII eine Vielzahl von Anwendungen auf andere biologische [George et al., 1993; Edwards et al., 1999; Cinco et al., 2004] und nicht-biologische Systeme

[Grady und Cooper, 1994; Manceau et al., 1998; Stöhr und Samant, 1999] (vgl. auch Referenzen in [Brouder, 1990]).

Um eine mechanistische Erklärung der Funktion der Wasserspaltung in der oxidativen Photosynthese geben zu können, ist die Kenntnis der atomaren Struktur des katalytischen Zentrums des PSII unabdingbar. Bisher führte jedoch keine einzelne Methode zu einem vollständigen Ergebnis und so ist ein Zusammenspiel vieler physikalischer, chemischer und biochemischer Untersuchungen nötig. Vor allem aus der Analyse von EXAFS Daten ist bekannt, dass im  $S_1$ -Zustand des Kok-Zyklus zwei  $\mu$ -oxo verbrückte Mn-Dimere vorliegen. Aus den kristallographischen Studien der letzten Jahre ist inzwischen die Y-förmige Gestalt der Elektronendichte des Gesamtkomplexes bekannt (vgl. Kap. 2 zur Diskussion der kristallographischen Ergebnisse). Komplementär dazu existiert eine Reihe verschiedener polarisationsabhängiger XAS-Messungen an orientierten PSII-Membranfragmenten [George et al., 1989; Mukerji et al., 1994; Dau et al., 1995; Schiller et al., 1998; Dau et al., 2001; Cinco et al., 2004]. Die EXAFS-Ergebnisse liefern hier vor allem Aussagen über die Orientierung der Mn-Mn Vektoren der zwei  $Mn - \mu_2O - Mn$  Strukturen. Diese lassen sich durch Fits an einem Satz polarisationsabhängiger Daten bestimmen. Die Ergebnisse sind dabei Gegenstand von Veränderung bzw. Entwicklung, da in den frühen Arbeiten die theoretische Beschreibung der partiellen Ordnung nicht voll korrekt berücksichtigt war und auch Strahlenschädigung sowie Fourierfilterung erst im Laufe der Zeit als Probleme erkannt wurden [Dau et al., 2004c]. Die wesentlichen Daten der Winkel zwischen Membrannormalen und Mn-Mn-Rückstreuervektoren bei 2.7 Å Länge sind  $\alpha_{Mn} = \angle(\vec{M}, \vec{v}_{Mn-Mn})$  sind: 1.) ( $62^\circ, 0^\circ$ ) [Prince et al., 1990], 2.) ( $60^\circ, 60^\circ$ ) [Mukerji et al., 1994], 3.) ( $57^\circ, 68^\circ$ ) [Dau et al., 1995], 4.) ( $76^\circ, 90^\circ$ ) [Schiller et al., 1998], 5.) ( $60^\circ, 90^\circ$ ) [Dittmer, 1999] und 6.) ( $60^\circ, 90^\circ$ ) [Dau und Haumann, 2003].

Die Bestimmung des Winkels  $\alpha_{Mn}$  in 1.) - 3.) wurde unter Verwendung einer in [George et al., 1989] beschriebenen Beziehung vorgenommen, in deren Herleitung sehr grobe Näherungen bzw. unzulässige Vereinfachungen vorgenommen worden waren (vgl. [Dittmer und Dau, 1998]). In [Schiller et al., 1998] wurde gezeigt, dass dadurch zu kleine Winkel  $\alpha_{Mn}$  berechnet wurden. In dieser Arbeit wurde eine korrigierte Beschreibung der partiellen Ordnung verwendet, allerdings erfolgte in 4.) die Analyse der Winkelabhängigkeiten durch Anpassung der Fourier-isolierten Spektren. Die Methode der Fourier-Filterung ist jedoch anfällig gegen systematische Beiträge benachbarter Schalen, weshalb die in 5.) und 6.) angegebenen Werte durch Anpassung der gesamten Spektren durch geeignete Fitansätze erfolgte. Die dort angegebenen Werte für die  $\alpha_{Mn}$ -Winkel werden als Grundlage für die hier dargestellten Berechnungen dienen.

Als weitere spektroskopische Methode, die erfolgreich an partiell orientierten PSII-angereicherten Thylakoid-Membranfragmenten angewandt wurde, ist die EPR-Spektroskopie zu nennen. Erste EPR-Messungen an vektoriell orientierten PSII-Partikeln fanden bereits deutlich vor den erwähnten XAS-Studien statt und konnten beispielsweise etablieren, dass der primäre Donor im PSII bezüglich der Membran orientiert ist [Frank et al., 1979]. Neuere Arbeiten widmen sich speziellen Fragen der Orientierung des Mangan-Clusters. So bestimmten [Ahrling et al., 1998] den Winkel zwischen einem Mn-Mn-Vektor eines  $Mn^{III,IV}$ -Dimers und der Membrannormalen auf  $65^\circ \pm 3^\circ$ . Eine andere Arbeit [Lakshmi et al., 1999] bestimmt aus Daten, die an partiell vektoriell orientierten Proben gewonnenen wurden, unter Einbeziehung der Ergebnisse von [Schiller et al., 1998] den Winkel zwischen der Verbindungslinie vom  $Y_Z$  zum Mangan-Cluster einerseits und der Membrannormalen andererseits auf  $75^\circ$ . Dieser Wert ist mit den Ergebnissen der Kristallstruktur aus [Ferreira et al., 2004] in Übereinstimmung. [Hasegawa et al., 1998] bestimmen aus Simulationen des  $S_2$ - "Multiline"-Signals den Winkel zwischen dem  $d_{z^2}$ -



**Abbildung 8.1:** Koordinatensysteme und Winkel. In (A) und (B) ist die Definition der Winkel der Orientierung einer  $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2$ -Struktur illustriert. (A)  $\alpha_{\text{Mn}}$  beschreibt den Winkel zwischen dem Mn-Mn-Vektor  $\vec{v}_{\text{Mn-Mn}}$  und der z-Richtung des mikroskopischen Koordinatensystems  $\Sigma_{\text{M}}$  (D), die in Richtung der Vorzugsrichtung  $\vec{M}$  weist.  $\vec{v}_{\text{Mn-Mn}}$  kann immer so gewählt werden, dass er in der x-z-Ebene liegt. (B)  $\beta_{\mu\text{O}}$  ist der Winkel, der die Drehung des O-O-Vektors  $\vec{v}_{\text{O-O}}$  relativ zur z-Achse beschreibt. Er ist definiert als Winkel zwischen der Projektion von  $\vec{v}_{\text{O-O}}$  in die y-z-Ebene und der z-Achse. In (C) und (D) sind die Winkel zur Beschreibung der partiellen vektoriiellen Orientierung dargestellt. (C) Das Koordinatensystem eines Absorbers  $\Sigma_{\text{A}}$ , das durch  $\vec{v}_{\text{Mn-Mn}}$  als x-Achse und  $\vec{v}_{\text{O-O}}$  als y-Achse definiert wird kann relativ zum System der mikroskopischen Probe  $\Sigma_{\text{M}}$  (Membran) eine beliebige Orientierung aufweisen. (D) Im makroskopischen System der Probe  $\Sigma_{\text{S}}$  ist eine Vorzugsrichtung  $\vec{S}$  definiert (Probennormale), die mit der Polarisationsrichtung des Röntgenstrahles einen Winkel  $\Theta_{\text{E}}$  bildet. Aufgrund der partiellen Ordnung sind die einzelnen mikroskopischen Systeme  $\Sigma_{\text{M}}$  relativ zu  $\Sigma_{\text{S}}$  gedreht. Dabei ist  $\alpha$  der Winkel zwischen dem Normalenvektor der makroskopischen Probe  $\vec{S}$  und der Vorzugsrichtung der mikroskopischen Probe  $\vec{M}$ .  $\beta$  und  $\gamma$  sind die beiden weiteren Euler-Winkel zu Beschreibung der Orientierung zwischen  $\Sigma_{\text{S}}$  und  $\Sigma_{\text{M}}$ .

Orbital eines Mn(III) Ions und der Membrannormalen auf  $50.1^\circ \pm 1.8^\circ$ . Hieraus und aus den Angaben von [Mukerji et al., 1994] folgern sie einen Winkel von  $43 - 56^\circ$  zwischen dem O-O-Vektor eines angenommenen Mn(III)- $\mu\text{O}$ -Mn(IV) Dimers und der Membran-

normalen. Dieses Ergebnis wird am Ende dieses Kapitels eingehender diskutiert werden. In einer weiteren Arbeit wird dieser Winkel ebenfalls bestimmt [Hanley et al., 2000]: Bei Messungen an NO-reduzierten partiell orientierten Proben gehen die Autoren dabei von einem Zustand des Mangankomplexes aus, in dem ein Mn(II)-Mn(III) Dimer vorliegt und folgern auf dieser Grundlage und den Ergebnissen von [Schiller et al., 1998] einen Winkel von ca.  $20^\circ$  zwischen Membranebene und  $\mu$ -oxo-Ebene, was im Gegensatz zur zuvor zitierten Arbeit steht. Da dieses Ergebnis für einen artifiziell erzeugten Zustand bestimmt wurde, dessen Struktur dem nativen  $S_1$  oder  $S_2$  nicht zwangsläufig gleich sein muss, wird von einer eingehenderen Diskussion im Folgenden abgesehen.

Wie aus den letzten Abschnitten ersichtlich, erlaubt die EXAFS-Analyse zwar die Bestimmung der Mn-Mn-Winkel, die Bestimmung der Winkel der  $\mu$ -oxo-Ebenen erweist sich jedoch als schwierig. Zwar ist im Röntgenabsorptionsspektrum und speziell auch in der Fouriertransformierten eine deutliche Polarisationsabhängigkeit der ersten Koordinationsschale zu beobachten (siehe z.B. [Schiller et al., 1998]), die Zuordnung zu Strukturelementen des Mangankomplexes (kurzen  $\mu$ -O-Distanzen oder verlängerten Jahn-Teller-Achsen) ist aber nur über spezielle Fit-Ansätze näherungsweise möglich. In [Schiller et al., 1998] wurde mit einem Ansatz gearbeitet, der eine Aufspaltung der ersten Koordinationssphäre in kurze  $\mu$ -oxo-Distanzen bei 1.8 Å und längere Distanzen beinhaltet. Unter Verwendung von Fourier-isolierten Spektren wurde dort der mittlere Winkel zwischen der Membrannormalen und dem 1.8-Å-Rückstreuer-Vektor zu  $63^\circ$  bis  $70^\circ$  bestimmt. Am Ende dieses Kapitels werden diese LD-EXAFS-Resultate mit den Aussagen der XANES-Simulationen verglichen.

Messungen über einen längeren  $k$ -Bereich, die jedoch mit beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sind, könnten hier weiter führen, da die wachsende Anzahl freier Parameter im EXAFS-Fit entsprechend  $N = 2/\pi\Delta k\Delta R + 1$  eine feinere Aufspaltung der ersten Koordinationsschale erlauben würde. Einen Fortschritt kann hier die quantitative Analyse der Polarisationsabhängigkeit der Röntgenabsorptionskanten durch *ab-initio* Simulationen bringen, da die Kantenstruktur vor allem durch die Geometrie der ersten Koordinationssphäre am Absorber bestimmt wird. In ersten Simulationen konnte gezeigt werden, dass die neueste FEFF-Version in der Tat in der Lage ist, die Polarisationsabhängigkeit von XAS-Kanten quantitativ zu reproduzieren [Dau et al., 2003; Liebisch et al., 2004], und dass die Kanten sehr sensitiv hinsichtlich der Orientierung der kurzen  $\mu$ -oxo-Distanzen sind. Durch Berücksichtigung der partiellen Ordnung der Membranfragmente in einem hier entwickelten Ansatz sowie durch Anpassung des OEC-Modells an die EXAFS-Daten lassen sich auch quantitative Aussagen ableiten. Beides soll in den folgenden Abschnitten besprochen werden.

## 8.2 Theorie der Röntgenabsorption in partiell vektoriell orientierten Proben

Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Röntgenphotons durch ein Atom oder Molekül kann nach Fermis "Goldener Regel" für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $P_{if}$  vom Ausgangszustand  $|i\rangle$  in den Endzustand  $|f\rangle$ , hervorgerufen durch eine zeitabhängige Störung  $V(t) = \overline{V}e^{-i\omega t}$ , berechnet werden

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \overline{V} | i \rangle|^2 \rho_f(E), \quad (8.1)$$

wobei  $\rho_f(E)$  die Dichte der Zustände im Endzustand des Systems ist. Störungsrechnung in Dipolnäherung für eine ebene, linear polarisierte elektromagnetische Welle, deren Polarisationsrichtung in Richtung des Einheitsvektors  $\vec{\epsilon}$  weist führt auf den Ausdruck [Stöhr, 1992]:

$$\mu(\vec{\epsilon}) \sim |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (8.2)$$

Ausführen des Betragsquadrates und entsprechende Benennung der Komponenten ergibt hieraus:

$$\begin{aligned} \mu(\vec{\epsilon}) = & \epsilon_x^2 \mu_{xx} + \epsilon_y^2 \mu_{yy} + \epsilon_z^2 \mu_{zz} \\ & + 2 \epsilon_x \epsilon_y \mu_{xy} + 2 \epsilon_y \epsilon_z \mu_{yz} + 2 \epsilon_z \epsilon_x \mu_{zx} . \end{aligned} \quad (8.3)$$

Diese Gleichung beschreibt einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe [Brouder, 1990], der sich als Ellipsoid visualisieren lässt, weshalb im Folgenden von *Absorptionsellipsoiden* gesprochen wird. Wie aus Gleichung 8.3 ersichtlich, wird ein solches Ellipsoid durch 6 unabhängige Parameter beschrieben (6  $\mu_{ij}$  bzw. 3 Winkel und die Längen der drei Hauptachsen). Das Simulationsprogramm FEFF bietet nun zwar die Möglichkeit, Simulationen für linear polarisierte Strahlung auszuführen, liefert aber nicht direkt die gesuchten Tensorkomponenten. Diese müssen daher aus einzelnen Simulationen für sechs unabhängige Polarisationsrichtungen bestimmt werden, was wie folgt geschieht: Um die Raumrichtung und Länge der Hauptachsen des Ellipsoids zu bestimmen, wird dessen Definitionsgleichung als quadratische Form geschrieben:

$$1 = a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{12}xy + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx \quad (8.4)$$

bzw. in Matrixschreibweise  $\mathbf{A}$

$$1 = \vec{x}^T \mathbf{A} \vec{x} \quad (8.5)$$

Im System der Hauptachsen des Ellipsoids geht Gleichung 8.4 bzw. 8.5 in die sogenannte Normalform [Bronstein und Semendjajew, 2002]

$$1 = \frac{x^2}{L_1^2} + \frac{y^2}{L_2^2} + \frac{z^2}{L_3^2} \quad (8.6)$$

über. Dieses Hauptachsensystem wird gerade von den Eigenvektoren der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{A}$  gebildet, und für die zu den Eigenvektoren gehörenden Eigenwerte ist Gl. 8.6 erfüllt. Die Richtung der drei Eigenvektoren entspricht also gerade der der drei Hauptachsen  $\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$  und  $\vec{v}_3$  des Ellipsoids und die zugehörigen Eigenwerte  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  sind mit der Länge  $L_i$  der Hauptachsen über

$$L_i = 1/\sqrt{D_i} = 1/\mu_i ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (8.7)$$

verknüpft. In der numerischen Implementation (xmu\_to\_ellipsoid\_5.m, Anhang A.2.2) wird zunächst aus einer Simulation mit einer festgelegten Polarisationsrichtung (davon werden sechs benötigt) für jeden Punkt auf der Energieachse ein Vektor  $\vec{P}$  bestimmt, dessen räumliche Orientierung durch die Polarisationsrichtung gegeben ist, während der Betrag der Absorption  $\mu(E)$  entspricht (vgl. Abb. 8.6). Aus sechs Vektoren dieser Art wird ein Gleichungssystem gebildet

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_x^{(1)2} & P_y^{(1)2} & P_z^{(1)2} & 2P_x^{(1)}P_y^{(1)} & 2P_y^{(1)}P_z^{(1)} & 2P_z^{(1)}P_x^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ P_x^{(6)2} & P_y^{(6)2} & P_z^{(6)2} & 2P_x^{(6)}P_y^{(6)} & 2P_y^{(6)}P_z^{(6)} & 2P_z^{(6)}P_x^{(6)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{22} \\ a_{33} \\ a_{12} \\ a_{23} \\ a_{31} \end{pmatrix}, \quad (8.8)$$

aus dessen Lösung die  $a_{ij}$ , also die sechs Tensorkomponenten, bestimmt werden. Aus der dann vorliegenden Koeffizientenmatrix  $\mathbf{A}$  lassen sich darauf folgend unter Anwendung von *Matlab*-Standardfunktionen die Eigenwerte und Eigenvektoren und somit die Beträge und Richtungen der Hauptachsen bestimmen.

In den nächsten Absätzen soll, ausgehend von der bekannten Polarisationsabhängigkeit der Spektren  $\mu(E, \vec{\epsilon})$  im Koordinatensystem des absorbierenden Atoms  $\Sigma_A$ , ein Ausdruck  $\mu(E, \Theta_E)$  für die Polarisationsabhängigkeit der Spektren im makroskopischen System der Probe,  $\Sigma_S$ , abgeleitet werden, wobei  $\Theta_E$  der Winkel zwischen dem E-Feld-Vektor des Röntgenstrahls und dem Normalenvektor der makroskopischen Probe  $\vec{S}$  ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Absorbersystem  $\Sigma_A$  relativ zum System der Membran bzw. ganz allgemein zu einem Referenzsystem  $\Sigma_M$  eine beliebige Orientierung aufweisen kann, während die einzelnen mikroskopischen Membransysteme  $\Sigma_M$  bezüglich des makroskopischen Probensystems  $\Sigma_S$  partiell vektoriell orientiert sind, d.h. dass zwischen den Normalenvektoren der Membranen  $\vec{M}$  und dem Normalenvektor der makroskopischen Probe  $\vec{S}$  eine Vorzugsausrichtung besteht. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen sowie die Bezeichnung der Winkel und Vektoren ist in Abb. 8.1 (C) und (D) illustriert.

Schreibt man den Ausdruck für die Absorption  $\mu(E, \vec{\epsilon})$  in Gl. 8.3 als Produkt des Richtungskosinus der Komponenten des E-Feld-Einheitsvektors mit den Hauptachsen  $\vec{v}_i$  des Ellipsoids

$$\mu(E, \vec{\epsilon}) = (\vec{v}_1 \cdot \vec{\epsilon}_1)^2 + (\vec{v}_2 \cdot \vec{\epsilon}_2)^2 + (\vec{v}_3 \cdot \vec{\epsilon}_3)^2 \quad (8.9)$$

und zerlegt die Ausdrücke für die Hauptachsen in Richtung und Betrag,

$$\mu_i = |\vec{v}_i|^2, \quad \Theta_i = \angle(\vec{v}_i, \vec{\epsilon}) \quad (8.10)$$

so erhält man Ausdrücke der Art

$$\mu(E, \vec{\epsilon}) = \sum_{i=1}^3 \mu_i (\vec{v}_i \cdot \vec{\epsilon}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \mu_i \cos^2 \Theta_i \quad (8.11)$$

Dies gilt für das dem Absorber zugehörige Koordinatensystem  $\Sigma_A$ .

Ausgehend von Gl. 8.11 lässt sich ein Ausdruck für den Fall partieller vektorieller Orientierung ableiten. Hierbei ist zunächst die Orientierung des Absorbersystems, in welchem die *ab-initio* Simulationen stattfinden, bezüglich der allgemein denkbaren Vorzugsrichtung (Membrannormale) beliebig. Im vorliegenden Fall wird die Vorzugsrichtung durch die Membrannormale  $\vec{M}$  gegeben, und das Absorptionsellipsoid eines absorbierenden Ions des Mangankomplexes kann relativ zu ihr beliebig rotiert werden. Jede anzunehmende Orientierung kann durch eine Rotation (Matrix  $R_{MA}$ ) des Absorbersystems  $\Sigma_A$  in das Membransystem  $\Sigma_M$  beschrieben werden (Abb. 8.1, C). Das bedeutet für die drei Hauptachsen der Absorption

$$\vec{v}_i^{(M)} = R_{MA} \vec{v}_i^{(A)}, \quad (8.12)$$

wodurch Gl. 8.11 übergeht in eine Beziehung im Membransystem.

$$\mu(E, \vec{\epsilon}) = \sum_{i=1}^3 \mu_i \left( \vec{v}_i^{(M)} \cdot \vec{\epsilon}_i \right)^2. \quad (8.13)$$

Die experimentell zugängliche Polarisation des Röntgenstrahl-E-Feld-Vektors ist im Koordinatensystem  $\Sigma_S$  der Probe gegeben, relativ zu welchem die Membranfragmente

partiell orientiert sind, d.h. jeder Winkel  $\alpha$  zwischen den Normalenvektoren der Probe  $\vec{S}$  und der Membranfragmente  $\vec{M}$  tritt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf. Abb. 8.1 (D) zeigt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen. Für partiell orientierte Proben (Membranstapel) lässt sich die relative Orientierung des Proben-Systems  $\Sigma_S$  und des Membransystems  $\Sigma_M$  durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung bezüglich der Abweichung von der Membran-Normalen angeben.

$$P = P(\alpha, \beta, \gamma) \rightarrow P(\alpha) \quad (8.14)$$

Hier ist  $\alpha$  der Winkel zwischen Membran- und Probennormalen und  $\beta$  und  $\gamma$  sind die noch fehlenden beiden Eulerschen Winkel für die Rotation  $\Sigma_M \rightarrow \Sigma_S$ , wie sie in [Bronstein und Semendjajew, 2002] definiert sind (Abb. 8.1, C). Die Normierung der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird so gewählt, dass das Integral über alle möglichen Orientierungen 1 ergibt.

$$\int_0^{\pi/2} d\alpha \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma P(\alpha) \sin(\alpha) = 4\pi^2 \int_0^{2\pi} d\gamma P(\alpha) \sin(\alpha) = 1 \quad (8.15)$$

Ein spezielles Modell zur Beschreibung partiell orientierter Proben ist die Annahme einer Gauß-Verteilung [Blum et al., 1978; Friesner et al., 1980; Nairn et al., 1981, 1980].

$$P(\alpha) = A e^{-\frac{\alpha^2}{2\Omega^2}} \quad (8.16)$$

Für eine durch  $\Omega$  bestimmte Breite der Verteilungsfunktion besteht eine Wahrscheinlichkeit  $P(\alpha)$  dafür, dass das Membransystem gegenüber dem Proben-System gekippt ist. Die beiden Extremfälle sind  $\lim_{\Omega \rightarrow 0}$  und  $\lim_{\Omega \rightarrow \infty}$  und entsprechen den Fällen perfekter Orientierung bzw. isotroper Verteilung. Es ist anzumerken, dass diese Verteilungsfunktion nur für relativ kleine Werte von etwa  $\Omega < \pi/4$  sinnvoll ist. Da nur vektorielle Orientierung betrachtet wird, kann der elektrische Feldvektor im Proben-System als

$$\vec{E}/E = (-\sin\Theta_E, 0, \cos\Theta_E) \quad (8.17)$$

beschrieben werden. Im Koordinatensystem der Membran  $\Sigma_M$  ist die Orientierung eines Vektors bezüglich der Membrannormalen durch den Winkel  $\cos\Theta_i = \vec{v}_i \cdot \vec{M}$  zwischen Vektor (Absorber-Rückstreuer bzw. Hauptachsenorientierung) und Membrannormalen definiert (vgl. Gl. 8.10). Die Frage ist nun, wie sich die partielle Orientierung des Membransystems (also der Membranstapel) auf das Spektrum auswirkt, das unter einem bestimmten Winkel  $\Theta_E$  zwischen elektrischem Feldvektor und Probennormalen gemessen wird. Dazu wird die Rotationsmatrix von  $\Sigma_M$  nach  $\Sigma_S$  mit Hilfe der Euler-Winkel ausgedrückt. Es ist

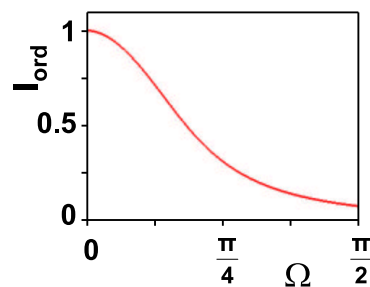
$$R_{SM} = \begin{pmatrix} \cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha \sin\beta \sin\gamma & \sin\beta \cos\gamma + \cos\alpha \cos\beta \sin\gamma & \sin\alpha \sin\gamma \\ -\cos\beta \sin\gamma - \cos\alpha \sin\beta \cos\gamma & -\sin\beta \cos\gamma + \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma & \cos\alpha \cos\gamma \\ \sin\alpha \sin\beta & -\sin\alpha \cos\beta & \cos\alpha \end{pmatrix} \quad (8.18)$$

[Bronstein und Semendjajew, 2002]. Ein Vektor, dessen Komponenten im Membransystem gegeben sind, wird dann im Probensystem als

$$\vec{v}^{(S)} = R_{SM} \vec{v}^{(M)} \quad (8.19)$$

geschrieben. Die  $v_i$ , die die zu den Hauptachsen gehörenden Einheitsvektoren darstellen und im Membransystem gegeben sind, müssen nach 8.19 ins Probensystem transformiert werden. Aus Gl. 8.13 ergibt sich so

$$\mu(E, \vec{\epsilon}) = \sum_{i=1}^3 \mu_i (\epsilon_i \cdot \mathbf{R}_{sm} v_i)^2. \quad (8.20)$$



**Abbildung 8.2:** Ordnungsparameter als Funktion des "Mosaic-spread"-Winkels

Das ist ein Ausdruck, der von  $\vec{\epsilon}$  (dem Vektor des E-Feldes),  $\vec{v}_i$  (den Hauptachsen des Absorptionstensors) und den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  (den Parametern der Rotation des Membransystems gegenüber dem Probensystem) abhängt. Im nächsten Schritt erfolgt die Integration über alle möglichen Orientierungen unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit für den jeweiligen Zustand.

$$\mu(E, \vec{\epsilon}) = \int_0^{\pi/2} d\alpha \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sum_{i=1}^3 \mu_i \cos^2 \Theta_{v_i, \epsilon} P(\alpha) \sin(\alpha) \quad (8.21)$$

Die Integration nach  $\beta$  und  $\gamma$  erfolgt problemlos, da der Integrand von ihnen nicht abhängt, nur die Integration nach  $\alpha$  ist etwas aufwändiger. Man erhält als Ergebnis

$$\mu(\mathbf{E}, \Theta_{\mathbf{E}}) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \mu_i + \frac{1}{6} (3 \cos^2(\Theta_{\mathbf{E}}) - 1) I_{\text{ord}} \sum_{i=1}^3 \mu_i (3 \cos^2(\Theta_i) - 1). \quad (8.22)$$

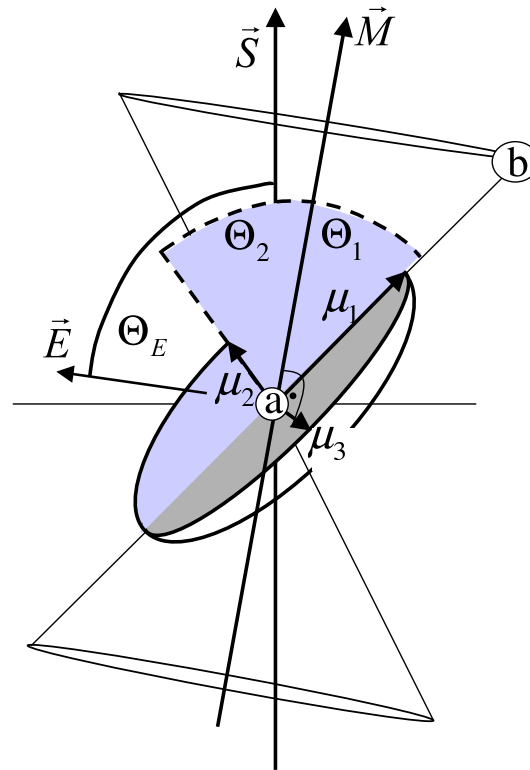
Hier definiert  $\cos \Theta_i = \vec{v}_i \cdot \vec{M}$  wieder den Winkel zwischen Membrannormalen  $\vec{M}$  und den Richtungen der Hauptachsen  $\vec{v}_i$  des Absorptionstensors bei der Energie  $E$  und gegeben im Membransystem; die  $\mu_i$  sind der Betrag der Absorption entlang der Hauptachsen und  $\Theta_{\mathbf{E}}$  ist der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des E-Feld-Vektors  $\vec{E}$  und der Probennormalen  $\vec{S}$ . Der Ordnungsparameter  $I_{\text{ord}}$  beinhaltet die Orientierungswahrscheinlichkeiten  $P(\alpha)$  und ist definiert als

$$I_{\text{ord}} = 2\pi^2 \int_0^{\pi/2} (3 \cos^2(\alpha) - 1) P(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (8.23)$$

und variiert zwischen  $I_{\text{ord}} = 0$  im Fall isotroper Verteilung der Membranorientierungen und  $I_{\text{ord}} = 1$  im Fall perfekter Orientierung. In Abb. 8.2 ist die Abhängigkeit des Ordnungsparameters vom "Mosaic-spread"-Winkel dargestellt.

Betrachtet man das Ergebnis für die Dichroismus-Gleichung 8.22, so sind einige interessante Eigenschaften zu beobachten. Die Beziehung ist eine Verallgemeinerung des Ergebnisses aus [Dittmer und Dau, 1998, Gl. 7]. Anders formuliert, stellt die hier entwickelte Theorie des Röntgenabsorptions-Linear-Dichroismus an partiell orientierten Proben eine Verallgemeinerung der LD-XAS-Theorie für partielle Orientierung unter der ausschließlichen Betrachtung von Einfachstreuung dar, was kurz gezeigt werden soll: Der Einfachstreuungspfad erfordert Rotationssymmetrie bezüglich des Rückstreuvektors (es gibt nur die Möglichkeit paralleler oder senkrechter Orientierung aber keine dritte Dimension) und der





**Abbildung 8.3:** Schema der Dichroismus-Berechnung im Spezialfall der Einfachstreuung entlang eines Streupfades vom Absorber a zum Streuer b.  $\Theta_E$  bezeichnet den Winkel zwischen dem Normalenvektor der makroskopischen Probe  $\vec{S}$  und dem elektrischen Feldvektor des Röntgenstrahles  $\vec{E}$ . Für eine Polarisationsrichtung des E-Feld-Vektors parallel zu  $\vec{ab}$  ist die Absorption gegeben durch  $\mu_1$ , für eine Polarisationsrichtung senkrecht dazu durch  $\mu_2 = \mu_3$ .  $\Theta_1$  ist der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung der mikroskopischen Vorzugsrichtung  $\vec{M}$  (Membrannormale) und dem Vektor  $\vec{ab}$ ,  $\Theta_2$  der Winkel zwischen  $\vec{M}$  und der Richtung von  $\mu_2$ . Da das Absorptionsellipsoid in diesem Fall zum Rotationsellipsoiden entartet ist, ist eine Wahl der Richtungen von  $\mu_2$  und  $\mu_3$  möglich, sodass der Winkel zwischen  $\vec{M}$  und der Richtung von  $\mu_3$  zu  $90^\circ$  wird.

allgemeine Absorptionstensor geht so über in ein Rotationsellipsoid mit einer Hauptachse entlang dem Absorber-Rückstreuer-Vektor  $\vec{R}_{ab}$  und den anderen beiden Hauptachsen senkrecht dazu (vgl. Abb. 8.3). Unter diesen Bedingungen schreibt sich Gleichung 8.11 als:

$$\begin{aligned} \mu(E) &= \mu_1 \cos^2 \Theta_1 + \mu_2 \cos^2 \Theta_2 + \mu_3 \cos^2 \Theta_3 \\ &= \mu_{\parallel} \cos^2 \Theta_{ER} + 2 \mu_{\perp} \sin^2 \Theta_{ER} \end{aligned} \quad (8.24)$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass die beliebig drehbaren  $\vec{v}_{2,3}$  so gewählt werden können, dass immer gilt  $\Theta_3 = 90^\circ$ . Ferner wurde die Beziehung  $\cos \alpha = \sin(90^\circ - \alpha)$  benutzt.  $\Theta_{ER}$  ist der Winkel zwischen Rückstreuvektor und E-Feld-Vektor. Dies entspricht der Ausgangsformulierung in [Dittmer und Dau, 1998, Gl. 2] mit den Entsprechungen  $\mu_{\parallel} \rightarrow \chi^c$  und  $\mu_{\perp} \rightarrow \chi^s$ . Der Spezialfall resultiert also aus dem allgemeinen Zusammenhang durch die Forderung der Rotationssymmetrie und der Orientierung einer Hauptachse entlang des Rückstreuvektors. Alternativ lässt sich die Auswirkung dieser Symmetrieeinschränkung auf die Dichroismus-Beziehung (Gl. 8.22) untersuchen. Unter den Annahmen  $\mu_2 = \mu_3$ ,

$\Theta_2 = \pi/2 - \Theta_1$  und  $\Theta_3 = \pi/2$  folgt:

$$\begin{aligned} \mu(E, \Theta_E) &= \frac{1}{3}(\mu_1 + 2\mu_2) + \frac{1}{6}(3\cos^2\Theta_E - 1) I_{ord} \times \\ &\quad \left[ \mu_1 (3\cos^2\Theta_1 - 1) + \mu_2 (3(1 - \cos^2\Theta_1) - 1) + \mu_2 \left(3\cos^2\frac{\pi}{2} - 1\right) \right] \\ &= \frac{1}{3}(\mu_1 + 2\mu_2) + \frac{1}{2}(3\cos^2\Theta_E - 1) I_{ord} (\mu_1 - 2\mu_2) (3\cos^2\Theta_1 - 1) \end{aligned} \quad (8.25)$$

Setzt man  $\mu_1 \rightarrow \chi^c$  und  $\mu_2 \rightarrow \chi^s$ , so ist das gerade das Ergebnis, das in [Dittmer und Dau, 1998] für Einfachstreuung abgeleitet wurde.

### 8.3 Die Polarisationsabhängigkeit der Kantenspektren des Mangankomplexes

Solange keine Röntgenabsorptionsdaten von PSII-Einkristallen vorliegen, sind partiell orientierte Membranstapel die einzige Möglichkeit, durch polarisationsabhängige Messungen Informationen über die räumliche Orientierung des Mangankomplexes aus XAS-Messungen zu gewinnen. Unter Verwendung der in Kap. 8.2 entwickelten Ausdrücke lässt sich abschätzen, wie groß der dichroische Effekt bei perfekter Orientierung wäre. Man zerlegt Gl. 8.22 in einen isotropen und einen anisotropen Anteil unter Aussparung der  $\Theta_E$ -Abhängigkeit und des Ordnungsparameters.

$$\mu(E, \Theta_E) = \mu_{iso} + \mu_{uniso} I_{ord} (3 \cos^2 \Theta_e - 1) \quad (8.26)$$

mit

$$\mu_{iso} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \mu_i \quad \text{und} \quad \mu_{uniso} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \mu_i (3 \cos \Theta_i - 1)$$

Aus einem Satz polarisationsabhängig gemessener Spektren lassen sich dementsprechend der isotrope und der anisotrope Anteil berechnen.

$$\mu_{uniso} = \frac{\mu^{(\Theta_1)} - \mu^{(\Theta_2)}}{3 I_{ord} (\cos^2 \Theta_1 - \cos^2 \Theta_2)} \quad (8.27)$$

Der isotrope Teil lässt sich ebenfalls anhand von Gl. 8.26 berechnen bzw. lässt sich die Abweichung des  $55^\circ$ -Spektrums vom isotropen Spektrum abschätzen:

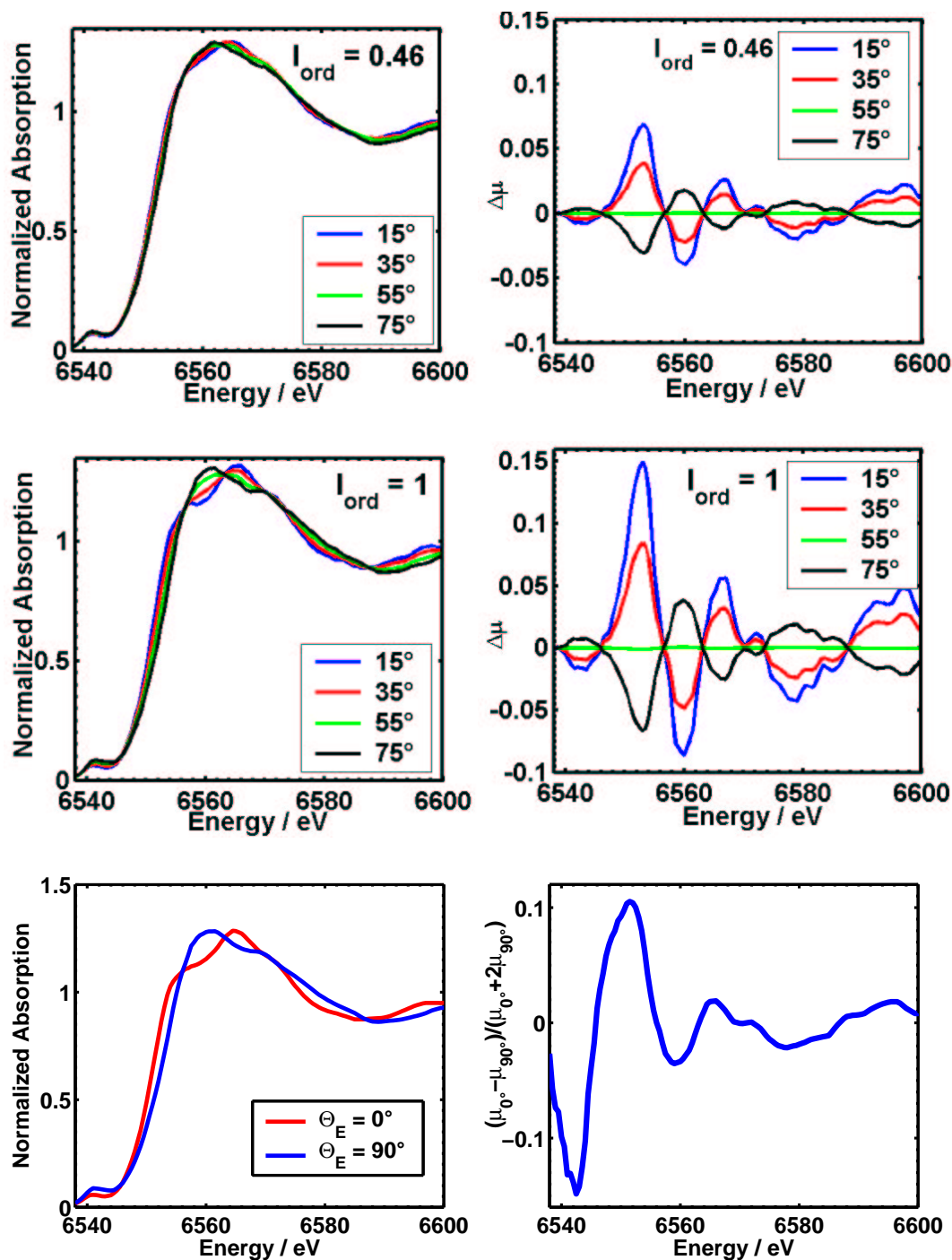
$$\mu_{iso} = \mu(\Theta_E) - \mu_{uniso} I_{ord} (3 \cos^2 \Theta_E - 1) \quad (8.28)$$

Für  $\Theta_E = 54.7^\circ$ , den sogenannten magischen Winkel, verschwindet der  $(3 \cos^2 \Theta_E - 1)$ -Ausdruck, d.h. das Spektrum entspricht dem einer unorientierten Probe. Für  $\Theta_E = 55^\circ$  beträgt der Ausdruck in der Klammer  $-0.013$ . Das  $55^\circ$ -Spektrum entspricht also bis auf einen Fehler im Prozentbereich dem isotropen Spektrum und kann an dessen Stelle verwendet werden. Im Folgenden wird zur Auswertung des Dichroismus der Röntgenabsorption das Differenzspektrum zwischen experimentell zugänglicher Orientierung von Probe und Röntgenstrahl

$$\mu_{ld}(\Theta_E) = \mu(\Theta_E) - \mu_{iso} \approx \mu(\Theta_E) - \mu(55^\circ) \quad (8.29)$$

verwendet. Bei der Orientierungsanalyse in den nächsten Abschnitten ermöglicht diese Definition eine Abschätzung des Einflusses des Orientierungsgrads auf die simulierten polarisationsabhängigen Spektren. Die wohl üblichere Definition, in Analogie zu beispielsweise optischer Dichroismusspektroskopie, wäre

$$\tilde{\mu}_{ld} = (\mu_{0^\circ} - \mu_{90^\circ}) / (\mu_{0^\circ} + 2 \mu_{90^\circ}) . \quad (8.30)$$



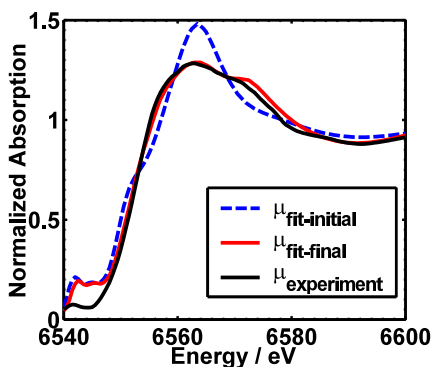
**Abbildung 8.4:** Polarisationsabhängigkeit der Röntgenabsorptionskantenspektren vom Mangan-komplex des PSII (linke Spalte) sowie des anisotropen Anteils am XANES-Spektrum  $\mu_{ld}$  (rechte Spalte) für partielle Orientierung (oben,  $I_{ord} = 0.46$ ) sowie extrapoliert auf den Fall perfekter Orientierung (Mitte,  $I_{ord} = 1$ ) für vier experimentell zugängliche Winkel; Kantenspektren für die Grenzfälle  $0^\circ$  und  $90^\circ$  und  $I_{ord} = 1$  (unten links) sowie das normierte LD-Signal  $\tilde{\mu}_{ld} = (\mu_{0^\circ} - \mu_{90^\circ}) / (\mu_{0^\circ} + 2\mu_{90^\circ})$  (unten rechts). Nähere Erläuterungen: siehe Text.

Diese hat den Vorteil, dass der Wert  $\tilde{\mu}_{ld}$  bereits für partielle Orientierung korrigiert und auf die Grenzpolarisierungen bezogen ist. Für den Vergleich von simulierten mit experimentellen Spektren erweist sich dieser scheinbare Vorzug jedoch als Nachteil, da die

Unsicherheiten in der Bestimmung des Orientierungsgrads nicht in die "theoretischen", sondern in die "experimentellen" Daten eingehen.

Abbildung 8.4 illustriert die Überlegungen aus diesem Abschnitt. In der oberen Reihe sind die polarisationsabhängigen Spektren (links) bzw. ihr anisotroper Teil  $\mu_{ld}(\Theta_E)$  (rechts) dargestellt, so wie sie im LD-XAS-Experiment gemessen wurden [Iuzzolino et al., 1998; Dittmer, 1999; Dau et al., 2001]. In der mittleren Zeile sind dieselben Spektren für einen angenommenen Ordnungsparameter von  $I_{ord} = 1$  gezeigt, und es wird deutlich, um wieviel stärker die die experimentell messbare Polarisationsabhängigkeit für perfekt orientierte Proben wäre. Die letzte Zeile visualisiert die unter den Grenzpolarisierungen  $\Theta_E = 0^\circ$  und  $\Theta_E = 90^\circ$  für perfekt orientierte Proben erwarteten Spektren. Aus diesen kann man in Analogie zu anderen Spektroskopiemethoden ein Dichroismussignal nach der Definition 8.30 berechnen.

## 8.4 Ermittlung eines geeigneten Dimer-Modells als Ausgangspunkt für die LD-XANES-Simulationen

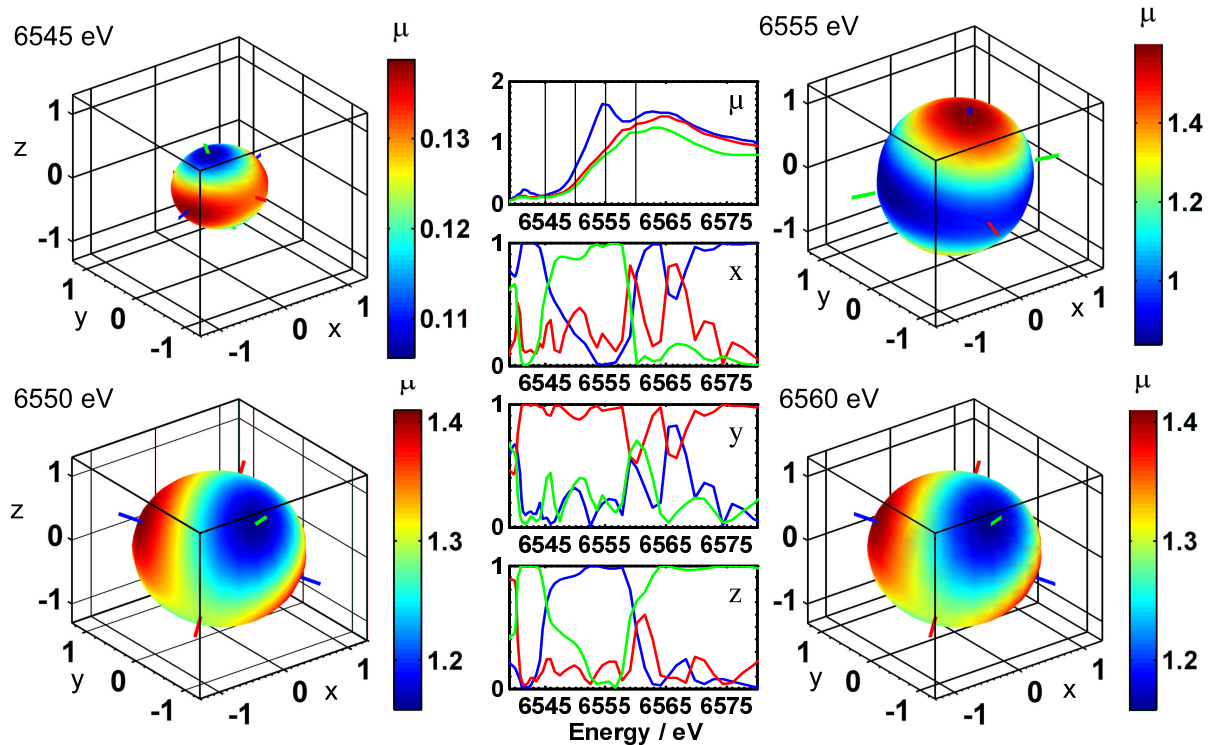


**Abbildung 8.5:** Ergebnis eines XANES-Fits für das isotrope  $S_1$ -Spektrum des Mangankomplexes.

Aus dem so gewonnenen Modell (vgl. Kap. 7.1, Abb. 7.6) lassen sich nun für jeden der vier Mangan-Absorber die energieabhängigen Hauptachsen der Absorptionsellipsoide berechnen, d.h. für jede Energie des Spektrums werden die Längen der drei Hauptachsen und ihre Orientierung gemäß Gl. 8.7 numerisch aus sechs unabhängigen FEFF-Simulationen bestimmt. (Dieses Vorgehen ist in *build\_xmu\_3D.m* implementiert; vgl. Anhang A.3). Als Illustration ist in Abb. 8.6 ein Beispiel für die Form und die Lage der Absorptionsellipsoide gezeigt. Es wird deutlich, dass die Orientierung und die Form der Ellipsoide von der Energie abhängen.

In ähnlicher Weise fasst Abb. 8.7 die Energieabhängigkeit der Tensorhauptachsen für zwei typische Mangan-Zentren zusammen: ein  $Mn^{III}$ - und ein  $Mn^{IV}$ -Ion. Nach eingehender Betrachtung kann man aus diesen Darstellungen Ansätze zum Verständnis des Polarisationsverhaltens der PSII-Kanten gewinnen. Der Übersichtlichkeit halber sind beide Absorber idealisiert: Das  $Mn^{III}$ -Zentrum weist äquatoriale Distanzen von  $1.82 \text{ \AA}$  auf, sowie senkrecht dazu, also in z-Richtung, eine Jahn-Teller-Achse mit Mn-Ligand-Distanzen von  $2.3 \text{ \AA}$ . Der Winkel  $\angle \left( O_{\mu}^{(1)} - Mn^{III} - O_{\mu}^{(2)} \right)$  beträgt  $81^\circ$ . Für das  $Mn^{IV}$ -Zentrum sind die  $\mu$ -oxo-Distanzen etwas kürzer ( $1.80 \text{ \AA}$ ), während sowohl die trans- als auch die axialen

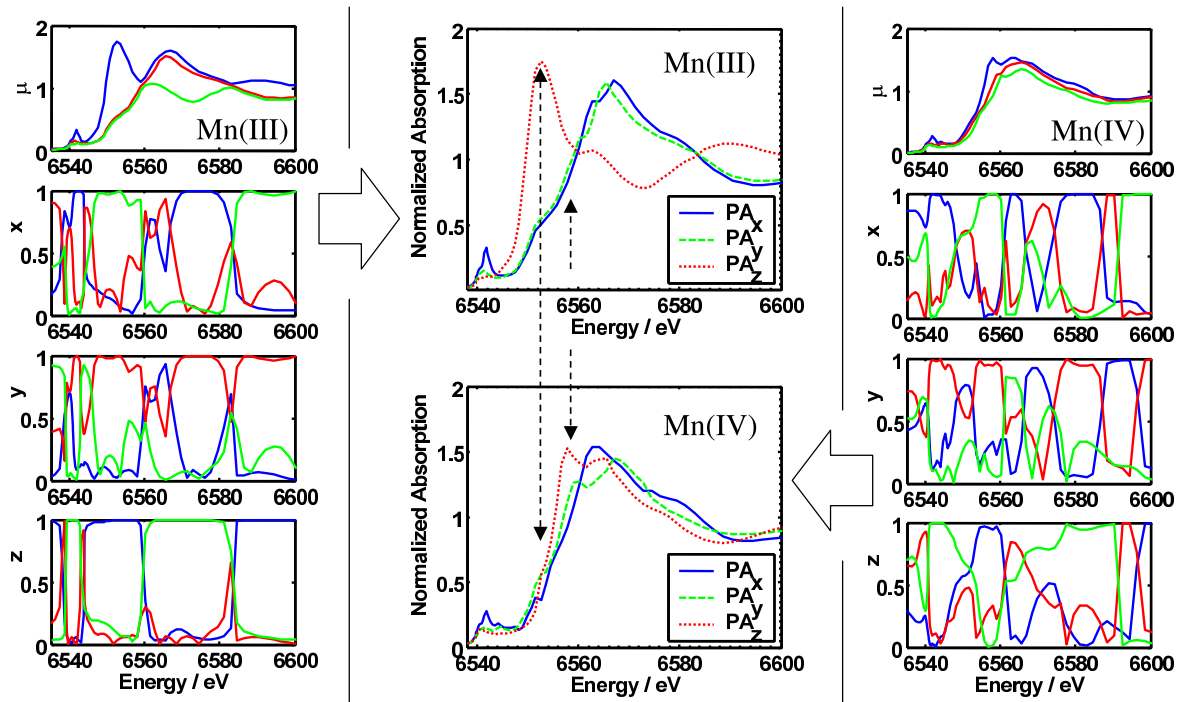
Der Aufbau eines Modells für die Simulation polarisationsabhängiger Kantenspektren folgt zunächst dem in Kap. 7.1 beschriebenen Vorgehen der Anpassung der Modellstruktur an die EXAFS-Daten (RDF) und die XANES-Spektren. Da der Versuch, die Polarisationsabhängigkeit zu simulieren, nur mit einem realistischen isotropen Spektrum sinnvoll ist, ist dieser Prozess der Optimierung der unzugänglichen Parameter nötig. Wie im Weiteren gezeigt wird, hängt das Ergebnis von dieser Prozedur aber nur unwesentlich ab. Die wesentlichen *Matlab*-Programme und -Hilfsprogramme für die recht komplexe Fit-Prozedur sowie für die im Folgenden diskutierten Polarisationsimulationen sind im Anhang A.3 dokumentiert.



**Abbildung 8.6:** Absorptionellipsoide berechnet aus FEFF-Simulationen. Der Wert von  $\mu$  ist für die jeweilige Richtung des E-Feld-Vektors zweifach "codiert": Zum einen entspricht der Abstand der Ellipsoidoberfläche vom Koordinatenursprung  $\sqrt{\mu}$ ; zum anderen ist die Farbcodierung entsprechend  $\mu$  gewählt. Dadurch liegen die Hauptachsen mit den größten bzw. kleinsten  $\mu_i$ -Werten bei den Flächen roter bzw. blauer Farbe. Die für die Ellipsoiddarstellung ausgewählten Energien entsprechen Positionen im Vorkantenbereich (A), direkt am Fuß der Kante (B), knapp unterhalb des Maximums der Kante (C) und am Maximum (D). Die Berechnungen wurden für ein fünffach koordiniertes Mn(III)-Ion durchgeführt. Man beachte die verschiedenen Bereiche der Achsen und der Farbskalen sowie die unterschiedliche Ausrichtung der maximalen und minimalen Absorption. Die Darstellung in der mittleren Spalte illustriert die Änderung der drei Hauptachsen mit der Energie: der oberste Graph zeigt die Absorption  $\mu_i$  entlang der drei Achsen, während die unteren drei Graphen die x-, y- und z-Komponenten der Einheitsvektoren in Hauptachsenrichtung zeigen. Die Hauptachse mittlerer Länge (rote Linie) beispielsweise ist über weite Energiebereiche in y-Richtung ausgerichtet (y-Komponente nahe 1), während die Raumorientierung der längsten und kürzesten Hauptachse bei ca. 6545 eV und 6557 eV umschlägt.

Liganden gleich entfernt bei 1.92 Å liegen. Das Mn<sup>IV</sup>-Zentrum ist also 1.) deutlich symmetrischer als das Mn<sup>III</sup>-Zentrum und 2.) ist der mittlere Mangan-Ligand-Abstand (1.88 Å) um 0.1 Å kleiner als am Mn<sup>III</sup> (1.98 Å). Im Gegensatz zu den EXAFS- und XANES-angepassten Modellen sollen hier nur die wesentlichen Aussagen diskutiert werden, ohne quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment anzustreben.

In Abb. 8.7 sind die entsprechenden Hauptachsen und die "kartesisch projizierten" Spektren dargestellt. Die mittlere Graphik zeigt die Hauptachsen der Absorption, sortiert nach ihrer maximalen Komponente (x, y oder z). Diese Darstellung hat ausschließlich illustrativen Wert, da für den Fall, dass die Hauptachsen nicht (wie hier) näherungsweise mit den kartesischen Koordinatenachsen zusammen fielen, ein falsches Bild entstünde. In der rechten und linken äußeren Spalte zeigt die oberste Graphik jeweils die Absorption



**Abbildung 8.7:** Hauptachsen der Absorptionsellipsoide: Länge und Komponenten der kartesischen Koordinaten berechnet für die zwei hypothetisch Mangan-Absorber: Links  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6$  mit verlängerter Jahn-Teller Achse, rechts  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6$  mit verkürzten  $\mu$ -oxo-Distanzen. Jeweils in der obersten Graphik ist die Absorption entlang der Hauptachse dargestellt, darunter die x-, y- und z-Komponenten der Einheitsvektoren in Richtung der entsprechenden Hauptachsen. Mitte: Absorptionshauptwerte sortiert nach dominierender Komponente der zugehörigen Hauptachse.

in Richtung der drei Hauptachsen des Absorptionsellipsoids. Die unteren drei Graphiken stellen die x-, y- bzw. z-Komponente der zugehörigen Einheitsvektoren dar.

In der linken Spalte von Abb. 8.7 fallen für das dargestellte  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spektrum drei Bereiche ins Auge:

A.) zwischen 6550 und 6560 eV sind zwei Achsen fast gleich lang (rot und grün), während die dritte Achse (blau) demgegenüber deutlich verlängert ist; das Ellipsoid wäre entsprechend rotationssymmetrisch und gestreckt. Die Richtung der Hauptachsen fällt fast vollständig mit den kartesischen Achsen zusammen, und das Maximum der Absorption findet sich in z-Richtung, also entlang der Jahn-Teller-Achse. Nach den XANES-Bindungslängen-Überlegungen (Kap. 3.3 und [Dau et al., 2003]) entspricht das Maximum bei 6553 eV genau den 2.30 Å-Distanzen der Liganden. Eine entsprechende Zuordnung zwischen Kanten-Strukturen und Molekülorbitalen im Zusammenhang mit der XAS-Polarisationsabhängigkeit findet sich auch in der Literatur [Haack et al., 2000].

B.) zwischen 6560 und 6584 eV besitzt die Absorption in z-Richtung ein Minimum, während das Maximum in x-y- bzw., oberhalb 6570 eV, in x-Richtung weist.

C.) Oberhalb 6584 eV ist das Maximum wieder entlang der z-Achse gerichtet, während die Absorption in der x-y-Ebene isotrop ist. Letzteres entspricht einer Entartung des Absorptionstensors zum Rotationsellipsoiden.

Die erhöhte Symmetrie am  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum schlägt sich zunächst in einer verringerten Polarisationsabhängigkeit des Spektrums nieder (Abb. 8.7 rechts). Interessanterweise

ist in diesem Fall aber jegliches polarisationsabhängige Verhalten auf die verkürzten  $\mu$ -oxo-Sauerstoffatome zurückzuführen, da die axialen Liganden ( $z$ -Richtung) und die nicht-brückenden Liganden in der  $x$ - $y$ -Ebene sich in derselben Entfernung vom Absorber befinden. Das Maximum bei ca. 6558 eV (oberster Graph, blaue Linie), das  $z$ -orientiert ist (die blauen  $x$ - und  $y$ -Komponenten verschwinden in diesem Bereich, die  $z$ -Komponente ist fast 1), ist also nicht auf spezielle verlängerte Distanzen in  $z$ -Richtung zurückzuführen, sondern ein Effekt senkrecht zur  $\mu$ -oxo-Ebene. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die polarisationsabhängigen Spektren von PSII-Membranfragmenten in genau diesem Bereich (6556 - 6563 eV) eine Inversion aufweisen (vgl. 8.4, rechte Spalte). Ein anderer spektraler Bereich, der auch im experimentellen Spektrum markant ist, reicht von 6573 - 6584 eV und ist durch eine  $x$ -Ausrichtung des Absorptionsmaximums gekennzeichnet, also einem Maximum der Absorption in Richtung des Mangan-Mangan-Vektors.

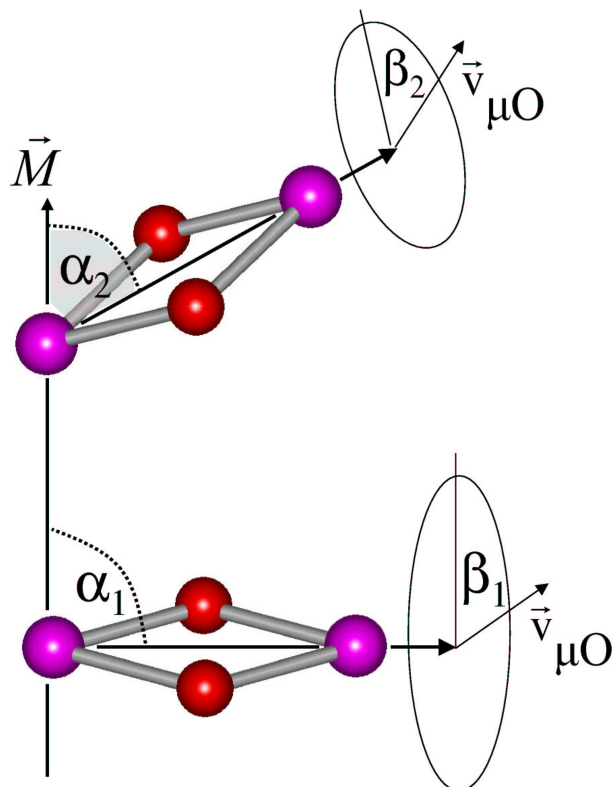
Auch wenn die Polarisationsabhängigkeit für das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ion aufgrund der Jahn-Teller-Achse deutlich größer ist, sind im nur leicht  $\mu$ -oxo-verkürzten Beispiel spektrale Merkmale zu finden, die spezifisch für die  $\mu$ -oxo-Ebene sind. Da im  $S_1$ -Zustand des OEC beide Effekte anzunehmen sind, wird speziell der Einfluss des Modells auf das Ergebnis der  $\mu$ -oxo-Brückenorientierung diskutiert.

## 8.5 Beschreibung der Orientierungs-Fit-Prozedur

Ziel dieses Abschnittes ist es, eine Fitprozedur zu entwickeln, die Rückschlüsse von den simulierten XANES-Spektren auf die Orientierung des PSII-Mangankomplexes erlaubt. Dabei sollen der spekulative Bias (Simulation erfolgt mit konkretem Modell für die unbekannte Struktur des Manganclusters) minimiert und Informationen aus der EXAFS-Analyse sowie anderen Techniken (Kristallstrukturanalyse, EPR etc.) berücksichtigt werden.

Ausgehend von Gl. 8.22 lässt sich für ein beliebiges Modell unter Annahme eines vorgegebenen Ordnungsparameters  $I_{\text{ord}}$  für einen beliebigen Winkel  $\Theta_E$  das Absorptionsspektrum berechnen. In die Berechnung gehen weiterhin die Winkel zwischen der Membrannormalen  $\vec{M}$  und den Absorptionstensorhauptachsen ein. Da der zeitkritische Schritt an den Simulationen die FEFF-Berechnungen sind, wird zunächst die Lage des Absorptionstensors im Absorbersystem  $\Sigma_A$  berechnet, wobei  $\Sigma_A$  über den Mn-Mn-Vektor als  $x$ -Richtung und die Verbindungslinie zwischen den beiden  $\mu$ -oxo-Sauerstoffatomen als  $y$ -Richtung definiert ist. In diesem System kann dann der Vektor der Membrannormalen beliebig orientiert werden, beschrieben durch die sphärischen Winkel  $\theta_m$  und  $\phi_m$ . Durch die Ausrichtung der Membrannormalen relativ zum Koordinatensystem des Absorbers sind auch der Winkel  $\alpha_{\text{MnMn}}$  zwischen Membrannormale und Mn-Mn-Vektor sowie der Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  zwischen der Projektion von  $\vec{M}$  in die  $y$ - $z$ -Ebene des Absorbersystems und der  $\mu$ -oxo-Ebene (also  $\vec{e}_x \times \vec{e}_y$ ) festgelegt (vgl. Abb. 8.1 A und B sowie Abb. 8.8 zur Definition der Winkel und zur Geometrie). Da im Falle des Mangankomplexes zwei  $\mu$ -oxo-Brücken vorliegen, wird diese Betrachtung für zwei separate Mn -  $\mu\text{O}_2$  - Mn-Dimere durchgeführt.

Die Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der beiden Mn-Mn-Vektoren im PSII-Mangankomplex sind aus LD-EXAFS Messungen bekannt (siehe oben) und stellen Nebenbedingungen an die Orientierung von  $\vec{M}$  dar. Es verbleiben die Orientierungen der  $\mu$ -oxo Ebenen,  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , als unbekannt Parameter.



**Abbildung 8.8:** Winkel zur Beschreibung der Lage der  $\mu$ -oxo-Brücken im Mangankomplex. Die x-Achse des Koordinatensystems der beiden Absorber eines Dimers  $\Sigma_A$  zeigt in Richtung der Verbindung zwischen den beiden Manganzentren. Die y-Achse zeigt in Richtung der Verbindungslinie der beiden Brückensauerstoffatome  $\vec{v}_{\mu O}$ . Im Koordinatensystem des Dimers  $\Sigma_A$  ist der Winkel zwischen  $\mu$ -oxo-Ebene und Membrannormalen  $\vec{M}$  definiert als  $\beta_{\mu O} = \arctan \frac{\vec{e}_z^{(M)}}{\vec{e}_y^{(M)}}$ , wobei  $\vec{e}^{(M)}$  der Einheitsvektor in Richtung der Membrannormalen ist. Der Winkel zwischen dem Mn-Mn-Vektor  $\vec{v}_{Mn-Mn}$  ist  $\alpha_{MnMn} = \arctan \frac{\vec{e}_x^{(M)}}{\vec{e}_y^{(M)}}$ .

Der Grad an Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wird durch den quadratischen Fehler

$$R_{LD}(\vec{M}) = \frac{\sum (\mu_{ld}^{sim}(\Theta_E) - \mu_{ld}^{exp}(\Theta_E))^2}{\sum (\mu_{ld}^{exp}(\Theta_E) - \mu_{ld}^{exp}(55^\circ))^2} \quad (8.31)$$

erfasst. Diese Definition hat den Vorteil, dass die Abweichung zwischen den absoluten experimentellen und simulierten Absorptionsspektren nicht in die Fehlersumme eingeht, sondern nur der polarisationsabhängige Anteil. In allen folgenden Simulationen ist  $\Theta_e = 15^\circ$  gewählt.

Für die Abhängigkeit der skalaren Größe  $R_{ld}$  von zwei Parametern  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bietet sich eine zweidimensionale Darstellung als  $R_{ld}(\beta_1, \beta_2)$  an, wie sie den nächsten Abschnitten benutzt wird.

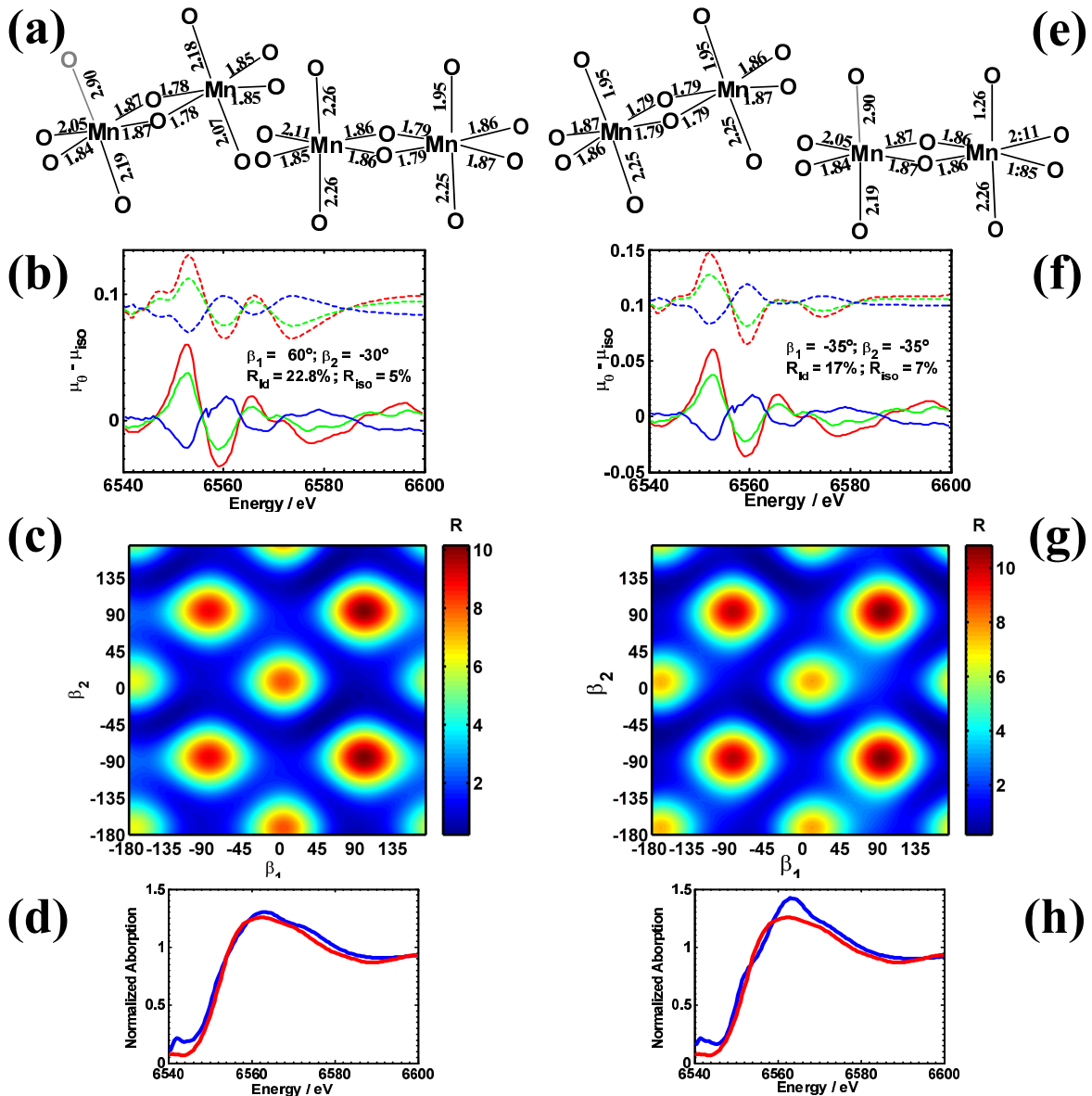


## 8.6 Diskussion der Ergebnisse für verschiedene $S_1$ -Modelle

Ziel des folgenden Abschnitts ist es, Aussagen über die Orientierung der  $\mu$ -oxo-Einheiten, die Bestandteil des PSII-Mangankomplexes sind, aus der Polarisationsabhängigkeit der Röntgenabsorptionskantenstruktur abzuleiten. Zunächst sollen anhand eines speziellen Modells die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt werden, bevor im Weiteren der Einfluss des konkreten Modells untersucht wird. Analysiert wird ein System aus zwei  $\mu$ -oxo-verbrückten Mn-Dimeren, das in Kapitel 7.6 konstruiert wurde. Der Oxidationszustand entspricht  $Mn_2^{III}Mn_2^{IV}$ . Aus LD-EXAFS-Messungen können zwei Mn-Mn-Vektoren unterschieden werden, die hier zunächst als  $\alpha_1 = 60^\circ$  und  $\alpha_2 = 90^\circ$  angenommen sind [Dittmer, 1999]. Die Mn-Ligand-Distanzen sind den EXAFS-Ergebnissen angepasst (unter Berücksichtigung der Valenz-Abstands-Regeln für die mittleren Abstände der einzelnen Oxidationszustände und Koordinationszahlen). Durch die EXAFS-Anpassung wird eine Distanzhomogenität erzwungen, die vor allem für die  $Mn^{IV}$ -Ionen recht kräftig erscheint, aber, wie bereits erwähnt, mit Ergebnissen aus DFT-Studien vergleichbar ist [Siegbahn, 2000]. Da die Zuordnung der einzelnen Manganionen zu den vier Positionen im Modell nicht bekannt ist, müssen alle denkbaren Kombinationen betrachtet werden, sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung der beiden Dimere aus den verschiedenen  $Mn^{III}$ - und  $Mn^{IV}$ -Zentren als auch auf die beiden möglichen Orientierungen der Mn-Mn-Achsen der Dimere. Ist es also entscheidend, ob beispielsweise beide  $Mn^{III}$  in einem Dimer oder in verschiedenen angeordnet sind? Und wie wirkt sich die Zuordnung zum  $90^\circ$ - bzw.  $60^\circ$ -Dimer aus? Mit dem Vergleich dieser Kombinationen ist ein erster inhärenter Test für die Modellabhängigkeit der Ergebnisse gegeben.

Abbildung 8.9 zeigt zwei Kombinationen für das XANES-optimierte Modell: Im linken Teil ist die getroffene Zuordnung der Oxidationszustände zu den Dimeren  $[Mn^{III}L_5 Mn^{IV}L_6]$ - $[Mn^{III}L_6 Mn^{IV}L_6]$ , im rechten  $[Mn^{IV}L_6 Mn^{IV}L_6]$ - $[Mn^{III}L_5 Mn^{III}L_6]$ . In beiden Fällen ist der Gesamtverlauf des Dichroismus-Spektrums reproduziert. Obwohl die visuelle Übereinstimmung in Abb. 8.9 (a-d) besser erscheint als in (e-f), ist der  $R_{ld}$ -Wert im zweiten Fall etwas kleiner. In Abb. 8.9 (d) und (h) ist zu erkennen, dass die Übereinstimmung der isotropen Spektren vor allem in (a-d) sehr gut ist. Der Hauptunterschied zwischen den Spektren im linken und im rechten Teil von Abb. 8.9 liegt im Bereich zwischen 6565 und 6580 eV, wo (b) eine Überkreuzung der Spektren reproduziert, während (f) nur eine Annäherung aufweist. Das absolute Minimum der Fehlerfunktion liegt für Modell (a) bei  $(\beta_1 = 60^\circ; \beta_2 = -30^\circ)$  und für Modell (b) bei  $(\beta_1 = 35^\circ; \beta_2 = -35^\circ)$ . In Abb. 8.9 (c) und (g) finden sich Darstellungen der zugehörigen 2D-Verteilungen des  $R_{ld}$ -Fehlerwertes. In beiden Fällen variiert der R-Wert zwischen etwa 0.2 und ca. 9. Die Maxima liegen im wesentlichen an den Ecken der Quadranten, also bei  $(\beta_1, \beta_2) = (0^\circ, 0^\circ), (90^\circ, 90^\circ), (90^\circ, -90^\circ), (-90^\circ, 90^\circ)$  etc.. In einem Umkreis von ca.  $30^\circ$  um diese Punkte ist der R-Wert noch mindestens 5 Mal höher als im Minimum. Zwischen diesen Fehlermaxima liegen Bereiche mittleren und geringen Fehlers. Dabei fällt auf, dass die Lage der Minima nicht symmetrisch, d.h. der Fehler bei  $(\beta_1 = -45^\circ; \beta_2 = -45^\circ)$  und  $(\beta_1 = 45^\circ; \beta_2 = 45^\circ)$  nicht gleich ist.

Diese Tatsache überrascht auf den ersten Blick, erklärt sich jedoch aus der Lage der Membrannormalen zur Rotationsachse (dem Mn-Mn-Vektor) (Abb. 8.10) Sind beispielsweise, wie in diesem Fall, die  $\mu$ -O Sauerstoffatome aus der  $\vec{v}_{Mn-Mn} \times \vec{v}_{O-O}$ -Ebene gedreht, so ist der Winkel zwischen Membrannormalen und  $\vec{v}_{Mn-\mu O}$  für  $\beta = +45^\circ$  und  $\beta = -45^\circ$  verschieden und somit auch das simulierte Spektrum sowie der  $R_{ld}$ -Wert. Für für einen



**Abbildung 8.9:** Orientierung der  $\mu$ -oxo-Ebene. Fit der Winkel  $\beta_1$  und  $\beta_2$  in einem XANES-optimierten Modell (Details im Text) in zwei Konfigurationen. (a)-(d)  $[Mn^{III}L_5 - Mn^{IV}L_6]_{60^\circ} + [Mn^{III}L_6 - Mn^{IV}L_6]_{90^\circ}$  und (e)-(h)  $[Mn^{IV}L_6 - Mn^{IV}L_6]_{60^\circ} + [Mn^{III}L_5 - Mn^{III}L_6]_{90^\circ}$  (a) und (e) zeigen jeweils schematisch das zugrundeliegende Modell. In (b) und (f) ist das Ergebnis für die Kombination der beiden Orientierungen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  mit dem geringsten  $R_{\text{id}}$ -Wert dargestellt, während (c) und (g) die Abhängigkeit des  $R_{\text{id}}$ -Wertes von den  $\mu$ -oxo-Orientierungen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  wiedergeben. Der Vergleich der isotropen Spektren mit den experimentellen Daten findet sich in (d) und (h). Die Unterschiede bestehen vor allem im Verlauf zwischen 6565 und 6580 eV, wo (b) die Kreuzung der Spektren nicht voll reproduziert (jedoch andeutet), obwohl der R-Wert für den ganzen Fit etwas geringer ist. Die 2D-Struktur ist in beiden Fällen sehr ähnlich.

Winkel  $\alpha = 0^\circ$  besteht Isotropie bezüglich  $\beta$  und für  $\alpha = 90^\circ$  eine  $180^\circ$ -Symmetrie. Für alle Werte dazwischen sind solche einfachen Symmetrieaussagen nicht möglich. Abbildung 8.11 veranschaulicht den Grund für die fehlende Symmetrie anhand der Struktur der Dichroismus-Gleichung 8.22. Für ein willkürlich im Raum orientiertes Ellipsoid sind die Winkel zwischen den einzelnen Hauptachsen und der z-Achse (Membrannor-

male) dargestellt. Man sieht sofort, dass für jede einzelne Hauptachse eine Symmetrie bezüglich eines Zenitwinkels  $\Theta_i^{(\max)}$ , bei dem  $\mu_{\text{uniso}}$  maximal wird, vorliegt und es gilt  $\mu_{\text{uniso}}(\Theta_i^{(\max)} - \xi) = \mu_{\text{uniso}}(\Theta_i^{(\max)} + \xi)$ . Für die Summe der drei  $\mu_{\text{uniso}}$ -Terme gilt dies jedoch nicht mehr. Da die Struktur der Mangan-Dimere jedoch nicht sehr weit von einer  $C_2$ -Symmetrie bezüglich des Mn-Mn-Vektors entfernt ist, ist eine näherungsweise Symmetrie in den 2D- $R_{\text{ld}}(\beta_1, \beta_2)$ -Darstellungen zu erkennen. Diese näherungsweise Symmetrie wird um so schlechter, je weiter beispielsweise die Brückensauerstoffatome aus der  $\mu$ -oxo-Ebene verschoben sind, da dies die erwähnte  $C_2$ -Symmetrie bezüglich des Mn-Mn-Vektors besonders stark verletzt.

Die genaue Struktur der  $\mu$ -O-Strukturen im PSII-Mangankomplex ist nicht bekannt, also sind sowohl plane als auch abgknickte Brücken denkbar, zumal sich beide Möglichkeiten in synthetischen Modellen finden. Auch die Orientierung der verlängerten Distanzen am  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (trans zu den  $\mu$ -O-Brückensauerstoffen oder axial zur  $\mu$ -O-Ebene) ist unspezifisch. Die Quadrantenzuordnung muss deshalb ignoriert werden und die Diskussion erfolgt im Bereich  $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ . Am Beispiel heißt das, dass es durch die Unbestimmtheit des Mangankomplexes, von dem nicht bekannt ist, **ob** die  $\mu$ -oxo-Brücken plan oder aus der Ebene verschoben sind, auch nicht möglich ist festzulegen, **wie** die Verschiebung (das Abknicken) der  $\mu$ O-Brücke orientiert ist - hin zur Membrannormale oder von ihr weg.

Unter diesem Gesichtspunkt folgt aus den in Abb. 8.9 gezeigten Ansätzen (a-d) ( $\beta_1 = 40^\circ$ ;  $\beta_2 = 45^\circ$ ) und aus (e-h) ( $\beta_1 = 40^\circ$ ;  $\beta_2 = 40^\circ$ ). Dies ist ein generelles Ergebnis aller Orientierungsfits mit unterschiedlichen Modellen. Der mittlere Winkel zwischen  $\mu$ -oxo-Ebene und Membrannormale ist kleiner als  $45^\circ$ .

Da die Minima in Abb. 8.9 (c) und (g) ausgedehnte Strukturen sind, liegt die Frage nahe, wie genau das absolute Minimum bestimmt ist. Abb. 8.12 stellt Beispiele minimumnaher Parameter dar und illustriert die Sensitivität der XANES-Dichroismus-Analyse. Auch wenn der beste Fit (e) noch deutlich vom Experiment abweicht, so sind doch (a-c) und (f) deutlich weiter von den experimentellen Daten entfernt als (e) und stellen keine Beschreibung des beobachteten Verlaufs dar. Die  $(0^\circ, 90^\circ)$  bzw.  $(90^\circ, 0^\circ)$  Paare liefern sichtbar schlechtere Übereinstimmung (in allen Simulationen) wie auch die angrenzenden Bereiche in Abb. 8.12 (d). In diesem Sinne akzeptabel bzw. möglich scheinen Fits mit höchstens  $2 \min(R_{\text{ld}})$  zu sein, denn aus Gl. 8.31 kann man entnehmen, dass für den Fall, dass die Simulation gar keinen Dichroismus vorhersagt (Isotropie des Modells), der  $R_{\text{ld}}$ -Wert 100 % beträgt. Das bedeutet, dass die Regionen, in denen  $R_{\text{ld}} > 100\%$  ist, der Dichroismus drastisch überhöht vorhergesagt wird.

Das beste erreichte Fitergebnis ist in Abb. 8.13 (e-h) zu sehen. Das zugrunde liegende Modell ist den EXAFS-Ergebnissen angepasst, aber nicht zusätzlich XANES-optimiert. Erstaunlicherweise wird die beste Übereinstimmung erreicht mit einer Kombination aus nur  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]_4$ . Das erscheint auf den ersten Blick unsinnig, ist aber aufschlussreich in verschiedener Hinsicht. In den Überlegungen am Anfang dieses Kapitels wurde von einem Mangankomplex bestehend aus zwei mehr oder weniger separaten Dimeren ausgegangen.

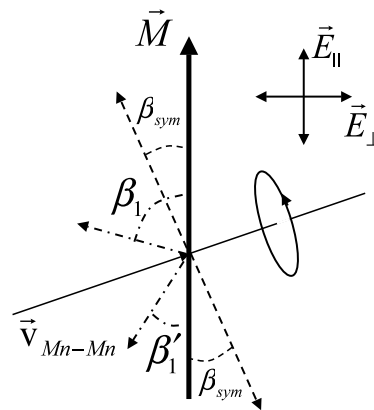
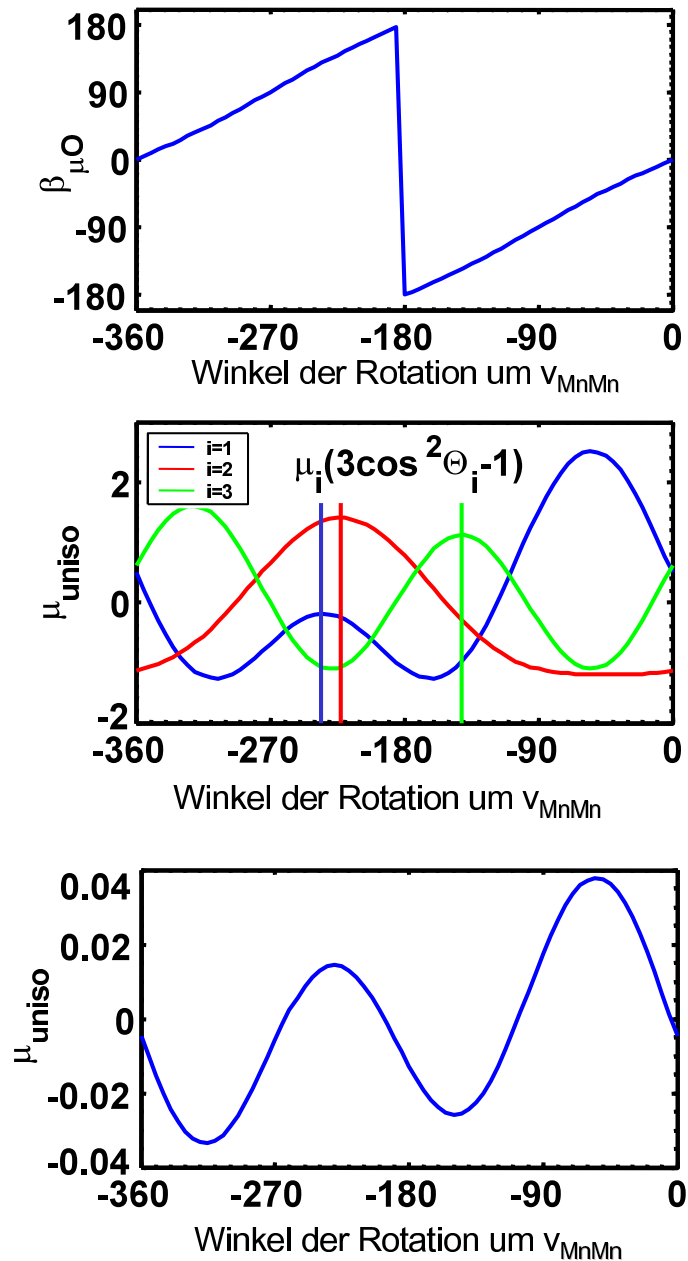
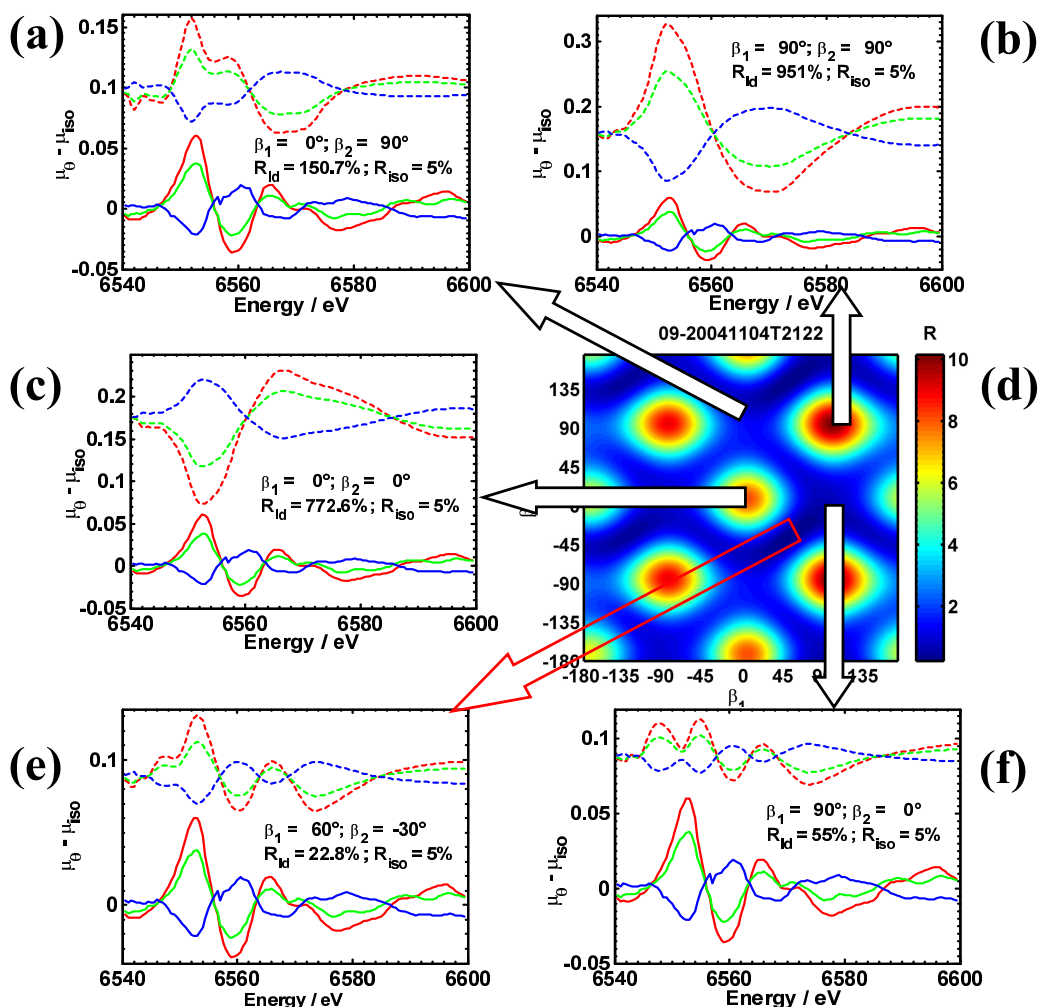


Abbildung 8.10: Schema der  $\mu$ -O Symmetrie



**Abbildung 8.11:** Symmetrie der  $R(\beta_1, \beta_2)$ -Darstellung. Die intuitiv erwartete Symmetrie wird durch die Summe über drei  $\cos^2$ -Beziehungen zerstört. Nur im Fall perfekter Inversions-Symmetrie am Absorber sowie für den Fall  $\alpha = 90^\circ$  ist diese Symmetrie erhalten.

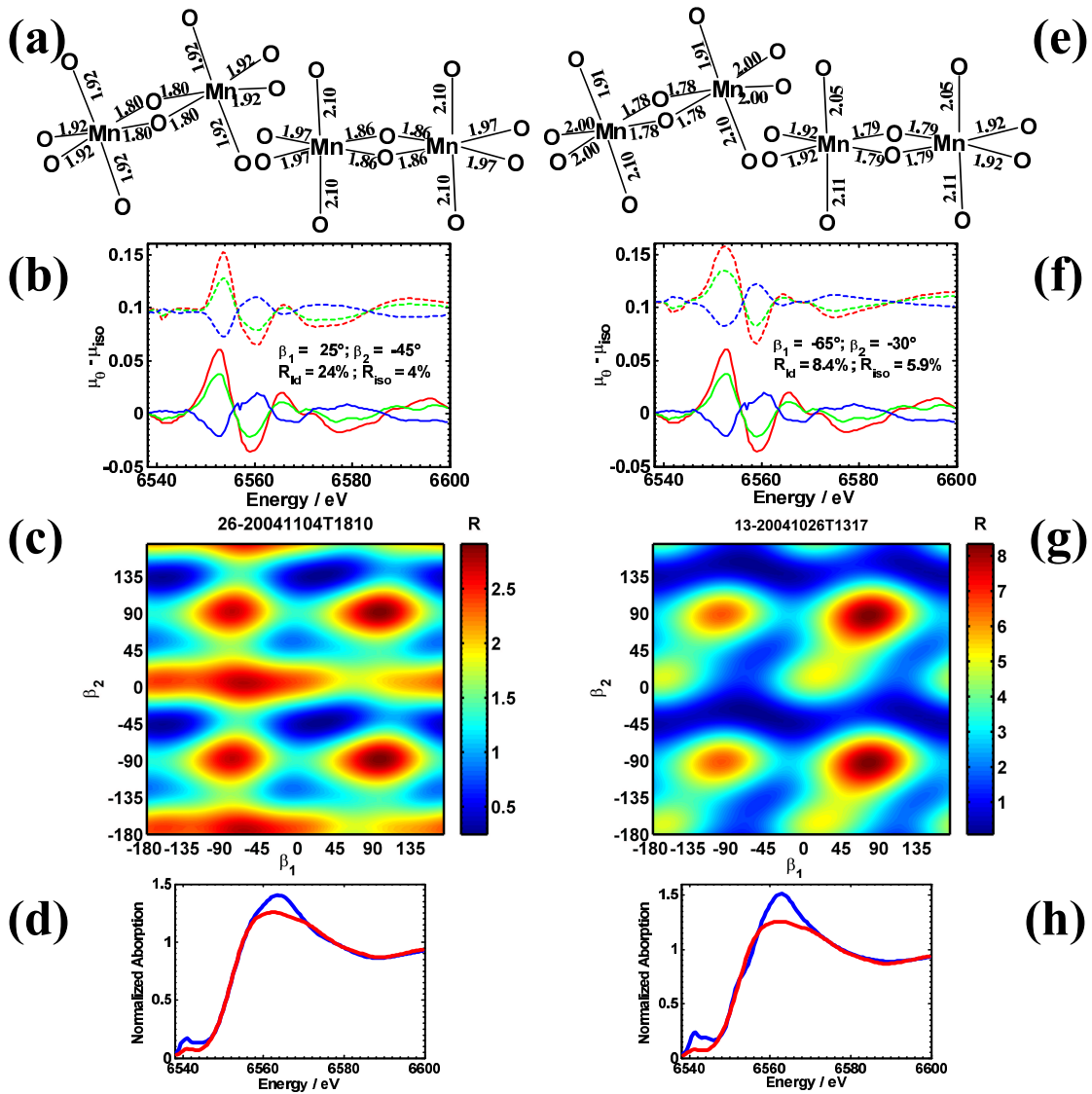
Das ist eine realistische Möglichkeit, aber auch andere Strukturen könnten zu zwei  $\mu_2$ -oxo-Brücken führen, wie z.B. Kuban-artige oder sogenannte Butterfly-Strukturen [DeRose et al., 1994; Britt et al., 2000; Carrell et al., 2002; Sauer und Yachandra, 2002]. In solchen Fällen ist es möglich, dass die Beiträge zum Dichroismus nur von drei Manganionen herrühren und das vierte "Dangler"-Mangan aufgrund isotroper Koordination nicht zum XAS-Dichroismus beiträgt und daher ein  $Mn^{IV}$  in diesem Beispiel gewissermaßen doppelt zählt, da es in beiden  $\mu$ -oxo-Brücken vorkommt. Weiterhin ist die Struktur des einen  $Mn^{IV}$  im Zuge der EXAFS-Anpassung so modifiziert worden, dass es eine ausgeprägte Asym-



**Abbildung 8.12:** Sensitivität der Kantenpolarisationsfits am Doppel-Dimer auf die Orientierung der  $\mu$ -oxo-Ebenen. (d) 2D-Darstellung der Fehlerfunktion  $R_{ld}(\beta_1, \beta_2)$ ; (e) anisotroper Spektralanteil berechnet am Minimum der Fehlerfunktion  $R_{ld}(\beta_1, \beta_2)$  bei  $(\beta_1 = 140^\circ, \beta_2 = -40^\circ)$  sowie bei (a)  $(0^\circ, 90^\circ)$ , (b)  $(90^\circ, 90^\circ)$ , (c)  $(0^\circ, 0^\circ)$  und (f)  $(90^\circ, 0^\circ)$ .

metrie aufweist, ähnlich der von  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen; die Achse senkrecht zur  $\mu$ -oxo-Ebene ist deutlich verlängert, wenn auch weniger stark als für  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (vgl. Abb. 7.6 A3 und B3 bzw. Abb. 7.6, (a)). Das andere Mangan-Ion hingegen ist ein "echtes"  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  mit ausgeprägtem Trans-Effekt. Auch liegt die mittlere Distanz der Liganden der ersten Koordinationsschale mit  $1.93 \text{ \AA}$  etwas über dem nach den Bindungslängen-Valenz-Regeln erwarteten Wert ( $1.91 \text{ \AA}$ ). Die Übereinstimmung der isotropen Spektren ist zwar relativ schlecht, dies könnte jedoch durch ein viertes polarisationsinsensitives Mangan bewirkt sein. Dieses Beispiel illustriert, dass die Polarisationsabhängigkeit eher von bestimmten strukturellen Merkmalen bestimmt wird als vom konkreten Oxidationszustandsmodell.

Die linke Spalte von Abb. 8.13 (a-d) zeigt im Gegensatz zum vorangegangenen Absatz die LD-XAS-Simulation mit einem Modell, das ohne jede Geometrieoptimierung mittels EXAFS-RDF oder durch XANES-Fits erstellt wurde. Es ist daher sehr symmetrisch. Auch hier weicht das Ergebnis von den zuvor besprochenen Simulationen bezüglich des mittleren Winkels der  $\mu$ -oxo-Brücken-Orientierung  $\beta_{\text{maen}}$  nicht drastisch ab. Tab. 8.1 fasst die Ergebnisse für ausgewählte Modelle noch einmal zusammen.



**Abbildung 8.13:** Orientierungsfit mit symmetrischem, nicht EXAFS-angepasstem Modell (a-d) und bestes erreichtes Ergebnis eines Orientierungsfits (e-h): (a)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6 - \text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]_{60^\circ} + [\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6 - \text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6]_{90^\circ}$ , (e)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_5 - \text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]_{60^\circ} + [\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6 - \text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]_{90^\circ}$ . Das Modell (b) entspricht nicht voll den chemischen Erwartungen, wird aber ansatzweise einer  $\mu_3$ -oxo Struktur gerecht.

In Abbildung 8.14 (linke Hälfte) ist noch einmal die bisher betrachtete Fragestellung illustriert: Für welche Kombination der Winkel  $\beta_1$  und  $\beta_2$  der  $\mu$ -oxo-Ebenen der beiden Mangandimere wird der Fehler zwischen simulierter und gemessener Polarisationsabhängigkeit minimal? Die Frage, die sich anschließt, ist, wie stark das erhaltene Ergebnis dabei von der speziellen Wahl des Modells abhängt. Eine Beantwortung dieser Frage soll nun folgen.

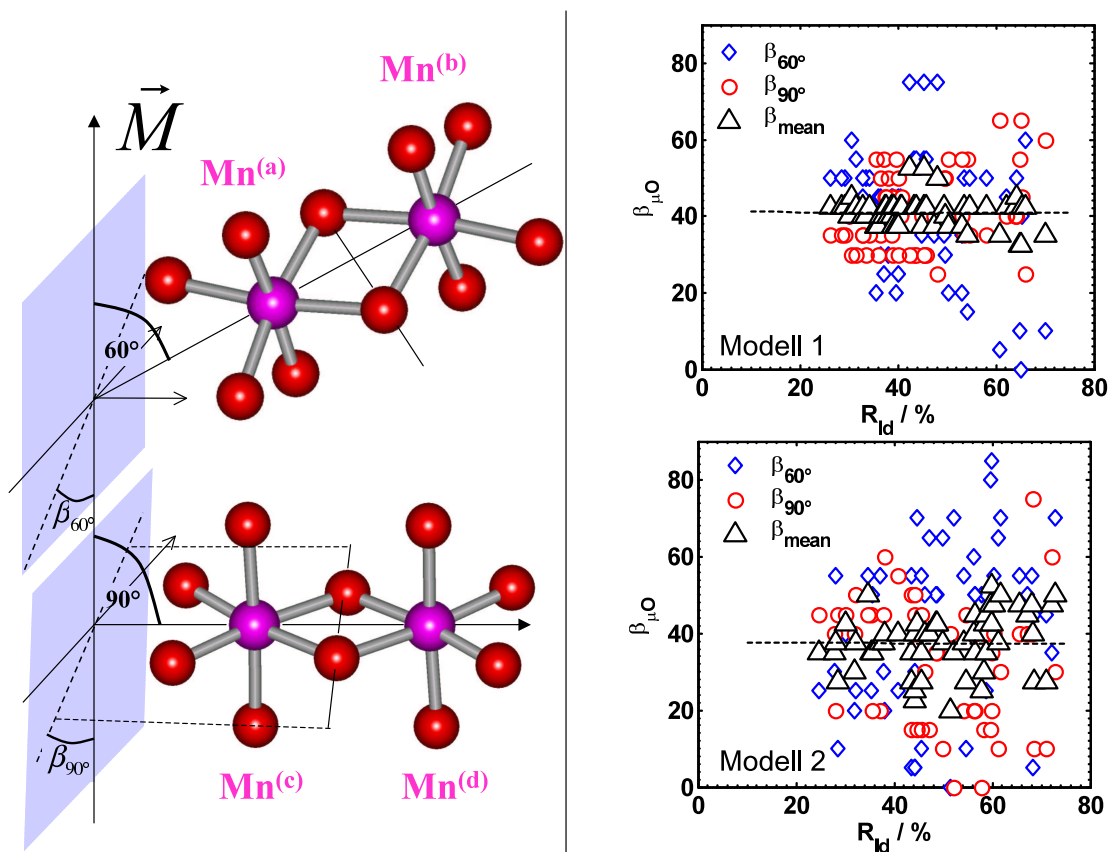
In der rechten Hälfte sind für zwei verschiedene Modelle (oben EXAFS- und XANES-angepasst aus Abb. 8.9, unten idealisiert und sehr symmetrisch aus Abb. 8.13 (a)) die Fitergebnisse  $\beta_{1,2}^{(\text{min})}$  über dem erreichten  $R_{\text{id}}^{(\text{min})}$  dargestellt. Zu jeder Kombination der einzelnen Absorber ( $\text{Mn}^{(\text{a})}$ - $\text{Mn}^{(\text{d})}$ ) in den beiden Mangandimere liefert der Orientierungsfit ein Paar  $(\beta_1^{(\text{min})}, \beta_2^{(\text{min})})$ , aus dem der mittlere Winkel  $\beta_{\text{mean}}$  berechnet werden kann. Nun

#	Dimer-Strukturen	$\alpha$	$\beta$	$\beta_{mean}$	$R_{ld}$	$R_{iso}$	
1	$Mn^{III}L_5 - Mn^{IV}L_6$	60°	30°	35°	49	4	XANES ref.
	$Mn^{III}L_6 - Mn^{IV}L_6$	90°	40°				
2	$Mn^{III}L_6 - Mn^{III}L_6$	60°	45°	35°	24	4	manual BVS
	$Mn^{IV}L_6 - Mn^{IV}L_6$	90°	25°				
3	$Mn^{IV}L_6 - Mn^{IV}L_6$	60°	65°	43°	13	6	best fit
	$Mn^{IV}L_6 - Mn^{IV}L_6$	90°	30°				

**Tabelle 8.1:** Ergebnisse der  $\mu$ -oxo-Orientierungsfits für ausgewählte hypothetische OEC-Modelle. Fit #3 ist nicht in Übereinstimmung mit den postulierten Oxidationszuständen, ergibt aber den kleinsten erreichten  $R_{ld}$ -Wert (zur Interpretation siehe Text).

kann man alle möglichen Kombinationen der Art  $[ab]_{60^\circ} + [cd]_{90^\circ}$ ,  $[cd]_{60^\circ} + [ab]_{90^\circ}$  usw. bilden. Lässt man zu, dass das Originalmodell ersetzt wird durch eine Teilkombination der Gestalt  $[aa,bb]$ , so wächst die Zahl der möglichen Kombinationen, und der Einfluss der einzelnen Absorber auf das Ergebnis kann überprüft werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass im nativen Mangankomplex nur drei Mangan-Ionen über  $\mu$ -oxo-Brücken verbunden sind und das vierte Mangan-Ion beispielsweise über eine mono- $\mu$ -oxo-Brücke mit den übrigen verbunden ist. Dieses Schema kann näherungsweise berücksichtigt werden, indem man neben Kombinationen der Art  $Mn_2^{III}Mn_2^{IV}$  auch solche der Art  $Mn^{III}Mn_3^{IV}$  zulässt, in denen ein  $Mn^{IV}$ -Ion gewissermaßen doppelt gezählt wird. Die Ergebnisse der Orientierungsfits für alle diese Kombinationen sind in Abb. 8.14 (rechts) über dem zugehörigen  $R_{ld}^{(min)}$ -Wert aufgetragen. Auf den ersten Blick ist die obere Graphik, die mit dem EXAFS- und XANES-angepassten und daher unsymmetrischen Modell 1 berechnet worden ist der unteren, die mit dem symmetrischen, nur anhand von Bindungslängen-Valenz-Regeln generierten Modell 2 berechnet wurde, sehr ähnlich. Mit dem Modell 1 lassen sich etwas bessere  $R_{ld}$ -Werte (unter 20 %) erreichen, wie beispielsweise die in Abb. 8.9 gezeigten. Weiterhin liegt der mittlere Winkel  $\beta_{mean}$  in beiden Modellen nahe 40°, wie durch die Regression durch die  $\beta_{mean}$ -Werte (unterbrochene schwarze Linie) angedeutet wird. Die Bereiche von  $\beta \geq 60^\circ$  ( $\mu$ -oxo-Ebene senkrecht zur Membrannormalen) sind in beiden Modellen nicht oder nur um den Preis eines sehr hohen  $R_{ld}$ -Wertes mit den Simulationen vereinbar, ebenso wie kleine Werte von  $\beta$  ( $\mu$ -oxo-Ebene parallel zur Membrannormalen). Die Streuung der Ergebnisse bei kleinen Fehlerwerten ( $R_{ld} < 30\%$ ) ist für das unsymmetrische Modell etwas geringer, und hier erscheinen Werte für die einzelnen  $\mu$ -oxo-Winkel von  $\beta < 30^\circ$  als unwahrscheinlich, während sich dieses untere Limit aus dem symmetrischen Modell eher als  $\beta > 20^\circ$  darstellt. Die Bereiche von  $\beta > 60^\circ$  und  $\beta < 20^\circ$  können also als sehr unwahrscheinlich gelten. Als Mittelwert der mittleren Winkel  $\beta_{mean}$  ergeben sich aus den Daten der oberen Darstellung  $41.4^\circ \pm 3^\circ$ , aus der unteren  $37.5^\circ \pm 6^\circ$ . Der Fehler ist im Sinne einer Standardabweichung aller Kombinationen des Modells gegeben, was zwar nur begrenzt sinnvoll ist, da jedes einzelne Modell möglich wäre, erlaubt jedoch Abschätzung für die Streuung der einzelnen Ergebnisse von den einzelnen Modellen zulässt.

Ohne Abbildung sei eine dritte Methode zur Bestimmung der Zuverlässigkeit der Bestimmung der Winkel  $\beta_{1,2}$  bzw.  $\beta_{mean}$  angeführt: Die Strukturen der in Kapitel 6.5 besprochenen synthetischen  $\mu$ -oxo-Komplexe sind im  $Mn^{III}Mn^{IV}$ - und im  $Mn^{IV}Mn^{IV}$ -Zustand bekannt. Zwar weist weder die gemessene XAS-Kante übermäßige Übereinstimmung mit den Mangankomplex-Daten auf, noch reproduziert die RDF diejenige des PSII-Mangankomplexes. Auch ist der  $Mn^{III}Mn^{IV}$ -Zustand, wahrscheinlich im Unterschied zum



**Abbildung 8.14:** Fitergebnisse für die Orientierung der zwei  $\mu$ -oxo-Ebenen an zwei verschiedenen Modellen, der EXAFS- und XANES-angepassten Struktur in Modell 1 (Abb. 8.9 (a)) sowie der symmetrischen Struktur in Modell 2 (Abb. 8.13 (a)). In der Abbildung links ist nochmals das Schema der Variation der Winkel zwischen  $\mu$ -oxo-Ebene und Membrannormalen in zwei verschiedenen Dimeren illustriert. Die Graphiken in der rechten Hälfte stellen über dem minimal erreichbaren  $R_{ld}$ -Wert eines Modells die entsprechenden Winkel dar, d.h. die Orientierung des Dimers mit einem Winkel von  $60^\circ$  zwischen Mn-Mn-Vektor und Membrannormale ( $\beta_{60^\circ}$ , blaue Quadrate), die Orientierung des  $90^\circ$ -Dimers ( $\beta_{90^\circ}$ , rote Kreise) sowie den Mittelwert aus beiden ( $\beta_{mean}$ , schwarze Dreiecke). Die schwarze unterbrochene Linie entspricht einer linearen Regression der Mittelwerte  $\beta_{mean}$ . Die einzelnen Punktpaare  $R_{ld}^{(min)}(\beta_1, \beta_2)$  entstehen durch die möglichen Kombinationen der vier in einem Modell enthaltenen Absorber in den beiden Dimeren ([ab,cd], [cd, ab], [ac,bd], etc.) Da in allen hier betrachteten PSII-Mangankomplexmodellen zwei  $Mn^{IV}$ - und zwei  $Mn^{III}$ -Ionen simuliert wurden, ergeben sich 58 Paare, wenn man auch Teilkombinationen ([aa,bb] erfasst und alle Fälle von  $Mn_2^{III}Mn_2^{IV}$  sowie auch von  $Mn^{III}Mn_3^{IV}$  berücksichtigt. Die Kombinationen der letzten Art entsprechen 3+1-Geometrien, wie dem "Dangler"-Modell.

PSII, nicht vollständig lokalisiert, und der Anteil an Sauerstoffliganden ist geringer, als in der nativen Struktur vermutet. Trotz all dieser Einwände stellt so eine bekannte Struktur eine Möglichkeit dar, den Grad an Willkür in der Modellbildung zu kontrollieren. Setzt man aus den kristallographisch charakterisierten Strukturen in oben beschriebener Weise Doppel-Dimer-Modelle zusammen und simuliert mit denselben Parametern wie oben den Dichroismus der Röntgenabsorptionskanten, so erhält man  $\beta_{mean} = 40^\circ \pm 1^\circ$  mit den Ober- bzw. Untergrenzen für die einzelnen Winkel  $\beta_1$  und  $\beta_2$  von  $50^\circ$  bzw.  $30^\circ$ . Die so auf drei verschiedene Weisen gewonnenen Modelle liefern also weitgehend identische Ergebnisse!

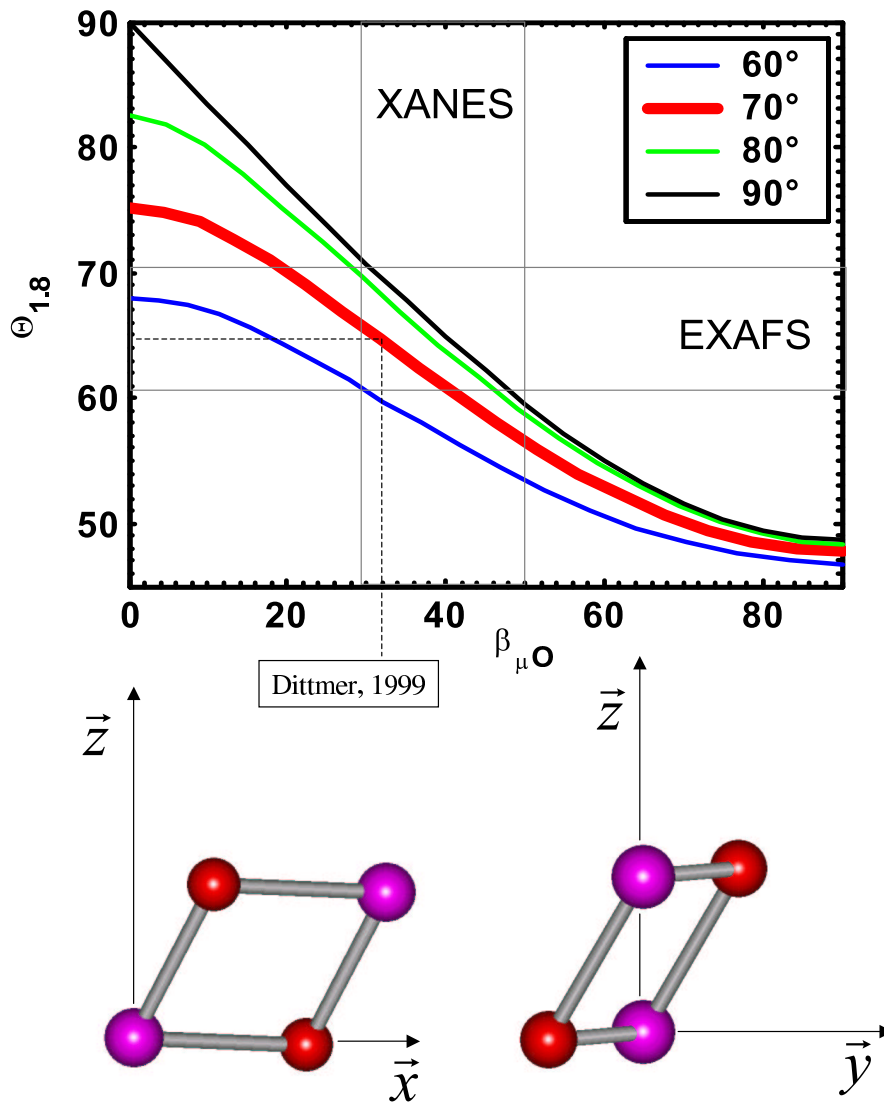


Für die Orientierung eines hypothetischen  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ -Dimers haben Hasegawa et al. [1998] durch Simulation der Orientierungsabhängigkeit des  $S_2$ -"Multiline"-Signals einen Winkel zwischen dem O-O-Vektor der Membrannormalen von  $43^\circ \leq \beta_{\mu\text{O}} \leq 56^\circ$  bestimmt. Hierbei gingen die Autoren aufgrund des damaligen Literaturstandes von zwei  $60^\circ$ -Winkeln ( $\alpha_{\text{MnMn}}$ ) zwischen den beiden Mn-Mn-Vektoren und der Membrannormalen aus.

In den vorliegenden Simulationen korreliert der Winkel  $\beta_{\text{mean}}$  deutlich mit den Winkeln zwischen der Membrannormalen und den Mn-Mn-Vektoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  und zwar in der Weise, dass ein größerer mittlerer Mn-Mn-Winkel  $\alpha_{\text{mean}}$  einen kleineren mittleren  $\mu$ -oxo-Winkel  $\beta_{\text{mean}}$  bewirkt. Führt man die oben gezeigten Rechnungen unter der Annahme von  $\alpha_1 = \alpha_2 = 60^\circ$  durch, so findet man aus dem  $S_1$ -Datensatz einen Winkel  $\beta_{\text{mean}} = 49.4 \pm 4$ , was in den von [Hasegawa et al., 1998] im  $S_2$ -Zustand bestimmten Bereich fällt.

An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass in [Hasegawa et al., 1998] wie auch in [Hanley et al., 2000] von den vier im Mangankomplex vorhandenen Manganionen nur *ein*  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ion betrachtet wird, während bei der Simulation der Polarisationsabhängigkeit der XAS-Kanten die gesamte  $\mu$ -oxo-Brückenstruktur in die Simulation eingeht. Aus den Simulationen an EXAFS-konsistenten Modellen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass nicht nur eine der beiden  $\mu$ -oxo-**Ebenen** gegen die Membrane**ebene** geneigt ist sondern jede einzelne um mehr als  $30^\circ$  und weniger als  $60^\circ$  mit einem Mittleren Winkel von  $50^\circ$ .

In [Schiller et al., 1998] wurde eine polarisationsabhängige EXAFS-Untersuchung an partiell vektoriell orientierten PSII-Membranfragmenten vorgestellt. Die partielle Ordnung der Proben wurde dort in der Theorie für Einfachstreuung korrekt behandelt. Allerdings wurde die Datenanalyse mit Hilfe von Fourier-isolierten Spektren durchgeführt, was zu einer gewissen Überschätzung des mittleren Winkels zwischen der Membrannormalen und den Mn-Mn-Vektoren mit  $\alpha_{\text{Mn}} \approx 80^\circ$  führte. Durch einen geeigneten Fit-Ansatz wurde in der zitierten Arbeit darüberhinaus versucht, Informationen über die Orientierung der  $\mu$ -oxo-Brückenliganden zu gewinnen. Dafür wurde die Winkelabhängigkeit der scheinbaren Koordinationszahlen unter der Annahme bestimmt, dass pro Mangan-Ion zwei kurze Mangan-Ligand-Distanzen bei  $1.8 \text{ \AA}$  sowie vier längere bei einem mittleren Abstand von  $2.0 \text{ \AA}$  vorliegen. Auf der Basis dieses Modell-inspirierten Fit-Ansatzes wurde der mittlere Winkel  $\Theta_{1.8}$  für die kurzen Distanzen in Abhängigkeit vom zugrunde gelegten Unordnungsgrad bestimmt. Das Ergebnis für PSII-Membranfragmente, die aus Spinat extrahiert wurden, lag zwischen minimal  $63^\circ$  und maximal  $72^\circ$ . Der Winkel  $\Theta_{1.8}$  repräsentiert den mittleren Winkel zwischen den kurzen Mn- $\mu\text{O}$ -Distanzen und der Membrannormalen, der bestimmt ist durch die Orientierung des Mn-Mn-Vektors der  $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2$ -Struktur sowie den Winkel  $\angle(\text{O}_\mu - \text{Mn} - \text{O}_\mu)$ . Der Zusammenhang zwischen diesem Winkel  $\Theta_{1.8}$  und dem in der hier vorliegenden Arbeit verwendeten Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  ist in Abb. 8.15 für unterschiedliche Werte  $\alpha_{\text{Mn}}$  dargestellt. Wie aus der Definition von  $\beta_{\mu\text{O}}$  in Abb. 8.1 hervorgeht, ist dieser Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  für den Fall, dass  $\alpha_{\text{Mn}} = 0^\circ$  vorliegt, unbestimmt. Für alle anderen Werte von  $\alpha_{\text{Mn}}$  variiert der Betrag von  $\beta_{\mu\text{O}}$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Der Winkel  $\Theta_{1.8}$  ist für  $\alpha_{\text{Mn}} = 90^\circ$  genau der halbe Winkel  $\angle(\text{O}_\mu - \text{Mn} - \text{O}_\mu)$ , liegt also je nach Modell zwischen  $41^\circ$  und  $45^\circ$ . Ein weiterer Spezialfall zur Illustration des Zusammenhanges zwischen  $\beta_{\mu\text{O}}$  und  $\Theta_{1.8}$  ist  $\alpha_{\text{Mn}} = 90^\circ$  und  $\beta_{\mu\text{O}} = 90^\circ$ . Hier ergibt sich ein mittlerer Winkel von  $90^\circ$  auch für die Winkel  $\Theta_{1.8}$  der Mn- $\mu\text{O}$ -Vektoren zur Membrannormalen. Für  $\beta_{\mu\text{O}} = 0^\circ$  resultiert in diesem Fall ( $\alpha_{\text{Mn}} = 90^\circ$ ) jedoch nicht  $\Theta_{1.8} = 0^\circ$  sondern gemäß  $\sin \bar{\Theta}_{1.8} = (\sin \Theta_{1.8}^{(1)} + \sin \Theta_{1.8}^{(2)})/2$  ein mittlerer Winkel  $\bar{\Theta}_{1.8} = 49^\circ$  [Schiller et al., 1998]. Für mögliche Orientierungen des Mn-Mn-Vektors im PSII-Mangankomplex ist der Zusammenhang zwischen  $\Theta_{1.8}$  und  $\beta_{\mu\text{O}}$  in Abb. 8.15 gezeigt. Ein mittlerer Winkel  $\alpha_{\text{Mn}} = 80^\circ$  war das Ergebnis der hier diskutierten Arbeit [Schiller et al., 1998] und die entsprechende Kurve (Abb. 8.15 grüne Linie) variiert zwischen  $\sim 82^\circ$  und  $\sim 49^\circ$ . Zwei horizontale Linien



**Abbildung 8.15:** Orientierung der  $\mu$ -oxo-Ebene zur Membrannormalen. (Oben): Zusammenhang zwischen dem in Abb. 8.1 definierten Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  und dem mittleren Winkel  $\Theta_{1.8}$  zwischen kurzen Rückstreuervektoren und der Membrannormalen, der in [Schiller et al., 1998] zu Bestimmung der Orientierung der  $\mu$ -oxo-Brücken eingesetzt wurde. Die  $\beta_{\mu\text{O}}-\Theta_{1.8}$ -Beziehung ist mit dem Winkel  $\alpha_{\text{Mn}}$  zwischen dem Mn-Mn-Vektor und der Membrannormalen verknüpft. Für verschiedene mittlere Winkel  $\alpha_{\text{Mn}}$  ist diese Beziehung eingezeichnet. Der Wert  $\alpha_{\text{Mn}} = 70^\circ$  wurde in dieser Arbeit verwendet (rote Linie) während die hier zitierte Arbeit einen Wert von  $\alpha_{\text{Mn}} = 80^\circ$  bestimmt hatte. Für Details: siehe Text. (Unten): Illustration der Orientierung der mittleren  $\mu$ -oxo-Struktur im PSII-Mangankomplex. Die Membrannormale ist in z-Richtung gewählt und der Winkel  $\alpha_{\text{Mn}}$  beträgt  $70^\circ$ . Die Projektionen in die x-z- bzw. y-z-Ebene lassen die Orientierung der  $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2$ -Einheit für einen mittleren Winkel  $\beta_{\text{mean}} = 40^\circ$  erkennen. Ferner wird deutlich, warum  $\Theta_{1.8}$  nicht unter einen Wert von etwa  $45^\circ$  fallen kann.

markieren den dort bestimmten  $\Theta_{1.8}$ -Bereich. In der hier vorliegenden Arbeit wurde ein mittlerer Winkel von  $\sim 70^\circ$  angenommen, wie er in LD-EXAFS-Fits ohne Fourier-Isolation bestimmt wurde [Dittmer, 1999; Dau und Haumann, 2003] und der entsprechende  $\beta_{\mu\text{O}}-\Theta_{1.8}$ -Zusammenhang (rote Linie) verläuft etwas flacher als der für  $\alpha_{\text{Mn}} = 80^\circ$ . Durch die Analyse der Polarisationsabhängigkeit des XANES-Bereiches wurde in diesem Kapitel ein mittlerer Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  von  $40^\circ$  ermittelt. Die vertikalen Linien in Abb. 8.15 markieren den

Bereich, der anhand der Ergebnisse für  $\beta_{\text{mean}}$  in Abb. 8.14 möglich ist. Die Ergebnisse der Analyse von EXAFS- und XANES-Linear-Dichroismus-Daten sind in den angegebenen Genauigkeitsgrenzen verträglich, wie der Bereich, in dem sich horizontale EXAFS- und vertikale XANES-Grenzen überschneiden, andeutet. Vor allem aufgrund des geringeren  $\alpha_{\text{Mn}}$ -Wertes ergeben sich aus der XANES-Analyse tendenziell etwas kleinere Werte  $\Theta_{1,8}$  als die in [Schiller et al., 1998] angegebenen. Das Ergebnis lautet daher übereinstimmend, dass die mittlere Orientierung  $\beta_{\text{mean}}$  der  $\mu$ -oxo-Strukturen bei ungefähr  $40^\circ$  liegt. Im unteren Teil von Abb. 8.14 sind die Projektionen einer mittleren  $\mu$ -oxo-Einheit in die x-z- bzw. y-z-Ebene dargestellt und man kann erkennen, dass der O-O-Vektor nahezu diagonal verläuft während der Mn-Mn-Vektor eher in der Membranebene liegt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Ergebnisse der LD-XANES-Analyse sowohl mit den EPR- als auch mit den LD-EXAFS-Messungen an partiell orientierten PSII-Membranfragmenten verträglich sind und diese bezüglich des mittleren Winkels der  $\mu$ -oxo-Ebenen bestätigen. Darüberhinaus konnten durch die LD-XANES-Analyse Grenzen für die einzelnen Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  angegeben werden. Der mittlere Winkel  $\beta_{\text{mean}}$  beträgt etwa  $40^\circ$  und die jeweils einzelnen Winkel  $\beta_{\mu\text{O}}$  mehr als  $30^\circ$  und weniger als  $60^\circ$ .

Abschliessend ist hervorzuheben, dass die Simulation der XANES-Polarisationsabhängigkeit prinzipiell die Möglichkeit eröffnet, vorhandene Modelle auf ihre Verträglichkeit mit den XAS-Daten zu testen bzw. für spezielle Modelle die Orientierung bezüglich der Membrannormalen präzise festzulegen. Im Hinblick auf weitere Fortschritte der Protein-Kristallographie sowie die Kombination mit quantenchemischen Strukturoptimierungen besitzt die Analyse des XANES-Linear-Dichroismus also das Potential vorhanden Modellvorschläge zu überprüfen und zu verfeinern.