

Anhang A

Anhang: Dokumentation der Programme

Alle hier beschriebenen Programme sind in der Programmierumgebung Matlab (Version 6.5, 2002, The Mathworks Inc., Natick, Ma., USA) erstellt. Teile davon greifen auf spezielle "Toolboxen", wie die "Optimization toolbox" oder die "Spline toolbox" zurück. Während die Datenanalyse plattformunabhängig programmiert ist, machen die XANES-Fit-Routinen von LINUX-Systemaufrufen Gebrauch.

A.1 Primäre Datenanalyse

Das Programm *ext_summation.m* bündelt die verschiedenen Aufgaben der primären Datenanalyse für eine größere Anzahl XAS-Spektren. Die Eingabe besteht aus drei Teilen:

1. Einlesen einer Liste relevanter Dateien mit Rohdaten. Die Listen-Datei enthält Informationen über die Struktur der Daten (ASCII- oder *.ext-Format, Lokalisation in der Verzeichnisstruktur, Multi-Element-Detektor oder Photodiode, Anzahl der Detektorelemente) und bildet den Prototypen für eine entsprechende Ausgabedatei, die die verschiedenen Gütekriterien, Selektionsschalter und Kalibrationsparameter enthält. In Abschnitt A.1.1 ist eine verkürzte Version einer *SampleSheet.txt*-Datei aufgelistet.
2. Für die Kalibration werden die Parameter in einer separaten Eingabe-Datei (*.par) aufgelistet, wie sie Abschnitt A.1.2 in einem Beispiel dargestellt ist. Diese Datei kann während der Datenanalyse modifiziert und optimiert werden.
3. Zur Evaluation der Rohspektren ist eine visuelle Inspektion und eine Bestimmung von Kantenposition, Kantensprunghöhe und Rauschpegel wünschenswert. Daher wird jedes einzelne Spektrum den in Kap. 1.3.4 beschriebenen Prozeduren unterzogen und dargestellt. Für Daten von Multi-Element-Detektoren ist eine Inspektion für jedes einzelne Element angebracht und möglich. Die Parameter für die Hintergrundsubtraktion, Normierung, Kantenpositionsbestimmung, Fourier-Transformation etc. sind in einer weiteren Datei (*.par) zusammengefasst und können ebenfalls während der Analyse eines Datensatzes modifiziert werden. Ein Beispiel für einen Raumtemperatur-Mangan-K-Kanten-Datensatz ist in Abschnitt A.1.3 aufgelistet.

Die ausgewählten Spektren werden am Ende aufsummiert und exportiert. Die ebenfalls erzeugte Liste mit den Parametern für die einzelnen Spektren lässt anschließend eine

Korrektur der Selektionskriterien zu, ohne dass die komplette Primäranalyse wiederholt werden muss.

Das Programm *exafs_analysis_03.m* erlaubt die Aufbereitung eines summierten Spektrums. Das Einlesen der Daten erfolgt entweder im ASCII- oder im *.ext-Format und die Parameterwahl geschieht mit Hilfe einer Parameter-Datei wie der in Abschnitt A.1.3 gezeigten. Die Ausgabe von *exafs_analysis_03.m* besteht aus drei Dateien: Dem normierten Spektrum (*.nor), den extrahierten EXAFS-Oszillationen (*.chi, SimX-kompatibel) und der Fourier-Transformierten (*.ft0).

A.1.1 Summation

```
#OF, 1st scans, 5ms, 20% beam
#axes_E_If_I_t
11 13 15
#DAT_PATH
D:\data\work\Data_Analysis\200311_ESRF_PSII_LD\Data\MN1109a\
#FILES
r02600.ext 0 0 2 0 0
r02700.ext 0 0 2 0 0
r02800.ext 0 0 2 0 0
r02900.ext 0 0 2 0 0
r03000.ext 0 0 2 0 0
r03100.ext 0 0 2 0 0
```

A.1.2 Kalibration und Selektion

```
#calibrate EXAFS spectra by fit of some feature
#in this case the KMnO4 preedge peak
#the FIT FUNCTION is:
#  $y = a1 \cdot \exp(-(X-X_0)^2/\sigma^2) + a2 \cdot (X-X_0)^2 + a3$ 
#the INITIAL PARAMETERS have the following meaning:
# [a1, X_0, sigma, a2, X_01, a3]
#
#related MATLAB PROCEDURES
#read from read_Ecalfit.m
#used in ECalFit_esrf.m
#
#sheet format:
#s->file name f->Eapp f->sig_E
#d-> channel flag f->E_edge f->Edge/Background
#-----
#P.L.2002/05/09
#format of data-sheet:
#for 13-element detector use
#sffddddddddddff
#for single element / diode
```

```
#sffdff
%sheet_format
sffdff
#initial parameters for KMnO4 pre-edge fit
#a1, X_0, sigma, a2, X_01, a3
%p_initial
0.02 6541.7 2. 0.00 6530 1.5
#optional fixation of experiment resolution
#neg. value to get sigma from fit
%fix_sig_E
1.00
#display range
%E_plot
200
#fit range
%E_fit
20
#value of reference point
%E_ref
6543.3
#method of calibration:
#peak_fit / derivative / manual
%method
peak_fit
#flag to export calibrated files in *.ext format
%export
no
```

A.1.3 XAS-Datenanalyse

```
#parameter file for data evaluation and EXAFS analysis
#
#related MATLAB PROCEDURES
#read from read_exafs_par_02.m
#used in exafs_analysis_03.m
#used in ext_summation_03.m
#P.L.2002/05/09 -----
#PSII-RT, Mn-K-edge, ESRF, 2004-05
#energy of calibration feature and threshold energy E0
%energies
6543.3 6540
#ranges for pre-edge removal; 0 to skip
#const const lin lin sq sq
%linear_background
6460 6538 6460 6538 0 0
#range of normalization fit + order of polynom
%normalization
6600 7100 2
```

```
#normalization fit method
#options: sd_spline (smooth derivative) / nk_spline (n-knots) / polynom
%normal_method
polynom
#range of mu0 removal fit (+ order of polynom)
%background_removal
6600 7100 2
Emin Emax order
#mu0 removal fit method
%remove_method
nk_spline
#spline fit parameters
%spline_knots
3 4
nk order
#smooth spline parameters
#1: no smoothing; 1e-5 almost linear
%smooth_spline
1e-4
#range for edge position detection
%edge_jump
6540 6545
#edge position parameters
# min max mu1 mu2 norm-type
%edge_position
6535 6565 0.15 1 norm_exafs
#apply weighting before summation?
%edge_weighting
1
#k-space spectrum & fourier transform
#range for extraction exafs oszillations
%exafs_range
10 540
#range of Fourier transform
%k_limits
2 9
#parameters for E to k vonversion
#step-size in k-space; left / right window range
%k_par
0.06 0.1 0.2
#range for Fourier filtering
#min_ff max_ff bg_rm k-space
%ff_range
1 3.5 1e-2
```

A.2 XANES-Simulationen

A.2.1 Standardparameter für die FEFF-Simulationen

Die Eingabe für die XANES-Simulationen wird über eine Datei feff.inp gesteuert. Als Beispiel für die FEFF-Simulation ist hier die feff.inp-Datei für den Mangan-hexaaquo-Komplex aus Kap. 6.2 aufgelistet. Die genaue Beschreibung der Parameter ist dem FEFF-Handbuch zu entnehmen. Die globalen Parameter (alle Zeilen vor POTENTIALS) waren die Standardeinstellungen für die Simulationen in dieser Arbeit.

```

TITLE    Mn[H2O]6
*        pspot  pxsph  pfms  ppath  pgenfmt  pff2chi
CONTROL  1      1      1      1      1      1
PRINT    0      0      0      0      0      2
XANES
SCF      4      1
FMS      3      1
EXCHANGE 0      2      0
* POLARIZATION 0  0  1
DEBYE    30 410
POTENTIALS
  0 25 Mn
  1  8  O
  2  1  H
*   x      y      z      pot #hin  R
ATOMS
  0.000  0.000  0.000  0  XMn1  0.000000
 -2.195  0.000  0.000  1  O3    2.195043
  2.195  0.000  0.000  1  O5    2.195043
 -0.048 -0.050  2.194  1  O2    2.195189
  0.049  0.051 -2.194  1  O4    2.195234
  0.049 -2.195 -0.001  1  O6    2.195616
 -0.050  2.195  0.000  1  O7    2.195638
  2.802  0.797 -0.050  2  H10   2.913347
 -2.802 -0.796  0.066  2  H11   2.913413
  0.734 -0.129  2.817  2  H8    2.913479
 -0.132  2.800  0.795  2  H13   2.913493
 -0.733  0.116 -2.818  2  H12   2.913648
  0.128 -2.800 -0.797  2  H9    2.913861
  0.856 -0.004 -2.786  2  H14   2.914869
 -0.853  0.019  2.787  2  H15   2.915004
 -0.019 -2.806  0.791  2  H19   2.915194
  0.021  2.806 -0.792  2  H17   2.915479
 -2.805  0.792 -0.083  2  H16   2.915644
  2.805 -0.794  0.067  2  H18   2.915776
  2.101  1.950  0.040  1  O19   3.101028
  2.718  1.960  0.030  2  H20   3.608061
 -2.101 -1.950 -0.040  1  O21   3.701028
 -2.718 -1.960 -0.030  2  H22   3.608061

```

END

A.2.2 XAS-Kanten-Fit

Im folgenden werden die wesentlichen Programme für die XANES-Fits kurz vorgestellt.

EXAFS_to_RDF.m und fit_RDF.m Generiert die RDF aus EXAFS-Ergebnissen. Das Ergebnis wird angezeigt und als ASCII-Datei exportiert.

hin_to_feff_inp.m Übersetzt und sortiert Hyperchem Dateien in ein FEFF- bzw. fit_feff_5-lesbares Format. Dadurch lässt sich eine Anfangsgeometrie durch molekülmechanische, semi-empirische oder *ab-initio* Methoden berechnen.

fit_feff_5.m Liest eine *.hin-Datei für die Anfangsgeometrie sowie eine *.coord-Datei für die Parameter der XANES-Optimierung. Die Ausgabe sind entsprechend modifizierten Dateien, die mit dem Vorsatz out* versehen sind.

Der Einfluss des Vorkantenbereiches ist in der Berechnung des R-Faktors

$$R_{XANES} = \int |\mu_{exp} - \mu_{sim}|^2 f_{weight} dE \quad (A.1)$$

wegen der mangelnden Genauigkeit des FEFF-Codes im Bereich von 5 eV oberhalb E_f herabgewichtet

$$f_{weight} = 1/(1 + \exp(-A(E - E_0^{fw}))); A = 0.5, E_0^{fw} = 6540 eV \quad (A.2)$$

Als Beispiel ist die Eingabe-Datei des Fits für den Mn^{2+} -hexaaquo-Komplex mit einem freien Parameter aus Kap. 6.2 aufgelistet (Mn_(H2O)6_fitR.coord).

```

N_atom = 19
%Mn(H2O)6 (2004-09-10)
%
%
#      x      y      z pot lab hin mol un AG th ph r R
  0.000  0.000  0.000  0 XMn  1  1  0  1  0  0  0  0.000
-0.050 -0.052  2.269  1  0   2  1  1  1  0  0  1  2.270
  0.753 -0.132  2.889  2  H   8  1  1  1  0  0  0  2.988
-0.875  0.019  2.859  2  H  15  1  1  1  0  0  0  2.990
-2.270  0.000  0.000  1  0   3  1  2  1  0  0  2  2.270
-2.874 -0.816  0.068  2  H  11  1  2  1  0  0  0  2.988
-2.877  0.812 -0.085  2  H  16  1  2  1  0  0  0  2.991
  0.051  0.053 -2.269  1  0   4  1  3  1  0  0  3  2.270
-0.752  0.119 -2.890  2  H  12  1  3  1  0  0  0  2.989
  0.878 -0.004 -2.858  2  H  14  1  3  1  0  0  0  2.990
  2.270  0.000  0.000  1  0   5  1  4  1  0  0  4  2.270
  2.874  0.817 -0.051  2  H  10  1  4  1  0  0  0  2.988
  2.877 -0.814  0.069  2  H  18  1  4  1  0  0  0  2.991
  0.051 -2.270 -0.001  1  0   6  1  5  1  0  0  5  2.271

```

```
0.131 -2.872 -0.817 2 H 9 1 5 1 0 0 0 2.989
-0.020 -2.878 0.811 2 H 19 1 5 1 0 0 0 2.990
-0.052 2.270 0.000 1 O 7 1 6 1 0 0 6 2.271
-0.135 2.872 0.815 2 H 13 1 6 1 0 0 0 2.988
0.022 2.878 -0.812 2 H 17 1 6 1 0 0 0 2.990
#AbsWeight
1
#FitUnit
1 0 0 0 0 0 0
#FitUnit
2 0 0 0 0 0 0
#FitUnit
3 0 0 0 0 0 0
#FitUnit
4 0 0 0 0 0 0
#FitUnit
5 0 0 0 0 0 0
#FitUnit
6 0 0 0 0 0 0
#restraints
1 0 -0.17 0.17
2 0 -0.17 0.17
3 0 -0.17 0.17
4 0 -0.17 0.17
5 0 -0.17 0.17
6 0 -0.17 0.17
#range_of_fit
6538 6600
#fermi_function_parameter
6540 0.5
#FitE0 (0 no fit; 1 fit every step; 2 fit initial)
1
#FitPot (1 recal. pot every step; 0 cal. once then leave unchanged)
1
#SysCommand
timeout 1800 nice --adjustment=19 feff82_large >> feff.log
#DatFile
MnHexaaquo.mu
```

A.3 Programme zur LD-XANES Analyse

build_xmu_3D.m Das generiert eine Serie polarisationsabhängiger FEFF-Simulationen. Dazu werden die Parameter aus einer Datei namens feff.bak gelesen und die dort enthaltene Zeile

POLARIZATION ...

wird durch eine festgelegte Anzahl von Polarisationen, die intern durch zwei sphärische Winkel θ und φ festgelegt werden, ersetzt. Die resultierenden xmu.dat-Dateien werden umbenannt (`xmu_θ_φ.dat`) und anschließend wird die in Kap. 8.2 beschriebene Berechnung der Absorptionsellipsoide vorgenommen (`xmu_to_ellipsoid.m`). In einer *PA.mat*-Datei werden die Orientierungen der Hauptachsen und ihr Betrag für jede Energie gespeichert. Diese Daten sind für jeden Absorber einzeln zu berechnen und es ist auf die korrekte Orientierung des Absorbersystems zu achten.

DoubleDimer_Ofit.m / OFit_Series.m Das Programm liest entweder interaktiv oder per Listendatei die *PA_i.mat*-Dateien für vier Absorber ein und berechnet daraus die Dichroismus-Spektren anhand der nachfolgend aufgelisteten Parameter. Zusätzlich wird ein Satz experimenteller Dichroismus-Spektren eingelesen, anhand dessen die Abweichung zwischen simuliertem und experimentellem Verlauf berechnet wird. Neben einer Fit-Routine die angesichts der Struktur der Fehlerfunktion tendenziell überfordert ist, werden in vorgegebener Schrittweise für ein ebenfalls vorgegebenes $(\alpha_{\text{Mn}}^{(1)}, \alpha_{\text{Mn}}^{(2)})$ -Paar alle möglichen Kombinationen $(\beta_{\mu\text{O}}^{(1)}, \beta_{\mu\text{O}}^{(2)})$ berechnet. Hieraus resultieren die in Kap. 8.5 und 8.6 gezeigten 2D-Graphiken.

```
%prototype parmeter file for xanes orientation fit
#Ndimer
2
#I_ord
0.45
#Theta_E_deg
15 35 55 75
#degMnMn
70 90
#DoCon
1
#fit_range
6538 6600
#DoFitE0
1
#DeltaE
0
#fit_par_i ([Theta_m1,Phi_m1,Theta_m2,Phi_m2,DeltaEfit]);
89 45 10 15
#LowerBound
0 -180 0 -180
#UpperBound
180 180 180 180
```



```
#fermi_function_parameter  
6543 0.5  
#2Dpoi  
80
```

Anhang B

Anhang: In XANES-Simulationen verwendete Strukturen

B.1 Oxyl-Radikal Hypothese

Nachfolgend werden die Strukturen der S-Zustände gezeigt, auf deren Basis die Simulationen der entsprechenden XANES-Spektren in Kap. 7.2 durchgeführt wurden. Die Koordinaten wurden freundlicherweise von Prof. P. Siebahn zur Verfügung gestellt und entsprechen den in [Siegbahn, 2000] diskutierten. Die Kreise in den Graphiken markieren die wesentlichen Änderungen beim Übergang zum nächsthöheren S-Zustand und die römischen Ziffern bezeichnen den Oxidationszustand der Mangan-Ionen. Die Farbgebung für die nicht bezeichneten Atome ist: weiß - Wasserstoff, rot - Sauerstoff. Vorangestellt ist aus Übersichtsgründen die Struktur des S₁-Zustandes in der Darstellung aus Kap. 7.2. Die Unterschiede zwischen den einzelnen S-Zuständen sind dann in Stäbchendarstellung hervorgehoben.





