

Angelika Brückner

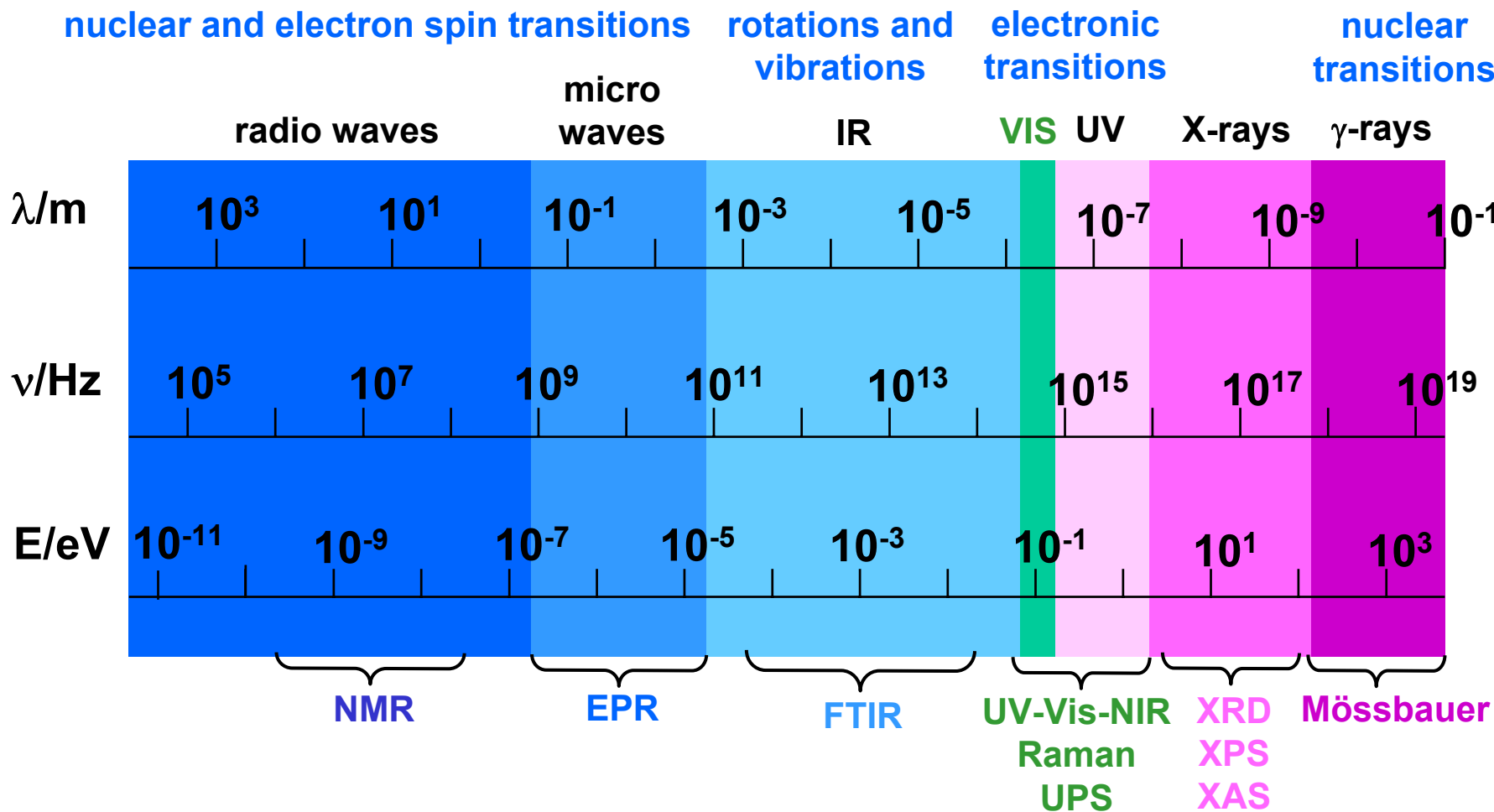
UV-vis und EPR-Spektroskopie:

**Grundlagen und Anwendungen
in der Heterogenen Katalyse**

Inhalt

- **Gesetzmäßigkeiten optischer und magnetischer Dipol-Übergänge**
 - Ermittlung spektroskopischer Terme
 - Auswahlregeln
 - Lage und Intensität optischer Übergänge
 - Einfluss eines äußeren Magnetfeldes
- **Apparatives**
 - UV/VIS-Messungen in diffuser Reflexion
 - Prinzip und Einflussfaktoren von EPR-Messungen
- **Anwendungsbeispiele aus der Katalyse**

Regions of the electromagnetic spectrum



Ermittlung spektroskopischer Terme

Quantenzahlen für Einzelelektronen

n	1	2	3	4
	K	L	M	N
l	0	1	2	3	n - 1
	s	p	d	f	
m_l	-l	-l + 1.....l - 1	l		
m_s	± 1/2				

Ermittlung spektroskopischer Terme

Atome mit mehreren Elektronen

Bahn- und Spindrehimpuls vektoriell gekoppelt



Russel-Saunders-Kopplung (L-S)

$$(\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{l}_m) < (\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_n), (\mathbf{l}_m \cdot \mathbf{l}_n)$$

bei d - Elementen



j - j - Kopplung

$$(\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{l}_m) > (\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_n), (\mathbf{l}_m \cdot \mathbf{l}_n)$$

bei schweren Elementen (f)

$$S = \sum_{i=1}^n s_i \quad L = \sum_{i=1}^n l_i$$

$$j_i = s_i + l_i \quad J = \sum_{i=1}^n j_i$$

Ermittlung spektroskopischer Terme

$$V^{3+} (d^2) \quad l_1 = l_2 = 2 \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

	$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$				
L	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 2$	$l_1 + l_2 - 3$	$l_1 - l_2$
	4	3	2	1	0
	G	F	D	P	S
M_L	4.....-4	3.....-3	2.....-2	1 0 -1	0
	$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$				
S	1		0		
M_S	1	0	-1	0	
	$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$				
J	L+S.....L+S-1.....L-S				

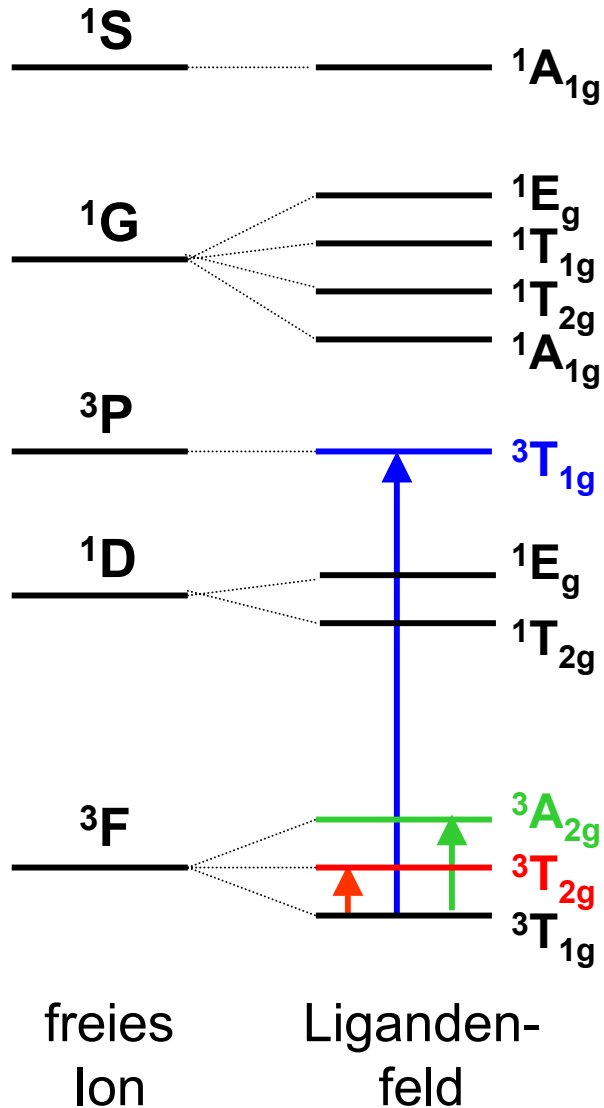
vollständiges
Termsymbol

$$(2S + 1) L_J$$

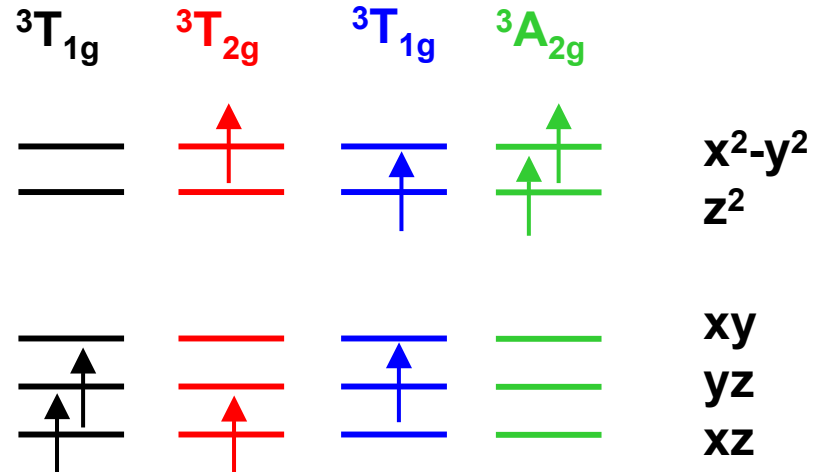
Ermittlung der Terme für d^2

M_L	$M_s = 1$	$M_s = 0$	$M_s = -1$		
4	++ 22	+ - 2 2	22	3G	$1G$
3	++ 2 1	+ - 2 1 - + 2 1	-- 2 1		
2	++ 11 ++ 2 0	+ - 1 1 + - - + 2 0 2 0	11 -- 2 0	$3F$	1F
1	++ 1 0 - + 2 -1	+ - 1 0 - + 1 0 1 0 ++ 2 -1 + - 2 -1	-- 1 0 -- 2 -1	3D	$1D$
0	++ 00 ++ 1 -1 ++ 2 -2	+ - 0 0 + - - + 1 -1 1 -1 + - - + 2 -2 2 -2	00 -- 1 -1 -- 2 -2	$3P$	1P
-1	⋮	⋮	⋮	3S	$1S$
-2					
-3					
-4					

Termschema für V^{3+} (oktaedrisch)



Elektronenkonfiguration



UV/VIS-Banden von $[V(H_2O)_6]^{3+}$

25700 cm^{-1}



17800 cm^{-1}




Auswahlregeln


Absorption von Licht führt nicht zur Spinpaarung oder – entkopplung

 $\Delta s = 0$

Bahndrehimpuls eines Elektrons muss sich ändern

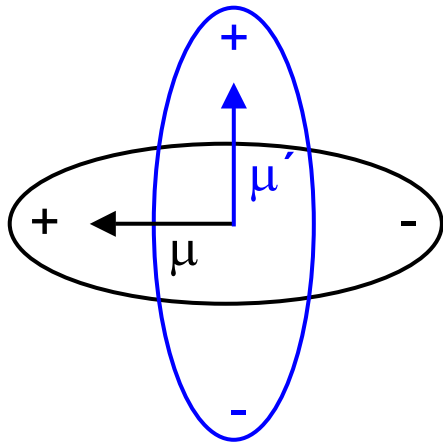
 $\Delta l \neq 0$

Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind verboten

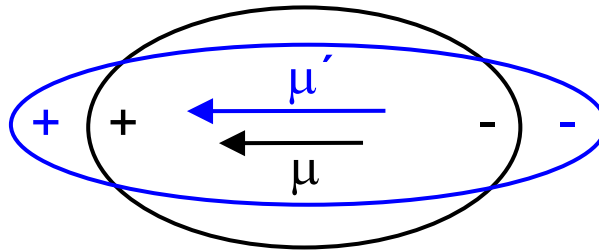
 ~~$u \leftrightarrow u$
 $g \leftrightarrow g$~~
 $u \leftrightarrow g$

Anregung von Übergängen

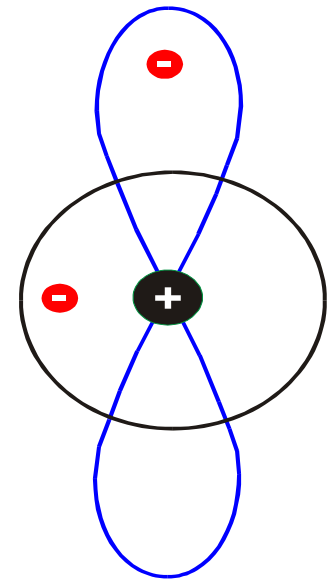
Rotation



Schwingung



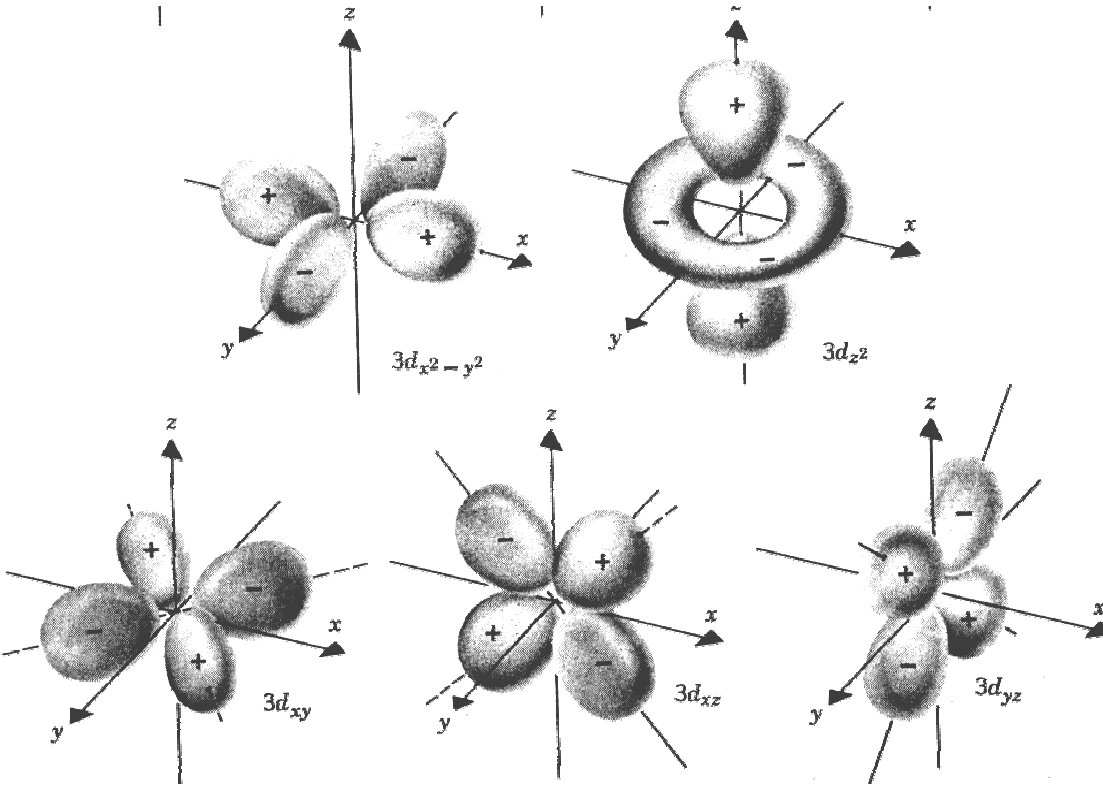
Elektronenübergang



$$\mu_{2/1} = \int \psi_2^* \mu \psi_1 d\tau \neq 0$$

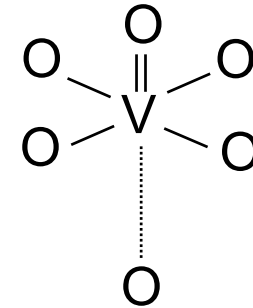
$$\vec{\mu} = -e \vec{r}$$

Symmetrieverhalten der d-Orbitale in oktaedrischen Komplexen

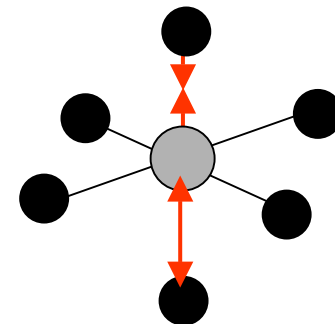


d-Orbitale haben gerade Parität
→ d-d-Übergänge in okt. Komplexen sind symmetrie-verboden

Ausnahmen:



Herabsetzung der Symmetrie



vibronischer Übergang

Influence on Δ (v_{d-d})

- **Coordination geometry**

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_{\text{oct}}$$

- **Valence state**

$$\Delta_{\text{oct}} (\text{M}^{2+}) < \Delta_{\text{oct}} (\text{M}^{3+})$$

- **Atomic number**

- **Bond length between metal ion and ligand**

$$\Delta \propto 1/r^5$$

- **Temperature**

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_{RT}} = \left[\frac{V_{RT}}{V_T} \right]^{5/3}$$

- **Typ of ligand**

Einfluss der Ordnungszahl

Beispiel 8. Nebengruppe

3d $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 23000 cm^{-1}

4d $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 34000 cm^{-1}

5d $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 41000 cm^{-1}

Influence on Δ (v_{d-d})

• Coordination geometry

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$$

• Valence state

$$\Delta_{oct} (M^{2+}) < \Delta_{oct} (M^{3+})$$

• Atomic number

• **Bond length between metal ion and ligand**

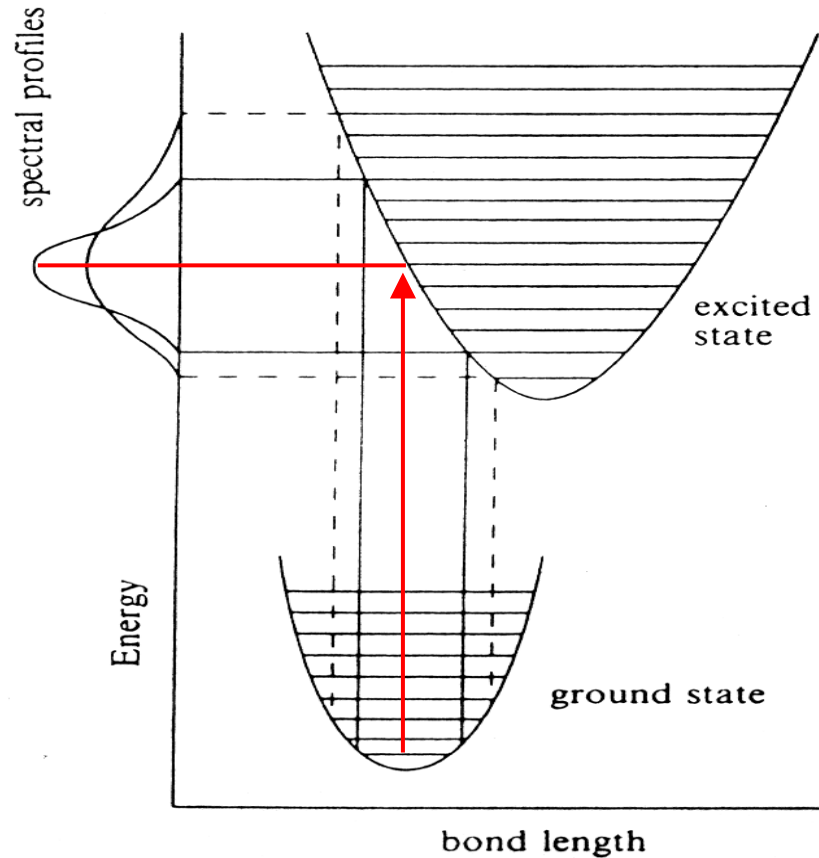
$$\Delta \propto 1/r^5$$

• **Temperature**

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_{RT}} = \left[\frac{V_{RT}}{V_T} \right]^{5/3}$$

• Typ of ligand

Franck-Condon-Prinzip



$$\mu = -e \int \varphi_e^*(r) r \varphi_e(r) d\tau_{\text{Elektron}} \int \varphi_{v'}^*(R) \varphi_v(R) d\tau_{\text{Kern}}$$

Influence on Δ (v_{d-d})

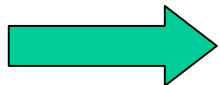
- **Coordination geometry** $\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$
- **Valence state** $\Delta_{oct} (M^{2+}) < \Delta_{oct} (M^{3+})$
- **Atomic number**
- **Bond length between metal ion and ligand** $\Delta \propto 1/r^5$
- **Temperature** $\frac{\Delta_T}{\Delta_{RT}} = \left[\frac{V_{RT}}{V_T} \right]^{5/3}$
- **Typ of ligand**

Kristallfeld - Methode

- **elektrostatische Wechselwirkung**
 - der Elektronen des Metallions (Terme)
 - zwischen Metallelektronen und Liganden (Punktladungen) → Aufhebung der Orbitalentartung
- **keine Berücksichtigung kovalenter Bindungsanteile**

Influence of covalent bonding

$$\Delta \approx \Delta_{\text{el}} \quad \rightarrow \text{crystal field theory}$$
$$+ \Delta_{\sigma} \quad \rightarrow \sigma \text{ bonds, single } e^{-} \text{ pairs}$$
$$+ \Delta_{\pi(\text{M} \rightarrow \text{L})} \quad \rightarrow \text{charge-transfer}$$
$$- \Delta_{\pi(\text{L} \rightarrow \text{M})} \quad \rightarrow \text{charge-transfer}$$



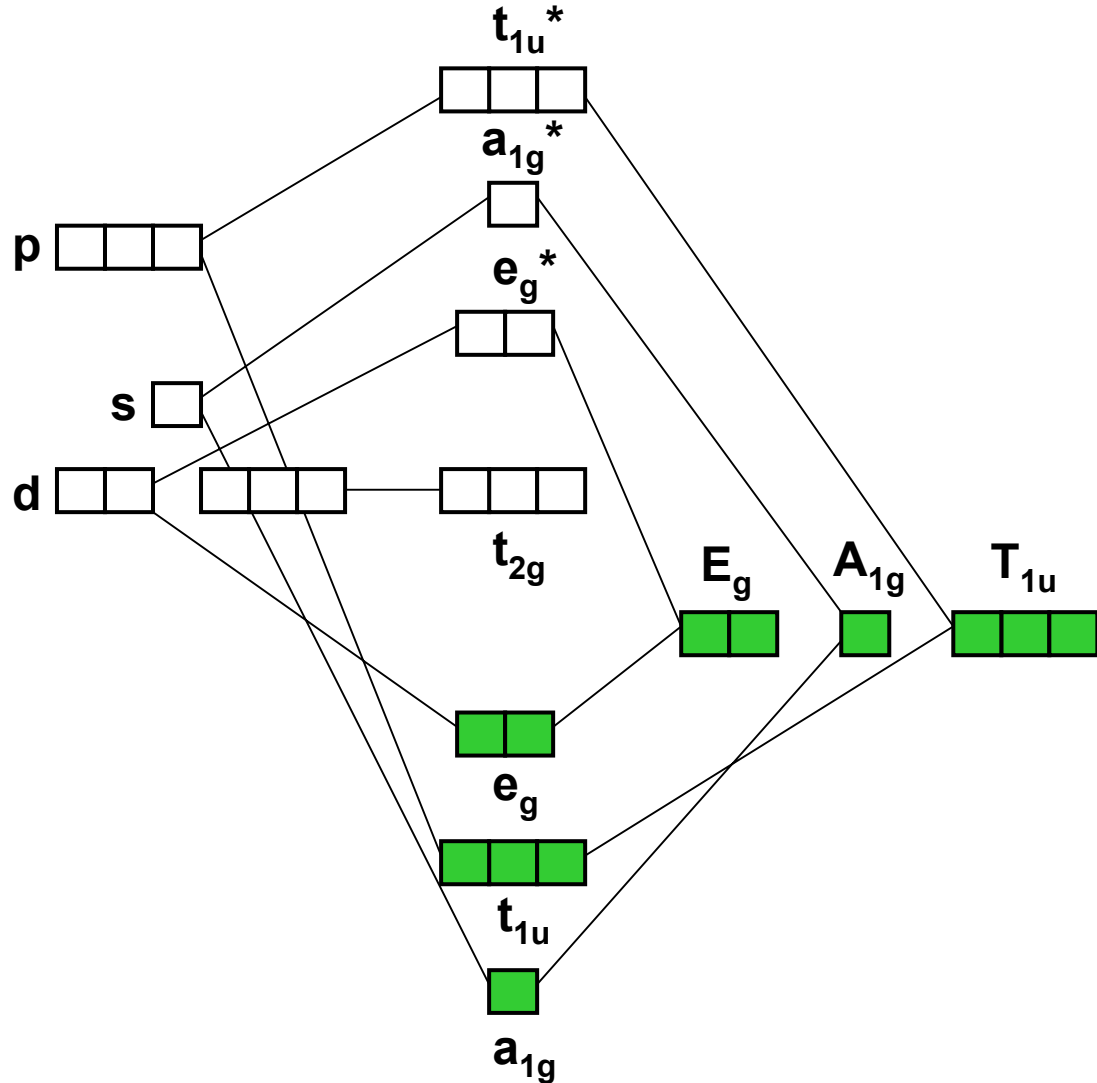
Δ estimated from experimental UV-vis bands by Tanabe-Sugano diagrams

MO-Methode

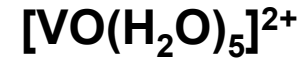
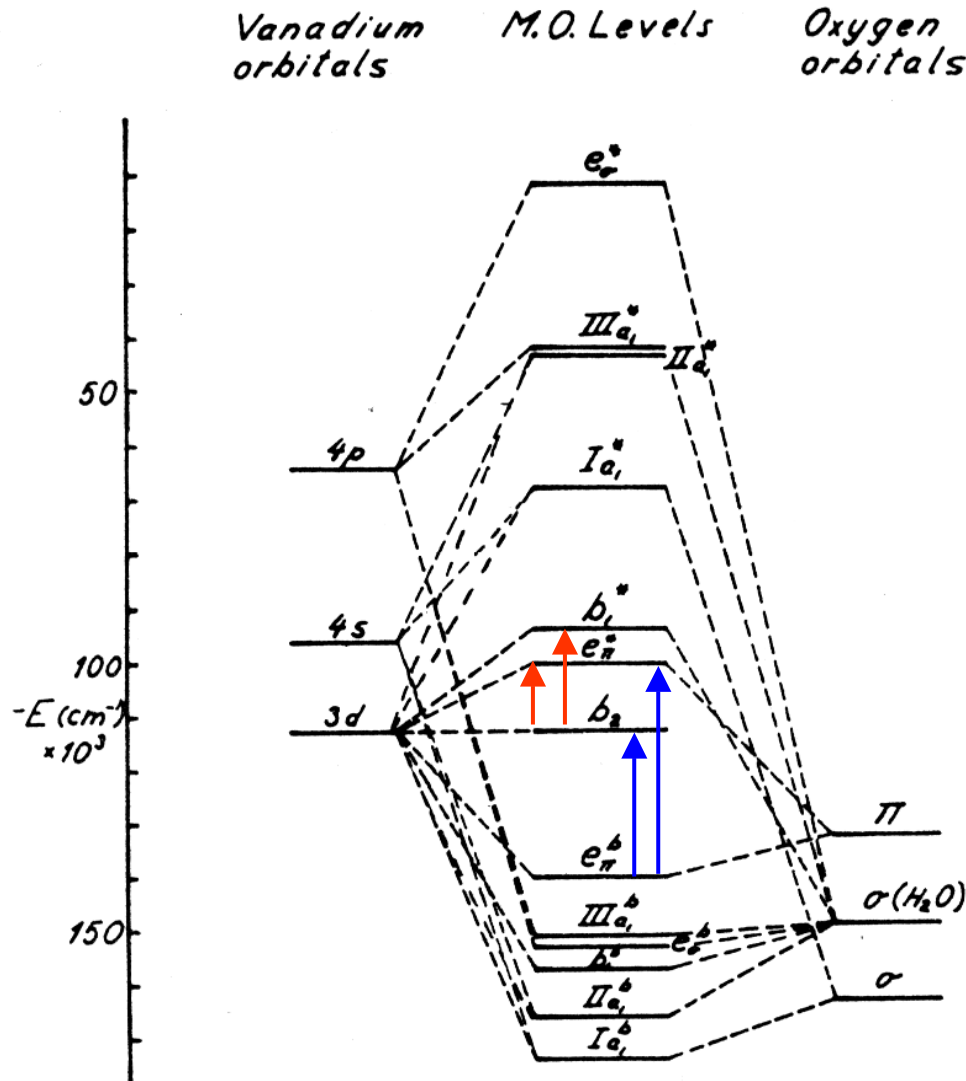
Charge-**T**ransfer-
Übergänge (CT)

Ligand-to-**M**etal (LMCT)
 M^{n+} in hohen
Oxidationszuständen

Metal-to-**L**igand (MLCT)
Liganden mit freien
 π^* -Orbitalen (z. B. CO)



MO-Schema von VO²⁺



d-d

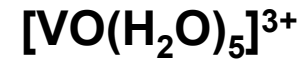
13060 cm⁻¹

16000 cm⁻¹

CT

41700 cm⁻¹

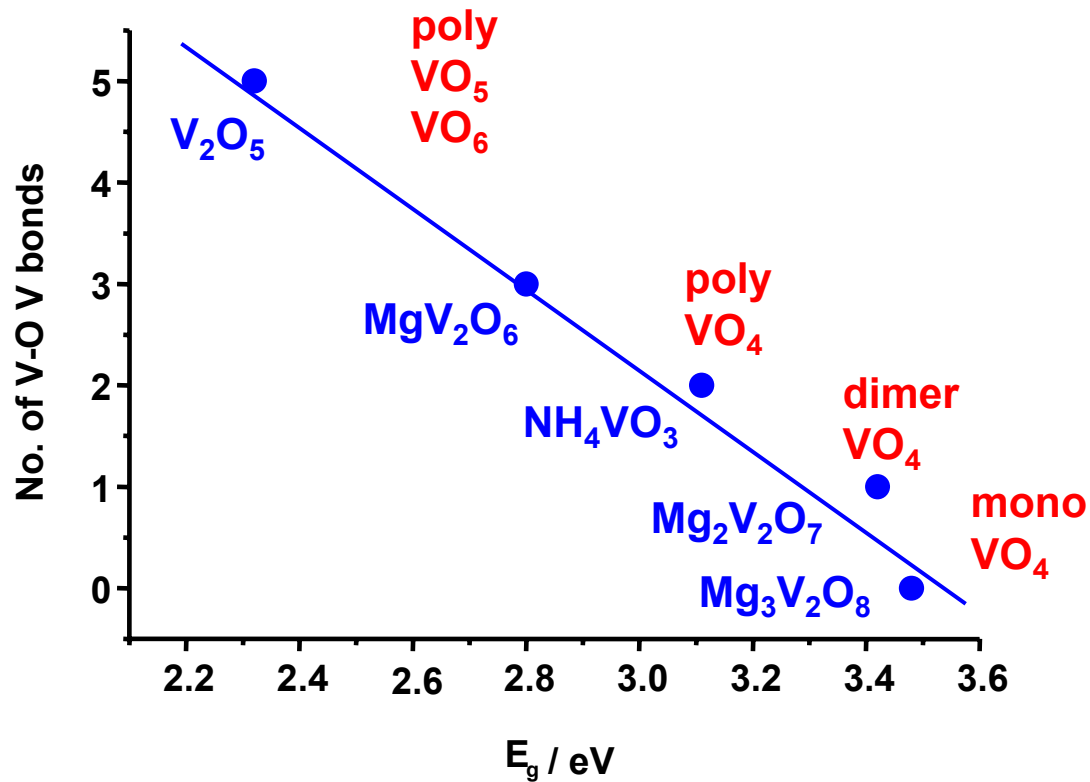
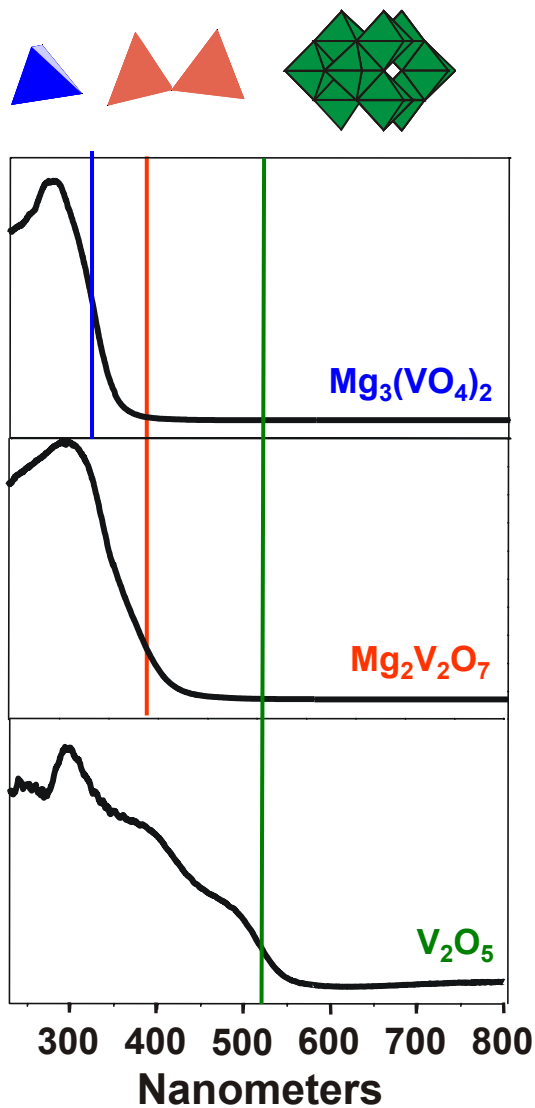
50000 cm⁻¹



CT

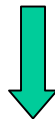
20000 - 30000 cm⁻¹

Abhängigkeit des tiefsten CT-Übergangs von der Struktur der V^{5+} -Spezies



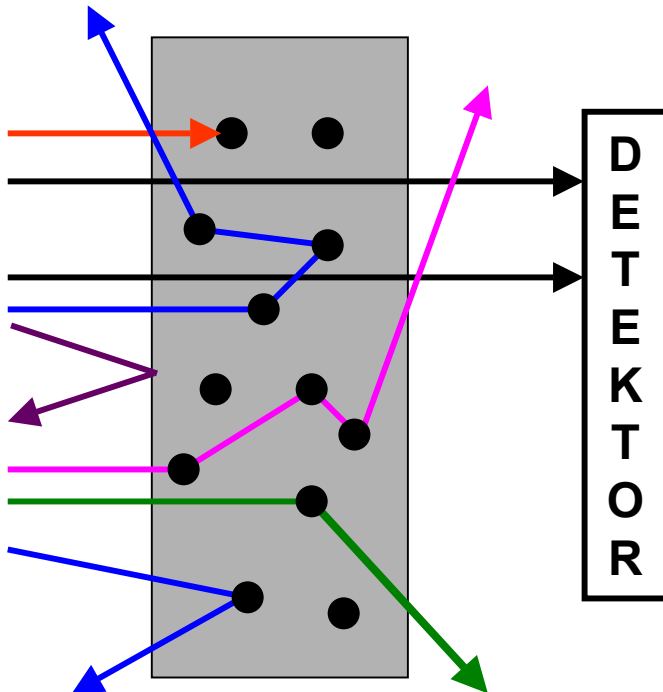
Informationen aus elektrischen (optischen) Dipol-Übergängen

- **vollständig oxidierte Metallionen (z. B. V^{5+})**
 - CT-Übergänge geben Auskunft über Koordination und Dispersion
- **reduzierte Metallionen (z. B. V^{4+})**
 - CT-Übergänge bei höheren Energien (z. T. Überlagerung mit V^{5+})
 - d-d Übergänge symmetrieverboten → schwach oder nicht detektierbar



Selektiver Nachweis für reduzierte V-Spezies notwendig

Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern



Transmission (ohne Wechselwirkung)

Absorption

Einfachstreuung

Mehrfachstreuung

Diffuse Reflexion

Spiegelreflexion

Streuung

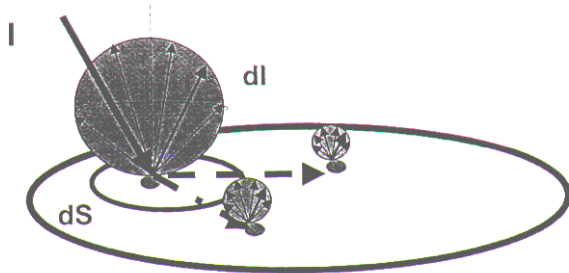
elastisch

$(\lambda_{\text{ein}} = \lambda_{\text{aus}})$

inelastisch

$(\lambda_{\text{ein}} \neq \lambda_{\text{aus}})$

Messtechniken: Diffuse Reflexion



Strahlungstransport – Gleichung:

$$-dl = -Kl dx - Sl dx + SJ dx$$

$$dJ = -KJ dx - SJ dx + Sl dx$$

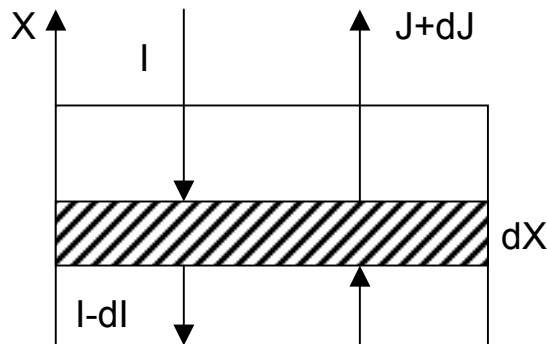
Randbedingung: unendlich dicke Schicht

$$x = \infty \rightarrow (J/I)_{x=\infty} = R_{\infty}$$

Kubelka-Munk-Funktion

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}}$$



Voraussetzungen für die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Theorie

- diffuse monochromatische Einstrahlung (bei starken Streuern ist auch parallele Einstrahlung möglich, da die reguläre Reflexion vernachlässigbar ist)
- unendliche Schichtdicke (bei $0 < d < \infty$ trägt Untergrund zur Reflexion der Probe bei)
- Probe muss homogen sein
- Probe darf nicht fluoreszieren
- Probe darf nur schwach absorbieren, sonst ist der Anteil der Spiegelreflexion nicht mehr vernachlässigbar

Einfluss der Spiegelreflexion auf F(R)

$$R_{gesamt} = \frac{I_+}{I_0} \quad R_{diffus} = \frac{I}{I_0 -}$$

$$R_{gesamt} = (1 - \alpha)R_{diff} + \alpha$$

$$R_{regulär} = R_{ges} - R_{diff} = \alpha(1 - R_{diff})$$

$$R_{regulär} = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Beispiel: Glas

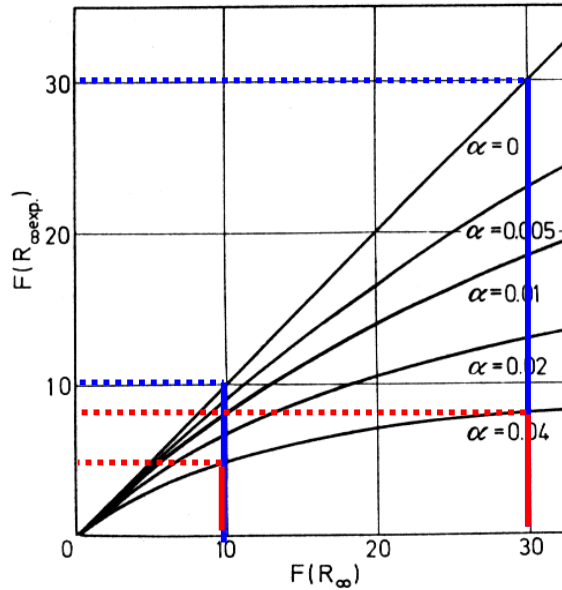
$$n_{Glas} = 1,5$$

$$R_{reg} = 0,04$$

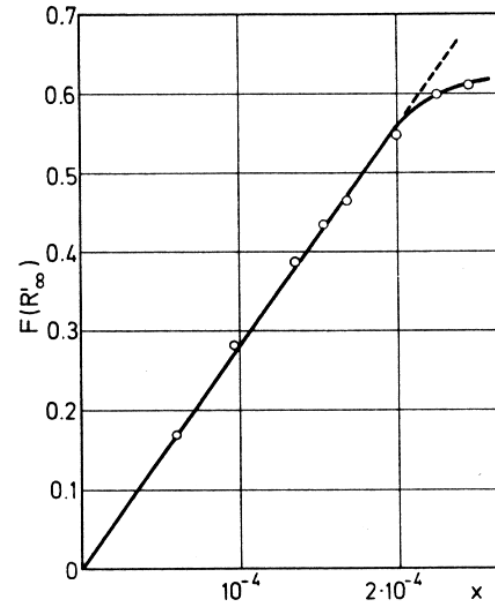
Beeinflussung von $F(R_\infty)$

$$R_{\text{exp}} = (1-\alpha) R_{\text{Diff}} + \alpha$$

Einfluss der Konzentration auf $F(R_\infty)$



Einfluss der Spiegelreflexion
absorbierender Proben auf
 $F(R_\infty)$



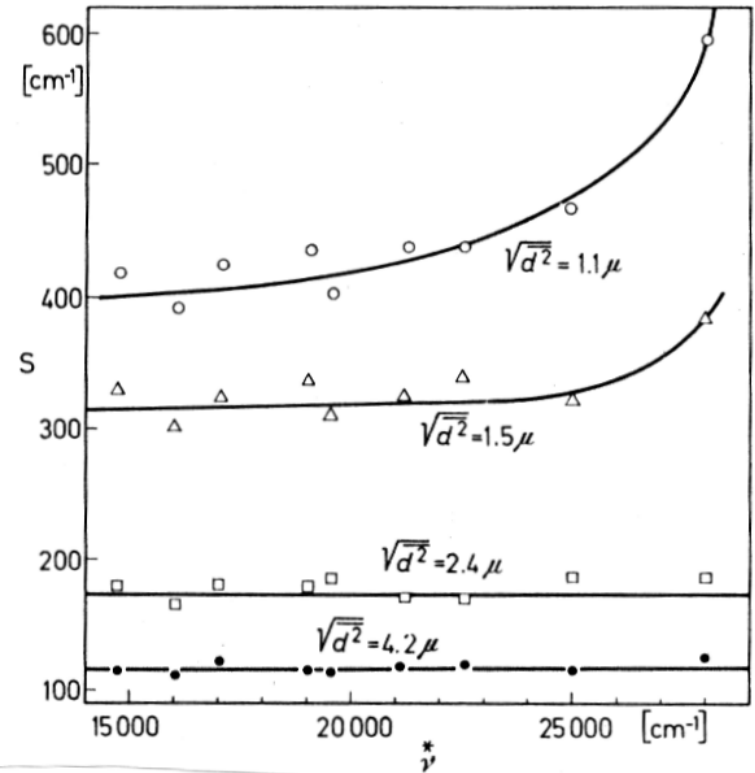
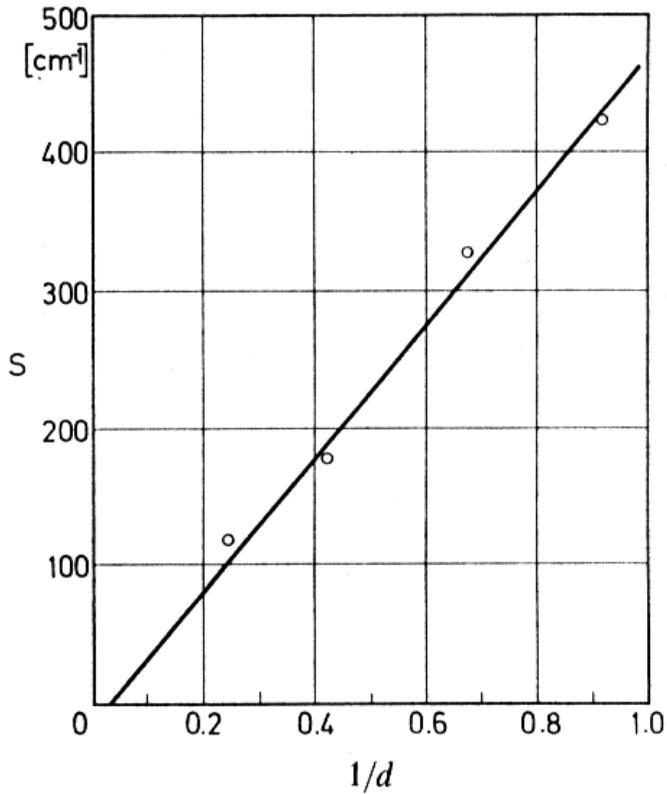
Pyren / NaCl bei
 $\lambda = 339 \text{ nm}$

Abhängigkeit des Streukoeffizienten S von der Partikelgröße (Glaspulver)

$$S \sim \frac{1}{d}$$

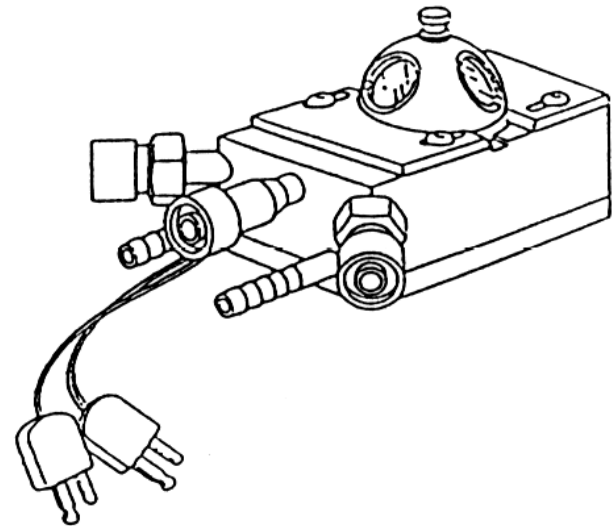
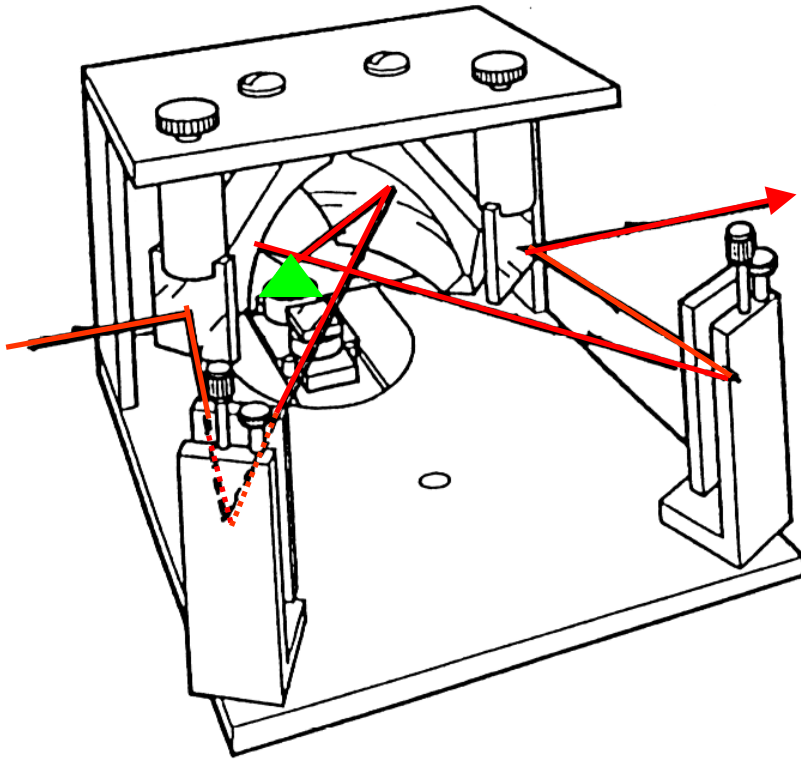
$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \cong \frac{\varepsilon \cdot [c]}{S}$$

$$S = f(\bar{\nu})$$



Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

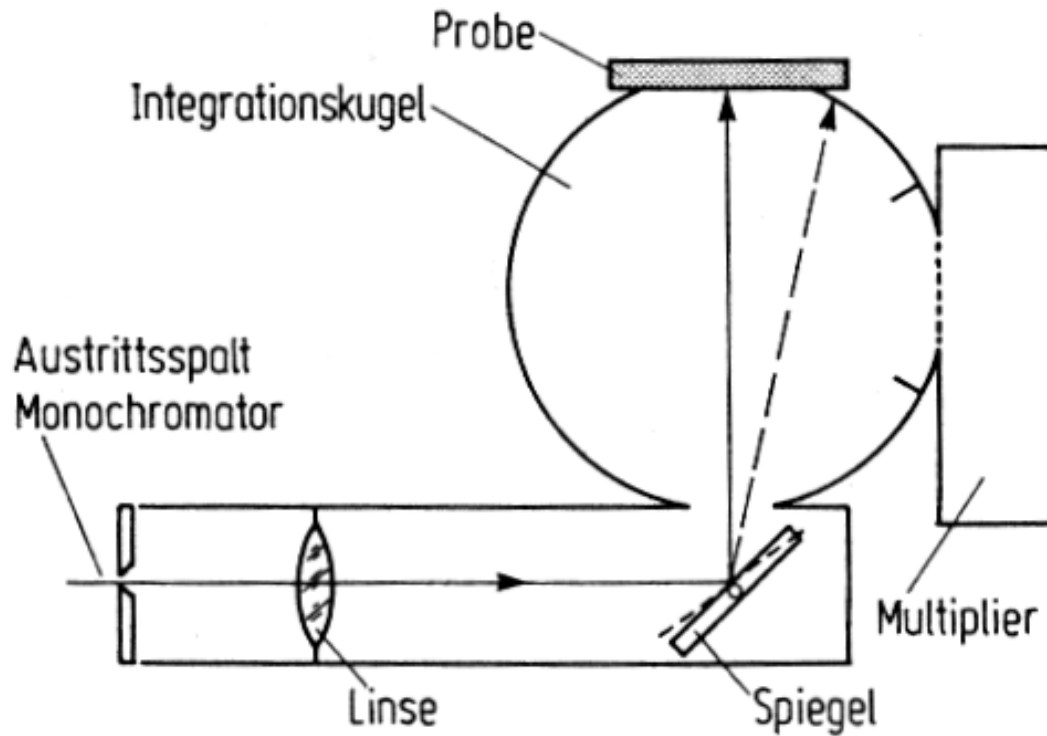
praying mantis



<http://www.harricksci.com>

Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

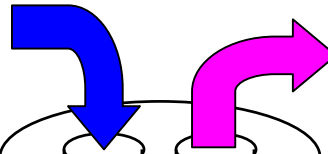
Integrationskugel (Ulbricht-Kugel)



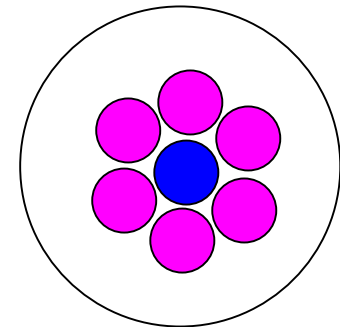
Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

Fibre optic probes

connected to light source



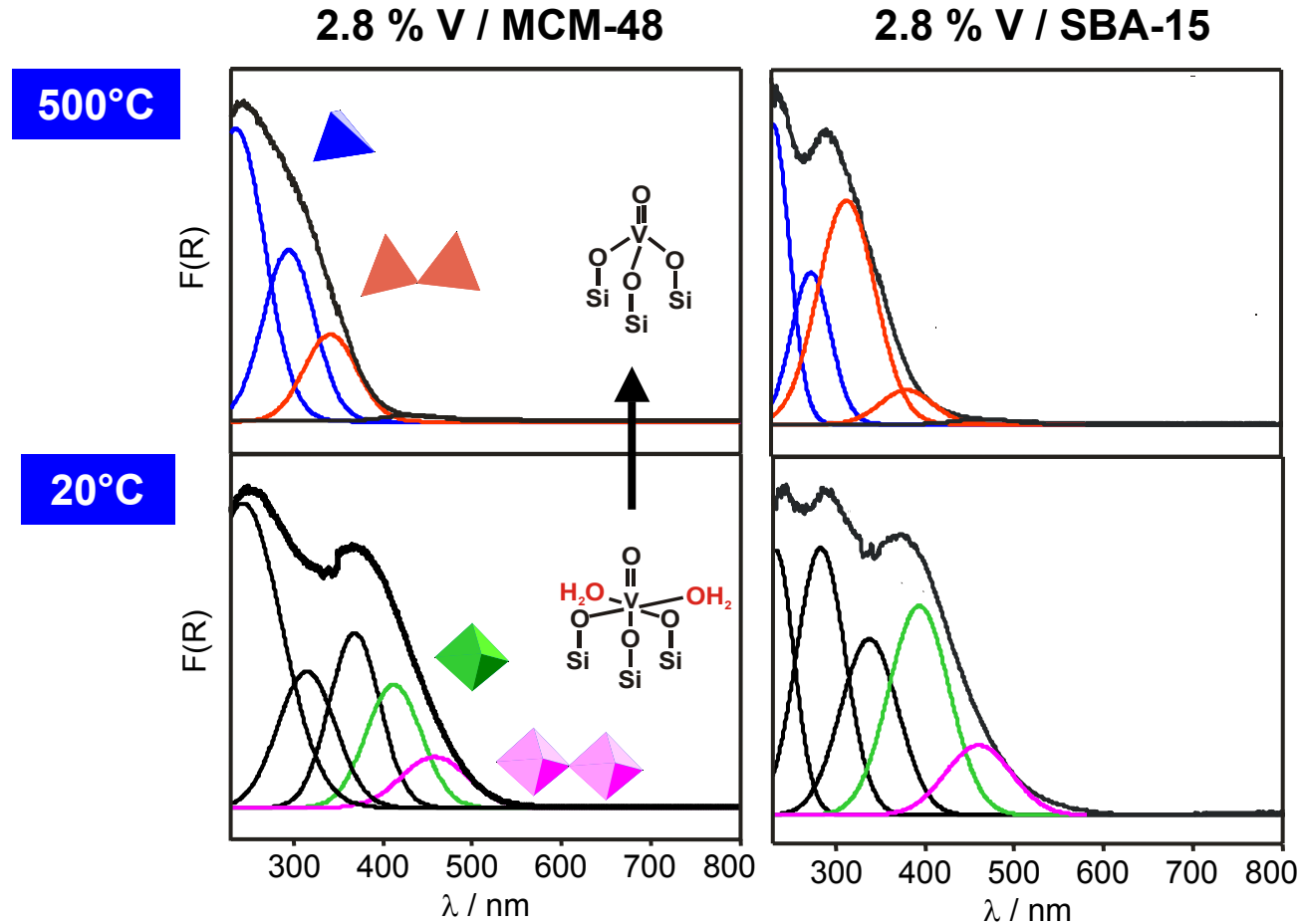
connected to detector



catalyst

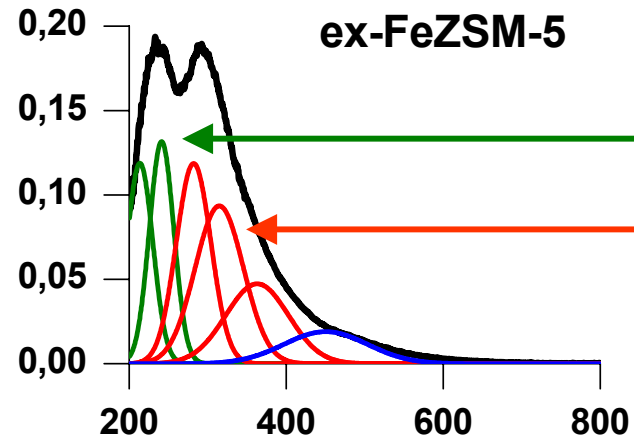
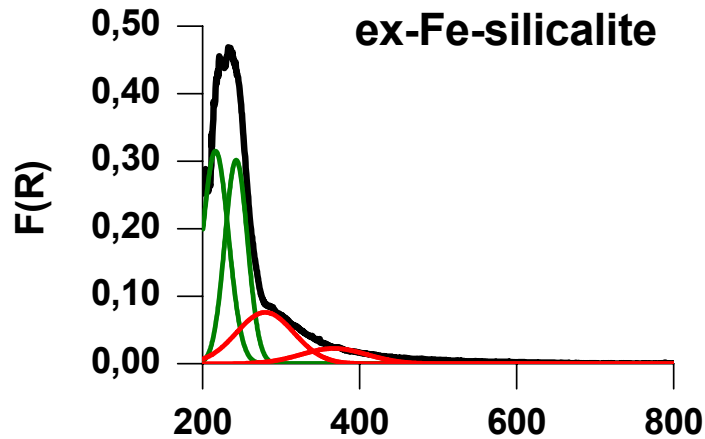
Struktur von VO_x auf mesoporösen Träger-Oxiden

UV/VIS-DRS



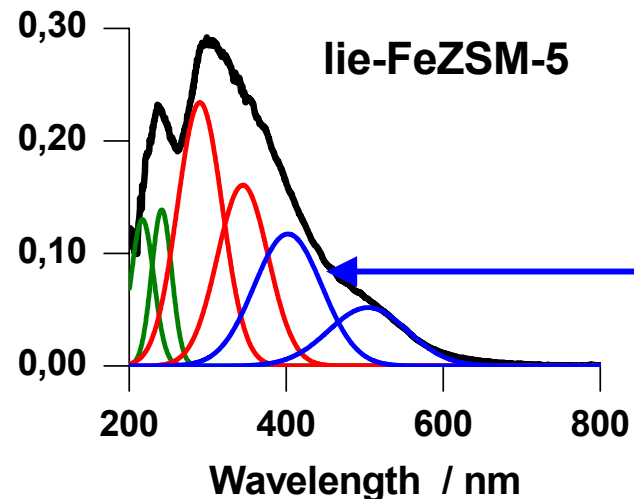
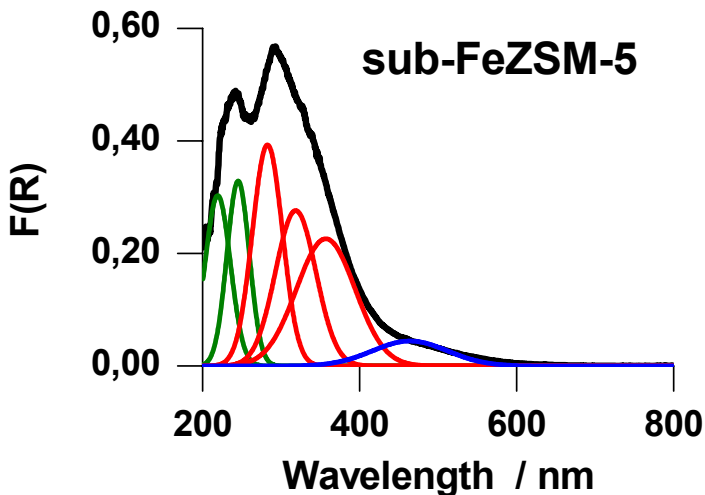
Struktur von Fe^{3+} in MFI-Zeolithen

UV/VIS-DRS



isolated Fe^{3+}

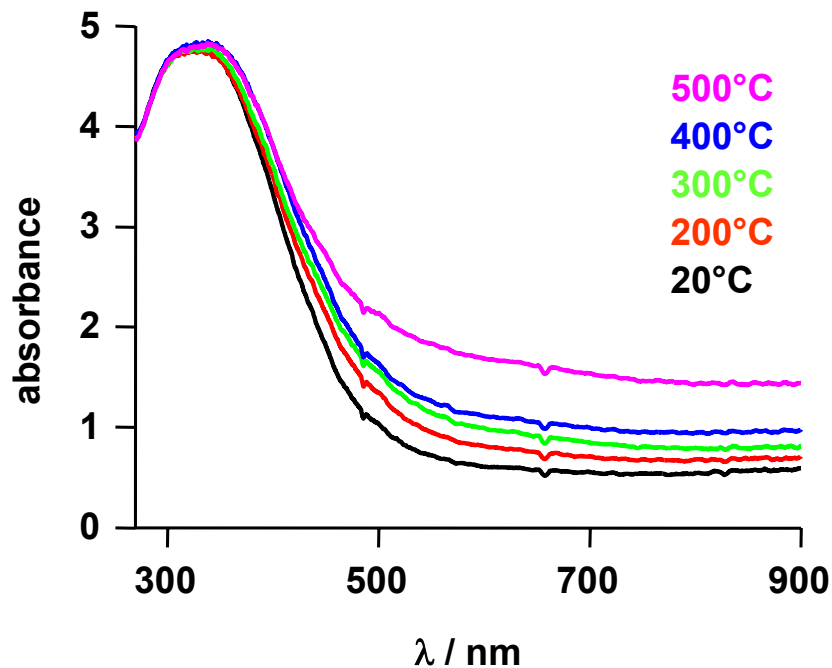
oligonuclear Fe_xO_y in channels



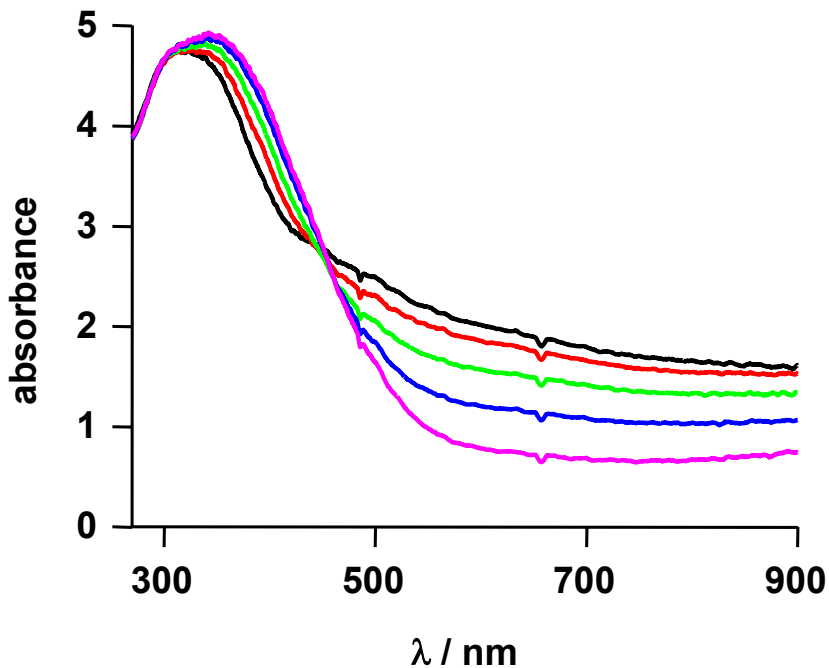
large Fe_2O_3 particles outside pores

Redox behaviour of a supported VO_x catalyst

Reduction in H_2 flow
(similar in propane/ O_2 flow)



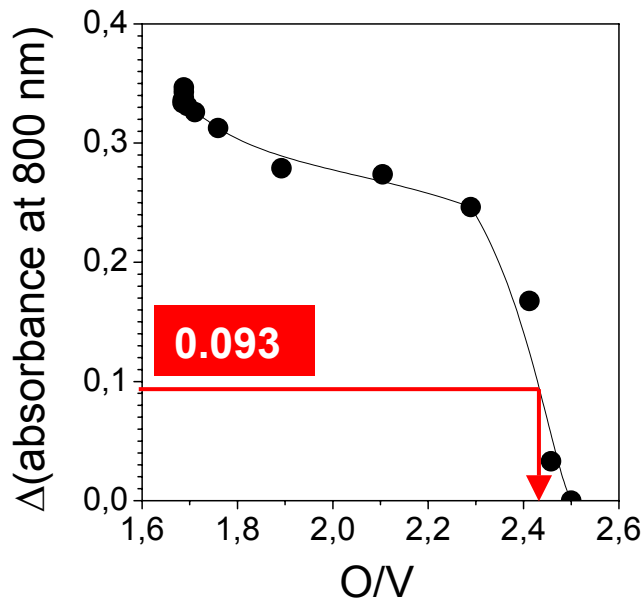
Re-oxidation in O_2 flow



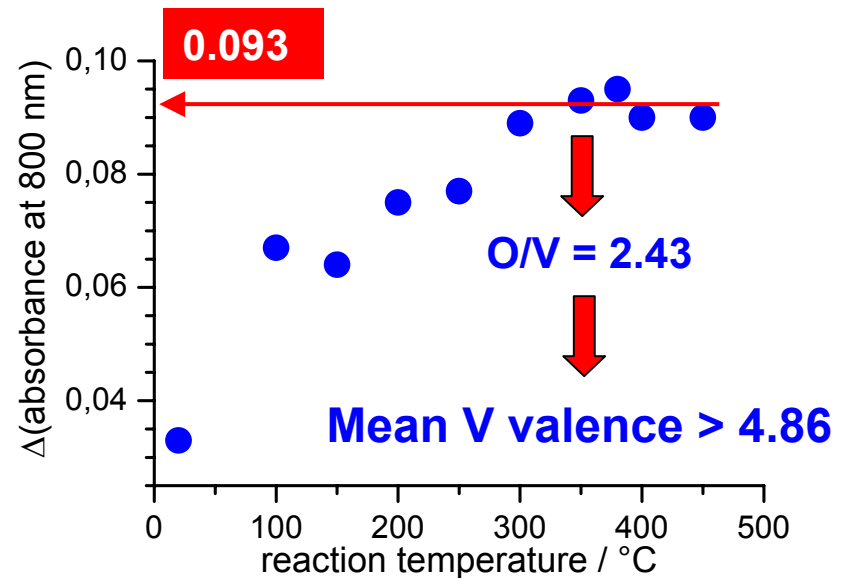
Quantification by simultaneous UV-vis/TPR

Estimation of the mean steady state V valence during propane oxidative dehydrogenation

UV-vis during TPR



UV-vis during ODP



 Only few V sites (exposed on surface) reduced

References

- B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, „Electronic Spectroscopies“ in: M. M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana (Eds.) „Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces“, Leuven University Press, 2000, p. 221-266.
- A. Brückner, M. Che, K. Dyrek, D. Goldfarb, P. J. Grobet, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, „Magnetic Resonance Techniques“, *ibid.* p. 23-153.
- R. A. Schoonheydt, „Diffuse Reflectance Spectroscopy“ in: F. Delanny (Ed.) „Characterization of Heterogeneous Catalysts“, Marcel Dekker Inc., 1984, p. 125-157.
- J. C. Vedral, „Electron Spin Resonance“, *ibid.*, p. 161-220.
- G. Kortüm, „Reflexionsspektroskopie“, Springer, 1969.
- B. M. Weckhuysen, „UV-vis Spectroscopy“ in: B. M. Weckhuysen (Ed.) In situ Spectroscopy of Catalysts“, American Scientific Publishers, 2004, p. 255-270.
- A. Brückner, „Electron Paramagnetic Resonance“, *ibid.* p. 219-251.
- J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, „Electron Paramagnetic Resonance – Elementary Theory and Practical Applications“, J Wiley & Sons, Inc., New York 1994.