

Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin

Angelika Brückner

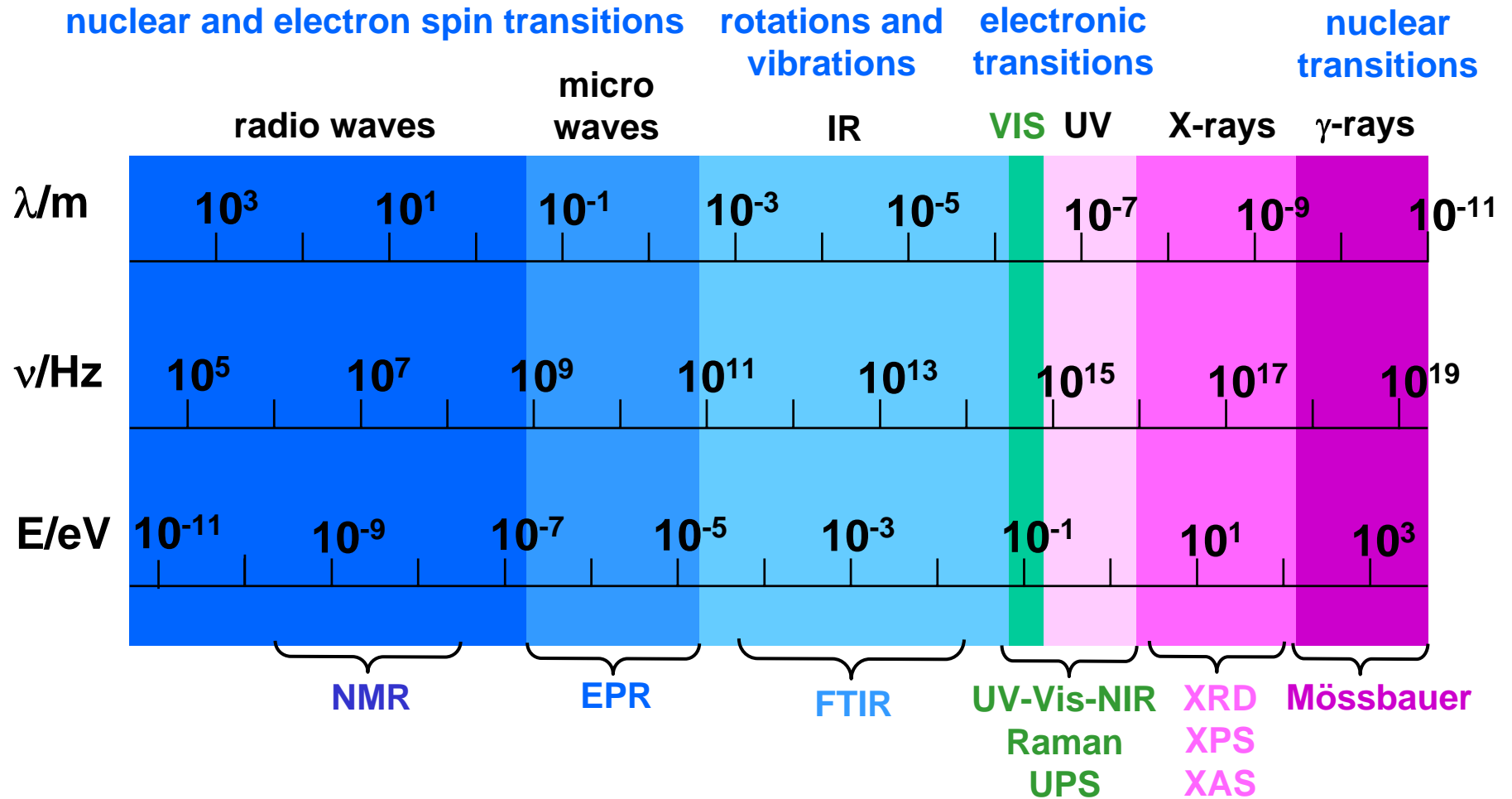
UV-vis und EPR-Spektroskopie:

**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

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



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)

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

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				

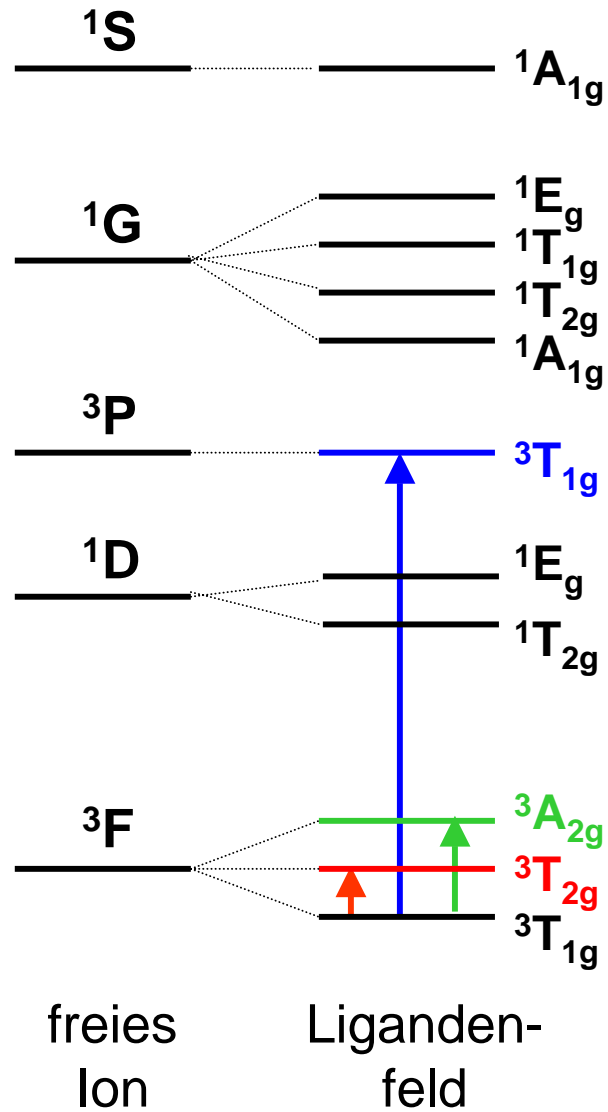
vollständiges
Termsymbol

$(2S + 1)$ L J

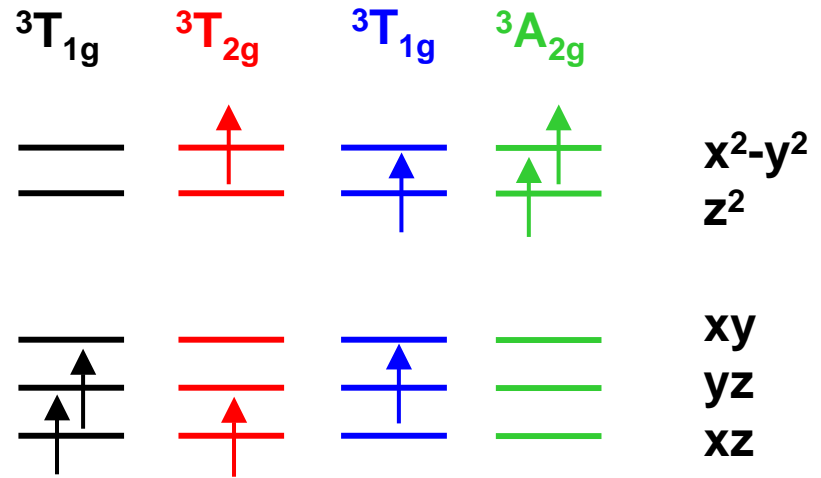
Ermittlung der Terme für d^2

M_L	$M_s = 1$	$M_s = 0$	$M_s = -1$		
4	$\begin{matrix} ++ \\ 22 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- \\ 22 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 22 \end{matrix}$	$3G$	$1G$
3	$\begin{matrix} ++ \\ 21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- & -+ \\ 21 & 21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 21 \end{matrix}$		
2	$\begin{matrix} ++ \\ 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- \\ 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 11 \end{matrix}$	$3F$	$1F$
	$\begin{matrix} ++ \\ 20 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- & -+ \\ 20 & 20 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 20 \end{matrix}$		
1	$\begin{matrix} ++ \\ 10 \\ -+ \\ 2-1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- & -+ \\ 10 & 10 \\ ++ & +- \\ 2-1 & 2-1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 10 \\ -- \\ 2-1 \end{matrix}$	$3D$	$1D$
0	$\begin{matrix} ++ \\ 00 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- \\ 00 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 00 \end{matrix}$	$3P$	$1P$
	$\begin{matrix} ++ \\ 1-1 \\ ++ \\ 2-2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- & -+ \\ 1-1 & 1-1 \\ +- & -+ \\ 2-2 & 2-2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -- \\ 1-1 \\ -- \\ 2-2 \end{matrix}$		
-1 -2 -3 -4	⋮	⋮	⋮	$3S$	$1S$

Termschema für V^{3+} (oktaedrisch)



Elektronenkonfiguration



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




Auswahlregeln


Absorption von Licht führt nicht zur Spinpaarung oder – entkopplung

 $\Delta s = 0$

Bahndrehimpuls eines Elektrons muss sich ändern

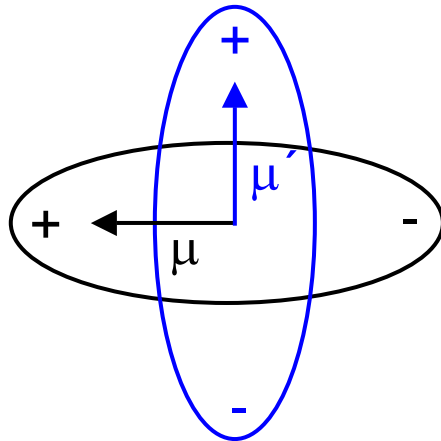
 $\Delta l \neq 0$

Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind verboten

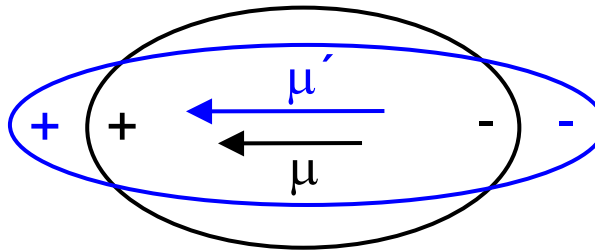
 ~~$u \leftrightarrow u$~~
 ~~$g \leftrightarrow g$~~
 $u \leftrightarrow g$

Anregung von Übergängen

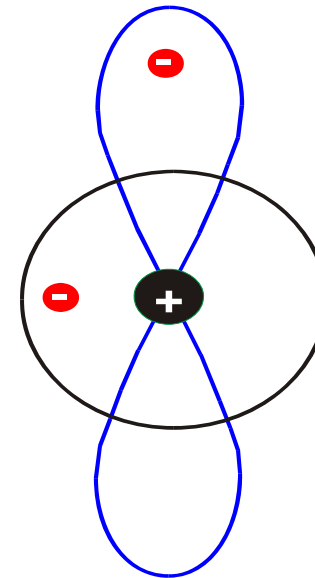
Rotation



Schwingung



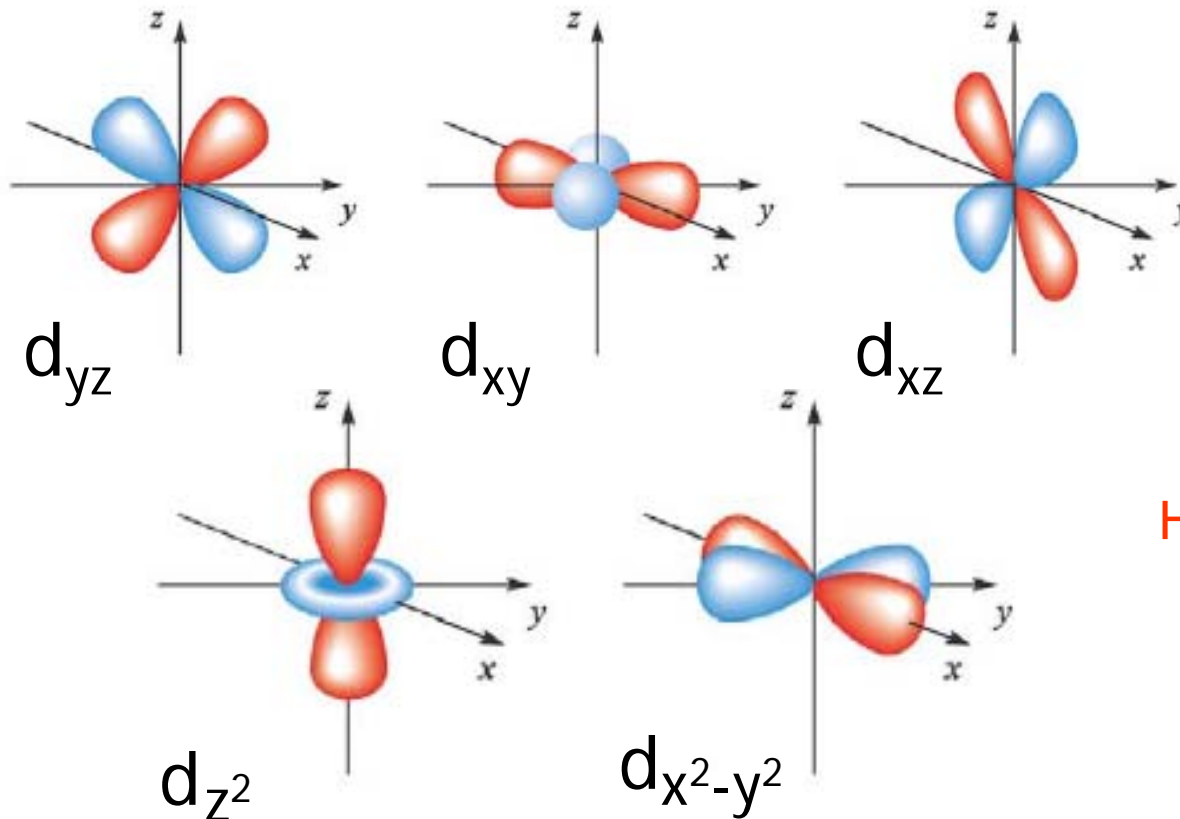
Elektronenübergang



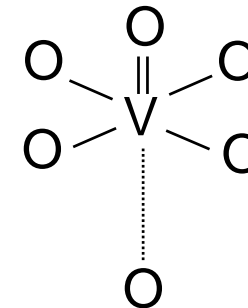
$$\mu_{2/1} = \int \psi_2^* \mu \psi_1 d\tau \neq 0$$

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

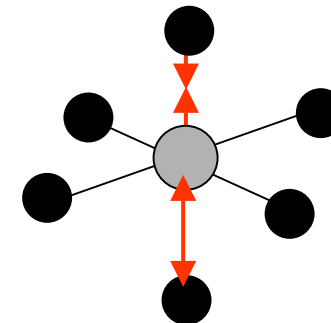
Symmetrieverhalten der d-Orbitale in oktaedrischen Komplexen



Ausnahmen:



Herabsetzung der Symmetrie



vibronischer Übergang

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

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

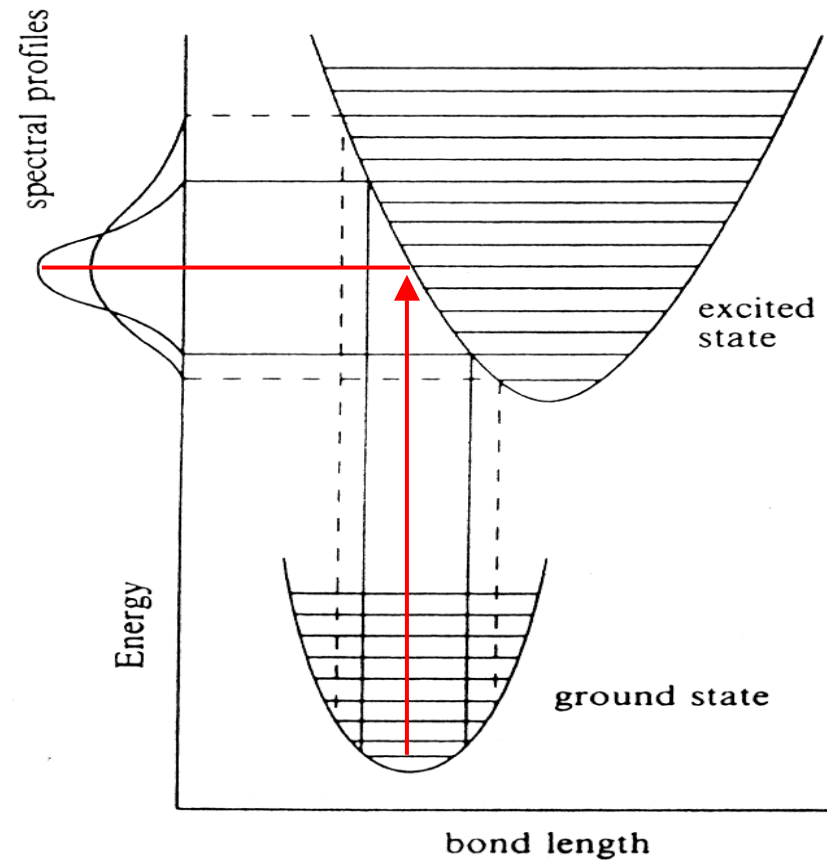
Beispiel 8. Nebengruppe

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

Franck-Condon-Prinzip



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

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**

Kristallfeld - Methode

- **elektrostatische Wechselwirkung**
 - der Elektronen des Metallions (Terme)
 - zwischen Metallelektronen und Liganden (Punktladungen) → Aufhebung der Orbitalentartung
- **keine Berücksichtigung kovalenter Bindungsanteile**
- **UV-Spektren von Übergangsmetallionen ohne d-Elektronen nicht erklärbar**

Influence of covalent bonding

$$\Delta \approx \Delta_{\text{el}} + \Delta_{\sigma} + \Delta_{\pi(\text{M} \rightarrow \text{L})} - \Delta_{\pi(\text{L} \rightarrow \text{M})}$$

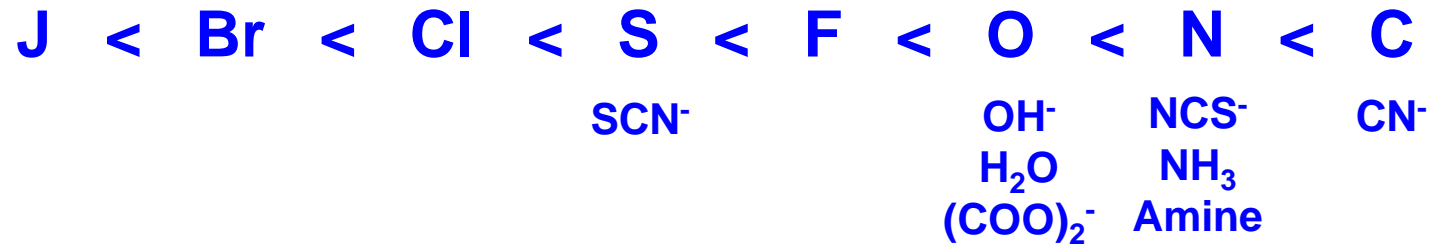
→ crystal field theory
→ σ bonds, single e⁻ pairs
→ charge-transfer
→ charge-transfer



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

Einfluss kovalenter Bindungsanteile

spektrochemische Reihe (steigendes Δ)

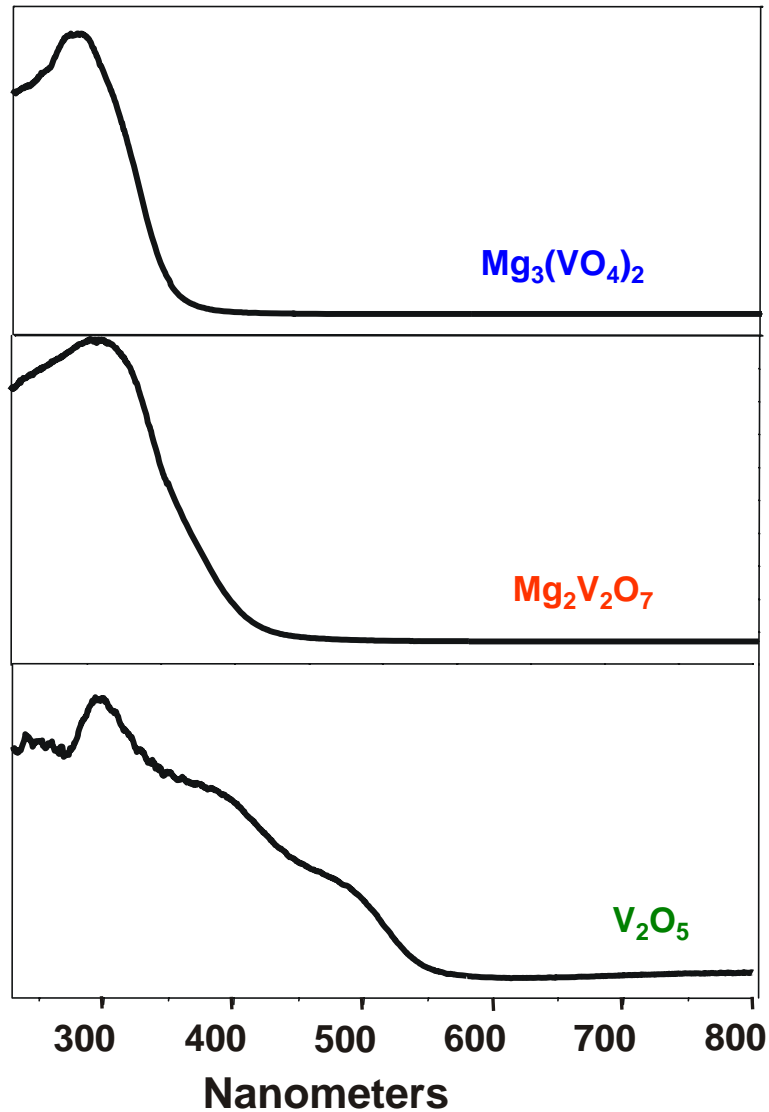


nephelauxetische Reihe (abnehmendes β)



$$\beta = B_{\text{Komplex}} / B_{\text{freies Ion}}$$

UV-vis-Spektren von V^{5+} in verschiedenen Verbindungen



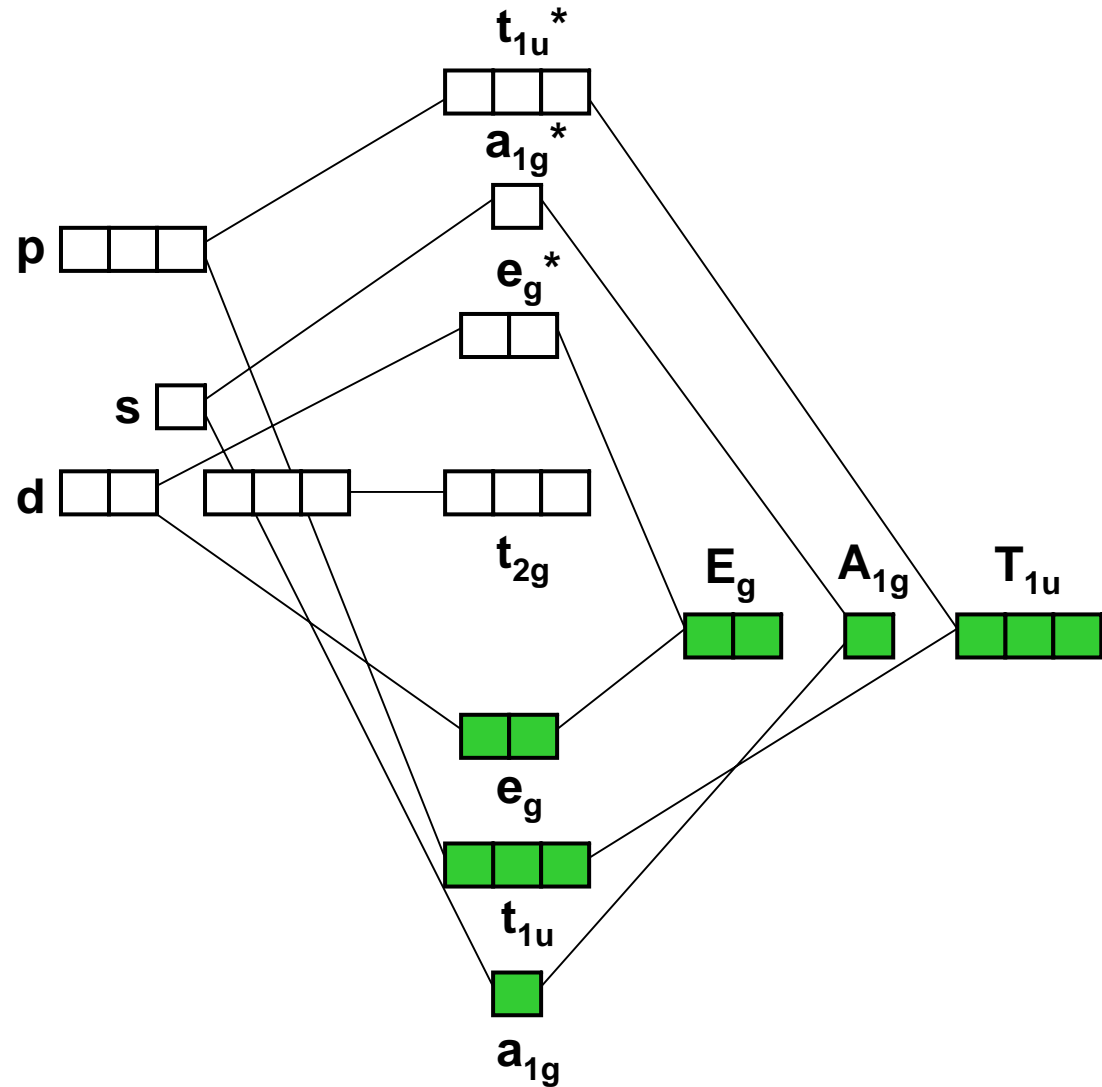
Warum liefert V^{5+}
ein UV-vis-Spektrum ???

MO-Methode

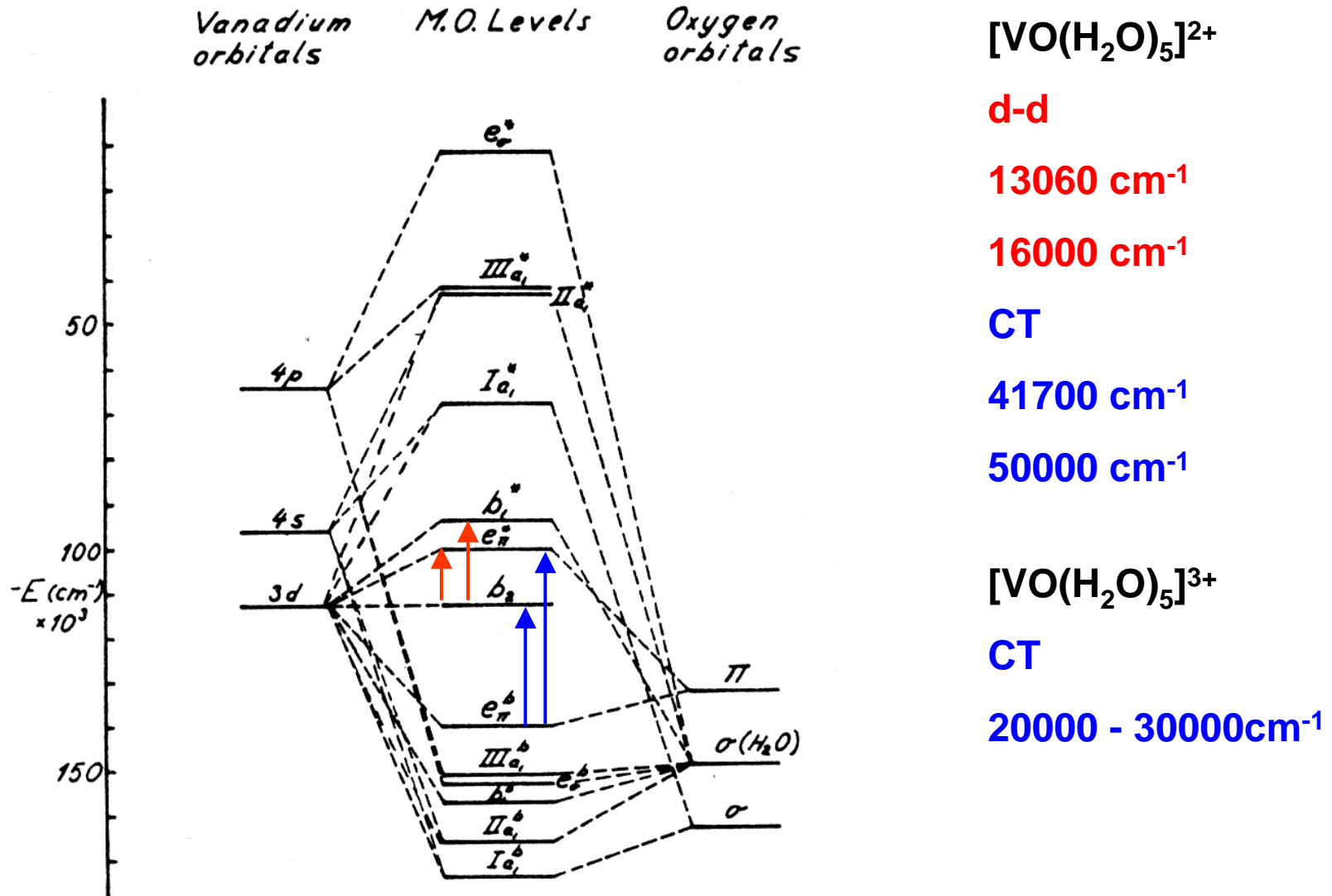
Charge-Transfer-Übergänge (CT)

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

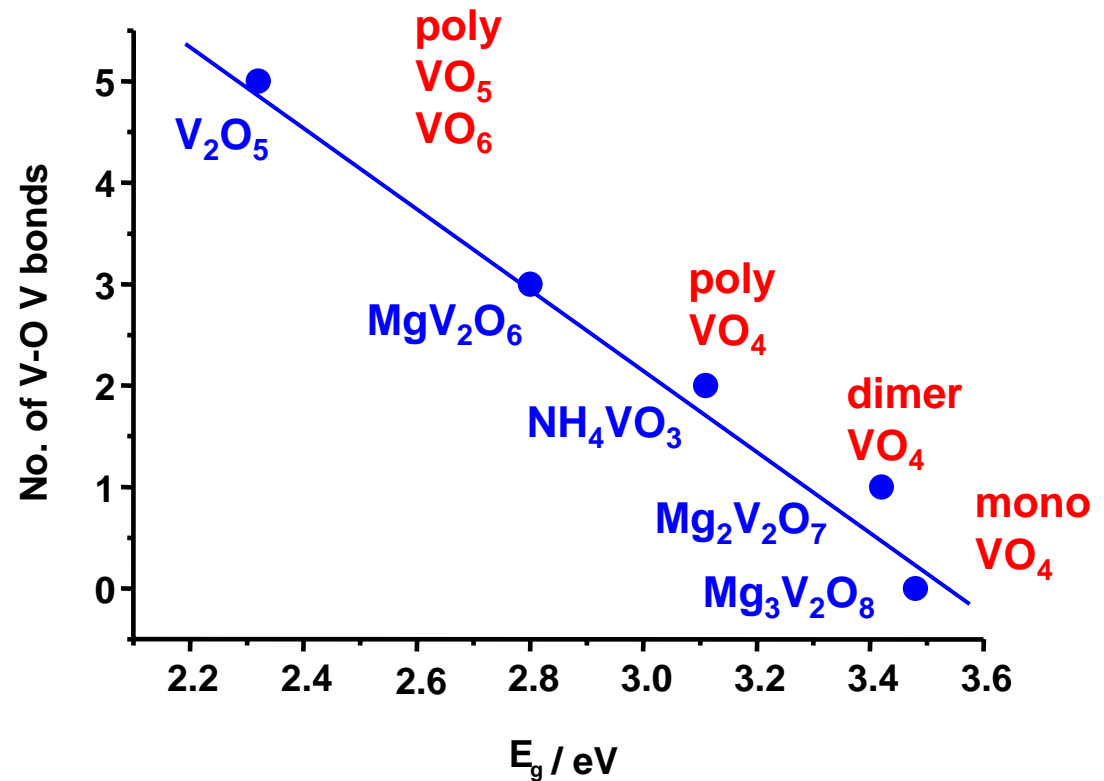
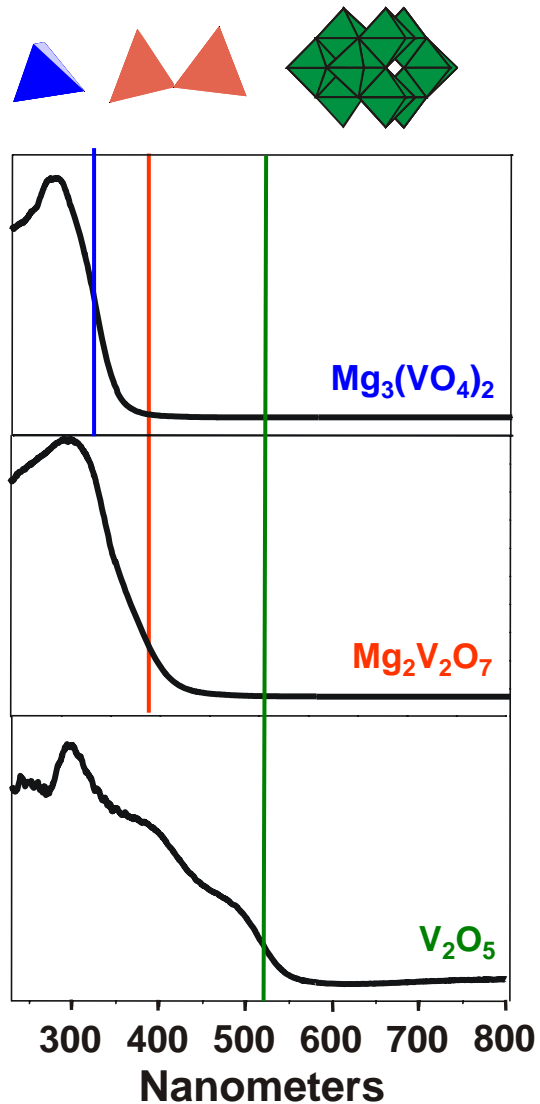
Metal-to-Ligand (MLCT)
Liganden mit freien π^* -Orbitalen (z. B. CO)



MO-Schema von VO²⁺

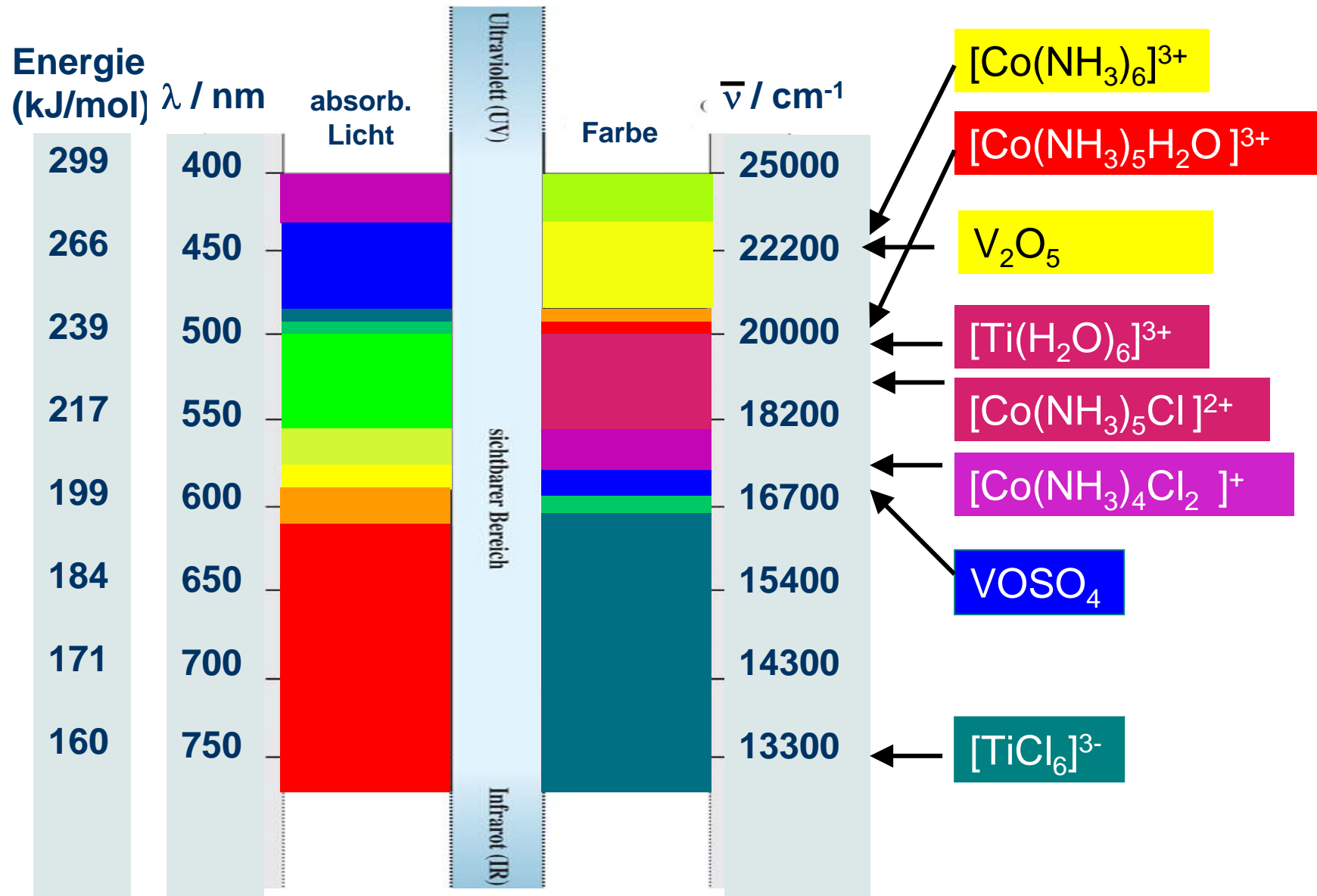


Abhängigkeit des tiefsten CT-Übergangs von der Struktur der V^{5+} -Spezies



X. Gao and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 103.

Absorbierte und beobachtete Farben von Übergangsmetallionen



Energie – Wellenlänge - Wellenzahl

$$E = h \cdot \nu$$

Plancksches Wirkungsquantum

$$c = \lambda \cdot \nu$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$E = h \cdot c / \lambda$$

Lichtgeschwindigkeit

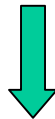
$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \text{ Wellenzahl}$$

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

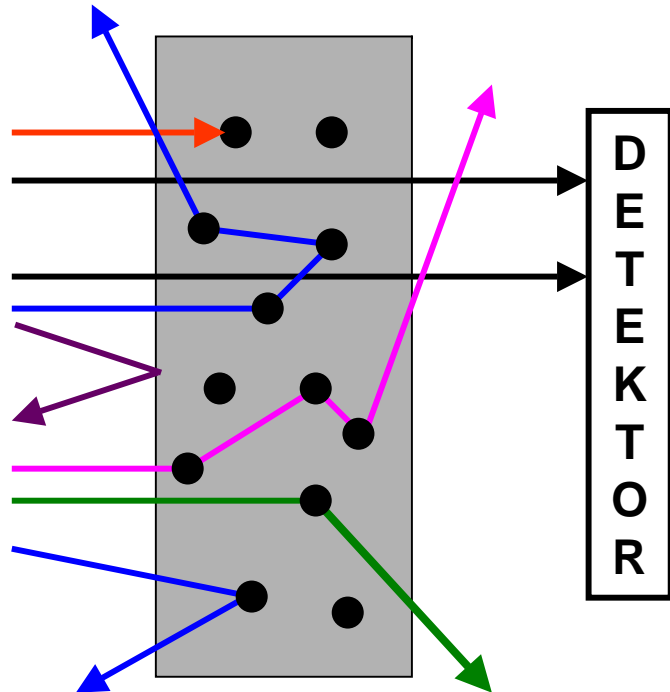
Informationen aus elektrischen (optischen) Dipol-Übergängen

- **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

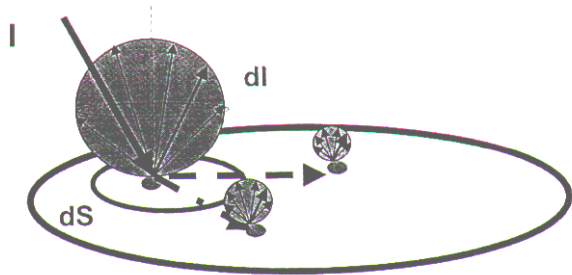
Spiegelreflexion

Streuung

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

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

Messtechniken: Diffuse Reflexion



Strahlungstransport – Gleichung:

$$-dl = -Kl dx - S l dx + S J dx$$

$$dJ = -KJ dx - S J dx + S l dx$$

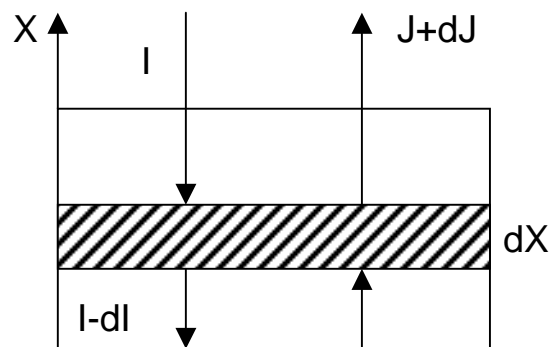
Randbedingung: unendlich dicke Schicht

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

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)

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

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

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

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

Beispiel: Glas

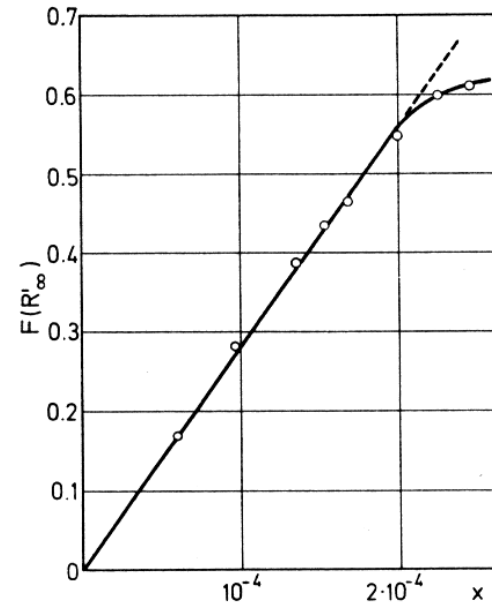
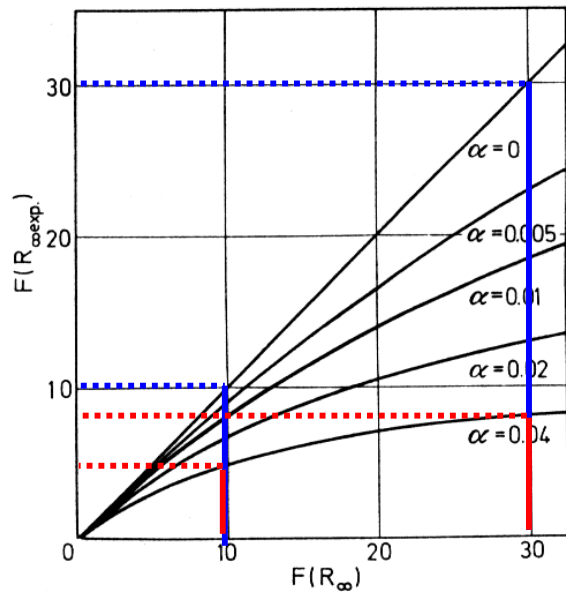
$$n_{\text{Glas}} = 1,5$$

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

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
 $F(R_\infty)$

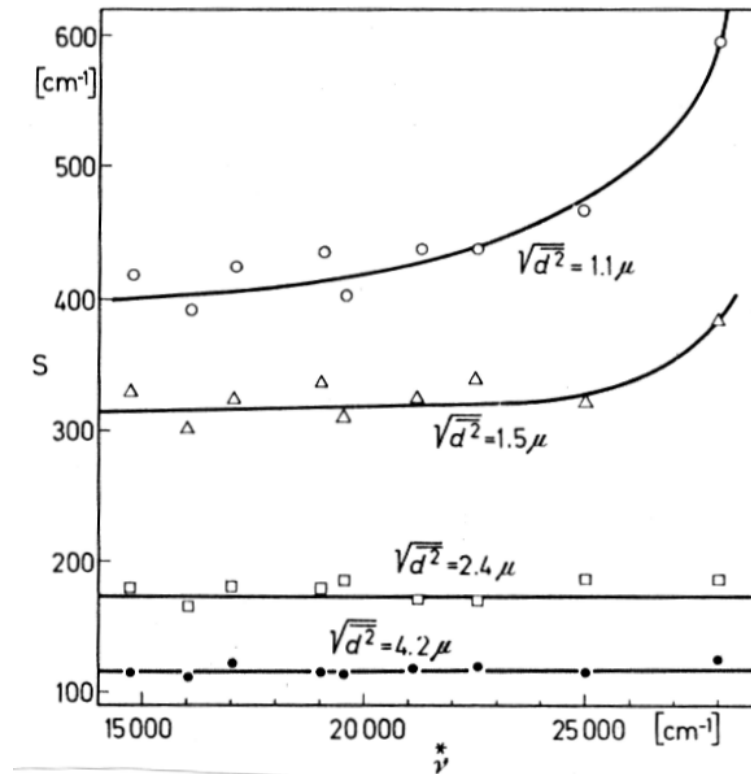
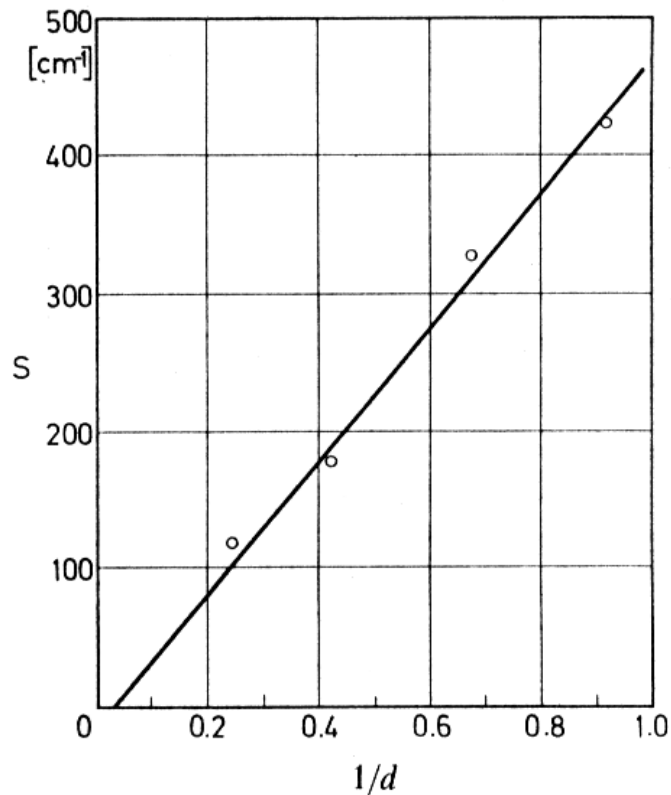
Pyren / NaCL bei
 $\lambda = 339 \text{ nm}$

Abhängigkeit des Streukoeffizienten S von der Partikelgröße (Glaspulver)

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

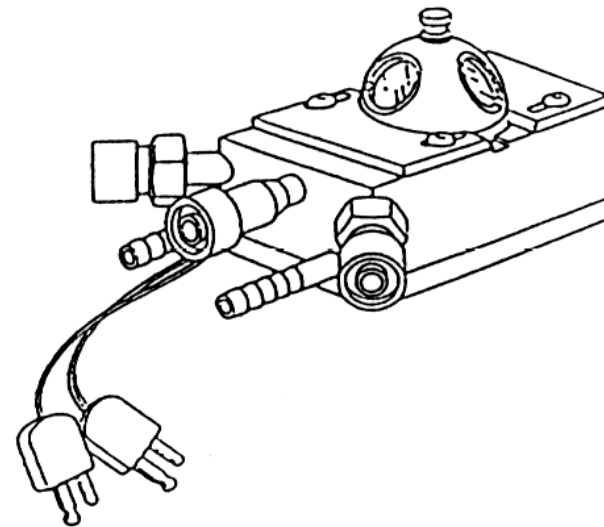
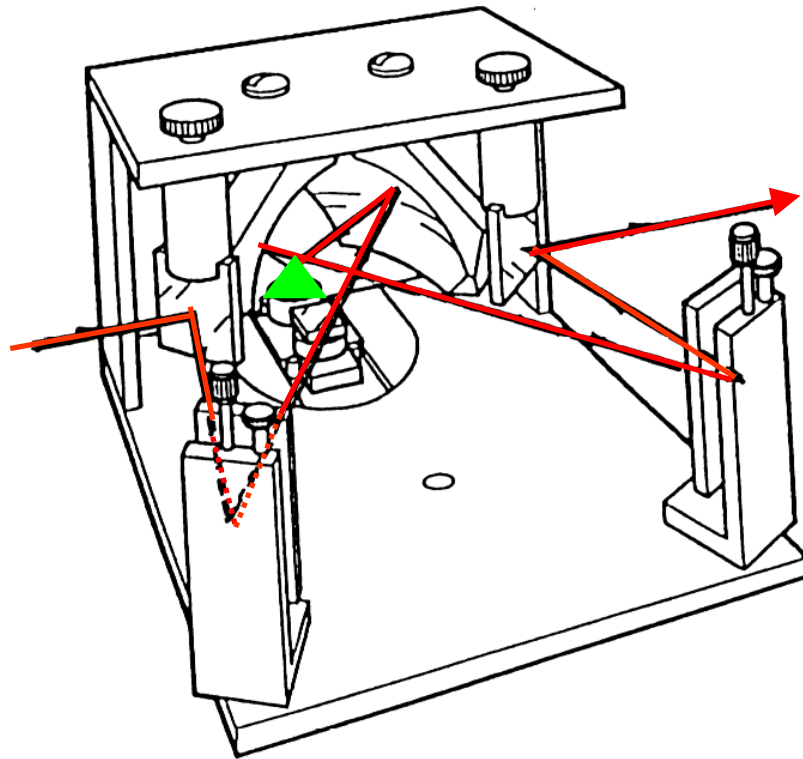
$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \cong \frac{\varepsilon \cdot [c]}{S}$$

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



Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

praying mantis

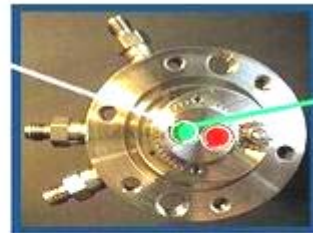


<http://www.harricksci.com>

Zelle für in situ-Messungen in diffuser Reflexion



geschlossene Zelle



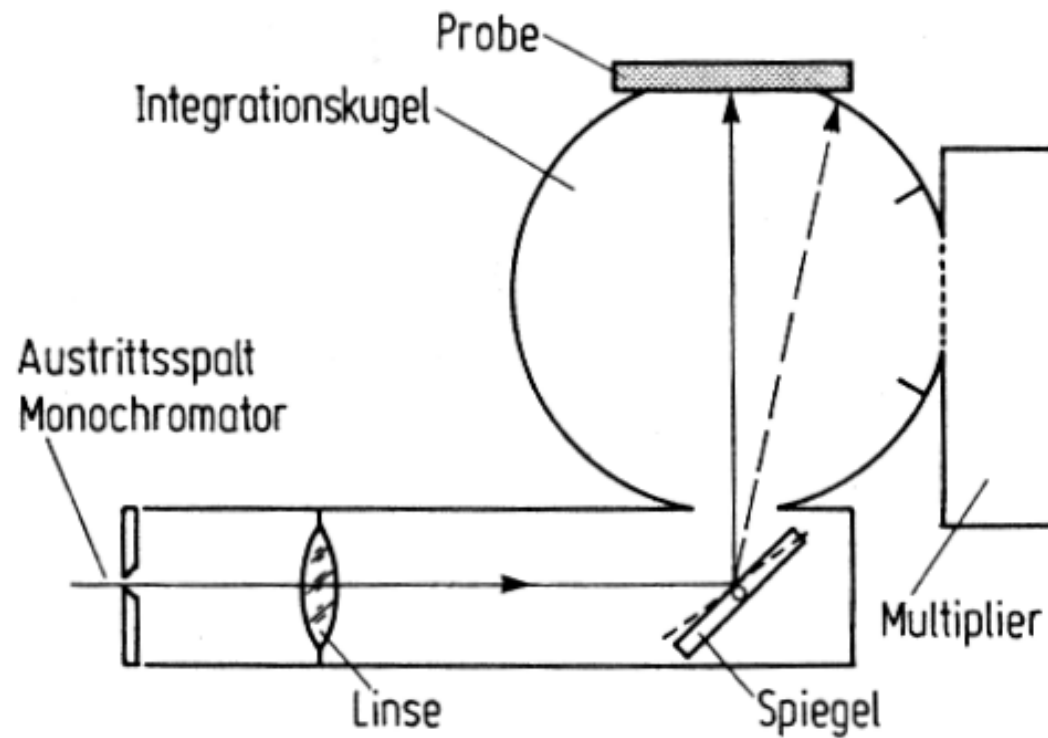
geöffnete Zelle



A. Drochner et al., Chem. Eng. Technol. 23 (2000) 319.

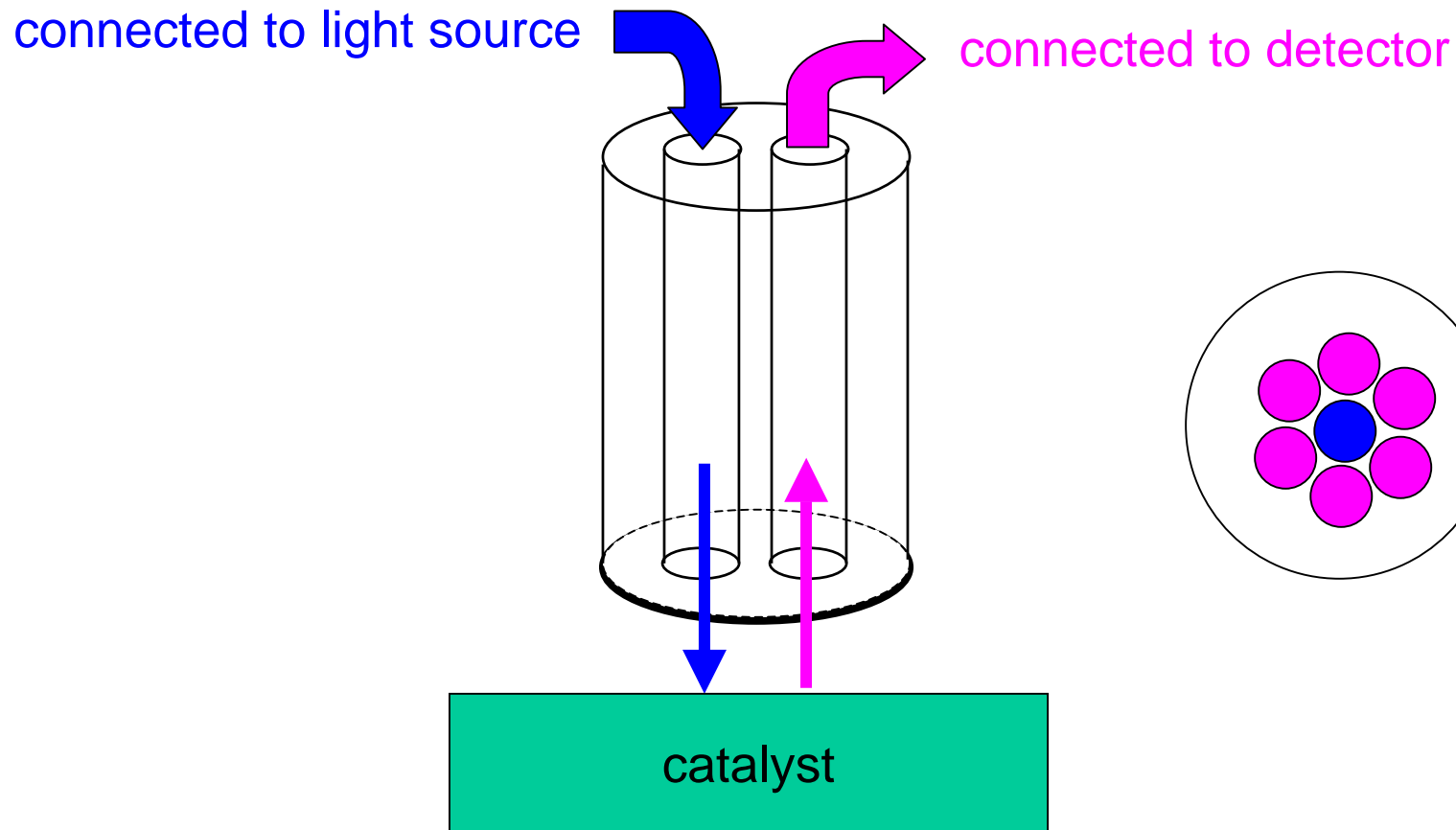
Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

Integrationskugel (Ulbricht-Kugel)



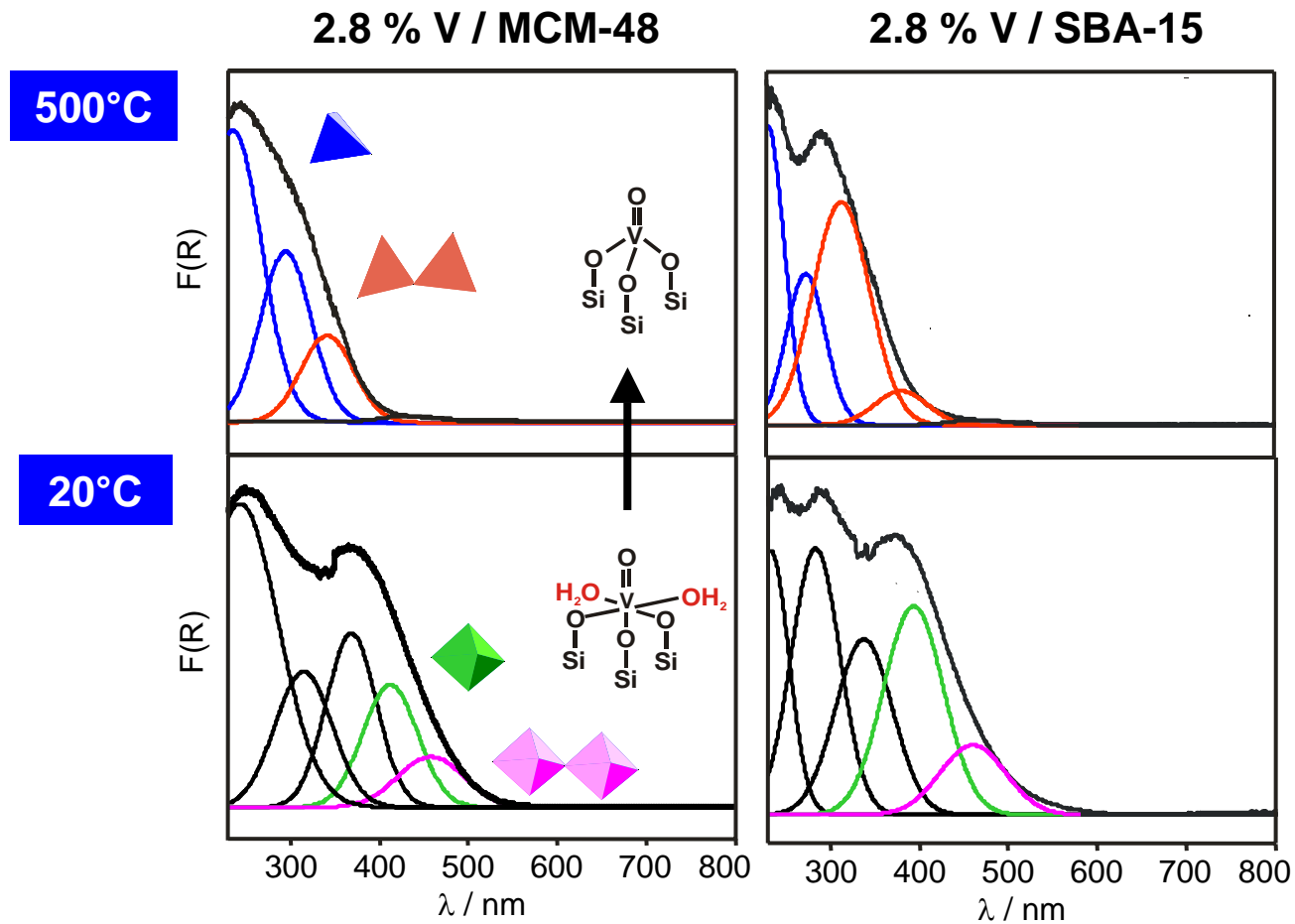
Apparative Anordnungen für diffuse Reflexionsspektroskopie

Fibre optic probes



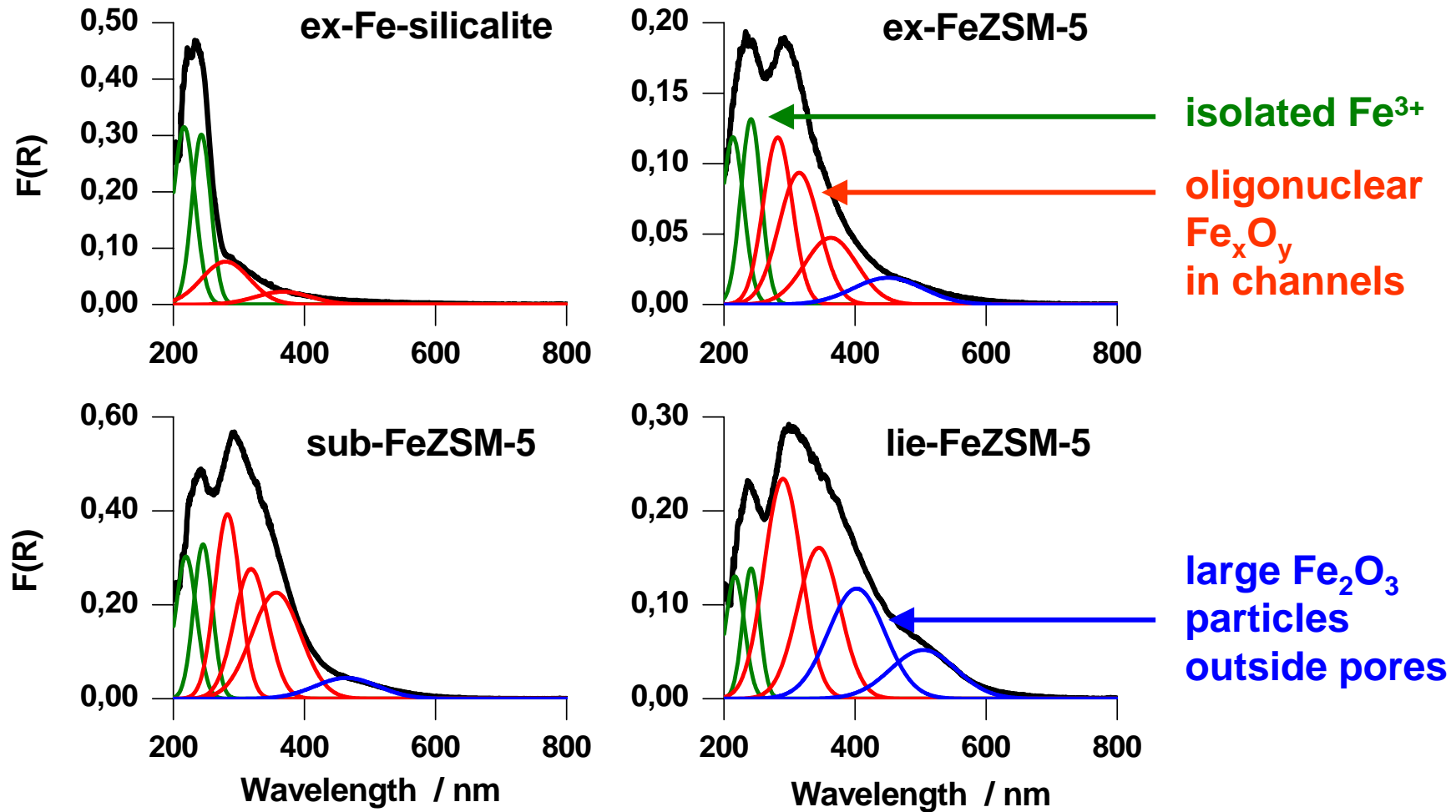
Struktur von VO_x auf mesoporösen Träger-Oxiden

UV/VIS-DRS



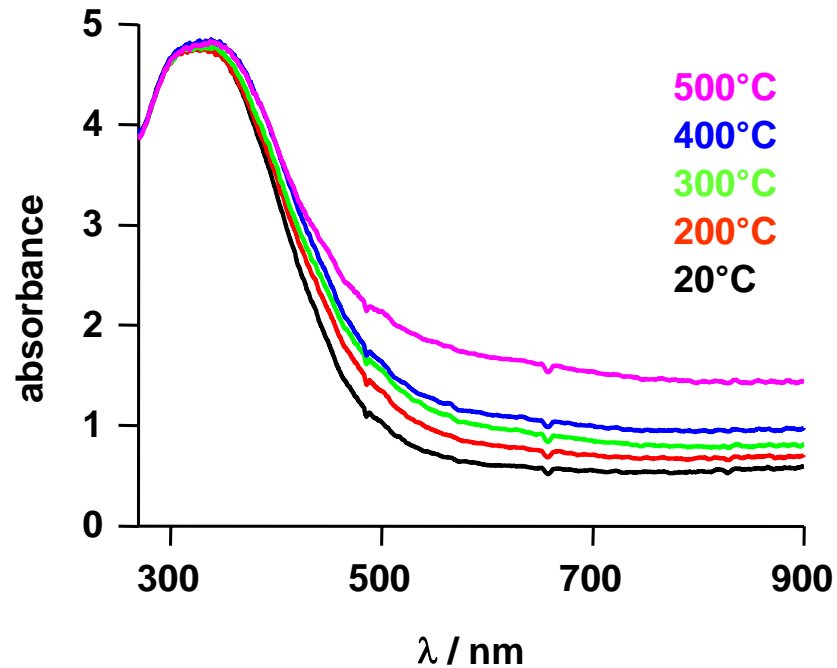
Struktur von Fe^{3+} in MFI-Zeolithen

UV/VIS-DRS

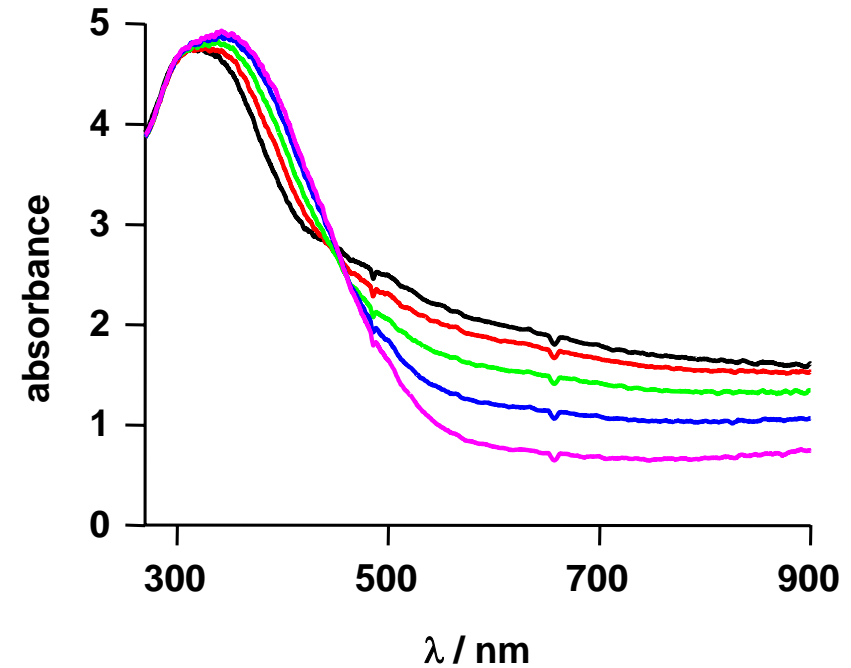


Redox behaviour of a supported VO_x catalyst

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



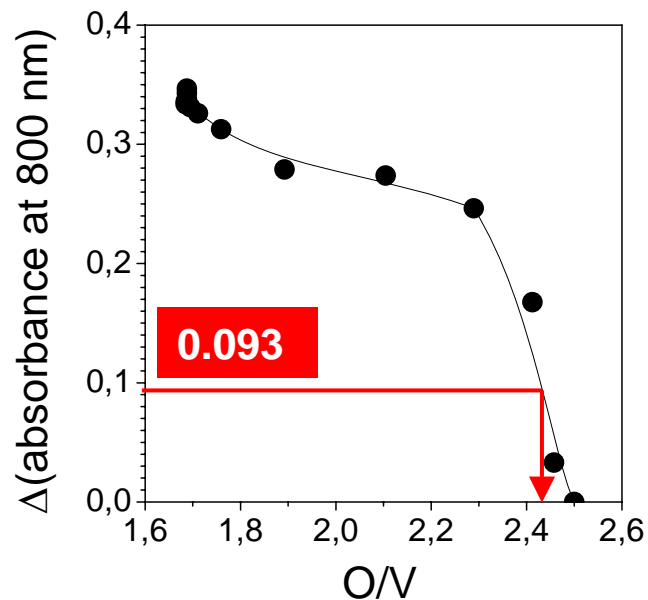
Re-oxidation in O_2 flow



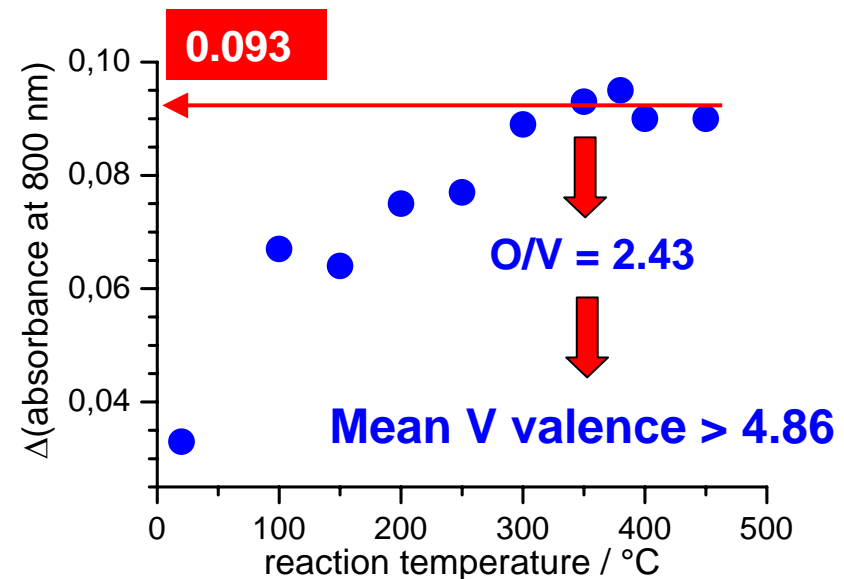
Quantification by simultaneous UV-vis/TPR

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

UV-vis during TPR



UV-vis during ODP

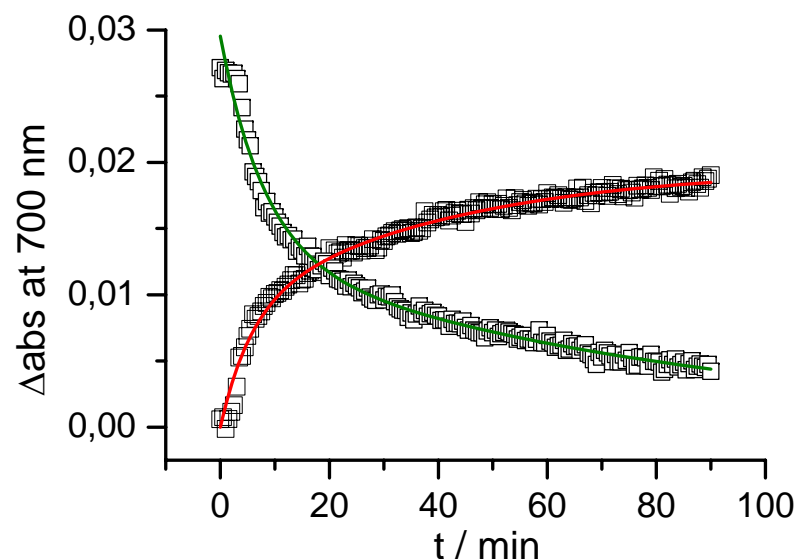
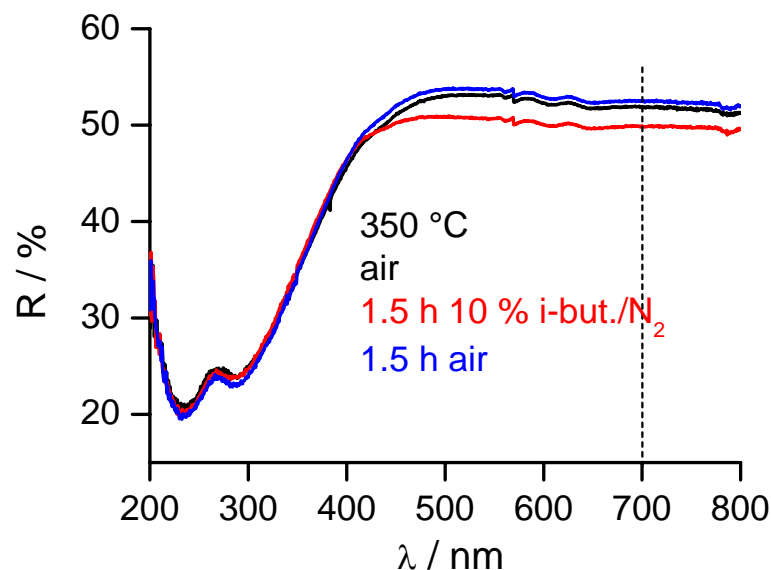


➔ Only few V sites (exposed on surface) reduced

Redox kinetics by UV-vis-DRS at 350°C

$$C_{\text{red}} = C_{\text{ox1}}^0 [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + C_{\text{ox2}}^0 [1 - \exp(-k_2 \cdot t)]$$

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{red1}}^0 \exp(-k_1 \cdot t) + C_{\text{red2}}^0 \exp(-k_2 \cdot t)$$



	Cat-450	Cat-600	Cat-650
k (red) / 10⁻² min⁻¹	17.7 / 2.5	6.7 / 0.2	-
k (reox) / 10⁻² min⁻¹	12.4 / 1.2	7.4 / 0.2	-

Redox activity of V sites

Cat- 450 > Cat- 600 >> Cat- 650