
FTIR-Messungen und
quantenchemische Rechnungen
an Sondenmolekülen auf
lewis- und brønstedsauren Y-Zeolithen

Dissertation

GEORG ALBRECHT HÜBNER

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER UNIVERSITÄT STUTTGART

Oktober 2002

FTIR-Messungen und quantenchemische Rechnungen an Sondenmolekülen auf lewis- und brønstedsauren Y-Zeolithen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
GEORG ALBRECHT HÜBNER
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. E. Roduner
Mitberichter:	Prof. Dr. H. Stoll
Tag der mündlichen Prüfung:	12.11.2002

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER UNIVERSITÄT STUTTGART

Oktober 2002

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. E. Roduner für seine Unterstützung und Interesse am Fortgang der Arbeit.
- Herrn Dr. H. Dilger für seinen nie ermüdenden Einsatz und die sachkundige Förderung meiner Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. H. Stoll und Herrn Dr. habil. G. Rauhut für ihre unverzichtbaren Anleitungen bei den quantenchemischen Rechnungen.
- Herrn Dr. R. Scheuermann für nützliche Hinweise zur Formatierung meiner Arbeit.
- Frau G. Bräuning, die mir bei vielen praktischen Problemen eine große Hilfe war.
- Frau Förtsch und Herrn Janisch für die an den Zeolithen durchgeführten Analysen.
- unserer Werkstatt für die prompte und zuverlässige Erledigung sämtlicher Aufträge: Herrn J. Graf, Herrn W. Ottmüller, Herrn J. Hußke und ganz besonders Herrn Peter Haller.

Nicht vergessen möchte ich Frau Blankenship, die sich stets für ein angenehmes und förderliches Arbeitsklima eingesetzt hat.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	iv
Abbildungsverzeichnis	v
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Zeolithe	9
2.1 Struktur und Eigenschaften von Zeolithen	9
2.2 Modifikation von Zeolithen	15
2.2.1 Wässriger Ionenaustausch	15
2.2.2 Festkörper-Ionenaustausch	17
2.2.3 Säure-Base-Eigenschaften von Zeolithen	18
2.2.3.1 Erzeugung brønstedsaurer Zentren	18
2.2.3.2 Erzeugung lewissaurer Zentren	21
2.2.3.3 Abhängigkeiten der Zeolith-Acidität	22
2.2.3.4 Basizität von Zeolithen	24
2.3 Charakterisierung von Zeolithen	26
2.3.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung	26
2.3.2 Thermische Analyseverfahren	27
2.3.3 Oberflächenbestimmung	27
2.3.4 Röntgenbeugung	28
2.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie	29
2.3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	29
2.3.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie	30
2.3.8 NMR-Spektroskopie	31
2.3.9 ESR-Spektroskopie	34
2.3.10 IR-Spektroskopie	35
2.3.10.1 Aspekte der Theorie molekularer Schwingungen	35

2.3.10.2	Prinzip eines FTIR-Spektrometers	40
2.3.10.3	Messtechniken der IR-Spektroskopie	44
2.3.10.4	Kriterien zur Auswahl von Sondenmolekülen	46
2.3.11	Raman-Spektroskopie	48
3	Experimenteller Teil	51
3.1	Präparation und Zusammensetzung der Zeolithe	51
3.1.1	Übersicht	51
3.1.2	Vorbehandlung des NaY-Zeolithen	51
3.1.3	Prozedur des Ionenaustauschs	53
3.2	FTIR- und DRIFT-Spektroskopie	54
3.3	Verwendete Software	56
4	Theoretischer Teil	57
4.1	Eine kurze Einführung in Dichtefunktionaltheorie	57
4.2	Populationsanalysen und Methoden der Energiedekomposition	62
4.2.1	<i>Natural Atomic Orbital</i> - und <i>Natural Bond Orbital</i> -Analyse	62
4.2.2	RVS- und LMP2-Energiepartitionierungen	63
4.3	Details zu den quantenchemischen Rechnungen	65
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Experimentelle Resultate	67
5.1.1	Molekularer Stickstoff auf LiNaY-91, NaY und CsNaY-52	67
5.1.2	Molekularer Stickstoff, Ethen und Ethin auf CuNaY-64	79
5.1.2.1	Molekularer Stickstoff auf CuNaY-64	79
5.1.2.2	Ethen auf CuNaY-64	81
5.1.2.3	Ethin auf CuNaY-64	87
5.1.3	Molekularer Stickstoff auf LaNaY-75 und CeNaY-62	91
5.2	Resultate quantenchemischer Rechnungen	97

5.2.1	Cu-Cluster und Ethen-Adsorptionskomplexe	97
5.2.1.1	Geometrien	97
5.2.1.2	Partitionierung der Cluster–Ethen-Wechselwirkungsenergien	100
5.2.1.3	Berechnung der Schwingungswellenzahlen adsorbier- ten Ethens	104
5.2.2	Cu-Cluster und Ethin-Adsorptionskomplexe	107
5.2.2.1	Geometrien	107
5.2.2.2	Partitionierung der Cluster–Ethin-Wechselwirkungsenergien	108
5.2.2.3	Berechnung der Schwingungswellenzahlen adsorbier- ten Ethins	111
6	Zusammenfassung	113
7	Summary	121

Tabellenverzeichnis

2-1	Zusammensetzung und $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ausgesuchter Zeolithe	9
2-2	Porensystem und Porenöffnungen einiger Zeolithe	13
2-3	Gerüstschwingungen von Zeolithen	47
3-1	Probenbezeichnung und Zusammensetzung der verwendeten Zeolithe	52
3-2	Details zu den wässrigen Austauschreaktionen	53
5-1	Zuweisungen der experimentellen Schwingungswellenzahlen von C_2H_4 auf CuNaY-64 mit Hilfe von Symmetriekorrelationen	83
5-2	Berechnete Wechselwirkungsenergien der Ethen-Adsorptionskomplexe	100
5-3	RVS-Analyse und LMP2-Partitionierung der Wechselwirkungsenergie der Ethen-Adsorptionskomplexe	103
5-4	Vergleich der experimentellen und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen von Ethen in der Gasphase und adsorbiert auf den Cu(II)- bzw. Cu(III)-Clustern	105
5-5	Berechnete Wechselwirkungsenergien der Ethin-Adsorptionskomplexe	109
5-6	RVS-Analyse und LMP2-Partitionierung der Wechselwirkungsenergie der Ethin-Adsorptionskomplexe	110
5-7	Vergleich der experimentellen und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen von Ethin in der Gasphase und adsorbiert auf den Cu(II)- bzw. Cu(III)-Clustern	112

Abbildungsverzeichnis

2-1	Sekundärbaueinheiten und ihre Symbole	10
2-2	Strukturen tertiärer Baugruppen	10
2-3	Struktur der Zeolithe X und Y (Faujasit)	12
2-4	Normierte, effektive Acidität als Funktion des Al-Gehalts	23
2-5	Basizität als Funktion des Kationenradius'	25
2-6	Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers	40
2-7	Das Michelson-Interferometer	41
4-1	Schematische Darstellung der Doppelanregungsklassen lokaler Elektronenkorrelationsmethoden	64
5-1	FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91	67
5-2	FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY	68
5-3	FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf CsNaY-52	69
5-4	Zuweisung der Absorptionsbanden von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91, NaY und CsNaY-52	73
5-5	Größenverhältnisse und Raumerfüllung der Ionen Li^+ , Na^+ und Cs^+ auf Plätzen im Superkäfig	75
5-6	FTIR-Transmissionsspektren von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ auf NaY	77
5-7	FTIR-Transmissionsspektren von $^{14}\text{N}_2$ auf CuNaY-64	80
5-8	DRIFT- und FTIR-Spektren von C_2H_4 auf CuNaY-64	82
5-9	FTIR-Transmissionsspektren nach Koadsorption von C_2H_4 (1) und $^{14}\text{N}_2$ (2) auf CuNaY-64	85
5-10	FTIR-Transmissionsspektren von C_2H_2 auf CuNaY-64	88
5-11	FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LaNaY-75	91
5-12	Angepasste Wellenzahlen und Amplituden des Systems $^{15}\text{N}_2/\text{LaNaY-75}$ als Funktion des $^{15}\text{N}_2$ -Gleichgewichtsdrucks	92
5-13	FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf CeNaY-62	94
5-14	Angepasste Wellenzahlen und Amplituden des Systems $^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$ als Funktion des $^{15}\text{N}_2$ -Gleichgewichtsdrucks	95

5-15	Optimierte Strukturen des Cu(II)-Clusters sowie des Cu(II)-C ₂ H ₄ -Komplexes	97
5-16	Optimierte Strukturen des Cu(III)-Clusters sowie des Cu(III)-C ₂ H ₄ -Komplexes	98
5-17	Optimierte Strukturen des Cu(II)-C ₂ H ₂ - sowie des Cu(III)-C ₂ H ₂ -Komplexes	108

1 Einleitung und Zielsetzung

1756 entdeckte der schwedische Mineraloge A.F. Cronstedt eine Reihe natürlicher Mineralien, die beim Erhitzen Dampf freisetzen, und nannte sie „*Zeolite*“ – ein Begriff, der aus dem Griechischen stammt und „kochender Stein“ bedeutet (*zein* – kochen, *lithos* – Stein).¹ Ausgelöst durch die Arbeiten von R. Barrer rückten Zeolithe erst in der Mitte des letzten Jahrhunderts in den Mittelpunkt breiteren Interesses. 1949 schließlich gelang Milton bei UNION CARBIDE die Herstellung der weltweit ersten *synthetischen* Zeolithe. Aufgrund ihrer Porenstruktur, ihrer Formselektivität und der Veränderung diverser Eigenschaften durch Ionenaustausch der ladungskompensierenden Kationen (siehe Kap. 2) haben Zeolithe in einer Vielzahl von technischen Anwendungen Bedeutung erlangt. Heutzutage werden ~70 % des geschätzten Jahresverbrauchs an Zeolithen als Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung in Waschmitteln verwendet.¹ Weitere sehr wichtige Einsatzgebiete stellen Adsorbentien und Katalysatoren dar. Synthetische Zeolith-Katalysatoren sind aus der Petrochemie und der erdölverarbeitenden Industrie nicht mehr wegzudenken. In diesen Gebieten sind vor allem ihre hohe Aktivität und Temperaturbeständigkeit sehr wichtig. Zeolithe vom Faujasit-Typ (siehe Kap. 2) werden vor allem im FCC-Prozess (**F**luid **C**atalytic **C**racking) zur Herstellung von Benzin aus Rohöl verwendet.¹ Die genau definierten Porengrößen von Zeolithen, die im Bereich von Molekülabmessungen liegen, ermöglichen zudem den Einsatz in Prozessen, bei denen formselektive Eigenschaften gefordert werden.

Die katalytische Aktivität von Zeolithen wird vor allem durch die sauren und basischen Eigenschaften der inneren Oberflächen bestimmt. Diese Eigenschaften gehen dabei vornehmlich auf bestimmte Atomgruppen, koordinativ ungesättigte Kationen auf definierten, nicht im Gerüst befindlichen Positionen (siehe Kap. 2.1 und Abb. 2-3) und auf Gerüstsauerstoff-Atome zurück. Die Acidität z.B. wird durch die Natur der Zentren (brønsted- und/oder lewisacide Zentren), deren Stärke, Anzahl sowie räumliche Verteilung bestimmt (zu einer detaillierteren Beschreibung der Zeolith-Acidität mit Quantifizierung siehe Kap. 2.2.3.3), während die Basizität von Zeolithen in erster Linie mit den partiell negativ geladenen O-Atomen im Gerüst verknüpft ist (Kap. 2.2.3.4). Aus dem Angesprochenen – insbesondere den im wesentlichen lokalen Eigenschaften der Acidität und Basizität – kann das Konzept des Einsatzes von Sondenmolekülen zur Untersuchung der betroffenen Zentren auf molekularem Niveau abgeleitet werden. Die Sondenmoleküle werden auf diesen Oberflächenzentren adsorbiert, d.h. es bilden sich intermolekulare Wechselwirkungen aus, die zu Veränderungen verschiedenster spektraler Merkmale der Sonde und/oder der aktiven Zentren führen.

Die Beobachtung dieser spektralen Merkmale kann dann im Prinzip mit jeder geeigneten Methode erfolgen, im wesentlichen sind hier jedoch die IR- und NMR-Spektroskopie zu erwähnen (siehe Kap. 2.3.10 und Kap. 2.3.8). Vereinzelt und mit

Einschränkungen können aber auch „exotischere“ Methoden wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (siehe Kap. 2.3.6) oder die ESR-Spektroskopie (Kap. 2.3.9) Nutzen aus dem Einsatz von Sondenmolekülen mit passenden Eigenschaften ziehen. In diesem Zusammenhang sollen Messverfahren wie die Mikrokalorimetrie, die auf Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik beruhen und z.B. die quantitative Bestimmung der Wechselwirkungsenergie zwischen Sondenmolekül und Adsorbens ermöglichen, nicht unerwähnt bleiben.

Da die FTIR-Spektroskopie in Transmission und diffuser Reflexion (Kap. 2.3.10.3) die einzige in dieser Arbeit verwendete experimentelle Technik darstellt, kommt der Auswahl geeigneter IR-Sondenmoleküle zur Untersuchung aktiver Oberflächen wie z.B. in mikroporösen Materialien (Zeolithen) besondere Bedeutung zu (Kap. 2.3.10.4). Von großem Interesse sind dabei homonukleare (homöopolare) Moleküle wie H_2 , D_2 , N_2 und O_2 , da sie in der Gasphase, also im ungestörten Zustand, *kein* permanentes elektrisches Dipolmoment μ besitzen und deshalb IR-inaktiv sind (Kap. 2.3.10.1). Tritt jedoch infolge Adsorption in einer anisotropen Umgebung (z.B. der Pore eines Zeolithen) Symmetriereduktion unter Verlust des Inversionszentrums gemäß $\text{D}_{\infty\text{h}} \rightarrow \text{C}_{\infty\text{v}}$ (Bildung eines *end-on*-Addukts) oder $\text{D}_{\infty\text{h}} \rightarrow \text{C}_{2\text{v}}$ (Bildung eines *side-on*-Addukts) ein, so wird ein elektrisches Dipolmoment μ induziert, das zu IR-Aktivität der entsprechenden Streckschwingungsmode führt. Mit anderen Worten vermag das inhomogene elektrische Feld innerhalb eines Zeolithen die Elektronenverteilung der Sondenmoleküle und deren Schwingungsniveaux zu stören, wodurch bestimmte Schwingungsmoden IR-aktiv werden und gegenüber den ungestörten Moden (deren Schwingungswellenzahlen) verschoben auftreten. Auf der anderen Seite werden natürlich auch die aktiven Zentren des Adsorbens – wie z.B. brønstedsaure Si–OH–Al-Fragmente – durch die Anwesenheit von Sondenmolekülen beeinflusst. Aus der IR-Inaktivität gasförmiger, homonuklearer Sondenmoleküle leitet sich zudem ein sehr praktischer Vorteil ab: Kompensationen der Gasphase in dem die Probe umgebenden Raum entfallen *vollständig*.

Molekularer Stickstoff (N_2 , natürliche Nuklide ^{14}N und ^{15}N mit den Häufigkeiten 99.634 % und 0.366 %) ist mit Kohlenstoffmonoxid (CO) isoelektronisch und stellt – chemisch betrachtet – eine sehr schwache, nahezu inerte Base dar, die sowohl mit brønsted- als auch lewissuren Zentren in Wechselwirkung treten kann. Die Bindungsenergien zwischen den aktiven Zentren und N_2 sind jedoch bis auf z.B. Addukte mit Cu^+ -Ionen eines CuZSM-5-Zeolithen² so klein, dass Adsorption und Messung der Spektren bei tiefen Temperaturen zu erfolgen hat. Der Einsatz von $^{15}\text{N}_2$ als Sondenmolekül, dessen Raman-Schwingungswellenzahl bei 2252 cm^{-1} liegt,³ verhindert weitestgehend Störungen durch nichtkompensiertes CO_2 der Spektrometeratmosphäre, das in einem Bereich zwischen 2380 und 2280 cm^{-1} absorbiert und damit die exakte Beobachtung der adsorptionsinduzierten $^{14}\text{N}_2$ -Fundamentalschwingung³ bei 2330 cm^{-1} erschwert oder zu Fehldeutungen verleiten kann.

FTIR-Transmissionsspektroskopie unter Verwendung molekularen Stickstoffs als Sondenmolekül wurde intensiv zur Untersuchung der Zeolithe A (NaA ,^{4,5} $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{A}$,⁶ $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{A}$,^{6,7} Mg_6A ⁷ und Ca_6A ⁷), ZSM-5,^{8,9} X¹⁰ und Y,^{11,12} Mordenit,¹³ Ferrierit¹⁴ sowie des Titanosilikat Molekursesiebes ETS-10¹⁵ eingesetzt. Grundlegendere Arbeiten beschäftigen sich dabei mit der Berechnung der Wechselwirkungsenergie von Stickstoff mit den Kationen bzw. der Umgebung innerhalb des Zeolithen und der daraus resultierenden Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ ^{5,6,9,11} sowie der Bestimmung der auf das Adsorbatmolekül wirkenden, elektrischen Feldstärke E ($|\mathbf{E}|$) aus der integralen Intensität.^{4,6,8-11} Untersuchungen an homologen Reihen alkalimetallausgetauschter Zeolithe ZSM-5,^{8,9} X,¹⁰ Mordenit¹³ und Ferrierit¹⁴ zeigen Veränderungen der Wellenzahlverschiebung und Intensität der Absorption in Abhängigkeit der vorhandenen Alkalimetall-Ionen.

Im weiteren wird das Augenmerk auf die Zeolithe X und Y vom Faujasit-Typ gerichtet, da die bisherigen literaturbekannten Resultate der FTIR-Untersuchungen mit der Sonde N_2 den Ausgangspunkt für die weitere Fragestellung darstellen. Lobo *et al.*¹⁰ untersuchen die FTIR-Spektren von N_2 auf LiX, NaX und NaLiX und finden neben der Abnahme der Wellenzahlverschiebung in der Reihe $\text{Li}^+ > \text{Na}^+$ mehrere Absorptionsbanden in Abhängigkeit der Beladung. Im Fall des NaX-Zeolithen werden diese der Wechselwirkung mit Natrium-Ionen auf den Plätzen II und III zugeschrieben, während die Erklärungen für LiX zweifelhaft erscheinen und zugrunde legen, dass nur Li^+ auf SIII Sondenmolekülen wie N_2 oder O_2 zugänglich sind. Das widerspricht Neutronenbeugungsexperimenten von Forano *et al.*, die Lithium-Ionen auf den Plätzen II und III' finden;¹⁶ beide Positionen befinden sich im Superkäfig und sollten daher für Sondenmolekülen dieser Größe erreichbar sein. Auf NaY beobachten sowohl Sasse und Förster¹¹ als auch Knözinger *et al.*¹² die Adduktbildung von einem bzw. zwei N_2 -Molekülen mit Na^+ auf Platz II. DFT-Rechnungen von Vayssilov *et al.* an Sechsring-Clustermodellen (Platz II) zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen N_2 und alkalimetallausgetauschten Zeolithen (Na^+ (SII) und K^+ (SII)) stimmen gut mit den letztgenannten experimentellen Ergebnissen überein.¹⁷

Auf der anderen Seite existieren Arbeiten von Huber und Knözinger, die für CO als IR-Sonde auf NaY eine Sensitivität bezüglich der möglichen Aluminium-Verteilungen um Natrium-Ionen auf Platz II postulieren. Spätere theoretische Arbeiten, die auf quantenchemischen Rechnungen an Clustermodellen mit einem, zwei und drei Al-Atomen im Sechsring-Fenster beruhen, das die Kationenposition SII umgibt, bestätigen die Richtigkeit solcher Annahmen.¹⁸

Diese kurze Literaturübersicht lässt erwarten, dass auch N_2 sensitiv auf die verschiedenen, der Löwenstein-Regel gehorchenden (siehe Kap. 2.1) Al-Verteilungen zu reagieren vermag, wenn kristallographisch unterscheidbare Kationenpositionen als Störungen weitestgehend ausgeschlossen werden können. Desweiteren stellt sich die Frage, wie und ob sich der Einfluss anderer Kationen auf die eventuell vorhandene Sensitivität molekularen Stickstoffs auswirkt, wie sie oben erläutert wurde.

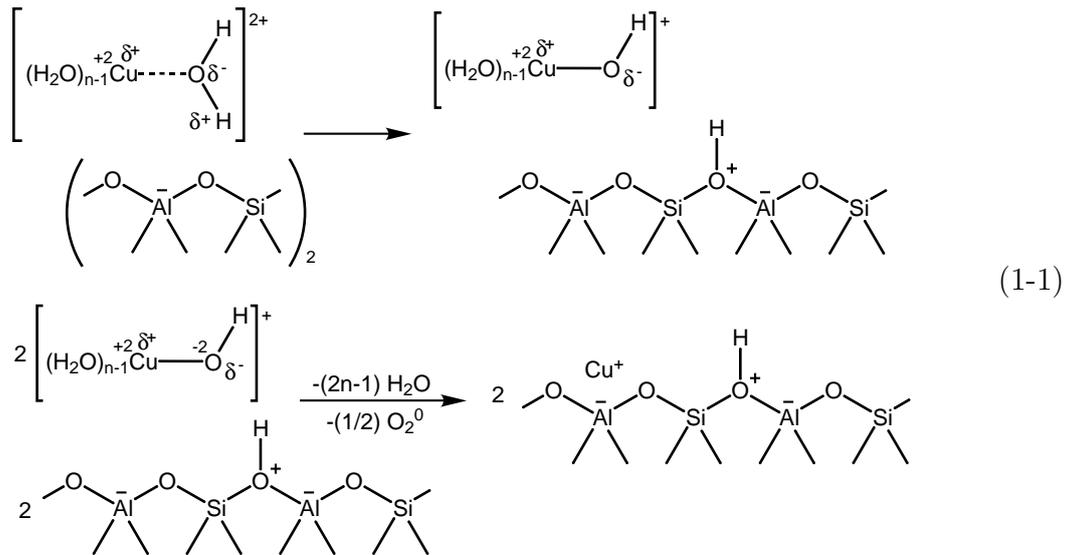
Nachdem das Konzept des Einsatzes von Sondenmolekülen in der IR-Spektroskopie anhand von molekularem Stickstoff auf alkalimetallausgetauschten Zeolithen und den dort bestehenden Problemen erläutert wurde, wird nun der Schwerpunkt auf eine entsprechende Charakterisierung übergangsmetall- und seltenerdmetallhaltiger mikroporöser Materialien mit katalytischer Relevanz verlagert.

Kupferausgetauschte Zeolithe zeigen eine hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von Distickstoffoxid (N_2O) und Stickstoffmonoxid (NO) in molekularem Stickstoff und Sauerstoff¹⁹⁻²² und katalysieren zudem mehrere organische Reaktionen wie die Diels-Alder-Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien,²³ die enantioselektive Aziridinierung von Alkenen^{24,25} und die oxidative Kopplung von 2-Naphthol zu 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl durch Luft oder Sauerstoff.²⁶

Diverse experimentelle Techniken wie ESR,²⁷⁻³² NMR,^{31,33} UV/VIS,²⁹ IR,^{2,23,30,34-40} XRD,^{39,41} XAS^{23,39} und TPR⁴² (**T**emperature **P**rogrammed **R**eduction) sind verwendet worden, um chemische Eigenschaften kupferausgetauschter Zeolithe, die unter variierenden Bedingungen vorbehandelt wurden, zu untersuchen, wie z.B. den Oxidationszustand, die Position und Koordinationsgeometrie unterschiedlicher Spezies innerhalb des Zeolithgerüsts, die Wechselwirkung mit Adsorbaten und die Bildung saurer Zentren während der Dehydratisierung.

Quantenchemische Arbeiten beschäftigen sich unter anderem mit der Koordination von Kupfer-Ionen in verschiedenen Zeolithen und der Interpretation von Photolumineszenz-^{43,44} und ESR-Spektren.⁴⁵⁻⁴⁷

Die durch wäßrigen Ionenaustausch (siehe Kap. 2.2.1) in einen Y-Zeolithen eingebrachten Cu^{2+} -Ionen erfahren während der Dehydratisierung im Vakuum Autoreduktion durch intrazeolithisches Wasser⁴² oder Gerüstsauerstoff.³⁴ Diese durch



Hydratwasser hervorgerufene Reduktion ist schematisch in Rkt.-gl. 1-1 dargestellt: im ersten Schritt entsteht durch Protolyse ähnlich Rkt.-gl. 2-7 (Kap. 2.2.3.1) der Precursor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})]^+$, der dann im zweiten Schritt durch Sauerstoff der Hydrathülle reduziert wird. Als Reduktionsprodukte bilden sich Cu^+ -Ionen, Wasser und Sauerstoff, die beide im Vakuum unter Wärmeeinfluß entfernt werden und den Prozess dadurch irreversibel gestalten. Fungiert stattdessen Gerüstsauerstoff als Reduktionsmittel,³⁴ dann tritt vergleichbar Rkt.-gl. 2-9 eine partielle Zerstörung des Zeolithgerüsts ein, die anschließend unter Reorganisation des Gitters und Freisetzung von Gerüstaluminium zu „wahren“ lewis-sauren Zentren ($[\text{AlO}]^+$)^{34,48} führt (siehe Kap. 2.2.3.2). Gentry *et al.* konnten mittels TPR zwei Reduktionsprozesse der Cu^{2+} -Ionen im Sodalith- bzw. Superkäfig identifizieren; ein kleiner Teil dieser Ionen wird dabei nicht reduziert und besetzt die Plätze I und/oder I' (Abb. 2-3).³¹ ^{129}Xe -NMR-Untersuchungen von Boddenberg *et al.* erbrachten Aufschluß über die Art und den Oxidationszustand der Ionen im Superkäfig: neben nicht ausgetauschten Natrium-Ionen, lewis- und brønstedsauren Zentren, die während des Dehydratisierungsprozesses entstanden sind, und kationenfreien Plätzen im Gerüst, wurden zwei inäquivalente Cu^+ -Ionen gefunden, die durch stark unterschiedliche chemische Verschiebungen der als Sonden eingesetzten Xe-Atome gekennzeichnet sind.

Seltenerdmetallausgetauschte Y-Zeolithe zeigen hohe thermische Stabilität und katalytische Aktivität in einer Vielzahl chemischer Reaktionen wie Crackprozessen und Isomerisierungen von Kohlenwasserstoffen.⁴⁹⁻⁵¹ Entscheidend für die Katalyse ist die Existenz brønstedsaurer Zentren, die während des Ionenaustauschs (siehe Kap. 2.2.3.1, Rkt.-gl. 2-7) und insbesondere infolge der Dehydratisierung unter Wärmeeinfluß durch Deprotonierung und Hydrolyse hochgeladener, hydratisierter Seltenerdmetall-Ionen gebildet werden. Eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Acidität derart ausgetauschter Zeolithe vom Faujasit-Typ stellen Testreaktionen wie die Disproportionierung von Ethylbenzol zu Benzol und Diethylbenzolen dar (Lit. 52 und Literaturzitate darin).

Ein entscheidender Punkt in Hinblick auf die Zahl und Art brønstedsaurer Zentren ist das Ausmaß der in Anlehnung an Rkt.-gl. 2-7 stattfindenden, thermisch induzierten Dissoziation der Wassermoleküle in der Hydrathülle, also die Frage nach der Bildung von $[\text{RE}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ - oder $[\text{RE}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ -Ionen ($n \geq 0$) in Abhängigkeit des Gehalts an Seltenerdmetallen (RE, **R**are **E**arth), noch vorhandener Alkalimetall-Ionen sowie der Temperatur der Dehydratisierung.⁵² Thermogravimetrische Untersuchungen von Bolton⁵³ im Temperaturbereich zwischen 350 und 950°C ergaben ein $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{RE}}$ -Verhältnis von ~ 1 ; seine Interpretation war, dass pro Seltenerdmetall-Ion ein Proton gebildet wird. Ward⁵⁴ hingegen folgerte mit Hilfe von IR-Spektroskopie und vergleichenden Experimenten zur Adsorption von Pyridin an HY und LaY, dass pro Lanthan-Ion zwei Protonen entstehen. Mittels Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie, Röntgenbeugung und ^{129}Xe -NMR wurde der

Einfluß der Temperatur auf die Besetzung der Kationenplätze untersucht.^{50,55,56} Bei 350°C besetzen Lanthan-Ionen bevorzugt die Plätze I', während nichtausgetauschte Natrium-Ionen und Wasser auf den Plätzen II und II' lokalisiert sind. Der Durchmesser hydratisierter La³⁺-Ionen (3.96 Å)⁵² ist damit soweit reduziert worden, dass Lanthan-Spezies durch das Sechsring-Fenster in den Sodalith-Käfig diffundieren können (siehe Abb. 2-3 und Kap. 2.2.1). Diese Lanthan-Spezies, die bevorzugt die Plätze I' einnehmen, können nach Costenoble *et al.*^{55,56} als „gemischte Oxide“ aus [La(OH)]²⁺, Gerüstsauerstoff-Atomen und Hydratwasser-Molekülen aufgefasst werden. Anzahl und Art der aus der Bildung solcher Spezies resultierenden Brønsted-Zentren wurden jedoch nicht untersucht. Cheetham *et al.* konnten schließlich durch Neutronenbeugung die Hydrolyse von [La(H₂O)_n]-Ionen direkt beobachten:⁴⁹ Lanthan besetzt die Plätze I' und weist einen Abstand von 2.62 Å zu nicht im Gerüst befindlichen Sauerstoff-Atomen auf. Dieser Sauerstoff bindet zudem an einen 0.99 Å entfernten Wasserstoff, der unterhalb des Sechsring-Fensters im Sodalith-Käfig liegt und in Richtung des Superkäfigs orientiert ist. Damit war der direkte Nachweis von [La(OH)]²⁺-Ionen gelungen. Systematische Untersuchungen cerausgetauschter Y-Zeolithe ergeben ähnliche Resultate für die Positionen der Cer-Ionen:⁵⁷ oberhalb von 60°C beginnt eine irreversible Migration der Cer-Ionen in die kleinen Käfige. Die Zahl der Cer-Ionen in den kleinen Käfigen nimmt mit steigender Temperatur zu. Die thermisch induzierte Dissoziation hydratisierter Cer-Ionen führt wie im Fall des Lanthans zu [Ce(OH)]²⁺-Ionen und damit zu einer effektiven Reduktion der Ionenladung von +3 auf +2. Roessner *et al.* konnten durch Eintausch von Ca²⁺-Ionen in NaY die Positionen SI blockieren; ein anschließender Austausch mit RE³⁺-Ionen und Kalzination dirigieren die Seltenerdmetall-Ionen auf Plätze im Superkäfig.⁵¹

Die vorliegende Arbeit versucht durch den Einsatz von ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂, Ethen und Ethin neue Aspekte der Wechselwirkung zwischen Sondenmolekülen und oberflächenaktiven Zentren aufzuzeigen. Hierfür sollten am Beispiel lithium-, natrium- und cäsiumausgetauschter Y-Zeolithe die Einflüsse der jeweiligen Alkalimetall-Ionen auf die Schwingungswellenzahl adsorbierten Stickstoffs untersucht werden. Die spektralen Merkmale gaben dabei frühzeitig Anlass, das beträchtliche Potential molekularen Stickstoffs, lokale Variationen der Aluminium-Verteilung im Gerüst detektieren zu können, eingehender zu erforschen. Die Leistungsfähigkeit von N₂ als Sonde sollte auch bei der Untersuchung lanthan- und cerausgetauschter Y-Zeolithe unter Beweis gestellt werden. Die Verwendung von molekularem Stickstoff würde hier eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung darstellen. Insbesondere könnte eine eventuelle Anwesenheit „nackter“ Seltenerdmetall-Ionen im Superkäfig aufgrund der zu erwartenden großen Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ eindeutig identifiziert und von der Wechselwirkung mit Natrium-Ionen unterschieden werden.

Als weiteres Einsatzgebiet molekularen Stickstoffs wurde ein vakuumdehydratisierter, kupferausgetauschter NaY-Zeolith auserkoren, um Möglichkeiten auszuloten,

zwischen brønstedsauren und verschiedenen lewissauren Zentren wie Na^+ und Cu^+ unterscheiden zu können, die sich während der thermisch induzierten Autoreduktion bilden (siehe Rkt.-gl. 1-1). Zur weiteren Charakterisierung und einer möglichen Unterscheidung der zeolithischen Übergangsmetall-Zentren sollten ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen und Ethin eingesetzt werden. In einem weiteren Schritt sollte versucht werden, die qualitativen Interpretationen der FTIR-Spektren adsorbierten Ethens und Ethins durch quantenchemische Rechnungen an Modellsystemen auf der Basis literaturbekannter Strukturparameter für Kupfer⁴¹ zu bestätigen. Neben der Ermittlung der genauen Koordinationsgeometrie der Adsorptionskomplexe und deren Schwingungswellenzahlen standen auch die Analyse der Bindungen zwischen den Sondenmolekülen und den durch Cluster modellierten Übergangsmetall-Zentren auf der Grundlage von Populationsanalysen und Methoden der Energiepartitionierung im Vordergrund.

2 Zeolithe

2.1 Struktur und Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Aluminosilikate – synthetisiert oder natürlich vorkommend – mit Gerüststrukturen, die Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Kationen enthalten.⁵⁸ Die allgemeine Summenformel bzw. Strukturformel der kristallographischen Einheitszelle lautet: $M_{x/z}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w H_2O$. w gibt die Zahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle an, und z stellt die Wertigkeit des Kations M dar. Charakteristisch für Zeolithe ist ihr n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis (Stoffmengenverhältnis) y/x . Die Summe $x + y$ gibt die Gesamtzahl der Tetraeder pro Elementarzelle an, der in eckigen Klammern befindliche Teil der Summenformel stellt die Zusammensetzung des Zeolithgerüsts dar. In Tab. 2-1 werden typische Zusammensetzungen und n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisse einiger Zeolithe vorgestellt.

Tab. 2-1: Zusammensetzung und n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis ausgesuchter Zeolithe.^{58,59}

Zeolithtyp	Gerüsttyp	Zusammensetzung der Elementarzelle	n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis
Zeolith A	LTA ^a	$Na_{12}[(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$	~0.7–1.2
Zeolith X	FAU ^b	$Na_{86}[(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$	1–1.5
Zeolith Y	FAU	$Na_{56}[(AlO_2)_{56} (SiO_2)_{136}] \cdot 250 H_2O$	1.5–3
Zeolith L	LTL ^c	$K_9[(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}] \cdot 22 H_2O$	2.6–3.5
Mordenit	MOR	$Na_8[(AlO_2)_8 (SiO_2)_{40}] \cdot 24 H_2O$	4.17–5.0
ZSM-5	MFI ^d	$Na_x[(AlO_2)_x (SiO_2)_{96-x}] \cdot 16 H_2O$	~2.7–∞

^aLinde Typ A

^bFaujasit

^cLinde Typ L

^dZeolite Socony Mobil - five

Die elementaren Struktureinheiten dieser Zeolithe sind $SiO_{4/2}$ - bzw. $AlO_{4/2}$ -Tetraeder (T-Atome: Si bzw. Al). Verknüpft man diese Grundbausteine über gemeinsame Sauerstoffatome, so resultieren nächst höhere Einheiten, sogenannte sekundäre Baueinheiten (**SBU** = **S**ecundary **B**uilding **U**nit). In Abb. 2-1 sind Sekundärbaueinheiten und ihre Symbole dargestellt.

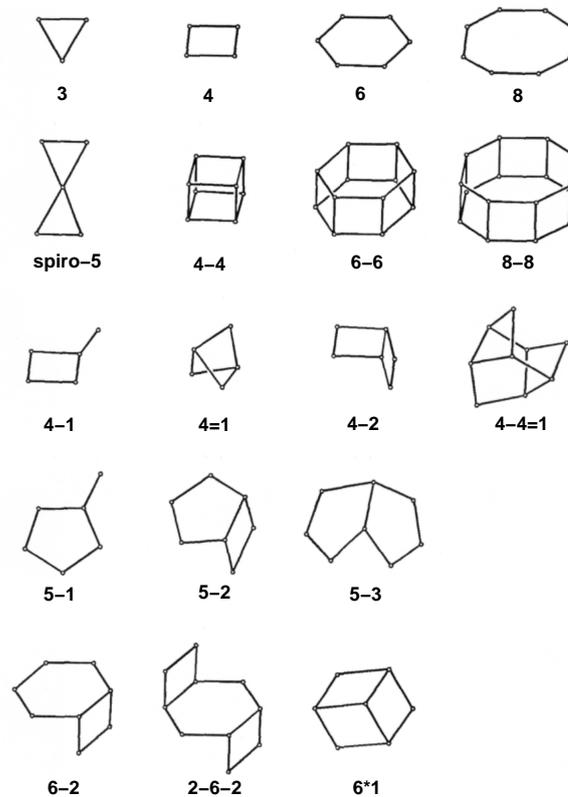


Abb. 2-1: Sekundärbaueinheiten und ihre Symbole nach Lit. 59.

Durch Zusammensetzen der SBUs erhält man tertiäre Baueinheiten, wie z. B. den Sodalith-Käfig (auch β -Käfig genannt) oder das Fünfringpolyeder (siehe Abb. 2-2). Der Sodalith-Käfig ist dabei in zwei unterschiedlichen Darstellungsformen wiedergegeben. Vereinfachend können T-O-T-Fragmente bzw. die Sauerstoffatome durch

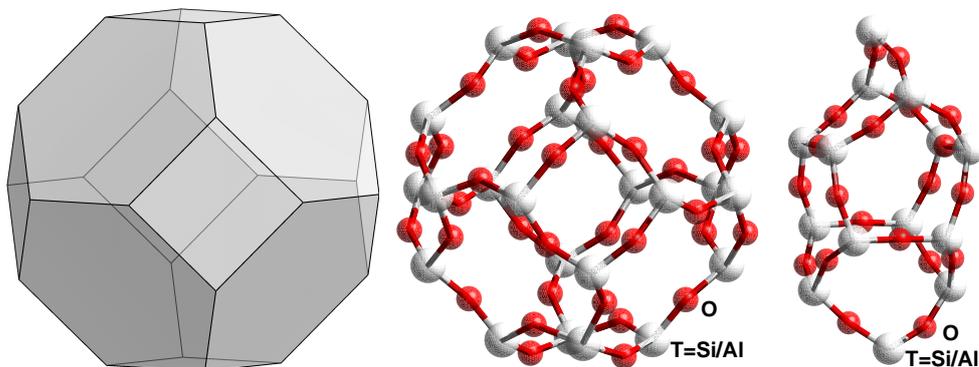


Abb. 2-2: Struktur des Sodalith-Käfigs in verschiedenen Darstellungen (*links* und *zentriert*). *Rechts* die Pentasil-Einheit, ein Fünfringpolyeder.

Kanten, T-Atome durch Ecken dargestellt werden (siehe Abb. 2-2, *links*), d.h. der Sodalith-Käfig erhält die Form eines gestutzten Oktaeders, also ein 24-eckiges, 14-flächiges Polyeder. Anders ausgedrückt wird der β -Käfig ($[4^66^8]$) durch 6 Vierring- und 8 Sechsring-SBUs aufgebaut (siehe auch Abb. 2-1). Die zweite Darstellung des Sodalith-Käfigs (Abb. 2-2, *Mitte*) lässt nicht nur die Art der Verknüpfung der $\text{TO}_{4/2}$ -Tetraeder erkennen, sondern zeigt auch, dass der $\angle(\text{T-O-T})$ -Winkel deutlich *kleiner* als 180° ist (im Faujasit findet man: $\angle(\text{T-O}(2)\text{-T})=145^\circ$, $\angle(\text{T-O}(3)\text{-T})=140.4^\circ$ und $\angle(\text{T-O}(4)\text{-T})=147.1^\circ$, zur Benennung der Sauerstoff-Atome siehe Abb. 2-3). Der Sodalith-Käfig besitzt einen Durchmesser von 6-7 Å und ist über 2.2 Å weite Sechsring-Fenster zugänglich.^{16,58}

Durch Verknüpfung tertiärer Baueinheiten erhält man schließlich die Gerüststruktur der Zeolithe. Werden die quadratischen Flächen des Sodalith-Käfigs miteinander verbunden, so entsteht als einfachste mögliche dreidimensionale Anordnung der Sodalith. Eine Verknüpfung der erwähnten quadratischen Flächen über Würfel führt zur Struktur des Zeolithen A (siehe auch Tab. 2-1). Die β -Käfige bilden hier ein kubisch-primitives Gitter, und je 8 dieser Käfige umschließen einen neuen Hohlraum, α -Käfig genannt, der einen Durchmesser von 11.4 Å besitzt und über je 6 Achtring-Fenster mit einem freien Durchlass von 4.1 Å zugänglich ist.⁵⁸⁻⁶⁰ Alternativ kann das Gerüst des A-Zeolithen auch als kubisch-primitives Gitter aus α -Käfigen, die über Achtring-Fenster miteinander verknüpft sind, beschrieben werden.⁶⁰

Abb. 2-2 *rechts* zeigt schließlich noch die Pentasil-Einheit ($[5^8]$), ein Fünfringpolyeder, das als SBU im 10-Ring-Zeolith ZSM-5 (siehe Tab. 2-1) auftritt.

Außer der Verknüpfung über die quadratischen Vierring-Fenster können Sodalith-Käfige auch tetraedrisch über 4 ihrer Sechsring-Fenster mittels hexagonaler Prismen verbunden werden. Diese Möglichkeit führt zur Struktur des natürlichen Minerals Faujasit (siehe Abb. 2-3 auf Seite 12). Isomorphe Struktur besitzen die Zeolithe X und Y. Die β -Käfige sind wie die Atome im kubischen Diamant verteilt, die hexagonalen Prismen entsprechen quasi den C-C-Bindungen. Die Faujasit-Struktur kann also als Schichtstruktur aus Sodalith-Käfigen mit einer Stapelfolge $\dots \text{ABCABC} \dots$ entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle aufgefasst werden. Die Schichten selbst bestehen aus Sechsringen in Sesselkonformation. Die Anordnung der Sodalith-Käfige sowie der hexagonalen Prismen umschließt einen neuen Hohlraum, den Superkäfig (Abb. 2-3), der einen Durchmesser von 12-13 Å besitzt und tetraedrisch von vier 12-Ring-Fenstern mit einer lichten Weite von 7.4 Å begrenzt wird.^{16,58} Die Elementarzelle enthält acht Sodalith- und acht Superkäfige sowie 16 hexagonale Prismen.

Der X- und Y-Zeolith unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Wie Löwenstein fand,⁶¹ treten unmittelbar benachbarte $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraeder aufgrund der hohen Ladungsdichte *nicht* auf. Für das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis in Zeolithen gilt deshalb: $1 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq \infty$ (Löwenstein-Regel).⁶¹

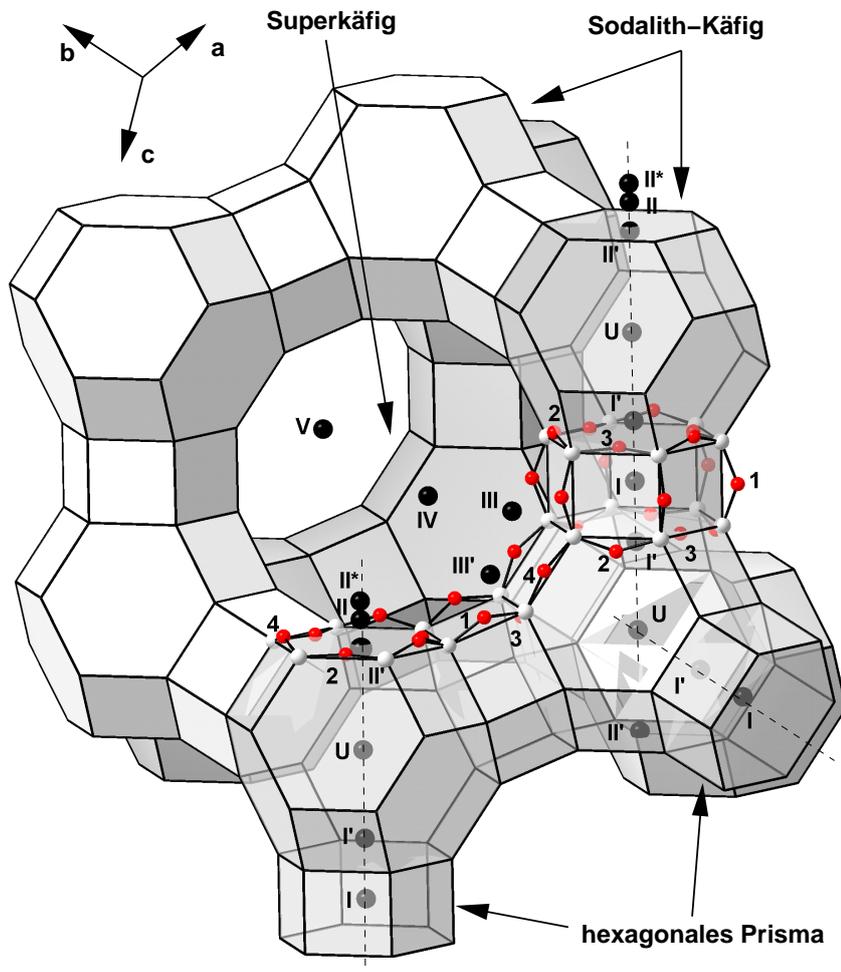


Abb. 2-3: Struktur der Zeolithe X und Y (Faujasit). T-Atome sind durch hellgraue, Sauerstoffatome durch rote und Kationen(positionen) durch schwarze Kugeln dargestellt. Die Kennzeichnung der vier kristallographischen Sauerstoffatome und der Kationenpositionen geschieht durch arabische und römische Ziffern. Die Topologie um die Kationenpositionen SI, SII und SIII wird durch eine *Balls&Sticks*-Darstellung hervorgehoben.

Das Volumen der Hohlräume, die Art des Porensystems und die Größen der Porenöffnungen von Zeolithen sind typenspezifisch. Tab. 2-2 auf S. 13 gibt für die in Tab. 2-1 bereits angeführten Zeolithe die Art des Porensystems (Richtung der Kanäle und Art der Porenöffnungen (Ringtyp)) sowie die Dimension der Porenöffnungen an. Für einige Zeolithstrukturen sind zwei Werte für die jeweilige Porenöffnung angegeben, da die Kanäle keinen kreisförmigen Querschnitt besitzen.

Tab. 2-2: Porensystem (Richtung der Kanäle bezüglich der Achsen der Elementarzelle und Ringtyp) und Größe von Porenöffnungen (in Å) einiger Zeolithe (siehe Tab. 2-1).^{58,59}

Zeolithtyp	Porensystem		Porenöffnung
	Richtung(en)	Ringtyp	
Zeolith A	< 100 >	8-Ring	4.1
Zeolith X	< 111 >	12-Ring	7.4
Zeolith Y	< 111 >	12-Ring	7.4
Zeolith L	[001]	12-Ring	7.1
Mordenit	[001]	12-Ring	6.5 × 7.0
	[010]	8-Ring	3.4 × 4.8
	[001]	8-Ring	2.6 × 5.7
ZSM-5	[100]	10-Ring	5.1 × 5.5
	[010]	10-Ring	5.3 × 5.6

Wie die Zusammensetzung der Elementarzellen der in Tab. 2-1 aufgeführten Zeolithe zeigt, enthalten Zeolithe neben Si-, Al- und O-Atomen (Metall)kationen zum Ladungsausgleich. Die Träger der negativen Ladungen des Zeolithgerüsts, das effektiv ein Polyanion darstellt, sind formal die Al-Atome, die dadurch wie Silicium als Element der 4. Hauptgruppe Vierbindigkeit erreichen. Die Kationen in Zeolithen sind relativ beweglich und können leicht ausgetauscht werden. Ein Kationenaustausch bewirkt Eigenschaftsänderungen der Zeolithe, wie z.B. eine Variation der Ladungsverteilung innerhalb der zeolithischen Hohlräume durch Änderung der Kationenbesetzung. Das hat letztendlich Auswirkungen auf die zu erwartenden Produkte und Produktverteilungen katalytischer Prozesse, wie anhand der Dehydratisierung und Dehydrierung von Isopropanol^{62,63} sowie der Alkylierung von Toluol mit Methanol und Formaldehyd⁶⁴ über alkalimetallausgetauschten X- und Y-Zeolithen gezeigt werden konnte. Auch das Adsorptionsverhalten von Zeolithen kann durch Kationenaustausch beeinflusst werden, ein Umstand, der auf effektive Veränderungen von Porendurchmessern zurückzuführen ist.⁵⁸

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene metallausgetauschte Y-Zeolithe untersucht. Die Positionen der Kationen im Gitter sowie die Topologie um die Kationenpositionen sind sowohl in Hinblick auf Experimente als auch bezüglich quantenchemischer Rechnungen von elementarer Bedeutung. Die Kationenpositionen, ihre Bezeichnungen, die koordinative Umgebung einiger Kationen sowie die kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatome des Gerüsts sind in Abb. 2-3 gezeigt.

Im Folgenden soll auf die verschiedenen Kationenpositionen näher eingegangen werden, die durch Pulverdifraktometrie mittels Röntgenbeugung^{65,66} bzw. Neutronenbeugung^{16,67} ermittelt wurden.

Platz I: Im Zentrum des hexagonalen Prismas, oktaedrische Koordination durch O(3); 16 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz I': Innerhalb des Sodalith-Käfigs mit möglicher Koordination zu drei O(3)-Atomen; 32 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz II': Im Unterschied zu Platz I' in Richtung des Superkäfigs verschoben, Koordination zu drei O(2)-Atomen möglich; 32 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz II: Leicht innerhalb des Superkäfigs, trigonale Koordination zu O(2) möglich; 32 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz II*: Mehr in Richtung des Zentrums des Superkäfigs verschoben, nahezu analog Platz II, mögliche trigonale Koordination zu O(2)-Atomen; 32 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Wie in Abb. 2-3 angedeutet, liegen die Plätze I, I', II', II und II* auf der dreizähligen Achse entlang [111].

Platz III: Zwischen zwei Vierring-Fenstern, räumliche Nähe zu O(1) und O(4); 192 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz III': Über der Grundfläche der tetragonalen Pyramide, die durch die 2 O(1), 2 O(4) und O(3) aufgespannt wird; 96 potentielle Plätze pro Elementarzelle.¹⁶

Platz IV: Im Zentrum des Superkäfigs; 8 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz V: Im Zentrum des 12-Ring-Fensters; 16 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Platz U: Im Zentrum des Sodalith-Käfigs; 8 potentielle Plätze pro Elementarzelle.

Die Kationen hydratisierter Zeolithe befinden sich teils auf definierten Gitterplätzen, teils bewegen sie sich von Wassermolekülen koordiniert innerhalb der Poren.⁵⁸ In engporigen Zeolithen (z.B. Zeolith A, siehe Tab. 2-2) nehmen die Wassermoleküle bestimmte Positionen ein, während sie vor allem bei weitporigen Zeolithen (z.B. Zeolithe vom Faujasit-Typ (Tab. 2-2)) nur teilweise auf definierten Plätzen lokalisiert werden können.^{58,68} Erhitzt man Zeolithe, so stellt man eine nahezu kontinuierliche Abnahme adsorbierten Wassers fest.⁵⁸ Die Verteilung der Kationen auf die unterschiedlichen, oben erwähnten Plätze hängt stark von der *Art des Kations*, der *Temperatur* und dem *Wassergehalt* ab.

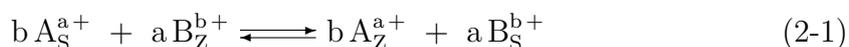
2.2 Modifikation von Zeolithen

Eigenschaften wie *Ionenaustausch*, *Adsorption* und *Diffusion* gehören zu den wichtigsten Charakteristika mikroporöser Materialien. In der Tat besitzen Zeolithe nicht im Gerüst gebundene Kationen (siehe Kap. 2.1), die die negativen Gerüstladungen kompensieren und teilweise oder vollständig ausgetauscht werden können. Aufgrund der molekularen Dimensionen der Käfige und Kanäle zeigen mikroporöse Materialien den *Molekularsieb-Effekt*, der bereits 1932 von McBain⁶⁹ erkannt wurde: gewisse Moleküle und Ionen können danach in Poren eindringen und durch Kanäle und Hohlräume zu speziellen Adsorptionsplätzen und reaktiven Zentren diffundieren; anderen hingegen ist das Eindringen aufgrund ihrer Größe, also ihres molekularen Querschnitts, nicht möglich.

In diesem Kapitel wird auf einige Aspekte des Ionenaustauschs als Möglichkeit der Modifikation von Zeolithen eingegangen. Neben dem wässrigen Austausch soll auch der Ionenaustausch in fester Phase angesprochen werden; eigentliches Ziel dieses Kapitels ist es aber, einen Einblick in die für die Katalyse eminent wichtigen *Säure-Base-Eigenschaften* der Zeolithe und ihre Beeinflussung zu ermöglichen.

2.2.1 Wässriger Ionenaustausch

Zeolithe stellen feste Elektrolyte dar. Wie in Kap. 2.1 ausgeführt, trägt jede $\text{AlO}_{4/2}$ -Einheit eine negative Ladung, die durch Kationen kompensiert werden muss. Je mehr $\text{AlO}_{4/2}$ -Grundbausteine vorhanden sind, desto mehr Kationen kann der Zeolith theoretisch aufnehmen und desto größer ist seine Kapazität des Ionenaustauschs.⁵⁸ Der Ionenaustausch wird generell in wässrigem Medium durchgeführt. Wird ein Zeolith mit einer wässrigen Elektrolytlösung – z.B. bei erhöhter Temperatur, um die Geschwindigkeit des Austauschs zu erhöhen – in Kontakt gebracht, so findet ein Ionenaustausch statt: Ionen der flüssigen Phase dringen in den Zeolith ein, während Ionen der festen Phase in die flüssige übergehen. Die binäre Austauschreaktion, in der ein Kationentyp durch einen anderen ersetzt wird, erreicht schließlich ein dynamisches Gleichgewicht, das für den betrachteten Zeolith und die entsprechenden Kationen charakteristisch ist, und kann wie folgt beschrieben werden:^{58, 70–72}



a und b stehen hier für die Ladungen der austauschenden Kationen A^{a+} und B^{b+} , S und Z bezeichnen die flüssige bzw. feste Phase.

Ein entscheidender Faktor für die Durchführbarkeit und die Geschwindigkeit des Ionenaustauschs ist die Größe der einzutauschenden Kationen.⁷³ Quartäre Ammonium-Ionen besitzen eine definierte Größe, die zu den Porendurchmessern (siehe auch Tab. 2-2) passen muss, um den Austausch zu ermöglichen. Hydratisierte Kationen,

die mit freien und teilweise hydratisierten Ionen in einem temperatur- und konzentrationsabhängigen Gleichgewicht stehen, können jedoch einen Teil ihrer Hydrathülle abstreifen und so in Poren und Käfige eindringen. Die Größe dieser Hydrathülle hängt bei gegebener Temperatur vom Ionenradius und der Ladung des freien Ions ab. Je kleiner und hochgeladener das Ion ist, desto größer ist die Hydrathülle. So kann z.B. ein hydratisiertes Kalium-Ion kleiner sein als ein hydratisiertes Natrium-Ion. Die mit den Kationen in wässriger Phase assoziierten Anionen sind in der Rkt.-gl. 2-1 nicht aufgeführt, da sie vom Eintausch in den Zeolithen durch Abstoßung mit dessen negativen Ladungen ausgeschlossen sind.

Der Austausch von Natrium-Ionen eines NaX-^{74,75} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.23$) bzw. NaY-Zeolithen^{74,76} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.67$) mit Alkalimetallionen bei 25°C wurde intensiv von Sherry und Barrer *et al.* untersucht. Beide finden 100%-igen Austausch mit Lithium- bzw. Kalium-Ionen, ein Ergebnis, das sich gut mit Hilfe der Ionenradien der entsprechenden freien Kationen⁷⁷ ($r_{\text{Li}^+} = 0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Rb}^+} = 1.48 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cs}^+} = 1.69 \text{ \AA}$) erklären lässt: um vollständigen Austausch zu erreichen, müssen die austauschenden Kationen über das Sechsring-Fenster mit einem *effektiven* Durchmesser von 2.5–2.6 Å in die kleinen Käfige eindringen und die dort befindlichen Natrium-Ionen verdrängen. Für Rb⁺ und Cs⁺ ist das nicht möglich, wie anhand der angeführten Ionenradien ersichtlich wird.

Die Selektivität, (Alkalimetall-)Ionen durch Ionenaustausch aufzunehmen, hängt nicht nur von effektiven Porendurchmessern, sondern auch vom hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter des Zeolithen ab.^{73,77} So findet man Abstufungen dieser Selektivität für den X-Zeolith wie

$$\text{Cs} \geq \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$$

bei niedriger Beladung bzw.

$$\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} \geq \text{Cs} > \text{Li}$$

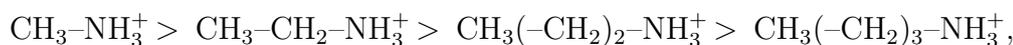
bei 50%-igem Ersatz von Na⁺. Der Y-Zeolith zeigt dagegen die Reihenfolge

$$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}.$$

Diese Selektivitätsunterschiede zeigen, dass der X-Zeolith ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1-1.5$, siehe Tab. 2-1) bei höherem Ersatz von Natrium-Ionen bevorzugt ionische Wechselwirkungen mit kleinen Kationen eingeht und hydrophil ist, während der Y-Zeolith ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.5-3$) versucht, große Kationen aufzunehmen, und geringere Hydrophilie bzw. größere Hydrophobie zeigt.⁷⁷ Lithium-Ionen nehmen offensichtlich eine Sonderstellung ein. Die geringe Selektivität des X- und Y-Zeolithen für Li⁺ ist darauf zurückzuführen, dass zur Entfernung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle eine beträchtliche Energie aufzuwenden ist.⁷³ Lithium-Ionen liegen im Zeolithen bevorzugt in hydratisierter Form vor, während die anderen Alkalimetall-Ionen zu koordinativer Wechselwirkung mit den Gerüstsauerstoff-Atomen tendieren. Ein Vergleich

der Ionenradien hydratisierter⁷⁸ ($r_{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} = 2.0 \text{ \AA}$, $r_{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} = 2.28 \text{ \AA}$, $r_{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} = 2.17 \text{ \AA}$, $r_{[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} = 2.24 \text{ \AA}$, $r_{[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} = 2.07 \text{ \AA}$) bzw. freier Kationen zeigt, dass sich Li^+ -Ionen in wässrigem Medium umgeben von einer riesigen Hydrathülle bewegen, die den effektiven Radius des Kations erhöht und die Wechselwirkung mit der zeolithischen Umgebung vermindert.⁷⁷

Zusätzlicher Hydronium-Ionenaustausch tritt auf, wenn z.B. Zeolithe vom Faujasit-Typ mit leicht sauer reagierenden Kationen wie NH_4^+ oder zwei- und höherwertigen Übergangsmetall-Ionen ausgetauscht werden.⁷³ Diese den eigentlichen Kationenaustausch begleitende Reaktion nimmt mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, d.h. steigender Ladungsdichte des Zeolithgerüsts zu.⁷⁹⁻⁸¹ Y-Zeolithe mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ~ 2.5 zeigen bei Austausch mit NH_4Cl keine Anwesenheit von H_3O^+ -Ionen, während beinahe 20% der Kationen eines ammoniumausgetauschten NaX-Zeolithen Hydronium-Ionen sind. Das Ausmaß des Eintauschs von Hydronium-Ionen kann dabei durch Erhöhung des pH-Wertes mittels NH_4OH verringert werden. Wie der Alkalimetall-Ionenaustausch von NaX- bzw. NaY-Zeolithen, zeigt auch der Austausch mit Ammonium-Ionen bzw. alkylsubstituierten Ammonium-Ionen eine Selektivität, die hauptsächlich durch das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis - also durch die Ladungsdichte des Zeolithgerüsts - beeinflusst wird.^{82,83} So findet man für die aluminiumreichen Zeolithe A, X und Y (siehe Tab. 2-1) bei Austausch mit monosubstituierten Alkylammonium-Ionen die Selektivitätsfolge

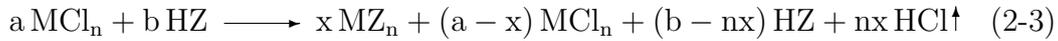
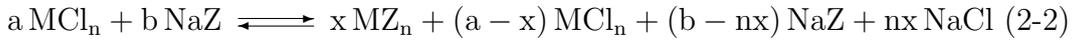


während sich diese Reihenfolge für einen dealuminierten Y-Zeolithen ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis = 20) und ZSM-5 umkehrt.^{77,82,83} Betrachtet man nur X- bzw. Y-Zeolithe, so zeigt letzterer eine erhöhte Selektivität und Kapazität für den Austausch mit Ammonium-Ionen bzw. alkylsubstituierten Derivaten. Diese Unterschiede bezüglich Selektivität und Kapazität des Ionenaustauschs weisen einmal mehr darauf hin, dass für aluminiumreiche Zeolithe überwiegend die Coulomb-Wechselwirkung zwischen austauschenden Ionen und der Gerüstladungsdichte des Zeolithen vorherrscht (hohe elektrische Feldstärke durch hohe Zahl der Aluminium-Atome), während bei siliciumreichen Zeolithen eher die van-der-Waals-Wechselwirkung dominiert (hydrophobe Natur der Wechselwirkung).⁷⁷

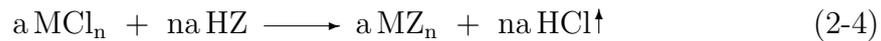
2.2.2 Festkörper-Ionenaustausch

Der Festkörper-Ionenaustausch,^{77,84,85} der entweder von einer kationhaltigen Form oder der Wasserstoff- bzw. Ammonium-Form eines Zeolithen als eines der Edukte ausgeht, kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden, die die Umsetzung eines Chlorids (MCl_n) mit den entsprechenden Zeolithen (NaZ und HZ)

zeigen:^{77,85}



Verwendet man bei Rkt.-gl. 2-3 ein stöchiometrisches Stoffmengenverhältnis, so kann ein kompletter Austausch ohne restliches Salz (MCl_n) erreicht werden:



Die Rkt.-gl. 2-2 führt wie der wässrige Ionenaustausch zu einem Gleichgewicht, das durch Entfernen von z.B. NaCl zugunsten eines höheren Austauschgrades beeinflusst werden kann. Geht man wie in Rkt.-gl. 2-3 von der H-Form eines Zeolithen aus und entfernt kontinuierlich den entstehenden Chlorwasserstoff in einem Inertgasstrom oder durch Vakuum, so kann das Gleichgewicht ganz nach rechts verschoben werden, und man erhält 100%-igen Austausch.^{77,84}

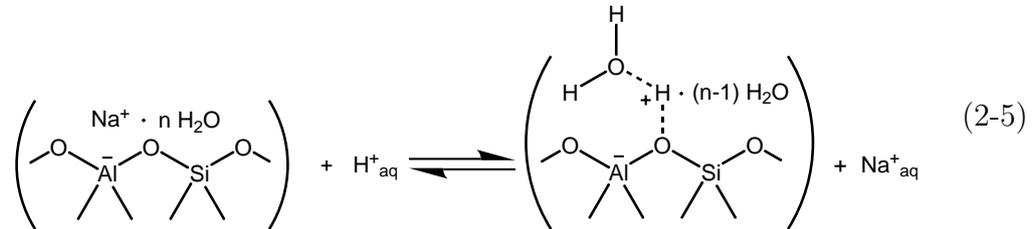
Gegenüber dem Ionenaustausch in wässriger Phase besitzt der Festkörper-Ionenaustausch einige Vorteile.⁸⁴ So erübrigt sich die Handhabung größerer Flüssigkeitsvolumina und die Entsorgung von Filtraten und Salzlösungen. Außerdem besteht die Möglichkeit, Metall-Kationen in engporige Hohlräume einzubringen, die entsprechenden hydratisierten Ionen aufgrund voluminöser Hydrathüllen nicht zugänglich sind. Letzteres zeigt sich beim Austausch mit hochgeladenen Kationen:⁸⁴ Untersuchungen des Festkörper-Ionenaustauschs am System $\text{LaCl}_3/\text{NH}_4\text{Y}$ zeigen beinahe 100%-igen Austausch in einem Schritt, während dieses Ergebnis *via* konventionellem Austausch nur durch mehrmaliges Suspendieren in wässriger Lanthan-Salzlösung sowie wiederholtes Abtrennen der flüssigen Phase inklusive Kalzinieren des teilweise ausgetauschten Zeolithen zu erreichen ist. Ein einmaliger wässriger Austausch gelingt nur zu etwa 70%.

2.2.3 Säure-Base-Eigenschaften von Zeolithen

2.2.3.1 Erzeugung brønstedsaurer Zentren

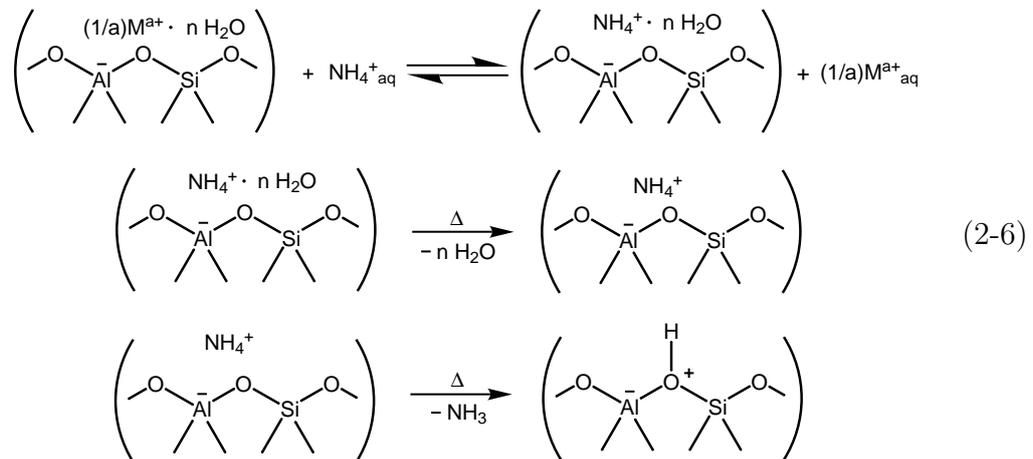
Brønstedsaure Zentren in Zeolithen verhalten sich wie Brønsted-Säuren in wässrigem Medium: sie können Protonen (H^+) auf eine Brønsted-Base wie z.B. ein adsorbiertes Molekül übertragen, d.h. ähnlich der Situation in flüssiger Phase findet eine Reaktion zwischen (zwei) korrespondierenden Säure-Base-Paaren statt. Brønsted-Acidität setzt die Existenz von aciden OH-Gruppen mit mobilen Protonen auf den Oberflächen des Zeolithen voraus. Zur Erzeugung brønstedsaurer Zentren sind daher prinzipiell alle Prozesse geeignet, die zur Bildung dieser Hydroxyl-Gruppen führen.⁷⁷

1. Direkter Ionenaustausch mit verdünnten Mineralsäuren wie HCl, HNO₃, Essigsäure usw.:



Der durch Rkt.-gl. 2-5 dargestellte Ionenaustausch konkurriert mit der bekannten, durch starke Säuren induzierten Zersetzung von Zeolithen.^{58,73} Aluminiumreiche Zeolithe ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \sim 1.5$) bilden dabei ein Gel, während Zeolithe mit größerem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis als Siliciumdioxid-Niederschlag ausfallen.⁵⁸ Der Säureangriff findet an verbrückenden Gerüstsauerstoff-Atomen statt und kann zum Bruch der SiO–Al-Bindung führen. Trigonale Aluminium-Atome chemisorbieren ein Wassermolekül und die Hydrolyse beginnt. Aus dem Zeolithgerüst herausgelöste Al³⁺-Kationen tauschen mit Hydronium-Ionen aus und die sog. *Dealuminierung* schreitet fort. Insbesondere bei Zeolithen mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kommt es infolge hoher Konzentration an gebrochenen SiO–Al-Bindungen zum Kollabieren der Zeolithstruktur.⁷³

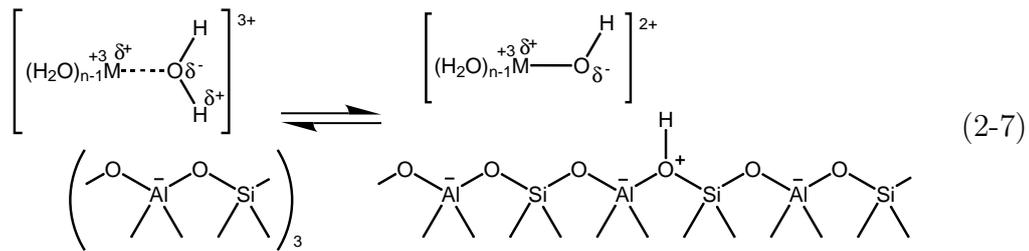
2. Erzeugung der Brønsted-Aktivität durch Ionenaustausch mit Ammonium-Ionen, Dehydratisierung und anschließender Kalzinierung:^{86,87}



Der letzte Schritt der Rkt.-gl. 2-6 zeigt die sog. Deamminierung, die zuerst von Barrer⁸⁸ zur Darstellung von H-Mordenit und H-Chabazit durch Kalzinieren an Luft angewandt wurde. Uytterhoeven *et al.* gelang die Darstellung von HY aus NH₄Y.⁸⁹ Die Existenz verbrückender Hydroxyl-Gruppen, wie sie in Rkt.-gl. 2-6 dargestellt sind, konnte spektroskopisch nachgewiesen werden.⁷³

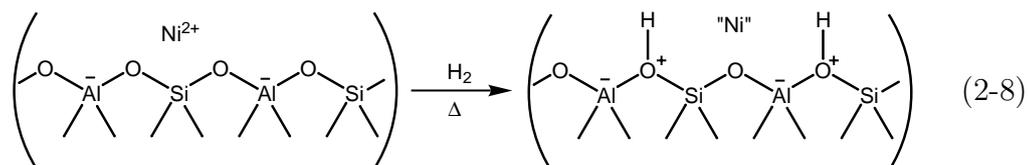
Die Dehydratisierung vor der eigentlichen Deamminierung verhindert die Hydrolyse von Gerüstaluminium-Atomen. Beim Y-Zeolith wurde die größte Konzentration an OH-Gruppen nach Kalzination bei 440°C gefunden,⁸⁹ höhere Temperaturen führen schließlich zur sog. *Dehydroxylierung* (siehe Rkt.-gl. 2-9 auf S. 22).⁷³

3. Dissoziation komplexgebundener Wassermoleküle infolge starker elektrostatischer Felder hochgeladener Kationen:⁷⁷



Rkt.-gl. 2-7 stellt das Protolysegleichgewicht zwischen einer intrazeolithischen Kationensäure (z.B. $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$) und dem Zeolithen bzw. seinen brønsted-basischen Zentren dar. Hier muss in Anlehnung an Kap. 2.2.1 betont werden, dass beim wässrigen Austausch mit hochgeladenen Kationen stets eine Deprotonierung der entsprechenden Aquakomplexe stattfindet, und mit konkurrierendem Hydronium-Ionenaustausch zu rechnen ist. Das wird durch die negativen dekadischen Säurekonstanten einiger Kationensäuren bestätigt:⁹⁰ $\text{p}K_s([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}) = 5.0$, $\text{p}K_s([\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}) = 9-10$, $\text{p}K_s([\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}) \sim 9$. Wird ein NaY-Zeolith bei 25°C mit La^{3+} -Ionen ausgetauscht, so können die Ionen wegen ihrer Hydrathülle nicht durch das 6-Ring-Fenster gelangen.⁷³ Natrium-Ionen in den Sodalith-Käfigen werden jedoch bei Kalzination des LaNaY-Zeolithen verdrängt und wandern in den α -Käfig. Sukzessiver Austausch und Kalzination führen schließlich zu „reinem“ LaY-Zeolith.⁹¹ Die in den Sodalith-Käfigen eingeschlossenen La^{3+} -Ionen zeigen eine Ionenladung von durchschnittlich 2.5 e, die auf die Bildung von hydroxylierten oder O- bzw. OH-verbrückten binuklearen Lanthan-Ionen zurückgeführt wird.⁹² Die Entstehung von Spezies wie $[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$ und brønstedsauren Si-OH-Al-Einheiten durch Kalzination eines La(Na)Y-Zeolithen können also durch Rkt.-gl. 2-7 erklärt werden.

4. Reduktion von Übergangsmetall- bzw. Edelmetall-Kationen enthaltenden Zeolithen mit Wasserstoff:⁷⁷



Die in Rkt.-gl. 2-8 dargestellte Reduktion von Ni^{2+} -Ionen führt (je nach Temperatur) beim X-Zeolith zu metallischen Kristalliten mit mittleren Durchmessern von 240 Å.⁷³ Reduzierte Nickel-Spezies müssen wandern und aggregieren sich wegen ihrer Größe auf den äußeren Oberflächen des Zeolithen.

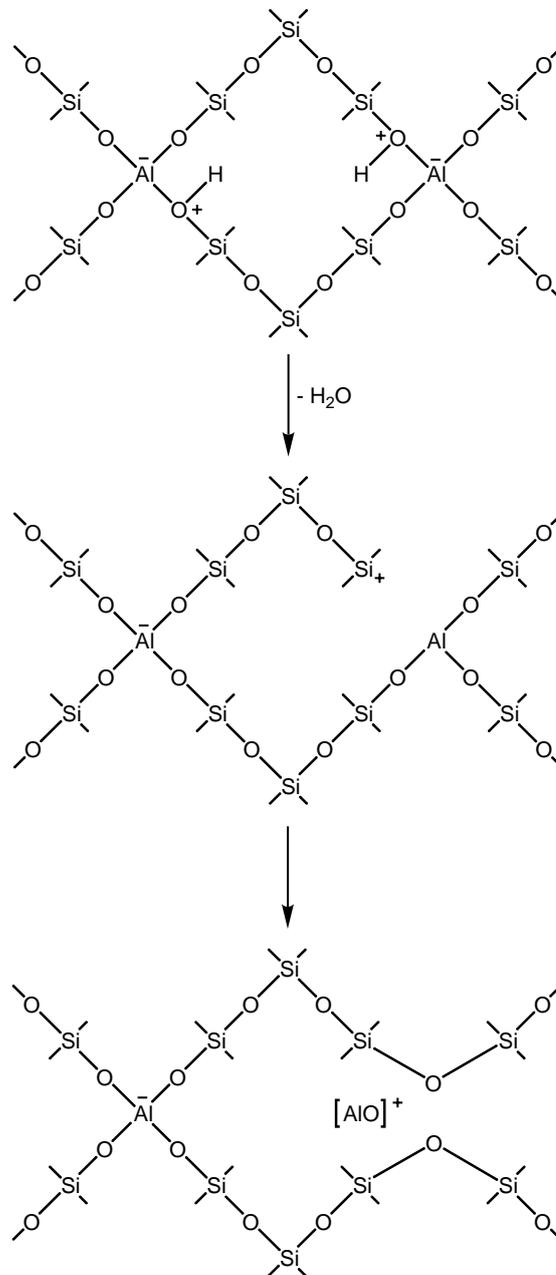
IR-spektroskopische (**I**nfr**a**R**e**d) Untersuchungen an Cu(II)Y zeigen, dass bei Reduktion mit Wasserstoff dieselben brønstedsauren, verbrückenden OH-Gruppen wie im HY-Zeolith gebildet werden.⁹³

2.2.3.2 Erzeugung lewissaurer Zentren

Die Lewis-Theorie ergänzt die Brønsted-Theorie durch Erweiterung des Säurebegriffs auf elektronisch oder koordinativ ungesättigte Teilchen, während Lewis- und Brønsted-Basen identisch sind. Die Lewis-Säure-Base-Reaktion führt zu einer chemischen Bindung ohne Änderung der Oxidationszahlen. Eine Lewis-Base besitzt ein freies *Elektronenpaar* und ist ein *Elektronenpaar-Donor*, eine Lewis-Säure weist eine „*Elektronenlücke*“ auf und ist ein *Elektronenpaar-Akzeptor*.

Die einfachste Möglichkeit, lewissaure Zentren zu erzeugen, besteht in der Präparation eines metallausgetauschten Zeolithen, da jedes Metall-Ion potentiell als Lewis-Säure wirkt.⁷⁷ Die vollständige Dehydratisierung ähnlich Rkt.-gl. 2-7, also die Entfernung des intrazeolithischen Wassers sowie des Hydratwassers der Metall-Ionen, gelingt bei hohen Temperaturen ($T \geq 500^\circ\text{C}$), wenn ausreichende thermische Stabilität des Zeolithen zugrunde gelegt werden kann. In der Praxis ist vollständige Dehydratisierung selten, da entweder die thermische Stabilität des Zeolithen hoch ist, aber aufgrund hoher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse die mittleren Abstände zwischen den negativen Ladungen des Zeolithen eine Stabilisierung hochgeladener, freier Kationen nicht zulassen, oder ein niedriges $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (z.B. Zeolith A mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$) eine derartige Konstellation zwar erlaubt, die thermische Stabilität des Zeolithen jedoch gering ist.⁷⁷

Wie Rkt.-gl. 2-9 auf S. 22 andeutet, kann starke Hitzebehandlung den elektronischen Zustand sowie die Positionen von Gerüstaluminium-Atomen beeinflussen. Im ersten Schritt entstehen formal aus zwei Brønsted-Zentren, also den verbrückenden, durch z.B. Deamminierung entstandenen OH-Gruppen (siehe Rkt.-gl. 2-6 auf S. 19) unter Wasserverlust und partieller Zerstörung des Zeolithgerüsts zwei lewissaure Zentren: trigonales Aluminium und positiv geladenes Gerüstsilicium.⁸⁹ Dieser Zustand muss als intermediär aufgefasst werden,^{73,94} und es kommt zu einer Reorganisation des Zeolithgitters, indem Aluminium den Gerüstverband verlässt. Aluminium-Spezies wie z.B. $[\text{AlO}]^+$ könnten hierbei ladungskompensierend wirken und werden als „wahre“ lewissaure Zentren angesehen.^{34,48} Wie thermodynamische Messungen zeigen, tritt die Dehydroxylierung eines zu 96% mit Ammonium-Ionen ausgetauschten Y-Zeolithen bei 650°C ein.⁹⁵



(2-9)

2.2.3.3 Abhängigkeiten der Zeolith-Acidität

Die Abhängigkeit der Zeolith-Acidität von Zeolithstruktur und chemischer Zusammensetzung wurden von D. Barthomeuf untersucht, die die Säurestärke und katalytische Aktivität auf der Basis von Effekten der chemischen Umgebung und der topologischen Dichte von Zeolithen quantitativ erklärte.^{77,96-98} Betrachtet man die hohe Konzentration an Brønsted-Zentren in einem Zeolithen, die mit der Anwesen-

heit von Aluminium zusammenhängt und eine Größenordnung von 5-10 Mol H^+ pro Liter Kristall besitzt, so können Analogien zu dem Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration in Lösung gezogen werden. Folglich wird die sog. effektive Brønsted-Acidität eines Zeolithen (A_E) mit dem Produkt aus Anteil an Aluminium-Atomen (m , bezogen auf alle T Atome) und einem sog. Effektivitätskoeffizienten (α_0) gleichgesetzt. Auftragungen von A_E über m zeigen einen glockenförmigen Verlauf, der sowohl durch die Zunahme von m als auch die lineare Abnahme von α_0 (als Funktion von m) bestimmt wird. Die Lage des Maximums ist von der Zeolithstruktur abhängig. Hier wird der Einfluß der topologischen Dichte der Gerüstaluminium-Atome (TD_{Al}) wirksam, eine Größe, die durch das Produkt aus m und der Zahl der mit einer gegebenen $AlO_{4/2}^-$ -Einheit verknüpften $TO_{4/2}$ -Tetraeder, der sogenannten topologischen Dichte der Zeolithe (TD), gegeben ist. Der Wert für TD beträgt für ZSM-5 0.278 und 0.181 für die offeneren Zeolithe vom Faujasit-Typ.⁹⁸ Für einen vorgegebenen Wert m besitzt ein „dichterer“ Zeolith mehr nicht unmittelbar benachbarte $AlO_{4/2}^-$ -Tetraeder und damit einen größeren TD_{Al} -Wert. TD_{Al} kann als potentielle intrinsische Acidität des Zeolithgerüsts aufgefasst werden, denn sie enthält sowohl die Konzentration (m) als auch die Stärke (TD) der brønstedsauren Zentren. Sie besitzt einen für alle Zeolithe gleichen Grenzwert, $TD_{Al,lim}$, der die Berechnung entsprechender Grenzwerte m_{lim} erlaubt. Das Maximum der glockenförmigen Kurven (A_E oder daraus abgeleitete Größen über m) wird bei $m = m_{lim}$ erreicht und tritt für „dichtere“ Zeolithe bei kleineren m -Werten auf.

Abb. 2-4 zeigt den Verlauf der normierten, effektiven Brønsted-Acidität einiger Zeolithe als Funktion des Anteils an Gerüstaluminium.^{77,98} Bemerkenswert ist, dass für ZSM-5 kein Maximum auftritt, da dieses bei einem Wert m_{lim} läge, für welchen ZSM-5 nicht existiert.

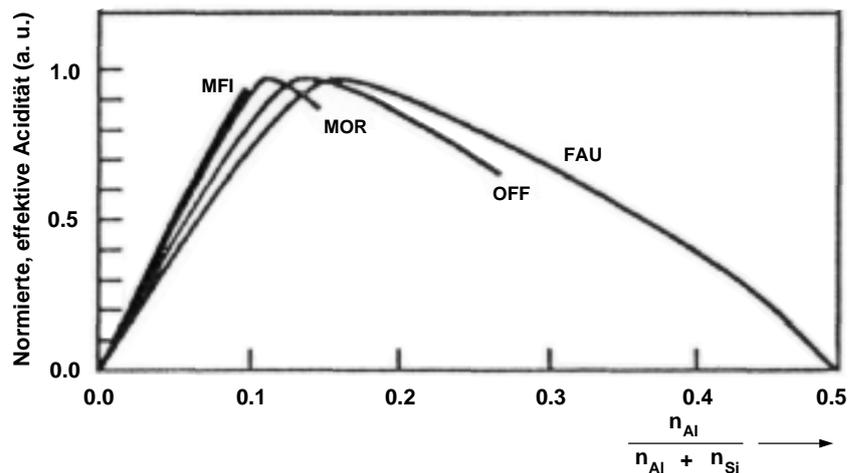


Abb. 2-4: Verlauf der normierten, effektiven Brønsted-Acidität als Funktion des Aluminium-Gehaltes für die Zeolithe ZSM-5, Mordenit, Offretit und Faujasit (siehe auch Tab. 2-1 auf S. 9).^{77,98}

2.2.3.4 Basizität von Zeolithen

Das Vorliegen saurer und basischer Zentren in Zeolithen kann aus der Aktivität bezüglich bestimmter katalytischer Prozesse abgeleitet werden. So fanden Yashima *et al.*, dass bei der Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol und Formaldehyd an lithiumausgetauschten X- und Y-Zeolithen bevorzugt eine Alkylierung des Benzol-Rings stattfindet (sauer katalysiert), während an entsprechenden Na-, K-, Rb-, und Cs-ausgetauschten Zeolithen überwiegend das basisch katalysierte Produkt (Alkylierung der Seitenkette zu Styrol bzw. Ethylbenzol) gefunden wird.⁶⁴ Untersuchungen der 2-Propanol-Umsetzung an alkalimetallausgetauschten X- und Y-Zeolithen zeigen, dass mit zunehmender Größe des eingebrachten Kations die basisch katalysierte Dehydrierung zu Aceton zunimmt, jedoch gleichzeitig die sauer katalysierte Dehydratisierung zu Propen abnimmt.⁶²

Die Basizität von Zeolithen ist weniger dokumentiert als die Acidität. Die Sauerstoffatome des Zeolithgerüsts werden als die basischen Zentren angesehen, deren Stärke maßgeblich von der Ladungsverteilung der Sauerstoffatome abhängt.⁹⁹ Die Partialladung der O-Atome wird durch folgende Parameter entscheidend beeinflusst:⁹⁹⁻¹⁰¹

- Struktur des Zeolithgerüsts (Geometrie an den Gerüstsauerstoff-Atomen)
- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis,
- Größe und Position der den O-Atomen benachbarten Kationen,
- Art der nächstliegenden Atome.

Durch detaillierte Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Basizität und Ladung am Sauerstoff konnten Barthomeuf *et al.* zeigen, dass die Partialladung der O-Atome umso größer ist, je kleiner der $\angle(\text{TOT})$ - bzw. $\angle(\text{OTO})$ -Winkel und je größer der T-O-Bindungsabstand ist.^{100,101}

Generell kann die Basizität von Zeolithen mittels IR-Spektroskopie anhand der Frequenzverschiebung der N-H-Streckschwingung adsorbierter Pyrrol-Moleküle untersucht werden,^{99,100} eine Methode, die zuerst von Scokart and Rouxhet zur Detektion der Basizität von Oxiden verwendet wurde.¹⁰² Die N-H-Streckschwingungsfrequenz nimmt mit steigender Basizität der Zentren eines bestimmten Zeolithen Z mit definiertem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis in der Reihenfolge LiZ, NaZ, KZ, RbZ und CsZ ab. Zusätzlich wird sie mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kleiner. Hier ergibt sich folgende Reihenfolge: ZSM-5 \ll MOR $<$ L $<$ Y $<$ X (siehe Tab. 2-1).⁹⁹⁻¹⁰¹ Neben Pyrrol wurde auch Benzol als IR-Sondenmoleküle zur Charakterisierung basischer Zentren der Zeolithe Beta und X verwendet.^{100,101,103,104}

Abb. 2-5 zeigt die Zunahme der mittleren Partialladung der Sauerstoffatome als Funktion des Kationenradius' für verschiedene Zeolithe (linke Ordinate). Zusätzlich

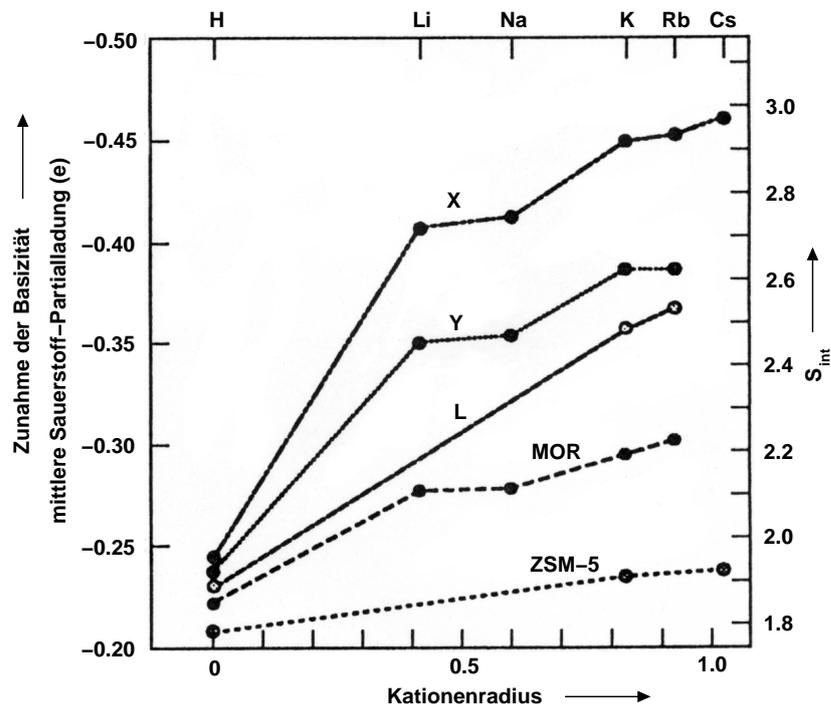


Abb. 2-5: Basizität als Funktion der Kationenradien H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ für die Zeolithe ZSM-5, Mordenit, L, Y und X. Die linke Ordinate zeigt die Zunahme der mittleren Partialladung am Sauerstoff (e), die rechte gibt die intermediäre Sandersonsche Elektronegativität S_{int} wieder. Die Partialladungen am Sauerstoff wurden aus S_{int} berechnet.^{77,101}

ist die intermediäre Sandersonsche Elektronegativität S_{int} dargestellt (rechte Ordinate),¹⁰⁵ die die durchschnittliche Elektronegativität der Atome einer Verbindung angibt und zuerst von Mortier¹⁰⁶ auf Zeolithe angewandt wurde.

2.3 Charakterisierung von Zeolithen

Viele Möglichkeiten, Informationen über physikalisch-chemische Eigenschaften von Zeolithen zu sammeln, beruhen auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) mit dem Zeolith als Untersuchungsobjekt. Andere Techniken extrahieren Informationen aus der Wechselwirkung neutraler oder geladener Partikel mit dem Katalysator.

Ziel dieses Kapitels ist es, Einblicke in einige Techniken der Charakterisierung von Zeolithen zu erhalten. Neben Standardverfahren zur chemischen Analyse und Oberflächenbestimmung von Zeolithen, stehen spektroskopische Methoden mit Schwerpunkt *Schwingungsspektroskopie* im Vordergrund.

2.3.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Um zeolithische Festkörper möglichst umfassend zu charakterisieren, ist es notwendig, ihre chemische Zusammensetzung genau zu bestimmen. Zur quantitativen Elementanalyse stehen Verfahren wie die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS, **A**tomic **A**bsorption **S**pectroscopy) sowie die Atomemissionsspektroskopie (AES, **A**tomic **E**mission **S**pectroscopy) zur Verfügung.

Grundlage der AAS ist die sog. *Resonanzabsorption* in Gasen.¹⁰⁷ Wird ein polychromatischer Lichtstrahl durch ein Gas im atomaren Zustand geschickt, so wird Strahlung ganz bestimmter Wellenlänge absorbiert, d.h. ein durch ein elektrisch angeregtes Atom emittiertes Lichtquant kann von einem nicht angeregten Atom des *gleichen* Elements absorbiert werden. Das Emissionsspektrum des betreffenden Elements wird von einer Hohlkathodenlampe erzeugt. Die zu analysierende Probe wird in einer Atomisierungseinheit in den Gaszustand überführt. Die Schwächung der Resonanzlinie wird durch einen Monochromator vom Rest des Emissionsspektrums getrennt und mittels eines Detektors registriert. Die Intensität der Resonanzlinie steht über das *Lambert-Beersche Gesetz* mit der Zahl der absorbierenden Teilchen in unmittelbarem Zusammenhang. Damit kann schließlich auf die Konzentration bzw. Masse eines bestimmten Elementes in einem gegebenen Lösungsvolumen rückgeschlossen werden.

Die AES ist wahrscheinlich eine der ältesten Methoden zur Elementanalyse. Ihr Prinzip beruht auf der Erzeugung und Detektion charakteristischer Linienspektren, die während des strahlenden Übergangs von Elektronen aus angeregten Zuständen in niedrigere Niveaus oder den Grundzustand emittiert werden.¹⁰⁷ In der optischen Emissionsspektroskopie werden als Anregungsquellen u. a. die Flamme und das Plasma verwendet. Als Plasma wird ein elektrisch leitendes, gasförmiges System aus Atomen, Molekülen, negativ und positiv geladenen Ionen sowie Elektronen bezeich-

net. Am häufigsten wird heute das sog. induktiv gekoppelte Plasma (ICP, Induced Coupled Plasma) zur Erzeugung angeregter Atome eingesetzt.

2.3.2 Thermische Analyseverfahren

Die thermische Analyse liefert z.B. Informationen über den Wassergehalt von Zeolithen und über organische Moleküle, die in Hohlräumen und/oder Kanälen während der Zeolithsynthese eingeschlossen sind.⁷⁷ Während die Thermogravimetrie (TG, Thermogravimetry) die *Massenänderung* einer Probe bei Erhitzen oder Abkühlen mißt, werden Techniken wie die Differenz-Thermoanalyse (DTA, Differential Thermal Analysis) und die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry) zur Bestimmung von *Energieänderungen* eingesetzt.¹⁰⁸ Die beiden letztgenannten Methoden sind eng miteinander verwandt, unterscheiden sich aber im Funktionsprinzip der Messinstrumente. Bei der DTA wird die *Temperaturdifferenz* zwischen Probe und Referenz gemessen, während bei der DSC Probe und Referenz durch individuelle Wärmezufuhr auf gleicher Temperatur gehalten werden und die *Differenz* der dafür erforderlichen *Wärmeströme* als Funktion der Temperatur beobachtet wird.^{107,108} Die DSC eignet sich besonders gut zur Untersuchung von Reaktionsenthalpien, die den jeweiligen Signalhöhen (besser Signalintegralen) direkt proportional sind.

2.3.3 Oberflächenbestimmung

Die Fähigkeit von Zeolithen und anderer poröser Materialien, Moleküle zu adsorbieren und zurückzuhalten, hängt eng mit der Existenz von Oberflächen bzw. deren Eigenschaften zusammen. Die innere Oberfläche des Porensystems ist umgekehrt proportional zum Porendurchmesser und kann bei Zeolithen Werte von 1500 m²/g und mehr erreichen (Hauptbeitrag zur Gesamtoberfläche), während die äußere Oberfläche 3–5 m²/g kaum übersteigt.¹⁰⁹ Entsprechend der IUPAC-Konvention (International Union of Pure and Applied Chemistry) kann man Poren nach ihrer Größe in Mikroporen, Mesoporen und Makroporen mit Porendurchmessern von 0.3–2 nm, 2–50 nm bzw. 50 nm–100 µm unterteilen.¹¹⁰ Die Bestimmung des gesamten Porenvolumens sowie der Verteilung von Makro-, Meso- und Mikroporen ist mit Hilfe von Adsorptionsisothermen kleiner Moleküle wie N₂ oder Edelgasen wie Argon möglich. Eine Differenzierung zwischen Mikroporen unterschiedlicher Größe ist jedoch nicht möglich. Die Adsorptionsisothermen von Gasen wie N₂ und Ar werden üblicherweise bei tiefen Temperaturen (Kondensationstemperaturen der verwendeten Gase) aufgenommen und stellen Auftragungen der Stoffmenge oder daraus ableitbarer Größen gegen den Druck bzw. Relativdruck des betreffenden Gases dar. Anhand bestimmter Charakteristiken können sie in sechs Typen untergliedert werden (siehe Lit. 110).

Für die Fälle S-förmiger Adsorptionsisothermen, die durch mehrlagige Adsorption auf flachen Oberflächen (N_2 auf SiO_2 , Al_2O_3) bzw. Multilayer-Adsorption und Porenkondensation (N_2 auf MCM-41-typischen Materialien (\equiv mesoporöse Aluminosilikate)) gekennzeichnet sind, kann die spezifische Oberfläche des Adsorptionsmittels mit Hilfe der BET-Gleichung (**B**runnauer, **E**mmett und **T**eller) bestimmt werden:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{c V_{\text{mon}}} + \frac{(c - 1)p}{c V_{\text{mon}} p_0} \quad (2-10)$$

V ist das Volumen des adsorbierten Gases, V_{mon} das Volumen des in einer Monoschicht adsorbierten Gases. p_0 ist der Dampfdruck der flüssigen Phase und c eine dem Ausdruck $\exp(-(\Delta H_{\text{ad},1\text{st}} - \Delta H_{\text{vap}})/RT)$ ($\Delta H_{\text{ad},1\text{st}}$: Adsorptionsenthalpie der ersten Schicht; ΔH_{vap} : Verdampfungsenthalpie) proportionale Größe. Die BET-Oberfläche wird aus der Korrelation von p/p_0 gegen $p/(V(p_0 - p))$ im Bereich $0.05 < p/p_0 < 0.3$ ermittelt. Die BET-Methode kann jedoch nur auf Materialien mit Meso- und Makroporen angewandt werden, weil das Konzept der Multilayer-Adsorption versagt, wenn die adsorbierten Moleküle und die zu untersuchenden Materialien dieselbe Größenordnung besitzen und mehrlagige Adsorption aus Platzgründen unterdrückt wird. Bei Zeolithen (mikroporösen Materialien) kann die BET-Oberfläche nur als empirischer Wert zum Vergleich der Qualität und Porosität von Materialien gleicher Art verwendet werden.

2.3.4 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der langreichweitigen Ordnung von Zeolithen wird häufig die Röntgenbeugungsanalyse eingesetzt.¹¹⁰ Da Zeolithe meist in polykristalliner Form vorliegen, beschränkt sich die Beschreibung der Analyse auf die Untersuchung von Pulvern. Werden Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ an einer polykristallinen Probe gebeugt, so kann jeder Reflex als Funktion des Winkels 2Θ mit Netzebenenscharen in Verbindung gebracht werden, deren Orientierung durch die Millerschen Indizes hkl gegeben ist und die einen Abstand $d_{(hkl)}$ voneinander besitzen. Die Braggsche Beziehung beschreibt den Zusammenhang zwischen diesen Größen (n ist die Beugungsordnung):

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \Theta \quad (2-11)$$

Im Fall kubischer Symmetrie (z.B. Zeolithe vom Faujasit-Typ) kann die Gitterkonstante a_0 aus den Beugungswinkeln der Reflexe bestimmt werden:

$$a_0 = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \Theta} \quad (2-12)$$

Das Pulverdiffraktogramm eines unbekanntes Zeolithen kann im einfachsten Fall durch Vergleich mit einem Diffraktogramm einer Referenzsubstanz identifiziert werden. Bei quantitativen Untersuchungen muss beachtet werden, dass Unterschiede in

Probe und Referenz bezüglich Konzentration und Position von Kationen sowie variierende Zellenabmessungen (z.B. verursacht durch Unterschiede im $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis) und die Anwesenheit adsorbierter Moleküle die Intensität und Position von XRD-Peaks (**X-Ray Diffraction**) beeinflussen. Die Integration der Intensität ausgewählter Reflexe erlaubt die Bestimmung der Kristallinität einer Probe durch Normierung auf einen Standard.

Der Fortschritt in der computerunterstützten Interpretation von Röntgenstrukturdaten erlaubt heute die Bestimmung der Struktur neuer mikroporöser Molekularsiebe mit Hilfe der Rietveld-Analysemethode.^{77,110} Dieses Verfahren beruht auf Pulverspektren, die aus theoretischen Strukturmodellen berechnet und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Spektren angepasst werden.

2.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Techniken wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) liefern der Röntgenbeugung komplementäre Informationen.⁷⁷ Hohe Auflösungen ermöglichen die direkte Beobachtung von Zeolithsymmetrien oder gar Einblicke in die Porenstruktur. Die hochaufgelöste TEM ist hervorragend für die Untersuchung von Defekten oder Mischphasen in Zeolithen geeignet.

In der TEM durchläuft ein sehr intensiver, primärer Elektronenstrahl (100–200 keV) die Probe, und die transmittierten und gebeugten Elektronen werden gesammelt.¹¹⁰ Die Proben müssen sehr dünn sein (10–500 Å) und im Vakuum ($<10^{-8}$ mbar) untersucht werden. Durch die Abschwächung des primären Elektronenstrahls, die von Dicke und Dichte der untersuchten Substanz abhängt, wird eine zweidimensionale Projektion der Probe erhalten.

2.3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**) wird die Probe unter Hochvakuumbedingungen monochromatischer Röntgenstrahlung (MgK α -Linie (1253.6 eV) oder AlK α -Linie (1486.3 eV)) unterworfen, und das Energiespektrum der herausgeschleuderten Primärelektronen gemessen.¹¹⁰ Für die Bindungsenergie der Elektronen gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi \quad (2-13)$$

E_{kin} ist die kinetische Energie der Photoelektronen, $h\nu$ die Energie der Röntgenstrahlung, E_{b} die Bindungsenergie eines Elektrons und Φ die Austrittsarbeit. Die Bindungsenergien sind für jedes Element charakteristisch, d.h. XPS kann zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung verwendet werden. Die Energieniveaus

der Rumpfelektronen hängen sowohl vom chemischen Zustand als auch der Umgebung der Atome ab. Bindungsenergien sind also nicht nur elementspezifisch, sondern sie enthalten auch Informationen über die (Partial)ladung der Elemente. XPS kann damit Auskunft über die Basizität von Zeolithen geben (siehe Kap. 2.2.3.4). Die Si_{2p} -, Al_{2p} - und O_{1s} -Bindungsenergien nehmen mit zunehmendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (abnehmende Basizität) zu,^{111,112} aber mit steigender Kationengröße (abnehmende Elektronegativität der Kationen) in der Reihe $\text{NaY} > \text{KY} > \text{RbY} > \text{CsY}$ ab (zunehmende Basizität).^{112,113} Auch zur Charakterisierung basischer Zeolithe mit Hilfe des Sondenmoleküls Pyrrol (siehe Kap. 2.2.3.4) kann die XPS herangezogen werden.^{112,114} In der Reihe lithium- bis cäsiumausgetauschter X- bzw. Y-Zeolithe nimmt die N_{1s} -Bindungsenergie adsorbierter Pyrrolmoleküle ab, während die Basizität zunimmt.

2.3.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, **X**-Ray **A**bsorption **S**pectroscopy) benötigt hochintensive Röntgenstrahlen aus Synchrotron-Quellen.¹¹⁰ Der XANES-Bereich (**X**-Ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) liefert Informationen über die Geometrie der ersten Koordinationssphäre des absorbierenden Atoms. Aus der Kantelage kann unter Umständen auf die Oxidationsstufe geschlossen werden. Erkenntnisse über die lokale Umgebung des absorbierenden Atoms können aus dem sogenannten EXAFS-Bereich (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) gewonnen werden. Ein möglicher Vorteil gegenüber anderen Methoden wie NMR (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance), XPS und XRD ist, dass Experimente unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können und elementspezifische, komplementäre Informationen unter Ausnutzung verschiedener Absorptionskanten zugänglich sind.

XAS wurde in letzter Zeit häufig für die Bestimmung von Kationenpositionen verwendet. Niederenergetische Röntgenstrahlen werden zur Untersuchung von Zeolithgerüst-Atomen eingesetzt. Der „weiche“ Röntgenbereich, in dem die Röntgenabsorptionskanten von Si und Al liegen, ist jedoch durch starke Hintergrundabsorption der Atmosphäre gekennzeichnet, was besondere experimentelle Maßnahmen erfordert. Auswertungen des XANES Bereichs an der Al-K-Kante ermöglichen die Bestimmung der Aluminium-Koordination. Unter Verwendung von Referenzmaterialien mit tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Aluminium kann zwischen Gerüstaluminium und nicht im Zeolithgitter enthaltenem Al unterschieden werden. Röntgenabsorptionsspektren resultieren aus allen absorbierenden Atomen einer Sorte in der Probe, d.h. es wird ein Volumenmittel von Strukturdetails erhalten. Lokale Variationen von Al-O- bzw. Si-O-Bindungsabständen sind daher kaum detektierbar.

2.3.8 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Induzierung von Übergängen zwischen verschiedenen Kernspin-Niveaus eines bestimmten Atomkerns in einem Magnetfeld.¹¹⁵ Die Hauptanwendung der NMR-Spektroskopie in der Chemie beruht auf der Beobachtung, dass die Resonanzfrequenz eines Atomkerns eine sehr empfindliche Probe der chemischen Umgebung des betreffenden Atoms darstellt. Können die verschiedenen Resonanzfrequenzen eines bestimmten Atomkerns in unterschiedlichen Umgebungen aufgelöst werden, so sind eindeutige Informationen über Struktur, Konformation und Dynamik des untersuchten Systems erhältlich. Die hochauflösende NMR-Spektroskopie ist daher im wesentlichen durch die Unterscheidung individueller Resonanzlinien und deren Linienprofile gekennzeichnet. Technologische Meilensteine bei der Entwicklung der hochauflösenden NMR-Spektroskopie sind supraleitende Elektromagnete, Fourier-Transformations- und MAS-Techniken (MAS, **M**agic **A**ngle **S**pinning).¹¹⁶ Diese Entwicklungen haben unter anderem die Empfindlichkeit der NMR-Instrumente signifikant erhöht, und damit die Möglichkeiten für die NMR-Spektroskopie neu definiert.

Die hochaufgelösten NMR-Spektren flüssiger Proben sind im allgemeinen durch *scharfe* Linien mit bestimmter chemischer Verschiebung δ und Intensitäten gekennzeichnet.¹¹⁵ Die chemische Verschiebung spiegelt sehr empfindlich die unmittelbare strukturelle und elektronische Umgebung des in Resonanz befindlichen Kerns wider, während die Intensität den Konzentrationen der Kerne in Lösung proportional ist. Ein weiteres Charakteristikum von NMR-Spektren in Lösung ist das Phänomen der Spin-Spin-Kopplung, die durch Wechselwirkungen des betreffenden Kerns mit Kernen der näheren Umgebung zustandekommt.¹¹⁶ Ursprung der chemischen Verschiebung δ ist die durch die Elektronen bedingte Abschirmung des in Resonanz befindlichen Kerns. Diese Abschirmung reduziert das effektive Feld am Kernort und führt zur chemischen Verschiebung. Die sog. *skalare* Spin-Spin-Kopplung wird über Elektronen der untersuchten Verbindung vermittelt, *dipolare* Kopplungen hingegen werden in Lösung durch die schnelle und im wesentlichen isotrope Bewegung der Moleküle ausgemittelt.

Betrachtet man Festkörper-NMR-Spektren, so ergibt sich ein völlig anderes Bild. Mikrokristalline Festkörper wie Zeolithe sind durch willkürlich verteilte Kristallite gekennzeichnet, und die NMR-Spektren bestehen aus einer breiten Superposition von Resonanzlinien räumlich unterschiedlich orientierter Kernspins. Es sind im wesentlichen drei Beiträge, die zu Linienverbreiterungen in Festkörper-NMR-Spektren beitragen:^{115,116}

Die dipolare Kopplung: Neben der Zeeman-Wechselwirkung der Kerne mit dem äußeren Magnetfeld existiert eine abstands- und winkelabhängige, sog. *dipolare* Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Kern und Kernen der Umgebung.

Sie fällt mit zunehmendem Abstand r in der dritten Potenz ab ($\frac{1}{r^3}$), und die Winkelabhängigkeit besitzt die Form $(3 \cos^2 \theta - 1)$ (θ ist der Winkel zwischen der Kern-Kern-Verbindungsline und dem äußeren Magnetfeld B_0).¹¹⁶ Man kann zwischen homonuklearen ($^1\text{H} - ^1\text{H}$) und heteronuklearen (z.B. $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$, $^{27}\text{Al} - ^1\text{H}$, $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$) dipolaren Kopplungen unterscheiden. Dipolare Wechselwirkungen mit Protonen dominieren üblicherweise.^{115,116}

Die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA, **C**hemical **S**hift **A**nisotropy) hängt für den betrachteten Kern von der Orientierung des Moleküls und der den Kern enthaltenden chemischen Bindung relativ zum äußeren Magnetfeld B_0 ab.¹¹⁶ In mikrokristallinen Pulvern haben die chemischen Bindungen unterschiedlichste Orientierungen zum äußeren Magnetfeld, was zu Verteilungen der chemischen Verschiebung und damit zu breiten Linienformen führt. Die CSA nimmt linear mit der Stärke des B_0 -Feldes zu.

Quadrupol-Wechselwirkung: Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ besitzen neben dem magnetischen Dipolmoment ein elektrisches Kernquadrupolmoment, das aus einer nichtsphärischen Verteilung der Kernladung resultiert.^{115,116} Das Quadrupolmoment wechselwirkt mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort, der durch andere Kerne und die umgebenden Elektronen verursacht wird, und nimmt eine der Minimumsenergie entsprechende Orientierung an.¹¹⁷ Das Quadrupolmoment und der Kernspin sind über die Kernstruktur miteinander verknüpft, so dass die Quadrupol-Wechselwirkung den Kernspin mit der molekularen Umgebung verbindet. Der Kernspin seinerseits ist über das magnetische Moment an das äußere Magnetfeld gekoppelt. Die magnetische Wechselwirkung wird durch die quadrupolare modifiziert, die mit dem äußeren Magnetfeld um die Quantisierungsachse des Kernspin-Drehimpulses konkurriert.¹¹⁷

Nachdem die wesentlichen Gründe für die Linienverbreiterung in Festkörper-NMR-Spektren angesprochen wurden, stellt sich jetzt die Frage, welche Abhilfen zur Verfügung stehen, um hochaufgelöste NMR-Spektren in Festkörpern zu erhalten. Mehrere Techniken wurden entwickelt, die sich in (i) Techniken zur Linienverschmälerung und (ii) Techniken zur Verstärkung des NMR-Signals aufteilen lassen.^{115,116} Im weiteren wird nur auf erstere Techniken eingegangen. Neben der sog. *dipolaren Entkopplung* (DD, **D**ipolar **D**ecoupling) und *multiplen Pulsfolgen* (MPS, **M**ulti-**P**ulse **S**equences) zur Eliminierung heteronuklearer bzw. homonuklearer dipolarer Wechselwirkungen ist vor allem die MAS-Technik zu erwähnen. Dipolare Wechselwirkungen, Quadrupol-Wechselwirkungen erster Ordnung und CSA zeichnen sich alle durch eine Winkelabhängigkeit der Form $(3 \cos^2 \theta - 1)$ aus, so dass eine schnelle Rotation um den *magischen Winkel* $\theta = 54.7^\circ$ die ersten beiden Wechselwirkungen eliminiert und die CSA auf ihren isotropen Wert mittelt. Das erfordert in

MAS-Experimenten eine Rotationsfrequenz, die in der Größenordnung der Linienbreite des statischen Spektrums liegen sollte. Die DOR-Technik (DOR, **D**ouble-**O**rientation **R**otation) kann im Gegensatz zur MAS-Technik Linienverbreiterungen durch Quadrupol-Wechselwirkungen völlig eliminieren.¹¹⁵ Hier wird außer um den magischen Winkel um $\theta = 30.6^\circ$ rotiert und somit die Winkelabhängigkeit der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung gemäß $(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$ aufgehoben.¹¹⁶ Die zuletzt genannte Technik stellt zweifelsfrei eine apparative Herausforderung dar.

Um optimale Linienverschmälerung und ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis in Festkörper-NMR-Spektren zu erhalten, werden die verschiedenen Techniken kombiniert eingesetzt. Für Zeolithe ist die Anwendung der MAS-Technologie jedoch oft ausreichend. Zusätzlich sollte bei möglichst hohen Feldstärken gemessen werden, um hohe Empfindlichkeit und minimale Linienverbreiterung durch Quadrupol-Wechselwirkungen zu erzielen.¹¹⁵

Multinukleare NMR-Spektroskopie ist eine sehr effiziente Methode, NMR-aktive Kerne in Gerüsten von z.B. Aluminosilikaten, Silicium-Aluminiumphosphaten und Aluminophosphaten zu untersuchen.⁷⁷ Hierfür kommen die magnetischen Dipole der Kerne ^{27}Al , ^{29}Si , ^{17}O und ^{31}P in Frage. Für die nicht im Gerüst befindlichen, ladungskompensierenden Metall-Kationen stehen z.B. die Isotope ^7Li , ^{23}Na und ^{133}Cs für NMR-Experimente zur Verfügung.^{77,115} ^{29}Si -NMR ermöglicht die Bestimmung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses sowie der Zahl kristallographisch unterschiedlicher Plätze. Mittels der relativen Intensitäten I_n der Signale, die bestimmten Konfigurationen wie $\text{Si}(-\text{OSi})_{(4-n)}(-\text{OAl})_n$ mit $n = 0, \dots, 4$ entsprechen, kann das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wie folgt bestimmt werden (Gültigkeit der Löwenstein-Regel (siehe Kap. 2.1) vorausgesetzt):^{77,115}

$$\left(\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} \right)_{\text{NMR}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_n}{\sum_{n=0}^4 0.25 n I_n} \quad (2-14)$$

Die chemische Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale korreliert mit dem mittleren $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{T})$ -Winkel und erlaubt Aussagen über die kristallographisch unterschiedlichen Verknüpfungen der $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder.^{77,115} Die NMR-Spektroskopie kann so zur Aufklärung unbekannter Strukturen beitragen.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren sind generell leichter interpretierbar als die entsprechenden ^{29}Si -NMR-Spektren, da wegen der Löwenstein-Regel nur *eine* tetraedrische Al-Umgebung ($\text{Al}(-\text{OSi})_4$) im Gitter auftritt.¹¹⁵ Eine wichtige Anwendung der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie an Zeolithen stellt die Detektion und Charakterisierung von nicht im Zeolithgerüst enthaltenen Aluminium-Spezies dar (siehe Kap. 2.2.3.2 und Rkt.-gl. 2-9 auf S. 22).^{77,115} Spezies, die im Unterschied zum Gerüstaluminium sechsfach koordiniert sind, zeigen ein NMR-Signal bei 0 ppm.

Die NMR-Spektroskopie an ladungskompensierenden Kationen kann Informationen über die Koordination, die Besetzung sowie die Mobilität von Kationen in Zeolithen liefern.¹¹⁵ ^{23}Na -NMR wurde zur Untersuchung der Kationenverteilung in ausgetauschten Zeolithen wie NaCsY, NaLaY und NaLiX eingesetzt. Zusätzliche, komplementäre Informationen konnten dabei aus ^{133}Cs -, ^{139}La - und ^7Li -NMR-Studien gewonnen werden. Die Linienbreite der Festkörper-NMR-Spektren hängt stark vom Hydratzustand der Kationen ab.⁷⁷ Dehydratisierte Ionen zeichnen sich durch ziemlich breite, hydratisierte Ionen jedoch durch relativ schmale Linien aus.

Ein weiteres, großes Anwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie umfasst die Charakterisierung saurer Zentren.⁷⁷ So können OH-Gruppen von Silanol-Einheiten, nicht im Gerüst befindlichen AlOH-Spezies und verbrückten Si–OH–Al-Fragmenten direkt mit ^1H -NMR-Spektroskopie oder indirekt unter Verwendung von Sondenmolekülen wie Pyridin, Ammoniak, Acetonitril, Kohlenstoffmonoxid, Distickstoffoxid und Trimethylphosphin mit ^{13}C -, ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Besonders gute NMR-Sonden für lewissaure Zentren sind $^{15}\text{N}_2\text{O}$ und ^{13}CO .^{77,118}

2.3.9 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie (ESR, **E**lectron **S**pin **R**esonance) detektiert induzierte Übergänge von *Elektronenspins* im Magnetfeld.¹¹⁹ Sie ist der NMR-Spektroskopie verwandt, benötigt jedoch *paramagnetische* Proben, also Proben mit einem oder mehreren *ungepaarten* Elektronen (Gesamtelektronenspin $S > 0$). Die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Elektronenspin-Niveaus liegen im Mikrowellenbereich. Neben der konventionellen CW-Technologie (CW, **C**ontinuous **W**ave), bei der die Probe permanenter Mikrowellen-Strahlung fester Frequenz (im Bereich zwischen 1 GHz und 95 GHz, z.B. X-Band (9.25 GHz), Q-Band (35 GHz) und W-Band (95 GHz)) ausgesetzt ist und das Magnetfeld B_0 durchgestimmt wird,¹¹⁹ gibt es mittlerweile auch Pulstechniken wie z.B. die ESEEM-Spektroskopie (ESEEM, **E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation), die Informationen über die sog. Superhyperfine-Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall-Ionen und benachbarten Kernen liefern kann.¹²⁰

Eine wichtige Anwendung der ESR-Spektroskopie in Hinblick auf mikroporöse Materialien besteht in der Charakterisierung und Identifizierung paramagnetischer, organischer Spezies, die in den Hohlräumen des Wirtes durch Radiolyse,^{121–123} spontane Oxidation durch speziell aktivierte H-Zeolithe^{121,124,125} sowie durch Eielektronentransfer-Prozesse unter Beteiligung hochgeladener Metall-Kationen als Oxidationsmittel¹²⁶ erzeugt wurden. Der zeolithische Wirt erweist sich vor allen Dingen für die ESR-spektroskopische Untersuchung hochreaktiver, organischer Radikal-Kationen als nützlich, da auf den aufwendigen Einschluß in feste Halogenkohlenwasserstoff-Matrizen verzichtet werden kann.¹²¹ So können dimere Benzolradikal-

Kationen¹²⁶ oder die aus den Alkenen Tetramethylethen bzw. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien¹²⁴ durch Einelektronenabstraktion ableitbaren Radikal-Kationen selbst bei Raumtemperatur beobachtet werden, da eine Rekombination mit den abstrahierten Elektronen unterbleibt¹²¹ und Deprotonierungen durch vorhandene Brønsted-Zentren des Zeolithen weitestgehend verhindert werden.

Ein weiteres Einsatzgebiet der ESR-Spektroskopie ist die Untersuchung paramagnetischer (Übergangsmetall)-Ionen und deren Umgebung in mikroporösen Materialien.⁷⁷ Schoonheydt¹²⁷ and Schoonheydt *et al.*¹²⁸ untersuchten die Bildung von Ni⁺-Ionen und Ni-Clusters durch Reduktion von Ni²⁺-Ionen mit Wasserstoff in Zeolithen vom Faujasit-Typ mittels ESR- sowie optischer Spektroskopie mit diffus reflektierter Strahlung (DRS, **D**iffuse **R**eflectance **S**pectroscopy). Andere Studien beschäftigten sich mit der Koordination von Cu²⁺-Ionen zu Sauerstoff-Liganden in Sechsring-Fenstern und der Bildung von Silberclustern durch Bestrahlung oder Reduktion mit H₂ in den Zeolithen A, X und Y.¹²⁷ Die Ethen-Dimerisierung an palladiumausgetauschten NaX- und CaX-Zeolithen¹²⁹ sowie die Wechselwirkung von Palladium-Spezies mit Wasserstoff, Wasser und Benzol auf NaPdY- bzw. CaPdY-Zeolithen¹³⁰ wurden sehr intensiv von Kevan *et al.* mit ESR- und ESEEM-Spektroskopie untersucht.

2.3.10 IR-Spektroskopie

Atome in Molekülen und Festkörpern verharren nicht starr auf bestimmten Positionen, sondern schwingen um ihre Gleichgewichtslagen. Molekulare Schwingungen sind quantisiert, d.h. die Oszillatoren können nur definierte Schwingungsquanten absorbieren und dadurch in einen höheren Schwingungszustand übergehen. Die hierfür erforderlichen Energiequanten entsprechen elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich mit Wellenlängen λ zwischen 780 nm und 50 μm (12800-200 cm^{-1}).¹³¹ Die Absorption von IR-Strahlung als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ liefert das IR-Spektrum der untersuchten Probe, die durch bestimmte spektroskopische Merkmale charakterisiert ist.

In diesem Kapitel wird auf einige allgemeine Aspekte der Theorie der Schwingungsspektroskopie, das Prinzip der FTIR-Spektroskopie sowie spezielle Messtechniken (Transmission, Technik der diffusen Reflexion) eingegangen. Da für diese Arbeit die Verwendung von IR-Sondenmolekülen von zentraler Bedeutung ist, werden zusätzlich einige Kriterien zur Auswahl geeigneter molekularer Sonden angeführt.

2.3.10.1 Aspekte der Theorie molekularer Schwingungen

Der gesamte Hamilton-Operator eines Moleküls kann als Summe der kinetischen

und potentiellen Energie der Kerne und Elektronen geschrieben werden.

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2-15)$$

Die einzelnen Terme beinhalten die kinetische Energie der Kerne (n) bzw. Elektronen (e), die anziehende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen sowie die abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen bzw. Kerne.¹³² Für den *elektronischen Hamilton-Operator* \mathbf{H}_e gilt

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2-16)$$

\mathbf{H}_e hängt wegen der Terme \mathbf{V}_{ne} und \mathbf{V}_{nn} von den *Kernkoordinaten* \mathbf{R} ab, jedoch nicht von den *Kernmomenten*.¹³² Dasselbe gilt für die elektronischen Wellenfunktionen Ψ_i und die zugehörigen Eigenwerte E_i , die der Gleichung

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R})\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R})\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad i = 1, 2 \dots \infty \quad (2-17)$$

gehören (\mathbf{r} sind die Elektronenkoordinaten). Da Kerne viel schwerer sind als Elektronen, sind ihre Geschwindigkeiten viel geringer. Anders ausgedrückt kann man argumentieren, dass die Elektronen auf jede Kernbewegung reagieren und den Kernen folgen.¹³³ Die Schrödinger-Gleichung $\mathbf{H}_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}$ kann deshalb in guter Näherung in einen Teil, der die elektronische Wellenfunktion für eine *feste* Kerngeometrie beschreibt, und einen anderen Teil, der die Kern-Wellenfunktion als Lösung besitzt, aufgespalten werden (siehe Gl. 2-18). Letzterer Teil beinhaltet die Eigenwerte der elektronischen Schrödinger-Gleichung als potentielle Energie. Diese Separation wird als *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet. Die Vorstellung ist, dass sich die Kerne auf sogenannten *potentiellen Energie-Hyperflächen* (PES, **P**otential **E**nergy **S**urfaces) bewegen, die Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung sind. Das kann wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ \mathbf{H}_{\text{tot}} &= \mathbf{H}_e + \mathbf{T}_n \\ \mathbf{H}_e &= \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \\ \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ \mathbf{H}_e\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= E_e\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ (\mathbf{T}_n + E_e(\mathbf{R}))\Psi_n(\mathbf{R}) &= E_{\text{tot}}\Psi_n(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2-18)$$

Ist die PES bekannt, d.h. sind die Lösungen der elektronischen Wellenfunktion für eine Vielzahl verschiedener Kerngeometrien bekannt, so kann damit die Schrödinger-Gleichung für die Kerne gelöst werden (siehe Gl. 2-18). Bei N Kernen, existieren $3N$ Koordinaten, die die Geometrie bestimmen: drei dieser Koordinaten beschreiben die *Translation* des Schwerpunkts des Moleküls, drei bzw. zwei (lineares Molekül) die *Rotation* um die Hauptträgheitsachsen, so dass $3N - 6(5)$ Koordinaten für die Schwingungen, d.h. die internen Bewegungen der Kerne, übrigbleiben.

Wir gehen einen Schritt zurück und konzentrieren uns zuerst auf einen zweiatomigen, quantenmechanischen Oszillator mit den Massen m_1 und m_2 . Um die vibratorischen Energieeigenwerte E_{vib} berechnen zu können, muss die Schrödinger-Gleichung für die *reine* Schwingungsbewegung gelöst werden (siehe Gl. 2-18). Der klassische Ausdruck für die interne Bewegungsenergie zweier Teilchen lässt sich durch Einführung der Schwerpunktskoordinate \mathbf{R}_S sowie der Relativkoordinate R als Summe der potentiellen Energie zwischen den Teilchen und der kinetischen Energie eines hypothetischen Partikels der *reduzierten Masse* $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ schreiben.¹³⁴ Das quantenmechanische Analogon, also die Schrödinger-Gleichung für die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls, lautet ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h ist das Wirkungsquantum):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_e(R) \right) \psi_{\text{vib}}(R) = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}(R) \quad (2-19)$$

E_e ist die potentielle Energie in Gl. 2-19 und wird in eine Taylor-Reihe um den Gleichgewichtsabstand R_{eq} entwickelt:^{132,134}

$$\begin{aligned} E_e(R) = & E_e(R_{\text{eq}}) + \left(\frac{dE_e}{dR} \right)_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_e}{dR^2} \right)_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}})^2 \\ & + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 E_e}{dR^3} \right)_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}})^3 + \dots \end{aligned} \quad (2-20)$$

Setzt man $E_e(R_{\text{eq}}) = 0$ und berücksichtigt, dass $\frac{dE_e}{dR}$ am lokalen Minimum $R = R_{\text{eq}}$ verschwindet, so gelangt man unter Vernachlässigung kubischer und höherer Terme zur sog. *harmonischen Näherung*:

$$E_e(R) \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_e}{dR^2} \right)_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}})^2 = \frac{1}{2} k (R - R_{\text{eq}})^2 \quad (2-21)$$

$k = \left(\frac{d^2 E_e}{dR^2} \right)_{R_{\text{eq}}}$ wird als *Kraftkonstante* bezeichnet. In harmonischer Näherung erhält man in Anlehnung an Gl. 2-19:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_{\text{eq}})^2 \right) \psi_{\text{vib}}(R) = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}(R) \quad (2-22)$$

Gl. 2-22 kann *exakt* gelöst werden. Die Energieeigenwerte des zweiatomigen, harmonischen Oszillators lauten

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \quad (2-23)$$

v ist die sog. *Schwingungsquantenzahl*. Für $v = 0$ erhält man die *Nullpunktsenergie* $\frac{1}{2}h\nu$, die das Molekül auch noch am absoluten Nullpunkt der Temperatur besitzt

und die eine direkte Konsequenz der Heisenbergschen Unschärferelation ist.¹³³ Die (klassische) Schwingungsfrequenz ν ist durch

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-24)$$

gegeben. Üblicherweise wird jedoch statt ν die Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-25)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit verwendet.

Gl. 2-23 zeigt, dass die Energiedifferenzen zwischen benachbarten Energieniveaus stets $h\nu$ betragen. Eine Auswertung des sog. *Übergangsdipolmoments*^{133,134}

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{vib},mn} = \int \psi_{\text{vib},m}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{\text{vib},n} d\tau = \langle \psi_{\text{vib},m} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_{\text{vib},n} \rangle \quad (2-26)$$

durch eine Taylor-Entwicklung um R_{eq} (analog zu Gl. 2-20) liefert für einen zweiatomigen, harmonischen Oszillator mit einem *nichtverschwindenden*, elektrischen Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ die *Auswahlregel*

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2-27)$$

für *erlaubte* Schwingungsübergänge. Ein harmonischer Oszillator schwingt also mit der für ihn *charakteristischen* Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die der Wellenzahl des absorbierten Lichts im IR-Spektrum entspricht. Die Näherung von E_e durch eine harmonische Potentialkurve ist am besten für niedrige Schwingungsquantenzahlen v , vermag aber experimentelle Befunde wie z.B. die Dissoziation des Moleküls infolge hoher Schwingungsanregung (z.B. bei hohen Temperaturen) nicht zu erklären. Allgemein kann die relative Population N_i bzw. N_j der Schwingungsniveaus i und j bei einer bestimmten Temperatur T nach Boltzmann durch

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_{\text{vib},i} - E_{\text{vib},j}}{kT}\right) \quad (2-28)$$

angegeben werden. Der stets vorhandenen *Anharmonizität* von Schwingungen kann z.B. durch Berücksichtigung kubischer und höherer Glieder in der Entwicklung von E_e Rechnung getragen werden.

Werden die Überlegungen auf mehratomige Moleküle ausgedehnt, kommt das Konzept der *Schwingungsnormalkoordinaten* ins Spiel. Die potentielle Energie (hier als V bezeichnet) wird wie in Gl. 2-20 um die stationäre Geometrie \mathbf{x}_0 entwickelt:¹³²

$$V(\mathbf{x}) \simeq V(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)^\dagger (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^\dagger \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{x}^2}\right) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (2-29)$$

$V(\mathbf{x}_0)$ kann gleich Null gewählt werden, die erste Ableitung in Gl. 2-29 ist Null, weil \mathbf{x}_0 ein stationärer Punkt ist, und man erhält mit $\Delta\mathbf{x} = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ in harmonischer Näherung

$$V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F} \Delta\mathbf{x} \quad (2-30)$$

\mathbf{F} ist die sog. *Kraftkonstanten-Matrix*, eine *symmetrische* $3N \times 3N$ Matrix (N gibt die Zahl der Atome im Molekül an), die sämtliche zweite Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten enthält. Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung eines Systems aus N Atomen in kartesischen Koordinaten lautet

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F} \Delta\mathbf{x} \right\} \Psi = E\Psi \quad (2-31)$$

Gl. 2-31 wird nun auf *massengewichtete Koordinaten* y_i transformiert (m_i sind die *atomaren* Massen, d.h. die Elektronen folgen den Kernen (Born-Oppenheimer-Näherung)):

$$\begin{aligned} y_i &= \sqrt{m_i} \Delta x_i \\ \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} &= \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \\ G_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \end{aligned} \quad (2-32)$$

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^\dagger (\mathbf{F}\mathbf{G}) \mathbf{y} \right\} \Psi = E\Psi$$

Die Transformation in Gl. 2-32 entkoppelt jedoch das $3N$ dimensionale Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung nicht. Das Matrizenprodukt $\mathbf{F}\mathbf{G}$ muss erst durch eine *unitäre* Transformation diagonalisiert werden, die die Eigenwerte ε_i und die Eigenvektoren \mathbf{q}_i , die sog. *Schwingungsnormalkoordinaten*, liefert.

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{U}\mathbf{y} \\ \left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger (\mathbf{U}(\mathbf{F}\mathbf{G})\mathbf{U}^\dagger) \mathbf{q} \right\} \Psi &= E\Psi \\ \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i \mathbf{q}_i^2 \right\}}_{\mathbf{h}_i} \Psi &= E\Psi \\ \sum_{i=1}^{3N} \{\mathbf{h}_i\} \Psi &= E\Psi \end{aligned} \quad (2-33)$$

Schließlich kann mit

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i \quad \text{und} \quad \Psi = \prod_{i=1}^{3N} \psi(\mathbf{q}_i) \quad (2-34)$$

die $3N$ dimensionale Schrödinger-Gleichung in $3N$ *eindimensionale* Schrödinger-Gleichungen aufgespalten werden, die analog Gl. 2-22 die Standardform des harmonischen Oszillators besitzen:^{132, 135}

$$\mathbf{h}_i \psi(\mathbf{q}_i) = \varepsilon_i \psi(\mathbf{q}_i) \quad \text{mit } i = 1, \dots, 3N \quad (2-35)$$

Die Eigenwerte ε_i hängen mit den Schwingungsfrequenzen ν_i (analog Gl. 2-23) durch

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (2-36)$$

zusammen. Man sieht, dass das Problem der gekoppelten Gleichungen (siehe Gl. 2-31 und Gl. 2-32) durch Transformation gemäß Gl. 2-33 entkoppelt werden kann, so dass Kreuzterme der potentiellen Energie verschwinden.

Wird die im letzten Abschnitt gezeigte Prozedur in kartesischen Koordinaten durchgeführt, sollte es sechs (bzw. fünf für lineare Moleküle) Eigenwerte der **FG** Matrix geben, die *exakt* gleich Null sind und translatorischen bzw. rotatorischen Moden entsprechen.¹³² In realen quantenmechanischen Rechnungen, die auf numerischen Verfahren beruhen, sind diese Werte jedoch *nicht* exakt Null, was insbesondere bei rotatorischen Moden und deren Mischung mit „echten“ Schwingungen zu Schwierigkeiten führt, so dass translatorische und rotatorische Freiheitsgrade vor der Diagonalisierung der Kraftkonstanten-Matrix entfernt werden.

2.3.10.2 Prinzip eines FTIR-Spektrometers

Abb. 2-6 zeigt schematisch den Aufbau eines IR-Spektrometers, das die instrumentellen Komponenten zur Aufnahme von Spektren enthält.¹³¹ Neben der polychromati-

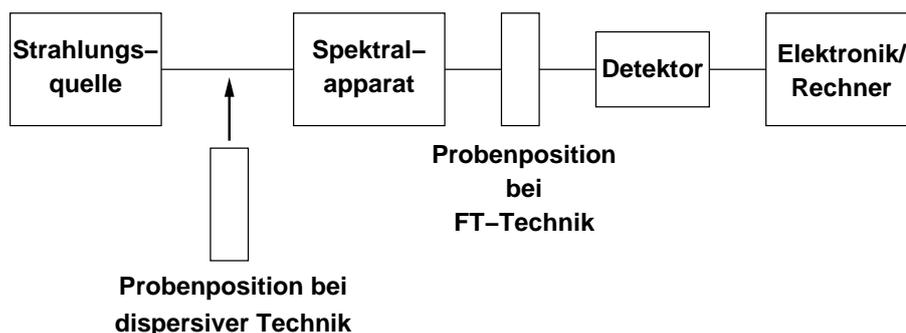


Abb. 2-6: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers mit den erforderlichen Grundelementen.¹³¹

schen Strahlungsquelle, dem Detektor, der optische in elektrische Signale umwandelt, der elektronischen Peripherie zur Verstärkung und Digitalisierung der Signale und einem Computer zur Datenarchivierung und Datenweiterverarbeitung, enthält ein

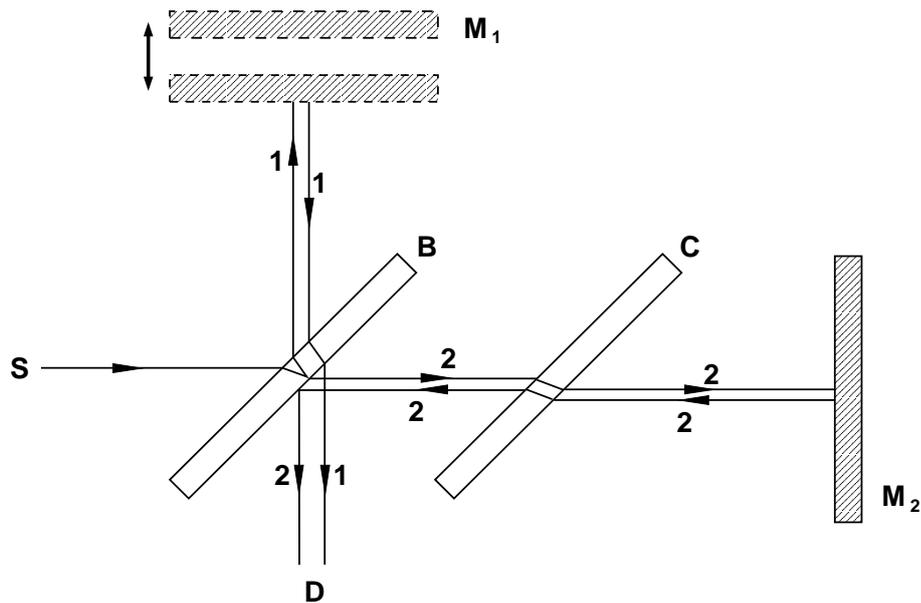


Abb. 2-7: Das Michelson-Interferometer mit Strahlungsquelle **S** (Source), Strahlteiler **B** (Beamsplitter), Kompensationsplatte **C** (Compensating plate), Detektor **D** (Detector) sowie den Spiegeln **M₁** (beweglich) und **M₂** (fest) (Mirrors).¹³³

IR-Spektrometer als wichtigstes Bauelement den sog. *Spektralapparat*. Bei dispersiven Spektrometern ist der Spektralapparat z.B. ein Prismen- oder Gittermonochromator, deren Aufgabe in der Zerlegung der polychromatischen Strahlung in einzelne Wellenlängen oder zumindest in möglichst schmale Wellenlängenbereiche besteht. Während die Wirkung eines Prismas auf der Änderung der Brechzahl n mit der Wellenlänge λ , d.h. der Dispersion $\frac{dn}{d\lambda}$, beruht, basiert das Funktionsprinzip eines Gitters auf der Beugung und Interferenz des einfallenden Lichts. In FT-Spektrometern dagegen erfolgt die spektrale Zerlegung meist über *Michelson-Interferometer*, bei denen Zweistrahlinterferenzen durch mathematische Fourier-Transformation in spektrale Informationen überführt werden.¹³¹

Herzstück eines FTIR-Spektrometers ist das *Interferometer*. Abb. 2-7 auf S. 41 zeigt das klassische Michelson-Interferometer mit Komponenten und dem Verlauf der Teilstrahlen.¹³³ Um das Funktionsprinzip dieses Interferometers möglichst anschaulich erklären zu können, wird angenommen, die Quelle **S** emittiere monochromatische Strahlung. Der Strahl fällt zunächst auf den Strahlteiler **B**, der auf der hinteren, der Strahlungsquelle abgewandeten Seite mit einem Material so bedampft ist, dass jeweils die Hälfte der einfallenden Strahlung reflektiert bzw. durchgelassen wird.¹³³ Der Teilstrahl **1** wird dadurch auf einen beweglichen Spiegel **M₁** gelenkt, reflektiert und teilweise durch **B** auf den Detektor **D** gelenkt. Der Teilstrahl **2** tritt durch **B** hindurch, wird durch den festen Spiegel **M₂** wieder auf **B** gelenkt und

teilweise auf **D** reflektiert. Der zur Strahlungsquelle **S** gerichtete Anteil wird nicht genutzt und geht verloren.¹³¹ **C** ist eine Kompensationsplatte, die sicherstellt, dass die Teilstrahlen **1** und **2** jeweils denselben Weg durch **B** zurücklegen.¹³³ Wenn die Teilstrahlen **1** und **2** den Detektor **D** erreichen, haben sie zwei verschiedene Wege mit der *optischen Wegdifferenz* δ (Verzögerung) zurückgelegt, deren Betrag von der Stellung des beweglichen Spiegels **M**₁ abhängt. Die Teilstrahlen **1** und **2** interferieren nun *konstruktiv* (die beiden elektrischen Wellenberge addieren sich), wenn die Wegdifferenz $\delta = 0, \lambda, 2\lambda, \dots$ beträgt. Zu *destruktiver* (auslöschender) Interferenz kommt es, wenn die Wegdifferenz δ die Werte $\frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \frac{5\lambda}{2}, \dots$ annimmt. Ändert man nun δ von Null an kontinuierlich, so registriert der Detektor **D** die Intensität des gemessenen Signals $I(\delta) = \bar{I}(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta))$ als Interferogramm (\bar{I} ist der Mittelwert von I).¹³⁶ Durch Fourier-Transformation erhält man als Spektrum $B(\tilde{\nu})$ eine einzige Linie bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der verwendeten monochromatischen Strahlung.

In der IR-Spektroskopie jedoch werden polychromatische Strahlungsquellen (Plancksche Strahler)¹³¹ verwendet, die ein breites Spektrum von Wellenlängen emittieren, so dass der Detektor die *Überlagerung* der Cosinus-Signale *aller* Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ „sieht“. Für die Intensität $I(\delta)$ (modulierter Teil des Interferogramms) kann unter Berücksichtigung von $B(\tilde{\nu}) = 0$ für $\tilde{\nu} < 0$ formuliert werden:¹³⁶

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (2-37)$$

$B(\tilde{\nu})$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist die interessierende Größe, das Spektrum der Strahlungsquelle, das wie folgt durch Fourier-Transformation aus $I(\delta)$ erhalten werden kann ($I(\delta)$ ist symmetrisch, $I(\delta) = I(-\delta)$):^{131, 133, 136}

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-38)$$

Das experimentelle Interferogramm einer breitbandigen Strahlungsquelle ist am Ursprung der weißen Strahlung bei $\delta = 0$ am intensivsten, denn hier sind alle Wellen in Phase (die leichte Dispersion des Strahlteilers **B** führt zu *unsymmetrischen* Interferogrammen bezüglich dieses Ursprungs). Für andere δ -Werte können die Wellen außer Phase sein und sich teilweise auslöschen, so dass ein schwaches oder gar kein Signal detektiert wird.¹³³

Das Interferogramm wird punktweise aufgenommen und besteht aus einer begrenzten Zahl an Datenpunkten.^{131, 133} Liegen die Datenpunkte (eine *konstante* Zahl vorausgesetzt) eng beieinander, so werden die äußeren Regionen des Interferogramms vernachlässigt, und das Spektrum deckt einen weiten Wellenlängenbereich mit *niedriger* Auflösung ab.¹³³ Umgekehrt liefert ein Interferogramm mit weit auseinander liegenden Datenpunkten ein Spektrum *hoher* Auflösung in einem kleinen Wellenlängenbereich. Die spektrale Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ hängt von der maximalen optischen

Wegdifferenz δ_{\max} , also der maximalen Auslenkung des beweglichen Spiegels \mathbf{M}_1 ab:^{131,136}

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2\delta_{\max}} \quad (2-39)$$

Die Tatsache, dass das Interferogramm nur mit beschränkter Länge zur Verfügung steht, bedingt also eine bestimmte erreichbare spektrale Auflösung.¹³¹

FTIR-Spektrometer zeichnen sich gegenüber dispersiven Spektrometern im wesentlichen durch zwei Vorzüge aus:^{131,133}

Multiplex- oder Fellgett-Vorteil: Alle Wellenlängen werden im Interferometer *gleichzeitig* gemessen, während das dispergierende Element (Monochromator) zu jedem Zeitpunkt nur einen kleinen Ausschnitt des Spektrums aufnimmt. Das führt zu kürzeren Messzeiten bzw. kleinerem Signal-Rausch-Verhältnis.

Lichtleitwert- (Jacquinot-) Vorteil: Durch den schmalen Eintrittsspalt nach der Strahlungsquelle fällt nur ein kleiner Teil der emittierten Strahlung auf das dispergierende Element. FT-Spektrometer besitzen statt dem Eintrittsspalt eine kreisrunde Blende, so dass durch die größere Öffnung eine wesentlich höhere Lichtintensität auf das Interferometer fällt.

2.3.10.3 Messtechniken der IR-Spektroskopie

IR-Messtechniken können in Methoden der *Transmission* und *Reflexion* unterteilt werden. Die Transmission stellt dabei zweifelsfrei die Standardtechnik dar,¹³¹ bei der der Strahlungsfluß näherungsweise *nur* durch Absorption der im Strahlengang befindlichen Probe geschwächt wird.¹³⁷ Dies ist die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des *Lambert-Beerschen Gesetzes*, das einen Zusammenhang experimentell erfaßbarer Größen wie der Änderung der Strahlungsintensität bei Durchtritt durch die Probe mit der Konzentration der absorbierenden Substanz(en) herstellt.^{131,137} Lambert fand bereits 1760, dass die Abnahme der Strahlungsintensität I bei ihrem Weg durch die Probe proportional zu der jeweiligen Intensität erfolgt.¹³¹ Für eine absorbierende Schicht differentieller Dicke dx ergibt sich mit dem Absorptionskoeffizienten α als Proportionalitätskonstante:

$$-dI = \alpha I dx \quad \text{bzw.} \quad -\frac{dI}{I} = \alpha dx \quad (2-40)$$

Die Intensität an einer beliebigen Stelle $x = l$ kann durch Integration erhalten werden, und mit I_0 als Intensität der auf die Probe auffallenden Strahlung ergibt sich schließlich das *Lambertsche Gesetz*:¹³¹

$$\begin{aligned} \int_{I=I_0}^I \frac{dI}{I} &= - \int_{x=0}^{x=l} \alpha dx \\ \ln \frac{I}{I_0} &= -\alpha l \\ I &= I_0 \exp(-\alpha l) \end{aligned} \quad (2-41)$$

Beer erkannte 1852 den zusätzlichen Einfluß der Konzentration c auf die Strahlungsschwächung:

$$\alpha = \varepsilon' c \quad (2-42)$$

ε' ist der Extinktionskoeffizient. Durch Umformung auf den dekadischen Logarithmus ($\varepsilon = \log_{10} e \cdot \varepsilon'$) erhält man schließlich aus Gl. 2-41 das *Lambert-Beersche Gesetz*:¹³¹

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\tilde{\nu}) c d} \quad (2-43)$$

Die Größe $\varepsilon(\tilde{\nu})$ wird molarer dekadischer Absorptionskoeffizient (Extinktionskoeffizient) genannt. $\varepsilon(\tilde{\nu})$ ist im Gegensatz zu α *konzentrationsunabhängig*¹³¹ und besitzt die Dimension (Konzentration·Länge)⁻¹. Mit der Transmission $T = \frac{I}{I_0}$ (exakt: Reintransmissionsgrad, engl. „transmittance“) und Logarithmieren erhält man schließlich aus Gl. 2-43 einen linearen Zusammenhang zwischen Absorbanz A (auch Extinktion, engl. „absorbance“) und Konzentration c :^{131,133}

$$A \equiv -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon(\tilde{\nu}) c d \quad (2-44)$$

Da Absorptionsbanden generell unterschiedliche Bandenformen und gewisse Halbwertsbreiten besitzen, läßt sich als Maß für die Absorptionsintensität die *integrierte Fläche* unter der Absorptionskurve angeben. Für die Bestimmung der *integralen Intensität*

$$\mathcal{A} = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{cd} \int \log_{10} \left(\frac{I_0}{I(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} \quad (2-45)$$

kann die Bande numerisch integriert oder durch eine passende Funktion analytisch berechnet werden.^{131,133}

Bei einer streuenden, also optisch inhomogenen Probe, wird ein Teil des Strahlungsflusses aus dem Detektionsstrahlengang gelenkt, was bei Transmissionsmessungen Absorption vortäuscht.¹³⁷ Solche Strahlung kann – möglicherweise nach vielfacher Richtungsänderung – die Probe auf der Vorderseite verlassen und als reflektierte Strahlung detektiert werden. Da dieser Strahlungsfluss nicht mehr gebündelt, sondern prinzipiell über alle Richtungen des Halbraums über der Probe verteilt ist, spricht man von *diffuser Reflexion*. Für diese Art der *äußeren* Reflexion (es wird vom Medium der Luft auf eine optisch dichtere Probe eingestrahlt) sind Streuprozesse verantwortlich, bei denen Brechung, Beugung und „Fresnel-Reflexion“ an kleinen Teilchen beteiligt sein können.^{131,137} Die Fresnel-Reflexion ist dabei durch *spiegelnde* (reguläre) Reflexion an Oberflächenunebenheiten (unterschiedlich orientierte Facetten der reflektierenden Körner) gekennzeichnet. Die Technik der diffusen Reflexion wird häufig für Pulver und Feststoffe mit rauher Oberfläche verwendet, bei welchen die über eine breite Winkelverteilung gestreute Strahlung in einem möglichst großen Raumwinkel gesammelt wird. Die diffuse Reflexion, die auch *Remission* genannt wird, ist im UV/VIS-Bereich (**U**ltraviolett/**V**isible) schon seit langer Zeit im Einsatz.^{131,137}

Von P. Kubelka und F. Munk stammt eine Theorie zum Strahlungstransport in streuenden Medien.^{131,137–139} Der Beschreibung der diffusen Reflexion liegt ein ein-dimensionales Modell zur Bilanzierung der Strahlungsflüsse I und J zugrunde, die in entgegengesetzter Richtung auf eine differentielle Schicht dx auftreffen. Die optischen Eigenschaften der Probe sind durch zwei Konstanten, den Absorptionskoeffizienten α und den Streukoeffizienten s , gegeben. Es lassen sich folgende gekoppelte Differentialgleichungen für die Strahlungsflüsse I und J in negativer bzw. positiver x -Richtung aufstellen, die jeweils durch Absorption und Streuung in der Schicht dx vermindert, jedoch durch Streuung des entgegengerichteten Flusses vergrößert werden.^{137–139}

$$\begin{aligned} -dI &= -\alpha I 2 dx - s I 2 dx - s J 2 dx \\ dJ &= -\alpha J 2 dx - s J 2 dx - s I 2 dx \end{aligned} \quad (2-46)$$

Führt man den Reflexionsgrad $R = \frac{J}{I}$, der zwischen 0 und 1 liegt, ein, so lassen sich die Differentialgleichungen integrieren, und man erhält einen Zusammenhang zwischen dem Reflexionsgrad R_∞ einer unendlich dicken Schicht, R_∞ , und den Modulen

für Absorption und Streuung $K = 2\alpha$ und $S = 2s$:^{131,137-139}

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2-47)$$

bzw.

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\frac{K}{S}} \quad (2-48)$$

Die *Kubelka-Munk-Funktion* $F(R_\infty)$ erlaubt bei konstantem S eine Transformation des diffusen Reflexionsgrades in eine spektrale Funktion, die sich zu normalen Absorptionsspektren (Extinktionsspektren) proportional verhält. Über K besteht ein Zusammenhang mit dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε und der Konzentration c . Unter gewissen Umständen, z.B. im Fall schwacher Absorption und durchscheinendem Schichtenuntergrund oder bei geringer Eindringtiefe der Strahlung (stark absorbierende, nur wenig reflektierende Proben), gilt Gl. 2-47 nicht mehr streng und muss entsprechend abgeändert werden.^{131,137} Im letzteren Fall wird häufig analog der Absorbanz A die Funktion $\log_{10} \left(\frac{1}{R}\right)$ ausgewertet, die eher eine Proportionalität zwischen R und $\left(\frac{K}{S}\right)$ annähert.

2.3.10.4 Kriterien zur Auswahl von Sondenmolekülen

Zur Charakterisierung von Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen kann die FTIR-Spektroskopie wirkungsvoll eingesetzt werden. Die Identifizierung solcher Wechselwirkungen ist dabei prinzipiell sowohl über die Schwingungen des Adsorptionsmittels, also des Zeolithen, als auch über die Vibrationen des Adsorbats, z.B. eines speziellen Sondenmoleküls, möglich. Die Wellenzahlen der Fundamentalschwingungen eines Zeolithen liegen im mittleren IR-Bereich zwischen ~ 4000 und 400 cm^{-1} . OH-Streckschwingungen treten dabei zwischen ~ 3750 und 3500 cm^{-1} auf, während Gerüstschwingungen den Bereich von ~ 1250 bis 300 cm^{-1} abdecken. Tab. 2-3 auf S. 47 zeigt verschiedene Wellenzahlbereiche, in die diese Gerüstschwingungen unterteilt werden können. Man kann zwischen *internen* Tetraederschwingungen und *externen* Schwingungen der Tetraederverknüpfungen unterscheiden; erstere sind von der Struktur des Zeolithen weitestgehend unabhängig, letztere korrelieren z.B. mit dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eines bestimmten Zeolithtyps (Zeolith X oder Y).¹⁴⁰ Im fernen IR-Bereich ($\sim 350\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$) treten neben Gerüstschwingungen insbesondere Schwingungen der Kationen um ihre Gitterplätze auf.¹⁴¹⁻¹⁴³ Einige der in Tab. 2-3 dargestellten Wellenzahlbereiche, insbesondere zwischen ~ 1250 und 950 cm^{-1} , zeigen sehr intensive Absorptionen infraroter Strahlung, so dass Schwingungen von Sondenmolekülen dort überdeckt und *nicht* IR-spektroskopisch untersucht werden können.

Tab. 2-3: Gerüstschwingungen von Zeolithen und ihre Unterteilung in Schwingungstypen. „Interne Tetraederschwingungen“ und „externe Schwingungen der Tetraederverknüpfungen“ sind durch bestimmte Wellenzahlbereiche (cm^{-1}) gekennzeichnet.^{68, 140}

	Schwingungstypen	Wellenzahlbereich
Interne Schwingungen	antisymmetrische Streckschwingung	1250 – 950
	symmetrische Streckschwingung	720 – 650
	T–O-Biegeschwingung	500 – 420
Externe Schwingungen	Doppelring	650 – 500
	Porenöffnung	420 – 300
	symmetrische Streckschwingung	820 – 750
	antisymmetrische Streckschwingung	1150 – 1050 ^a

^aSchulter

Die Untersuchung saurer und basischer Zentren (siehe Kap. 2.2.3) mittels FTIR-Spektroskopie erfordert den Einsatz von oberflächensensitiven Sondenmolekülen, die bestimmten Eigenschaften genügen sollten:¹⁴⁴

- Die Wechselwirkung zwischen einem basischen Molekül und einem sauren Zentrum oder umgekehrt muss im Spektrum eindeutig identifizierbar sein. Insbesondere sollte im Fall der Untersuchung von sauren Eigenschaften eine Unterscheidung zwischen brønsted- und lewissauren Zentren möglich sein.
- Das Sondenmolekül sollte selektiv mit sauren *oder* basischen Zentren wechselwirken, um entstehende Oberflächenkomplexe eindeutig zuordnen zu können.
- Die durch die Adsorption hervorgerufene Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ sollte größer sein als die Halbwertsbreite der betrachteten Normalschwingung. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und dem sauren oder basischen Zentrum korreliert mit $\Delta\tilde{\nu}$ und kann als Maß für die Säure- oder Basenstärke der Adsorptionszentren aufgefasst werden.
- Der molare dekadische Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\tilde{\nu}_i)$ oder besser die integrale Intensität $\mathcal{A}_{\tilde{\nu}_i} = \int_{\tilde{\nu}_i} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ einer charakteristischen Normalschwingung i mit einer Bande um $\tilde{\nu}_i$ sollte möglichst groß sein, um eine hohe „Empfindlichkeit“ bei der Messung ausnutzen zu können.
- Das Sondenmolekül sollte eine angemessene Säure- oder Basenstärke besitzen, um geeignete Säure-Base-Wechselwirkungen einzugehen, die nach dem HSAB-Prinzip (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) einzuordnen sind. Hiernach ist NH_3 eine *harte*, CO aber eine *weiche* Base. Protonen (Brønsted-Zentren) und kleine

Kationen (Lewis-Zentren) können als harte, saure Adsorptionszentren aufgefasst werden.

- Eine möglichst spezifische Adsorption des Sondenmoleküls ist erwünscht, um graduelle Unterschiede bezüglich der Säure- oder Basenstärke von Adsorptionsplätzen detektieren zu können.
- Der molekulare Querschnitt eines Sondenmoleküls sollte so gering wie möglich sein, um benachbarte Adsorptionsplätze nicht zu blockieren und das Eindringen in Kanäle und Poren geringer lichter Weite zu ermöglichen.
- Das Sondenmolekül sollte bei den verwendeten Drücken und Temperaturen nicht reaktiv sein, um unerwünschte Reaktionen mit der Oberfläche zu vermeiden. Ein Sondenmolekül, das durch den Adsorptionsprozess zerstört wird, ist *nicht* geeignet.

2.3.11 Raman-Spektroskopie

Der IR-Spektroskopie sehr eng verwandt ist die *Raman-Spektroskopie*, die ebenfalls eine Methode zur Beobachtung von (Molekül)schwingungen darstellt.¹³¹ Beide Spektroskopiearten können sehr ähnliche Spektren liefern, jedoch existieren grundlegende Unterschiede, die zu ergänzenden oder komplementären Informationen führen. Während die IR-Intensität einer Normalschwingung i proportional der Änderung des Dipolmoments μ bezüglich der Geometrieänderung entlang der entsprechenden Normalkoordinate \mathbf{q}_i ist ($\propto (\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{q}_i})^2$), hängt die Raman-Intensität vom Quadrat der Ableitung der Polarisierbarkeit α nach der Normalkoordinate ab ($\propto (\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}_i})^2$).¹³²

Die Raman-Spektroskopie unterscheidet sich von der IR-Spektroskopie durch eine andere Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Bestrahlt man eine Probe mit *monochromatischer* Strahlung eines Lasers, können physikalische Erscheinungen wie *Absorption*, *Fluoreszenz*, *Rayleigh-Streuung* und *Raman-Streuung* auftreten.¹³¹ Bei der Raman-Streuung handelt es sich im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung um einen *inelastischen* Streueffekt, d.h. einige Lichtquanten der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ geben einen Teil ihrer Energie an die Moleküle ab und treten längerwellig gestreut wieder aus der Probe aus („**S**tokes-Linien“, $\tilde{\nu}_S < \tilde{\nu}_0$). Die Energiedifferenz wird zur Schwingungsanregung verwendet. Tritt die Erregerstrahlung mit schwingungsangeregten Molekülen in Wechselwirkung, so können diese ihre Schwingungsanregung auf die einfallende Strahlung übertragen, und energiereichere Lichtquanten verlassen die Probe („**A**nti-**S**tokes-Linien“, $\tilde{\nu}_{AS} > \tilde{\nu}_0$).

Aufgrund der Tatsache, dass Raman-Spektren relativ zur Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ der monochromatischen Strahlungsquelle gemessen werden, können Banden unter 400 cm^{-1} bis zu wenigen cm^{-1} ohne zusätzlichen apparativen Aufwand gemessen werden.¹³¹

Bei der IR-Spektroskopie ist das nur mit für diesen Wellenzahlbereich geeigneten Strahlteilern und Detektoren möglich. Die Raman-Spektroskopie eignet sich deshalb hervorragend zur Beobachtung von Gerüstschwingungen. So konnten Dutta *et al.*¹⁴⁵ zeigen, dass die Positionen signifikanter Raman-Banden zwischen 600 und 300 cm⁻¹ sensitiv bezüglich Veränderungen der $\angle(\text{T-O-T})$ -Winkel in Zeolithgerüsten sind.¹⁴⁶ Solche empirischen Korrelationen können unter Umständen zur Identifizierung von Zeolithstrukturen herangezogen werden.¹⁴⁵

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation und Zusammensetzung der Zeolithe

3.1.1 Übersicht

Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe, die Probenbezeichnung, die analysierten Elemente $El = \text{Li, Na, Al, Si, Cu, Cs, La, Ce}$, das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, die Stoffmengenverhältnisse $n_{\text{El}}^{(\text{eq})}/n_{\text{Al}}$, Gewichtsprozent Wasser sowie die Zusammensetzungen der Elementarzellen sind in Tab. 3-1 auf S. 52 aufgelistet. Als Ausgangsmaterial für den *wässrigen* Ionenaustausch wurde ausnahmslos ein NaY-Zeolith (ZEOCAT® Z6-01-01, Kristallgröße 2-3 μm) der Firma CU CHEMIE UETIKON AG, Schweiz, verwendet. Die hierfür eingesetzten Salze

- Lithiumchlorid Hydrat ($\text{LiCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 99.99 %),
- Natriumchlorid (NaCl , 99+ %),
- Kupfer(II)-nitrat Hydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 99.999 %),
- Cäsiumchlorid (CsCl , 99.9 %),
- Lanthanchlorid Heptahydrat ($\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 99.999 %) und
- Cer(III)-chlorid Heptahydrat ($\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 99 %)

wurden von ALDRICH CHEMICAL CO., Milwaukee, Wisconsin (USA), bezogen.

Die Elementaranalysen der in Tab. 3-1 aufgeführten Y-Zeolithe wurden mittels Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES/ICP) am INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE bzw. wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) am INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK UND DAMPFKESSELWESEN der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.1.2 Vorbehandlung des NaY-Zeolithen

Um organische Rückstände, die möglicherweise bei der Zeolith-Synthese angefallen sind, zu entfernen, wurde der NaY-Zeolith gemäß dem Temp.-prog. 3-1 an *Luft* kalziniert:



Anschließend wurden ca. 15 g NaY-Zeolith in 750 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl-Lösung suspendiert und ca. 20 h bei $\sim 343 \text{ K}$ gerührt, um eventuell vorhandene Fremdionen

Tab. 3-1: Probenbezeichnung, (analysierte) Elemente (El), das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, die Stoffmengenverhältnisse $n_{\text{El}}^{(\text{eq})}/n_{\text{Al}}$ (Äquivalentmenge $n_{\text{El}}^{(\text{eq})}$ der Metall-Ionen), Gewichtsprozent Wasser ($w_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)) sowie die Zusammensetzung der Elementarzellen der verwendeten Zeolithe (siehe auch Tab. 2-1 auf S. 9).

Probenbezeichnung ^a	El	$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}}$	$\frac{n_{\text{El}}^{(\text{eq})}{}^b}{n_{\text{Al}}}$	$w_{\text{H}_2\text{O}}{}^c$	Zusammensetzung d. Elementarzelle ^d
LiNaY-91 ^e	Si Al Li Na	2.62	0.91 0.09	17.8	$\text{Li}_{48}\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_{53}(\text{SiO}_2)_{139}] \cdot 143 \text{H}_2\text{O}$
NaY ^e	Si Al Na	2.64	~ 1	20.6	$\text{Na}_{53}[(\text{AlO}_2)_{53}(\text{SiO}_2)_{139}] \cdot 183 \text{H}_2\text{O}$
CuNaY-64 ^e	Si Al Cu Na	2.37	0.64 0.29	23.9	$\text{Cu}_{18}\text{H}_4\text{Na}_{17}[(\text{AlO}_2)_{57}(\text{SiO}_2)_{135}] \cdot 227 \text{H}_2\text{O}$
CsNaY-52 ^f	Si Al Cs Na	2.78	0.52 0.48	15.9	$\text{Cs}_{27}\text{Na}_{24}[(\text{AlO}_2)_{51}(\text{SiO}_2)_{141}] \cdot 164 \text{H}_2\text{O}$
LaNaY-75 ^f	Si Al La Na	2.75	0.75 0.25	23.3	$\text{La}_{13}\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{51}(\text{SiO}_2)_{141}] \cdot 229 \text{H}_2\text{O}$
CeNaY-62 ^f	Si Al Ce Na	2.65	0.62 0.29	23.2	$\text{Ce}_{11}\text{H}_5\text{Na}_{15}[(\text{AlO}_2)_{53}(\text{SiO}_2)_{139}] \cdot 224 \text{H}_2\text{O}$

^aAbgeleitet aus $(n_{\text{El}}^{(\text{eq})}/n_{\text{Al}}) \cdot 100$ (in %) für El=Li, Cu, Cs, La, Ce. ^b $n_{\text{El}}^{(\text{eq})} = z \cdot n_{\text{El}}$, z ist die Ionenladung der Metall-Kationen. ^cBezogen auf den *wasserhaltigen* Zeolith (Einwaage). ^dNicht kompensierte negative Ladungen wurden durch Protonen (H^+) ergänzt. ^eBestimmt durch AES/ICP. ^fBestimmt mittels RFA; die $(n_{\text{Na}}^{(\text{eq})}/n_{\text{Al}})$ -Werte werden eventuell aufgrund der geringen Fluoreszenzausbeute des Elements mit der niedrigsten Ordnungszahl unterschätzt.

(vor allem H^+) gegen Natrium-Ionen auszutauschen. Nach dreimaliger Wiederholung des Austauschs wurde der Zeolith von der wässrigen Phase getrennt, chloridfrei

gewaschen und an Luft getrocknet. Durch Lagerung über gesättigter CaCl_2 -Lösung konnte ein konstanter Wassergehalt des NaY-Zeolithen gewährleistet werden.

3.1.3 Prozedur des Ionenaustauschs

Jeweils 2 g NaY-Zeolith wurden mit 500 ml 0.1 N Metallsalz-Lösung (siehe Kap. 3.1.1) überschichtet und unter Rühren gemäß Rkt.-gl. 2-1 auf S. 15 ausgetauscht. Die Details zu den einzelnen binären Austauschreaktionen sind in Tab. 3-2 zusammengestellt. Schließlich wurde der Zeolith abfiltriert, gewaschen und an Luft getrocknet. Auf eine Lagerung über gesättigter CaCl_2 -Lösung wurde verzichtet.

Tab. 3-2: Details zu den wässrigen Austauschreaktionen mit Reaktionsgleichungen, Konzentrationen der wässrigen Metallsalz-Lösungen (c , in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), verwendete Temperatur (T , in K), Anzahl der Umsetzungen \times Dauer (Anz. \times Dauer), $(n_{\text{El}}^{(\text{eq})}/n_{\text{Al}})$ (siehe Erklärung Tab. 3-1) und Literaturbezüge.

Binäre Austauschreaktion	c	T	Anz. \times Dauer	$\frac{n_{\text{El}}^{(\text{eq})}}{n_{\text{Al}}}$	Lit.
$\text{Cu}_\text{S}^{2+} + 2\text{Na}_\text{Z}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_\text{Z}^{2+} + 2\text{Na}_\text{S}^+$	0.05	343	1 \times 168 h	0.64	142
$\text{Cs}_\text{S}^+ + \text{Na}_\text{Z}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}_\text{Z}^+ + \text{Na}_\text{S}^+$	0.1	298	1 \times 168 h	0.52	74
$\text{La}_\text{S}^{3+} + 3\text{Na}_\text{Z}^+ \rightleftharpoons \text{La}_\text{Z}^{3+} + 3\text{Na}_\text{S}^+$	0.033	343	1 \times 168 h	0.75	57
$\text{Ce}_\text{S}^{3+} + 3\text{Na}_\text{Z}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}_\text{Z}^{3+} + 3\text{Na}_\text{S}^+$	0.033	343	1 \times 168 h	0.62	57

Für die Präparation des LiNaY-91-Zeolithen (siehe Tab. 3-1) wurde als Ausgangssubstanz ein $(\text{NH}_4)\text{NaY}$ -92-Zeolith verwendet, der in einer Festkörper-Ionenaustauschreaktion (siehe Kap. 2.2.2, Rkt.-gl. 2-3) mit wasserfreiem Lithiumchlorid (LiCl , 99+ %, ALDRICH CHEMICAL CO.) im $\frac{n_{\text{Li}}}{n_{\text{Al}}}$ -Verhältnis von 2 gemäß



umgesetzt wurde.¹⁴⁷ Anschließend wurde der so präparierte Zeolith dreimal mit einer konzentrierten, wässrigen LiCl -Lösung ($c(\text{LiCl}) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (24 h, $\sim 80^\circ\text{C}$)) ausgetauscht (in Anlehnung an Lit. 16) und im O_2 -Strom bei 500°C kalziniert. Nach der Rehydratisierung wurde der Zeolith ein weiteres Mal (wie beschrieben) mit LiCl ausgetauscht, chloridfrei gewaschen und an Luft getrocknet.

3.2 FTIR- und DRIFT-Spektroskopie

Die FTIR- und DRIFT-Spektren (**D**iffuse **R**eflectance **I**nfrared **F**ourier **T**ransform) wurden mit einem Magna-IR 560 Spektrometer der Firma NICOLET aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einem Globar (Siliciumcarbid) als Strahlungsquelle und einem KBr-Strahlteiler ausgestattet. Für die Messungen in Transmission wurde ein pyroelektrischer DTGS-Detektor (**D**eutero-**t**riglycin-**s**ulfat) mit KBr-Fenstern, für Messungen der diffusen Reflexion ein durch flüssigen Stickstoff gekühlter MCT-A-Photodetektor (**M**ercury **C**admium **T**elluride, „**A**“ bezeichnet eine Art „Energieabschirmung“, die eine Sättigung und Signalverzerrung dieses sehr empfindlichen Detektortyps zu verhindern hilft¹⁴⁸) verwandt. Zur Steuerung des Spektrometers, zur Datenaufnahme und Datenkonvertierung wurde die Software OMNIC E.S.P. 4.1a der Firma NICOLET eingesetzt. Die optische Wegdifferenz (siehe Kap. 2.3.10.2) wurde mittels eines He-Ne-Lasers ($\lambda_{\text{He-Ne}} = 633 \text{ nm}$ bzw. $\tilde{\nu}_{\text{He-Ne}} = 15800 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden folgende Parameter und Einstellungen gewählt:

- Spektrale Auflösung: 2 cm^{-1} (Zerofill-Faktor 2, d.h. Verdopplung der Interferogrammlänge durch *einen* zusätzlichen Stützpunkt¹³¹),
- Akkumulation von 256 (DTGS-Detektor) bzw. 512 scans (MCT-Detektor),
- Happ-Genzel-Apodization,
- automatisch optimierte Aperturblendeneinstellung.

Für die Transmissionsmessungen wurden selbsttragende Preßlinge („self-supported wafers“) mit einer Fläche von ca. 2 cm^2 und einem Flächengewicht von $\sim 3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ mittels eines Drucks von $\sim 30 \text{ MPa}$ präpariert. Die Preßlinge wurden *in situ* unter Vakuum ($p \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) in der Transmissionszelle gemäß dem Temp.-prog. 3-3 dehydratisiert:

$$298 \text{ K} \xrightarrow{1 \text{ K/min}} 673 \text{ K} \xrightarrow{\geq 16 \text{ h}} 673 \text{ K} \rightarrow 298 \text{ K} \quad (3-3)$$

Die Dehydratisierung kann anhand der abnehmenden Intensität der Absorptionsbande um 1640 cm^{-1} , die flüssigem Wasser zugeordnet wird, beobachtet werden.

Die Transmissionszelle stellt den Nachbau einer Zelle der Firma HARRICK dar (siehe <http://www.harricksci.com/accessories/H.dewars.cfm>). Die aus CrNiMo-Stahl gefertigte Zelle besteht aus zwei Teilen eines Dewars, die nach Einbau des Preßlings in den oberen Teil durch Schrauben und eine O-Ring-Dichtung gasdicht miteinander verbunden werden. Der untere Teil enthält zwei durch O-Ringe und Verschraubungen fixierte KBr-Fenster sowie zwei Schraubverbindungen, um das Zelleninnere

evakuieren oder mit Gas befüllen zu können. Die Zelle ist beheizbar und für tiefe Temperaturen geeignet (2 Heizpatronen (230 V, 150 W), flüssiger Stickstoff als Kühlmittel). Ein NiCrNi-Thermoelement dient zur Temperaturkontrolle.

Bei den DRIFT-Messungen kamen das Praying MantisTM-Zubehör für diffuse Reflexion sowie eine dazu passende Messzelle für Feststoffe der Firma HARRICK (siehe http://www.harricksci.com/accessories/H_prayingmantis.cfm und http://www.harricksci.com/accessories/H_prayingmantischamber.cfm) zum Einsatz. Das Zubehör beinhaltet zwei um 90° aus der optischen Achse herausgedrehte, über der Probe befindliche, elliptische Spiegel, so dass spiegelnd reflektierte Strahlung nicht erfasst wird (siehe Kap. 2.3.10.3). Die zugehörige Messzelle verfügt wie die Transmissionszelle über Gasleitungen, ist beheizbar und für den Tieftemperaturbereich (≥ 77 K) geeignet („Low Temperature Reaction Chamber“). In Analogie zur Probenvorbereitung bei Transmissionsmessungen werden ca. 50 mg Zeolith-Pulver in ein kleines Töpfchen der Messzelle überführt und mit einem Stempel glatt gestrichen. Für die Dehydratisierung unter Vakuum wurde nach Temp.-prog. 3-3 verfahren.

Die Dosierung der zu adsorbierenden Gase geschah über eine mit Vorratsvolumina bestückte Vakuumapparatur, die über Membranventile mit den IR-Messzellen verbunden ist. Nach Vorgabe eines definierten Drucks in der angeschlossenen Apparatur wurde das entsprechende Ventil zu der evakuierten Messzelle geöffnet, und die Einstellung des Gleichgewichtsdrucks abgewartet. Die Adsorption von Gasen fand bei 77 (Temperatur des flüssigen Stickstoffs (nomineller Wert!)) oder bei 298 K statt. Die verwendeten Gase

- Molekularer Stickstoff ($^{14}\text{N}_2$, 99.95 % und $^{15}\text{N}_2$, 98 % + ^{15}N) und
- Ethen (Ethylen, C_2H_4 , 99.95 %)

wurden von MESSER GRIESHEIM GMBH, Kornwestheim, bezogen. Ethin (Acetylen, C_2H_2 , 5 % in He) wurde bei LINDE AG, Höllriegelskreuth bei München, bestellt.

Bei den im weiteren dargestellten FTIR- und DRIFT-Spektren handelt es sich stets um Differenzspektren, d.h. das erhaltene Spektrum stellt die Differenz zweier logarithmierter Intensitäten gemäß Gl. 2-44 S. 44 dar. Für Transmissionsmessungen (siehe Kap. 2.3.10.3) kann I_0 (Gerätefunktion, „Single Beam“-Spektrum) leicht durch Entfernen der Probe (Preßling) aus dem Strahlengang bestimmt werden. Als Referenz(probe) zur Ermittlung von I_0 wurde jedoch meistens der dehydratisierte Zeolith-Preßling verwendet. Bei DRIFT-Messungen kann I_0 entweder mittels eines horizontalen Spiegels an der Probenposition oder durch den Zeolith als Referenz ermittelt werden. Der der Transmission analoge Reflexionsgrad $R = \frac{I}{I_0}$ erlaubt dann die Bestimmung der Funktion $\log_{10} \left(\frac{1}{R} \right)$.

3.3 Verwendete Software

Die gemessenen Spektren wurden mit Hilfe der Spektrometer-Software OMNIC E.S.P. 4.1a in ein ASCII-Dateiformat konvertiert und zur Weiterverarbeitung in das Programm ORIGIN[®] 6.1G für WINDOWS[™] importiert. Für die Anpassungen theoretischer Bandenformen an die experimentellen Spektren wurde ein von U. Himmer geschriebenes Programm benutzt, das die Funktion Chiquadrat (χ^2)¹⁴⁹ minimiert und Routinen aus dem am CERN geschriebenen Paket MINUIT aufruft.^{150,151} Als anzupassende Theoriefunktionen wurden Linearkombinationen von Gaußkurven verwendet:

$$y = y_0 + \sum_i a_i \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_{c,i})^2}{w_i^2}\right) \quad \text{mit}$$

y_0 : Abstand von $y = 0$ (Offset);
 a_i : Amplitude der i -ten Gaußkurve;
 $x_{c,i}$: Zentrum/Ursprung der i -ten Gaußkurve;
 w_i : Parameter der i -ten Gaußkurve, der ihre „Breite“ bestimmt.

(3-4)

Aus Gl. 3-4 lässt sich folgender Zusammenhang zwischen der *halben* Halbwertsbreite (HWHM, **H**alf **W**idth at **H**alf **M**aximum) und dem Parameter w_i (der i -ten Gaußkurve) ableiten:

$$\text{HWHM}_i = \sqrt{\ln 2} \cdot w_i \quad (3-5)$$

Weiter zeigt Gl. 3-4 auch, dass pro Gaußkurve drei Parameter, a_i , $x_{c,i}$ und w_i , insgesamt aber $3i + 1$ Parameter zu optimieren sind.

4 Theoretischer Teil

4.1 Eine kurze Einführung in Dichtefunktionaltheorie

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT, **D**ensity **F**unctional **T**heory) ist der Beweis von Hohenberg und Kohn, dass die Grundzustandsenergie eines Systems vollständig durch die Elektronendichte ρ bestimmt ist.¹³² Im Unterschied zu einer Wellenfunktion eines N -Elektronensystems, die von $3N$ Koordinaten ($4N$, wenn der Spin einbezogen wird) abhängt, ist ρ als zentrale Größe der DFT stets eine Funktion von drei Variablen:¹⁵²

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4-1)$$

Die Integration in Gl. 4-1 erstreckt sich also über $N - 1$ Raum- ($\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$) und N Spinkoordinaten (s_1, \dots, s_N). Raum- und Spinkoordinate des k -ten Elektrons können zu einer Koordinate \mathbf{x}_k zusammengefasst werden.

Die Elektronendichte ρ bestimmt die Wahrscheinlichkeit, irgendeines der N Elektronen mit beliebigem Spin innerhalb des Volumenelements $d\mathbf{r}_1$ zu finden, während die restlichen $N - 1$ Elektronen willkürlichen Spin und Positionen im durch Ψ beschriebenen Zustand besitzen. Im Gegensatz zur Wellenfunktion Ψ stellt die Elektronendichte ρ eine *Observable* dar.

Nach Hohenberg und Kohn existiert zwar eine *eindeutiger* Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Energie, dieser Zusammenhang, der als *Funktional* bezeichnet wird, ist aber nicht *exakt* bekannt.^{132, 152} Das Ziel der DFT ist es daher, Funktionale zu erzeugen, die diese beiden Größen, Funktion und Zahl, näherungsweise miteinander verbinden. Ein *Funktional* ist also eine Vorschrift, aus einer Funktion, die selbst von Variablen abhängt, eine Zahl zu generieren. Funktionen werden wie $f(x)$, Funktionale wie $F[f(x)]$ bezeichnet.

Im folgenden soll anhand eines allgemeinen Energieausdrucks auf die Komponenten der Gesamtenergie E eingegangen werden. Im Anschluß erfolgt auf der Grundlage bestimmter Abhängigkeiten einzelner Funktionale eine Klassifizierung der Methoden.¹⁵³

$$E = T - \underbrace{\sum_a \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} d\mathbf{r}}_{E_{\text{ne}}[\rho]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{J[\rho]} + E_{\text{xc}} \quad (4-2)$$

Die einzelnen Terme in Gl. 4-2 bedeuten folgendes: T stellt die kinetische Energie der Elektronen dar, $E_{\text{ne}}[\rho]$ ist die Coulombenergie der Elektronen aufgrund der Anziehung durch die Kerne, und $J[\rho]$ gibt die Coulombenergie an, die Elektronen

hätten, wenn sie sich *unabhängig* in ihrem eigenen Feld bewegen, und jedes Elektron sich *selbst* abstoßen würde. Diese beiden *falschen* Annahmen werden durch den letzten Term, die Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} „korrigiert“. Die Austausch-Korrelationsenergie kann (?) formal gemäß $E_{xc} = E_x + E_c$ in die Austauschenergie E_x und die Korrelationsenergie E_c aufgespalten werden.^{132, 152, 153} E_x ist die Energiestabilisierung, die aus der Nicht-Unabhängigkeit der Bewegung von Elektronen *gleichen* Spins (*Fermi-Korrelation*) und der Korrektur der Selbstabstoßung der Elektronen resultiert, während E_c überwiegend durch die korrelierte Bewegung von Elektronen *unterschiedlichen* Spins entsteht. Der dominierende Term in E_{xc} ist E_x .

Will man eine Klassifizierung durchführen, so kann das anhand der im letzten Absatz diskutierten Energierterme geschehen. Wichtig ist, dass die Ausdrücke für E_{ne} und J allen quantenchemischen Methoden gemeinsam sind, so dass sich die verschiedenen SCF Methoden (SCF, **S**elf-**C**onsistent **F**ield) bezüglich der Terme T , E_x und E_c unterscheiden. Man kann vier miteinander zusammenhängende Gattungen von Methoden aufzählen, die sich in Hinblick auf die Verwendung von *Orbitalen* ϕ_i und/oder der *Dichte* ρ in den Funktionalen T und E_{xc} unterscheiden.¹⁵³

1. Hartree-Fock-basierende Theorien: sowohl T als auch E_{xc} rühren von ϕ_i her. Beide Terme stellen also *Orbitalfunktionale* dar.
2. AC-Theorien/Hybrid-Methoden (AC, **A**diabatic **C**onnection): T wird aus ϕ_i und E_{xc} aus ϕ_i und ρ berechnet ($T[\phi_i]$, $E_{xc}[\phi_i, \rho]$).
3. Kohn-Sham-Theorien: für T werden Orbitale ϕ_i , für E_{xc} die Dichte ρ verwendet ($T[\phi_i]$, $E_{xc}[\rho]$).
4. Reine Dichtefunktionaltheorie, d.h. es gilt: $T[\rho]$ und $E_{xc}[\rho]$.

Die Kohn-Sham-Theorie resultiert aus der Verbindung der kinetischen Energie nach Hartree mit der reinen Dichtefunktionaltheorie. Eine Weiterentwicklung der Kohn-Sham-Theorie, die neben der Dichte ρ auch Gradienten der Dichte $\nabla\rho$ in E_{xc} aufweist, wurde schließlich mit dem exakten Austauschfunktional nach Fock kombiniert und brachte die AC-Theorie bzw. die Hybridfunktionale hervor.

Die Einführung von Orbitalen durch Kohn und Sham stellt die Grundlage für die Verwendung von DFT-Methoden in der modernen, computergestützten Chemie dar. Auslöser hierfür war die unzureichende Beschreibung der kinetischen Energie in der reinen Dichtefunktionaltheorie (Thomas-Fermi- bzw. Thomas-Fermi-Dirac-Modell). Besonders verheerend ist, dass Moleküle im Rahmen dieser Modelle *nicht* existieren.^{132, 152} Die Grundidee der Kohn-Sham-Theorie besteht daher in der Berechnung der kinetischen Energie unter der Annahme *nichtwechselwirkender* Elektronen (also Elektronen, die sich wie *ungeladene* Fermionen verhalten und deshalb

nicht via Coulomb-Abstoßung miteinander wechselwirken). Die wesentlichen Aspekte des Kohn-Sham-Ansatzes lassen sich wie folgt zusammenfassen:¹⁵²

1. Es wird ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem aus N Elektronen definiert, dessen Grundzustand *exakt* durch eine einzige Slaterdeterminante Θ_S beschrieben wird und dessen Dichte ρ_S durch Konstruktion der Dichte ρ des realen, wechselwirkenden Systems gleicht.
2. Die Orbitale (**Kohn-Sham-Orbitale**), aus denen Θ_S aufgebaut ist, sind Lösungen der N Einteilchen-Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{\text{KS}} \phi_i &= \epsilon_i \phi_i \quad \text{mit} \\ \mathbf{h}_{\text{KS}} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathbf{V}_S(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4-3)$$

Damit ist die Bestimmung der kinetischen Energie

$$T_S = \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (4-4)$$

des *nichtwechselwirkenden* Bezugssystems möglich. Das effektive Potential \mathbf{V}_S in \mathbf{h}_{KS} muss so gewählt werden, dass gilt: $\rho_S = \rho$. Im nächsten Schritt wird versucht, einen Ausdruck für \mathbf{V}_S zu entwickeln.

3. Die Energie des wechselwirkenden Systems E kann in die kinetische Energie T_S , die Energie aufgrund der Kern-Elektron-Wechselwirkung, die klassische elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie J und einen nicht näher bekannten Rest E_{xc} aufgespalten werden:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (4-5)$$

Dieser Ausdruck kann als Definition von E_{xc} verwendet werden:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (4-6)$$

Die erste Klammer in Gl. 4-6 kann als *kinetische* Korrelationsenergie¹³² aufgefasst werden (der Teil der kinetischen Energie, der nicht durch Gl. 4-4 erfasst wird), während die zweite Klammer die Austauschenergie, die Korrektur für die Selbstabstoßung der Elektronen sowie die *potentielle* Korrelationsenergie enthält.

4. Der Energie E in Gl. 4-5 wird analog dem HF-Verfahren (**Hartree-Fock**) bezüglich unabhängiger Variationen in den Orbitalen ϕ_i minimiert. Das Resultat

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{\left[-\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right]}_{\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (4-7)$$

zeigt durch Vergleich mit Gl. 4-3, dass gilt: $\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{S}}(\mathbf{r})$. Das effektive Potential \mathbf{V}_{S} , das für die Ermittlung der Orbitale ϕ_i des nichtwechselwirkenden Referenzsystems benötigt wird, ist damit exakt gleich der Summe aus dem Potential $\mathbf{V}_{\text{ne}} = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}$, dem klassischen Coulombpotential $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ sowie dem Potential \mathbf{V}_{xc} , das durch E_{xc} erzeugt wird. \mathbf{V}_{xc} ist als Funktionalableitung definiert: $\mathbf{V}_{\text{xc}} \equiv \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho}$.

5. Ist die Form aller oben genannter Potentiale *explizit* bekannt, so kennt man \mathbf{V}_{S} und kann durch Lösen von Gl. 4-3 die KS-Orbitale ϕ_i ermitteln. Diese Orbitale definieren das nichtwechselwirkende Referenzsystem, das die *gleiche* Dichte wie das reale System wechselwirkender Elektronen aufweist. Da in allen konkreten Anwendungen die exakte Form von \mathbf{V}_{xc} nicht bekannt ist, muss auf Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional zurückgegriffen werden.
6. Die Orbitale ϕ_i liefern schließlich via Gl. 4-8 die Dichte ρ_{S} bzw. ρ .^{132, 152}

$$\rho_{\text{S}}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad (4-8)$$

Setzt man die Elektronendichte ρ in Gl. 4-5 ein, so erhält man die exakte Grundzustandsenergie – *wenn* alle Funktionale exakt bekannt wären.

Nachdem die einzelnen Schritte des Ansatzes nach Kohn und Sham erläutert wurden, soll abschließend auf Methoden eingegangen werden, die sich bezüglich der Formulierung des Austausch-Korrelationsfunktionals $E_{\text{xc}}[\rho]$ unterscheiden.

Local Density Approximation (LDA):

Im LDA-Ansatz wird angenommen, dass die Dichte ρ *lokal* als gleichförmiges Elektronengas behandelt werden kann.^{132, 152, 154} Die Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} kann in diesem Modell, das auch unter der Bezeichnung „homogenes Elektronengas“ bekannt ist, wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4-9)$$

$\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ ist die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen eines gleichförmigen Elektronengases der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Gl. 4-9 definiert damit den LDA-Ansatz. Von Bloch, Dirac und Slater konnte eine relativ simple, analytische Form für den Beitrag des Austausches in E_{xc} bzw. ϵ_{xc} abgeleitet werden:^{132, 154}

$$\begin{aligned} E_{\text{x}}^{\text{LDA}}[\rho] &= -C_{\text{x}} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \\ \epsilon_{\text{x}}^{\text{LDA}}[\rho] &= -C_{\text{x}} \rho^{1/3} \end{aligned} \quad (4-10)$$

Die Korrelationsenergie eines gleichförmigen Elektronengases wurde mittels Monte-Carlo-Simulation für unterschiedliche Dichten ρ bestimmt. Um diese Ergebnisse in der DFT nutzen zu können, wurden z.B. durch Vosko, Wilk und Nusair (VWN) analytische Interpolationsformeln für ϵ_c entwickelt. Ein Austausch-Korrelationsfunktional des LDA-Ansatzes wird demzufolge auch mit dem Akronym SVWN (S für Slater) abgekürzt.

Der LDA-Ansatz unterschätzt die Austauschenergie um $\sim 10\%$, während die Korrelationsenergie um einen Faktor ~ 2 überschätzt wird. Unter dem Strich neigt der LDA-Ansatz damit zur Überschätzung von Bindungsenergien (*over-binding*). Der Grund für die teils beträchtlichen Fehler liegt in der Elektronenverteilung der Moleküle, die nur sehr unzureichend der eines gleichförmigen Elektronengases ähnelt.¹⁵⁴

Generalized Gradient Approximation (GGA):

Verbesserungen des LDA-Ansatzes müssen ein *nichtgleichförmiges* Elektronengas zugrundelegen.¹³² Ein Schritt in diese Richtung besteht darin, die Austausch- und Korrelationsenergie nicht nur von der Dichte ρ , sondern zusätzlich von Ableitungen/Gradienten dieser Dichte abhängig zu machen. Ansätze dieser Art werden allgemein als GGA-Methoden bezeichnet. Der Begriff „nicht-lokal“ ist irreführend, da die Funktionale nur von der Dichte und Gradienten der Dichte an *einem* bestimmten Punkt abhängen. Die Austausch-Korrelationsfunktionale vom GGA-Typ besitzen folgende allgemeine Form (ρ_α bzw. ρ_β sind die Spindichten der Elektronen mit α bzw. β Spin):¹⁵²

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \, d\mathbf{r} \quad (4-11)$$

Ein weitverbreitetes E_{xc}^{GGA} -Funktional ist das BLYP-Funktional, das das Austauschfunktional B88 von Becke mit dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr kombiniert.^{132, 152, 153} Das BLYP-Funktional vermag Atomisierungs- und Ionisierungsenergien, Elektronen- und Protonenaffinitäten kleiner Moleküle auf bis zu $\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ der entsprechenden experimentellen Werte genau vorauszusagen.¹⁵³

Hybridfunktionale:

Der eigentliche Fehler des LDA-Ansatzes resultiert aus der unzureichenden Beschreibung der Austauschenergie, was in gewissem Umfang durch Gradientenkorrekturen kompensiert werden kann.¹⁵⁴ Ein neuer Ansatz, die Hybrid-Methode, „mischt“ unter Verwendung der AC-Theorie die *exakte* Austauschenergie nichtwechselwirkender Elektronen, die aus der HF-Theorie bekannt ist, mit DFT-Austausch- und Korrelationsenergien. Ein sehr populäres Hybridfunktional, das B3LYP-Austausch-Korrelationsfunktional, ähnelt der ursprünglichen Formulierung des 3-Parameter-Funktional nach Becke (E_{xc}^{B3}) und

kann folgendermaßen formuliert werden:^{152,154}

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{\text{B3LYP}} &= (1-a) E_x^{\text{LDA}} + a E_x^{\text{exakt}} + b \Delta E_x^{\text{B88}} \\
 &\quad + c E_c^{\text{LYP}} + (1-c) E_c^{\text{LDA}} \quad \text{mit} \\
 E_x^{\text{exakt}} &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \right\rangle
 \end{aligned} \tag{4-12}$$

Der Beitrag des exakten Austauschs wird also durch den Parameter a bestimmt, während b und c die Zumischung der gradientenkorrigierter Austausch- und Korrelationsfunktionale steuern.¹⁵² Die Parameter wurden durch Anpassung an experimentelle Werte der G2-Datenbank ermittelt: $a = 0.20$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$.^{152,154} Die Hybridfunktionale zeigen gegenüber den GGA-Funktionalen eine erhöhte Genauigkeit und reduzieren den Fehler in den Atomisierungsenergien für Moleküle der G2-Datenbank auf weniger als $\sim 13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2 Populationsanalysen und Methoden der Energiedekomposition

4.2.1 *Natural Atomic Orbital-* und *Natural Bond Orbital-Analyse*

Das Konzept „natürlicher“ Orbitale (*natural orbitals*, NO) kann verwendet werden, um Elektronen auf Atom- und Molekülorbitale zu verteilen; es erlaubt damit die Bestimmung von Atomladungen und molekularen Bindungen.¹³² Natürliche Orbitale leiten sich aus den Eigenschaften des reduzierten Dichteoperators erster Ordnung $\gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$

$$\gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \tag{4-13}$$

bzw. dessen entsprechender Matrixdarstellung $\mathbf{\Gamma}$ in AO Basis (Atomorbitale, *atomic orbitals*, AO)

$$(\mathbf{\Gamma})_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \chi_j(\mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1 \tag{4-14}$$

ab.^{155,156} Definitionsgemäß stellen die Eigenvektoren der Matrix $\mathbf{\Gamma}$ die natürlichen Orbitale, die Eigenwerte die entsprechenden Besetzungszahlen (*Occupation Numbers*) dar. Im Unterschied zur Populationsanalyse nach Mulliken erfüllen die Besetzungszahlen natürlicher Orbitale intrinsisch das Pauli-Prinzip, d.h. Besetzungszahlen grösser 2 oder kleiner 0 sind ausgeschlossen. Die Grundidee der *Natural Atomic Orbital-* und *Natural Bond Orbital-Analyse* (NAO/NBO-Analyse), die von

F. Weinhold *et al.*^{132,155,156} entwickelt wurde, besteht nun in der Verwendung dieser Einelektronen-Dichtematrix, um die „Form“ von Atomorbitalen in molekularer Umgebung definieren und Bindungen aus der Elektronendichte zwischen Atomen ableiten zu können. Die Analyse ermöglicht die Zerlegung intramolekularer und intermolekularer Wechselwirkungen in kovalente (*Lewis*) und nichtkovalente (*charge-transfer*, *non-Lewis*) Beiträge. Die Prozedur umfasst zuerst die Diagonalisierung aller atomaren Blöcke in der Einelektronen-Dichtematrix Γ , gefolgt von einer sog. die Besetzung gewichtenden, symmetrischen Orthogonalisierung (*occupancy-weighted symmetric orthogonalization*), um die NAOs zu erzeugen. Zweck dieser Orthogonalisierung ist es, die Unterschiede zwischen den Besetzungszahlen nichtorthogonaler und orthogonaler AOs (NAOs) zu minimieren. Nach Transformation der Einelektronen-Dichtematrix auf NAO-Basis können Bindungen anhand der Blöcke außerhalb der Diagonalen identifiziert werden. Dazu werden NAOs mit Besetzungszahlen größer ~ 1.999 und ~ 1.90 , die als Rumpf- bzw. nichtbindende Orbitale (*core* bzw. *lone pair orbitals*) aufgefasst werden können, entfernt; anschließend werden alle 2×2 -Blöcke der Dichtematrix für *verschiedene* Paare von Atomen diagonalisiert. Die NBOs stellen die Eigenvektoren mit Eigenwerten (Besetzungszahlen) größer ~ 1.90 dar. Für den Fall, dass die Summe der Besetzungszahlen *aller* Orbitale signifikant kleiner ist als die Zahl der vorhandenen Elektronen, können die Kriterien zur Auswahl von NBOs graduell vermindert werden. Die nichtkovalenten (*charge-transfer*) Beiträge der gesamten Wechselwirkungsenergie werden durch störungstheoretische Behandlung (*second-order perturbation theory*) der Fock-Matrix in NBO-Basis ermittelt.

4.2.2 RVS- und LMP2-Energiepartitionierungen

Die RVS- (*Reduced Variational Space*) Analyse^{157,158} und LMP2- (*Local Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory*) Energiepartitionierung¹⁵⁹ erlauben eine Zerlegung der *elektronischen* Wechselwirkungsenergie von Vielkörpersystemen auf HF- bzw. korreliertem Niveau. Die RVS-Methode, die der bekannteren Kitaura-Morokuma- (KM) Analyse ähnelt, spaltet die gesamte Wechselwirkungsenergie E_{INT} in elektrostatische (E_{ES}), Austausch-Repulsions- (E_{EXR}), Polarisations- ($E_{\text{PL(EX)}}$) und *Charge-transfer*-Beiträge auf. Ein weiterer Term trägt dem Basissatz-Superpositionsfehler (*basis set superposition error* (BSSE)) aufgrund von *Charge-transfer*-Beiträgen ($E_{\text{A}}^{\text{BSSE}}$, $E_{\text{B}}^{\text{BSSE}}$; A, B: Monomere eines Dimers) Rechnung, und E_{RES} schließlich deckt verbliebene Energiebeiträge ab. Im Gegensatz zur KM-Zerlegung gehorchen die aus der RVS-Methode abgeleiteten Beiträge der Wechselwirkungsenergie dem *Ausschlußprinzip* nach W. Pauli; dieser Umstand kommt in der Abkürzung „EX“ zum Ausdruck, d.h. sowohl Polarisations- als auch *Charge-transfer*-Energie beinhalten den Einfluß der Austausch-Repulsion.

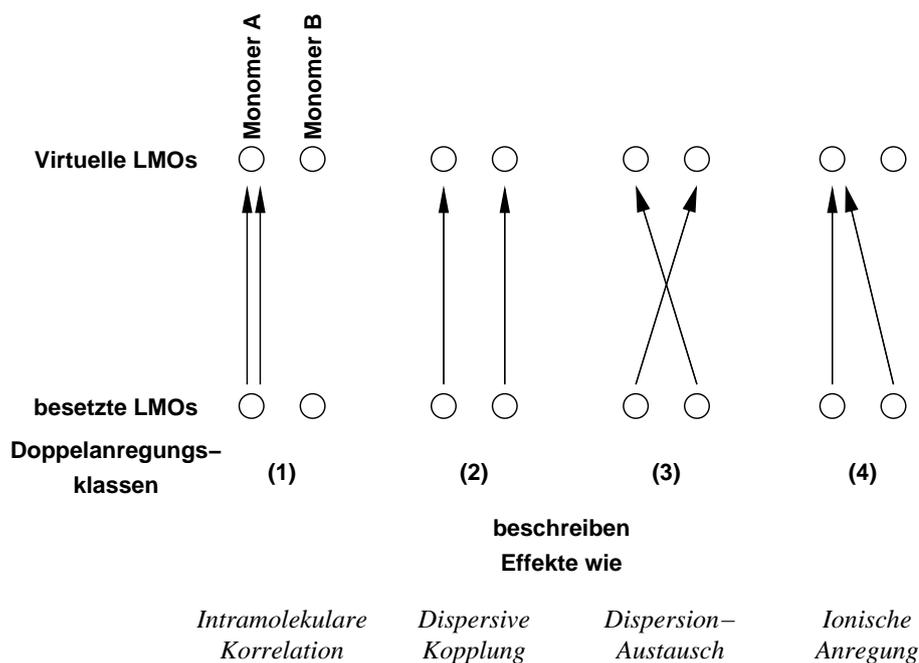


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Doppelanregungsklassen lokaler Elektronenkorrelationsmethoden (LMP2) und deren Interpretation als Beiträge zur Korrelationsenergie der Wechselwirkung. Die Kreise symbolisieren besetzte bzw. virtuelle LMOs (*Localized Molecular Orbitals*) der Monomere A bzw. B.¹⁵⁹

Wie bereits erwähnt, sind die KM- und RVS-Analysen innerhalb des HF-Bezugssystems definiert. Folglich werden alle Effekte der *Elektronenkorrelation*, wie z.B. die *dispersive* Wechselwirkung, nicht berücksichtigt. Um den Korrelationsbeitrag der Wechselwirkung (Korrelationsenergie) in einzelne Komponenten zerlegen zu können, sind daher Partitionierungen erforderlich, die auf *Elektronenkorrelationsmethoden* wie z.B. der LMP2-Theorie beruhen. Die LMP2-Partitionierung der Wechselwirkungsenergie (für eine vertieftes Studium lokaler Elektronenkorrelationsmethoden siehe Lit. 159 und die darin enthaltenen Literaturzitate) erlaubt eine Aufteilung von Doppelanregungen in folgende Klassen (siehe Abb. 4-1): (1) Intramolekulare Doppelanregungen beschreiben *intramolekulare Korrelationseffekte* ($E_{\text{intra-corr}}$); (2) Simultane Einfachanregungen innerhalb zweier verschiedener Monomere sind für die *dispersive Kopplung* zwischen einzelnen Monomeren verantwortlich (E_{disp}); (3) Kreuzanregungen, die je ein Elektron aus einem besetzten LMO des Monomers A bzw. B in ein virtuelles Orbital des Monomers B bzw. A überführen, können als *Dispersion-Austauscheffekte* aufgefasst werden ($E_{\text{ex-disp}}$); (4) *Ionische Anregungen*, die sowohl eine Anregung aus einem besetzten LMO an A in ein virtuelles Orbital an B als auch eine Einfachanregung innerhalb des Monomers B darstellen, können als *instantaner Charge-transfer* interpretiert werden (E_{ionic} , Gleiches gilt für die

vertauschten Monomere). Diese vier Beiträge summieren sich zu E_{corr} , dem LMP2-Beitrag der Wechselwirkungsenergie (LMP2-Korrelationsenergie), auf, der schließlich mit dem entsprechenden SCF-Beitrag aus der RVS-Analyse (E_{INT}) die gesamte Wechselwirkungsenergie (E_{tot}) ergibt.

4.3 Details zu den quantenchemischen Rechnungen

In Kap. 5.2, dem Teil, der sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Rechnungen und deren Interpretation beschäftigt, wird die Wechselwirkung von Ethen und Ethin mit Kupfer-Ionen auf den Platz II und III (siehe Abb. 2-3 und entsprechende Erklärungen in Kap. 2.1) mittels quantenchemischer Methoden untersucht, die nachstehend erläutert werden. Die Berechnungen sind auf die in den Abb. 5-15, 5-16 und 5-17 dargestellten Strukturfragmente beschränkt. Nichtabgesättigte Bindungen an den T-Atomen wurden durch Wasserstoff-Atome ergänzt. Die Startpositionen der T- und O-Atome konnten aus den kristallographischen Daten einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines kupferausgetauschten Faujasiten abgeleitet werden, der zuvor im Vakuum bei 150°C dehydratisiert wurde.⁴¹ Für die Rechnungen wurden nur die Plätze im Superkäfig berücksichtigt, die die größten Besetzungsfaktoren aufweisen (in Lit. 41 als Cu(IIA) und Cu(III) bezeichnet). Aus Gründen der Transparenz werden die jeweiligen Zeolithfragmente in Kap. 5.2 als Cu(SII)- bzw. Cu(SIII)-Cluster und die entsprechenden Adsorptionskomplexe mit C_2H_4 oder C_2H_2 als Cu(SII)- C_2H_4 -/Cu(SII)- C_2H_2 - und Cu(SIII)- C_2H_4 -/Cu(SIII)- C_2H_2 -Komplexe bezeichnet.

Für die Geometrieoptimierungen und die Berechnungen der Schwingungswellenzahlen wurden Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung des B3LYP-Austausch-Korrelationsfunktionals¹⁶⁰ (siehe auch Kap. 4.1) durchgeführt, das im Programmpaket Gaussian 98 implementiert ist.¹⁶¹ Wie im weiteren genauer ausgeführt, ist der Dichtefunktionalansatz aufgrund der Größenordnung der Wechselwirkungsenergien und der Tatsache, dass dispersive Wechselwirkungen *nicht* dominieren, gerechtfertigt. Für alle quantenchemischen Rechnungen wurden die cc-pVDZ-Basissätze (*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*) von Dunning¹⁶² und Dunning *et al.*¹⁶³ eingesetzt, d.h. (4s1p) \rightarrow [2s1p] für Wasserstoff-Atome ausgenommen die zur Absättigung freier Valenzen an den Si/Al-Atomen verwendeten H-Atome, bei denen die *p*-Polarisationsfunktionen weggelassen wurden, (9s4p1d) \rightarrow [3s2p1d] für Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome, und (12s8p1d) \rightarrow [4s3p1d] für Aluminium- bzw. Silicium-Atome. Der cc-pVDZ-Basissatz der Sauerstoff-Atome wurde um einen zusätzlichen Satz diffuser *s*- und *p*-Funktionen erweitert.¹⁶⁴ Für Kupfer wurde ein *ab initio* Pseudopotential von Dolg *et al.* verwendet (*energy-consistent scalar-relativistic ab initio pseudopotential*, ECP (**E**ffective **C**ore **P**otential)).¹⁶⁵ Das Pseudopotential erfasst die Rumpfelektronen der 1. und 2. Schale ([Ne]-core), die restlichen 19 Va-

lenzelektronen werden durch einen optimierten (8s7p6d)/[6s5p3d]-GTO-Basissatz (*Gaussian Typ Orbitals*) mit zusätzlicher f -Polarisationsfunktion (Exponent: 2.7) beschrieben.

Alle Strukturfragmente wurden durch Fixierung der T-Atome partiell optimiert, um die Starrheit des Zeolithgerüsts nachahmen zu können. Diese Vorgehensweise ist durch die tatsächliche Situation innerhalb der Zeolithmatrix gerechtfertigt: die Bewegung der T-Atome ist aufgrund der vier T–O-Bindungen relativ stark eingeschränkt, während die Sauerstoff-Atome viel flexibler sind. Erweiterte Clustermodelle mit terminalen OH-Gruppen und modifizierten Zwangsbedingungen wurden von Schoonheydt *et al.*⁴⁶ verwendet: für die Geometrieoptimierungen wurden sowohl die O-Atome dieser Gruppen als auch die Orientierungen der O–H-Bindungen im Raum fixiert (Optimierung der O–H-Bindungslängen). Um den Einfluß der Randbedingungen sowie unterschiedlicher terminaler Gruppen auf die lokale Koordinationsgeometrie des Kupfer-Ions zu überprüfen, wurden am Beispiel des Cu(II)-Clusters und des entsprechenden Ethen-Adsorptionskomplexes zwei Erweiterungen der Fragmente durchgeführt: zuerst wurden nur die terminalen H-Atome am Aluminium, schließlich alle H's durch OH-Gruppen ersetzt. Anschließend wurden neue Geometrieoptimierungen unter den entsprechenden, oben aufgeführten Randbedingungen und unter Zuhilfenahme der Strukturparameter aus Lit. 41 durchgeführt.

Nach den partiellen Geometrieoptimierungen wurden *harmonische* Frequenzberechnungen der Komplexe Cu(II)–C₂H₄ und Cu(III)–C₂H₄ bzw. Cu(II)–C₂H₂ und Cu(III)–C₂H₂ durchgeführt. Um detaillierte Informationen über die C₂H₄–Cu⁺- bzw. C₂H₂–Cu⁺-Bindungen der entsprechenden Adsorptionskomplexe zu erhalten, wurden die im Programmpaket GAUSSIAN 98 implementierten NAO/NBO-Analysen verwendet (siehe Kap. 4.2.1). Für die Partitionierung der Wechselwirkungsenergien zwischen den monomeren Fragmenten C₂H₄ bzw. C₂H₂ und den jeweiligen Cu(II)- und Cu(III)-Clustern wurden die GAMESS-Implementierung¹⁶⁶ der RVS-Methode sowie die Implementierung der LMP2-Theorie im MOLPRO¹⁶⁷ *ab initio* Programmpaket eingesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Experimentelle Resultate

5.1.1 Molekularer Stickstoff auf LiNaY-91, NaY und CsNaY-52

Die Abb. 5-1, 5-2 und 5-3 zeigen die Entwicklung der FTIR-Spektren im $^{15}\text{N}_2$ -Fundamentalschwingungsbereich nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91-, NaY- und CsNaY-52-Zeolithen. *Rechts* sind jeweils Anpassungen experimenteller Messkurven (bei ähnlichen Gleichgewichtsdrücken) durch Linearkombinationen aus Gaußkurven (mit 19, 13 bzw. 10 zu optimierenden Parametern) dargestellt. Abb. 5-1 *links* zeigt Absorptionen bei ~ 2282 , ~ 2262 und $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ sowie sehr schwache

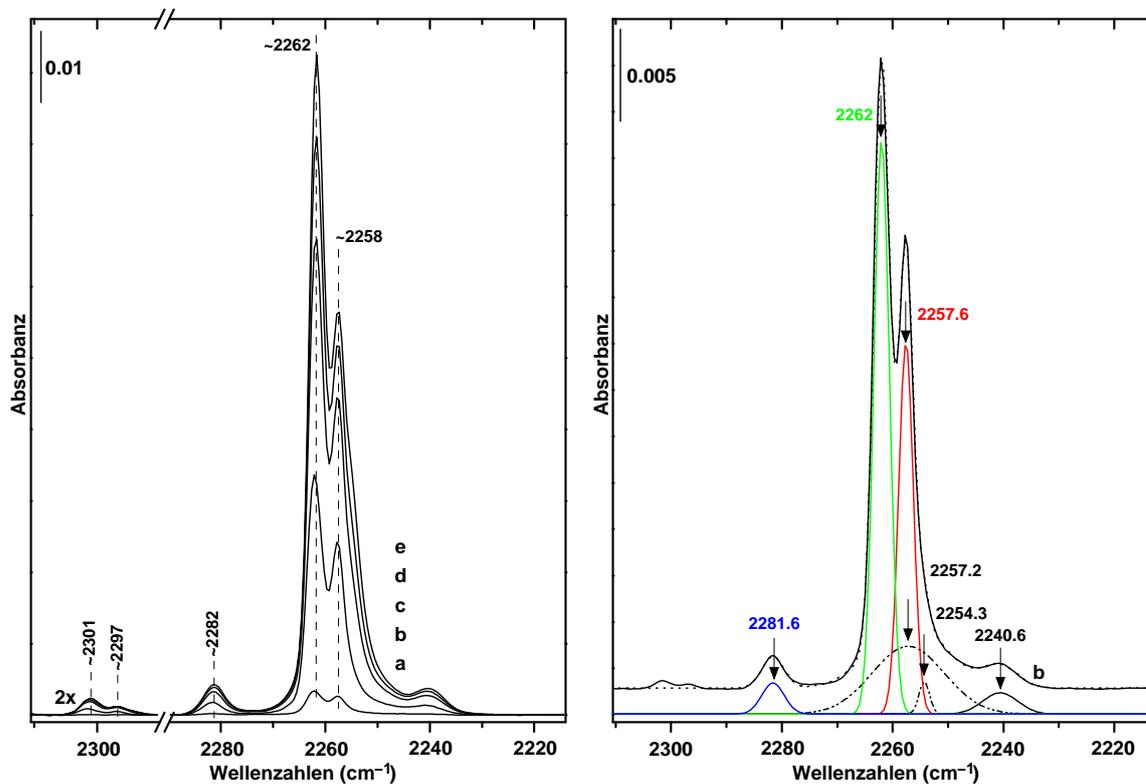


Abb. 5-1: FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91. N_2 -Stretschwingungsbereich nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91 bei 77 K (nomineller Wert) und Gleichgewichtsdrücken von 0.1 (a), 0.4 (b), 2.0 (c), 3.0 (d), und 4.5 hPa (e) (*links*). Anpassung der Messkurve b (durchgezogene Linie) durch eine Linearkombination aus 4 + 2 Gaußkurven (19 Parameter, punktierte Linie). Die Maxima der Komponenten sind durch Pfeile gekennzeichnet (*rechts*, Anmerkungen siehe Text).

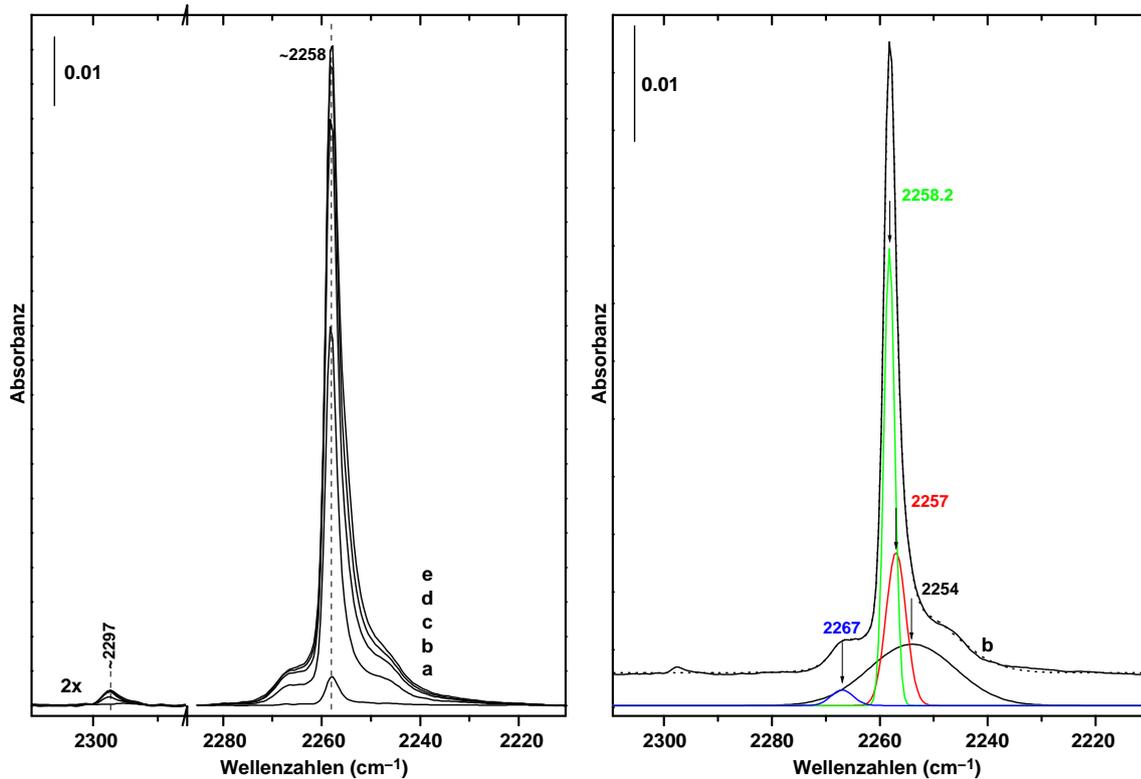


Abb. 5-2: FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY. N_2 -Streckschwingungsbereich nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY bei 77 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.1 (a), 0.7 (b), 1.9 (c), 3.1 (d), und 4.5 hPa (e) (*links*). Anpassung der Messkurve b durch eine Linearkombination aus 4 Gaußkurven (punktierter Linie) mit Kennzeichnung der Komponenten (*rechts*, siehe Text).

Banden bei ~ 2301 und $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ in zweifacher Vergrößerung. Zusätzlich weist die Doppelbande um ca. 2260 cm^{-1} einen deutlich asymmetrischen Bandenfuß mit einer Schulter bei $\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ auf. Die Anpassung des Bereichs zwischen 2290 und 2225 cm^{-1} liefert zusätzliche Informationen mit Banden bei 2281.6 , 2262 , 2257.6 , 2257.2 , 2254.3 und 2240.6 cm^{-1} und *halben* Halbwertsbreiten (HWHMs) von 2.4 , 1.7 , 1.6 , 7.7 , 1.1 und 3.7 cm^{-1} . Die Zentren dieser Banden sind also gegenüber der $^{15}\text{N}_2$ -Raman-Schwingungswellenzahl bei 2252 cm^{-1} um ~ 30 , 10 , ~ 6 , ~ 5 , $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ *blau-* bzw. um $\sim 11\text{ cm}^{-1}$ *rotverschoben*.

Betrachtet man die FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY in Abb. 5-2, so ist nur eine zentrale, insbesondere am Bandenfuß asymmetrische Bande bei $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Bei $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ tritt wieder ein sehr schwaches Signal als „Seitenbande“ auf (doppelter Maßstab). Eine Anpassung (siehe Abb. 5-2 *rechts*) liefert 4 Banden bei 2267 cm^{-1} ($\Delta \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2} = \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2(\text{ads.})} - \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2(\text{G.})} = 15\text{ cm}^{-1}$, $\text{HWHM} = 2.4\text{ cm}^{-1}$),

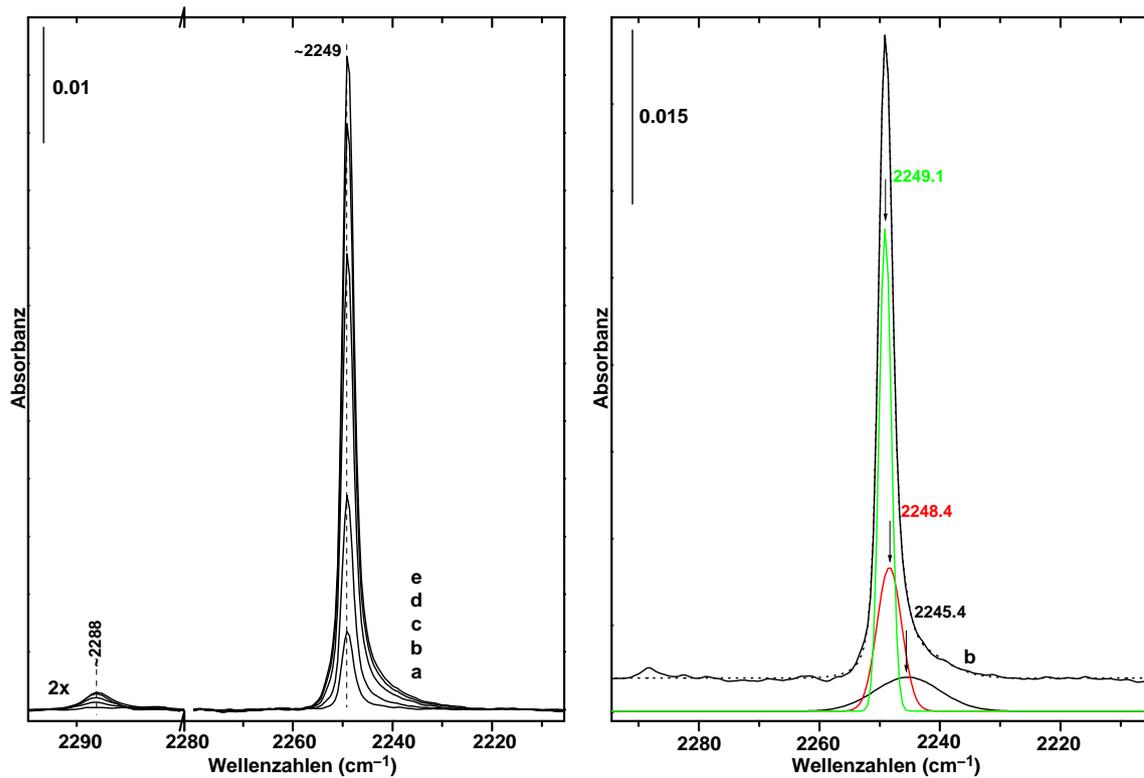


Abb. 5-3: FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf CsNaY-52. N_2 -Strettschwingungsbereich nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$ auf CsNaY-52 bei 77 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.3 (a), 0.6 (b), 1.8 (c), 3.1 (d), und 4.6 hPa (e) (*links*). Anpassung der Messkurve b durch eine Linearkombination aus 3 Gaußkurven (10 Parameter, punktierte Linie) mit Kennzeichnung der Komponenten (*rechts*, siehe Text).

2258.2 cm^{-1} ($\Delta \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2} = 6.2\text{ cm}^{-1}$, HWHM = 1.2 cm^{-1}), 2257 cm^{-1} ($\Delta \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2} = 5\text{ cm}^{-1}$, HWHM = 2.2 cm^{-1}) und bei 2254 cm^{-1} ($\Delta \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2} = 2\text{ cm}^{-1}$, HWHM = 9.4 cm^{-1}).

Die FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf CsNaY-52 in Abb. 5-3 zeigen ähnlich Abb. 5-2 eine zentrale, gegen kleinere Wellenzahlen leicht asymmetrische Bande bei $\sim 2249\text{ cm}^{-1}$, die wiederum mit einem sehr schwachen, um $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ blauverschobenen Signal auftritt. Eine Anpassung durch eine Linearkombination aus 3 Gaußkurven ergibt für die einzelnen Komponenten Maxima (HWHMs) bei 2249.1 cm^{-1} (1.2 cm^{-1}), 2248.4 cm^{-1} (2.4 cm^{-1}) und bei 2245.4 cm^{-1} (6.3 cm^{-1}), d.h. um 2.9, 3.6 und 6.6 cm^{-1} gegenüber der $^{15}\text{N}_2$ -Raman-Schwingungswellenzahl *rotverschoben*.

Auffällig an den Abb. 5-1, 5-2 und 5-3 ist die starke, *anfängliche* Zunahme der Bandenintensitäten (Bandenmaxima bei ~ 2282 , ~ 2262 und $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), bei $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) und bei $\sim 2249\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$)) mit steigendem Gleichgewichtsdruck; diese flacht dann bei weiterer Erhöhung der Beladung

ab, so dass die Bandenmaxima einem konstanten (Ordinaten)wert zustreben und damit konvergieren. Das wird vor allem anhand des FTIR-Spektrums von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91 – und hier speziell durch die Bande bei $\sim 2282\text{ cm}^{-1}$ – deutlich. Die Entwicklung der Bandenmaxima besitzt damit eine Charakteristik, die der einer Sättigungsfunktion ähnelt. In der Tat lässt sich das Verhalten der Maxima mit steigendem Gleichgewichtsdruck p_{eq} relativ gut durch den funktionellen Zusammenhang der Langmuirschen Adsorptionsisothermen ($\propto \frac{p_{\text{eq}}}{b+p_{\text{eq}}}$; b ist eine Konstante bzw. ein anzupassender Parameter) beschreiben.

Die in den Abb. 5-1 bis 5-3 dargestellten FTIR-Spektren weisen Banden adsorptionsinduzierter N_2 -Fundamentalschwingungen auf, die durch Wechselwirkung mit den Partiaalladungen des Zeolithen, also in erster Näherung mit den Kationen (abgeschirmt durch negative Ladungen des Zeolithgerüsts), hervorgerufen werden. Diese Ladungen erzeugen ein inhomogenes elektrisches Feld \mathbf{E} , das die centrosymmetrische Ladungsverteilung gasförmigen Stickstoffs derart beeinflusst, dass ein elektrisches Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ entsteht, das für die IR-Aktivität verantwortlich ist.¹⁶⁸ Zusätzlich führt die Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül und \mathbf{E} zu einer positiven oder negativen Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}$, die von der Orientierung des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{\text{vib}}$ bezüglich \mathbf{E} abhängt.¹⁶⁸ Für lineare centrosymmetrische Moleküle ist die Verschiebung *positiv*, wenn $\boldsymbol{\mu}_{\text{vib}} \parallel \mathbf{E}$ ist, bzw. *negativ*, wenn senkrechte Orientierung vorliegt ($\boldsymbol{\mu}_{\text{vib}} \perp \mathbf{E}$).¹⁶⁸ Die Wechselwirkungsenergie, die neben dispersiven und repulsiven Anteilen winkelabhängige Terme der dipolaren (zwischen $\boldsymbol{\mu}$ und \mathbf{E}) bzw. quadrupolaren Wechselwirkung (zwischen dem Quadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten) enthält, wird am *absoluten Nullpunkt* der Temperatur ($T = 0\text{ K}$) für die *end-on*-Konfiguration von N_2 bezüglich des Adsorptionsplatzes *minimal* (siehe weitere Diskussion).^{5,9-11,168} Unter der Voraussetzung $T = 0\text{ K}$ besitzt die Konstellation N–N–Kation (an einem bestimmten Adsorptionsplatz, siehe Abb. 2-3) damit eine lokale $\text{C}_{\infty v}$ -Symmetrie.¹⁰

Vergleicht man die FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf den einzelnen alkalimetallausgetauschten Y-Zeolithen miteinander, so fällt auf, dass die entsprechenden, durch Anpassungen erhaltenen Blauverschiebungen von LiNaY-91 über NaY fast kontinuierlich betragsmäßig kleiner werden und schließlich für CsNaY-52 in Rotverschiebungen übergehen. Das kann unter Vorbehalt auf die Abnahme der elektrischen Feldstärke E in der Reihe $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ zurückgeführt werden. Fasst man die Kationen vereinfachend als Punktladungen auf, so nimmt E mit $\frac{1}{r^2}$ (r ist der Abstand von der betrachteten Punktladung) und proportional der Ladung q ab. Hier muss q jedoch präziser als *Ladungsdichte* (Ladung pro Volumen) aufgefasst werden, die infolge zunehmenden Ionenradius' (siehe Kap. 2.2.1 und Abb. 2-5) immer kleiner wird. Eine zusätzliche Erklärung für die in der Reihe LiNaY-91 > NaY > CsNaY-52 abnehmende Wechselwirkung mit dem Sondenmolekül N_2 (und damit betragsmäßig kleinerer $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ -Werte) ergibt sich aus der in gleicher Folge zunehmenden Basizität der Zeolithe (siehe Kap. 2.2.3.4 und Abb. 2-5). Die Abnahme von E führt zu einer betragsmäßigen

Verminderung der Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{dip.}}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{quad.}}$, die auf die dipolare bzw. quadrupolare Wechselwirkung zurückgeführt werden können. Erstere ist stets *negativ*, letztere ist infolge des negativen Quadrupolmoments von molekularem Stickstoff *positiv*. Die erwähnten Vorbehalte resultieren aus anderen als den bereits genannten Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{dip.}}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{quad.}}$: sie sind dispersiver und repulsiver Natur und zeigen in der Reihe der Alkalimetall-Ionen *keinen* einheitlichen, mit zunehmendem Ionenradius korrelierbaren Trend.⁹ Zusätzlich geben Yamazaki *et al.* eine Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Pore}}$ an, die durch die Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und Porenwand verursacht wird.⁹ Auf diese Weise wird sterischen Faktoren der Zeolithmatrix (Dimensionen des betrachteten Zeolithen) Rechnung getragen, die die Lage der Schwingungsniveaus des Sondenmoleküls ebenfalls beeinflussen. Wie $\Delta \tilde{\nu}_{\text{dip.}}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{quad.}}$ zeigt auch $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Pore}}$ keinen mit zunehmender Periode eindeutigen Trend für alkalimetallausgetauschte ZSM-5-Zeolithe, ist jedoch neben $\Delta \tilde{\nu}_{\text{quad.}}$ entscheidend für die große Rotverschiebung von N_2 auf LiZSM-5.⁹

Die abnehmende Blau- und zunehmende Rotverschiebung geht mit einer effektiven Verkleinerung eines *gemittelten* $\angle(\text{N-N-Kation})$ -Winkels einher. Dieser berücksichtigt, dass translatorische und rotatorische Bewegungen des Sondenmoleküls für Temperaturen $T > 0 \text{ K}$ einer völligen Ausrichtung im elektrischen Feld \mathbf{E} entgegenwirken und zu Änderungen in der Orientierung bezüglich des Adsorptionsplatzes führen.⁹ Die Temperatur T hat damit einen Einfluß auf die betragliche Größe und das Vorzeichen der Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}$.⁹ Im Fall des $\text{N}_2/\text{CsZSM-5}$ -Systems verhindern allein sterische Faktoren einen $\angle(\text{N-N-Cs}^+)$ -Winkel von 180° .⁹

Mit den bisherigen Aussagen können die Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}$, nicht jedoch mehrere Absorptionsbanden erklärt werden, die auf die Existenz inäquivalenter Adsorptionsplätze hinweisen. Stickstoff mit einem molekularen Querschnitt von $4.1 \times 3.0 \text{ \AA}^2$ (\parallel bzw. \perp der N-N-Achse)⁸ kann bei Zeolithen vom Faujasit-Typ nicht in den Sodalith-Käfig oder das hexagonale Prisma eindringen (siehe Kap. 2.1 (Abb. 2-3) und Kap. 2.2.1), so dass *direkte* Wechselwirkungen nur mit Kationen auf den Plätzen II, II', II*, III, III', IV und V möglich sind. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen mittels Röntgen-⁶⁵ und Neutronenbeugung^{16,67} an NaY bzw. LiY zeigen Natrium-Ionen auf den Positionen SI, SI' und SII, während sich Lithium-Ionen auf SI' und SII im Sodalith- bzw. Superkäfig befinden. Bei cäsiumausgetauschten Y-Zeolithen hängen die Kationenpositionen der Natrium- und Cäsium-Ionen sowohl vom Austauschgrad¹⁶⁹ als auch der Temperatur der Kalzinierung bzw. Dehydratisierung¹⁷⁰ ab. Rietveld-Verfeinerungen der Struktur eines CsNaY-72-Zeolithen, der bei 623 K im Vakuum dehydratisiert wurde, lokalisieren Natrium-Ionen auf den Plätzen I und II', während Cäsium-Ionen SI, SI', SII und SIII' besetzen;¹⁷⁰ letztere Position ist mit zunehmendem Eintauch an Cäsium-Ionen gegenüber SII bevorzugt.¹⁶⁹

Aus dem Gesagten wird deutlich, dass der Ursprung mehrerer Absorptionsbanden für die Zeolithe LiNaY-91 und NaY *nicht* in der Wechselwirkung von $^{15}\text{N}_2$ mit

verschiedenen, *kristallographisch* unterscheidbaren Kationenplätzen liegen kann. Eine mögliche Erklärung gibt Abb. 5-4, indem die verschiedenen IR-Banden Wechselwirkungen des Sondenmoleküls $^{15}\text{N}_2$ mit Kationen auf Platz II zugewiesen werden, die sich über einem Sechsring-Fenster mit einem, zwei oder drei Aluminium-Atomen befinden. Mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie konnte tatsächlich gezeigt werden, dass die Sechsring-Fenster von Zeolithen des Faujasittyps in Abhängigkeit des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses unterschiedlich viele Aluminium-Atome aufweisen,¹⁷¹ die Si-Al-Verteilungen gehorchen dabei streng der Löwenstein-Regel (siehe Kap. 2.1).⁶¹ In Abb. 5-4 sind die Komponenten der Anpassungen aus den Abb. 5-1, 5-2 und 5-3 zusammen mit den durch Integration erhaltenen Flächen in % der Gesamtfläche dargestellt. Diese Flächen können mit den Anteilen (Konzentrationen) bestimmter Sechsring-Fenster des Platzes II, der von *einem definierten* Ion belegt wird, korreliert werden, wenn eine Proportionalität zwischen $\int \log_{10} \left(\frac{I_0}{I(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu}$ und dem Produkt aus der Konzentration c der Sondenmoleküle $^{15}\text{N}_2$ und dem Quadrat des für die betreffenden Absorptionen als konstant angenommenen Übergangsdipolmoments μ_{vib} vorausgesetzt werden kann. Wenn diese Postulate Gültigkeit besitzen, können die jeweiligen Konzentrationen c direkt den Anteilen der Plätze II mit einem, zwei oder drei Aluminium-Atomen im darunterliegenden Sechsring-Fenster gleichgesetzt werden. Für Y-Zeolithe mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ~ 2.7 dominieren Sechsringe mit einem und zwei Al-Atomen ($\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} = 2.42$: 25 % 1 Al, 37.5 % 2 Al-meta und 37.5 % 2 Al-para^{18, 171} (siehe Abb. 5-4)). Ein Modell mit 4 Gaußkurven (für die 4 möglichen Konfigurationen der Al-Atome im Sechsring-Fenster) kann jedoch die für das System $^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$ charakteristische Schulter bei $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 5-1 im Vergleich zu Abb. 5-2) *nicht* anpassen. Da anhand der FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91 (zur Präparation siehe Kap. 3.1.3, siehe auch Tab. 3-1) eine Wechselwirkung mit brønstedsauren Si-OH-Al-Gruppen, die in Analogie zu Rkt.-gl. 2-6 bei der Dehydratisierung entstanden sein könnten, ausgeschlossen werden kann, wird angenommen, dass sich nichtausgetauschte Na^+ -Ionen im Spektrum störend bemerkbar machen. Ihnen wird durch ein verändertes Modell Rechnung getragen, das 6 (4 + 2) Gaußkurven verwendet und zusätzlich die Schulter bei $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ anzupassen vermag. Leider besitzen Angaben von Flächenanteilen zur Unterstützung möglicher Zuweisungen in diesem Zusammenhang keine Bedeutung. Vielmehr werden in Analogie zum System $^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$ (siehe weiter unten) die beiden intensivsten Banden bei 2262 (42 %) und 2257.6 cm^{-1} (26 %) der Wechselwirkung mit Lithium-Ionen auf Platz II mit zwei Al-Atomen im Sechsring zugewiesen. Die Banden bei 2281.6 und 2240.6 cm^{-1} sind für das System $^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$ charakteristisch und werden Li^+ (SII)-Positionen mit drei bzw. einem Aluminium-Atom zugeschrieben. Verbleibende Absorptionen bei 2257.2 und 2254.3 cm^{-1} werden als Störungen durch im Superkäfig vorhandene Natrium-Ionen interpretiert. Die Analyse der FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY (Zusammensetzung siehe Tab. 3-1) liefert im Unterschied zum System $^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$ auf der Grundlage einer Anpassung mit 4 Gaußkurven Banden bei 2267, 2258.2,

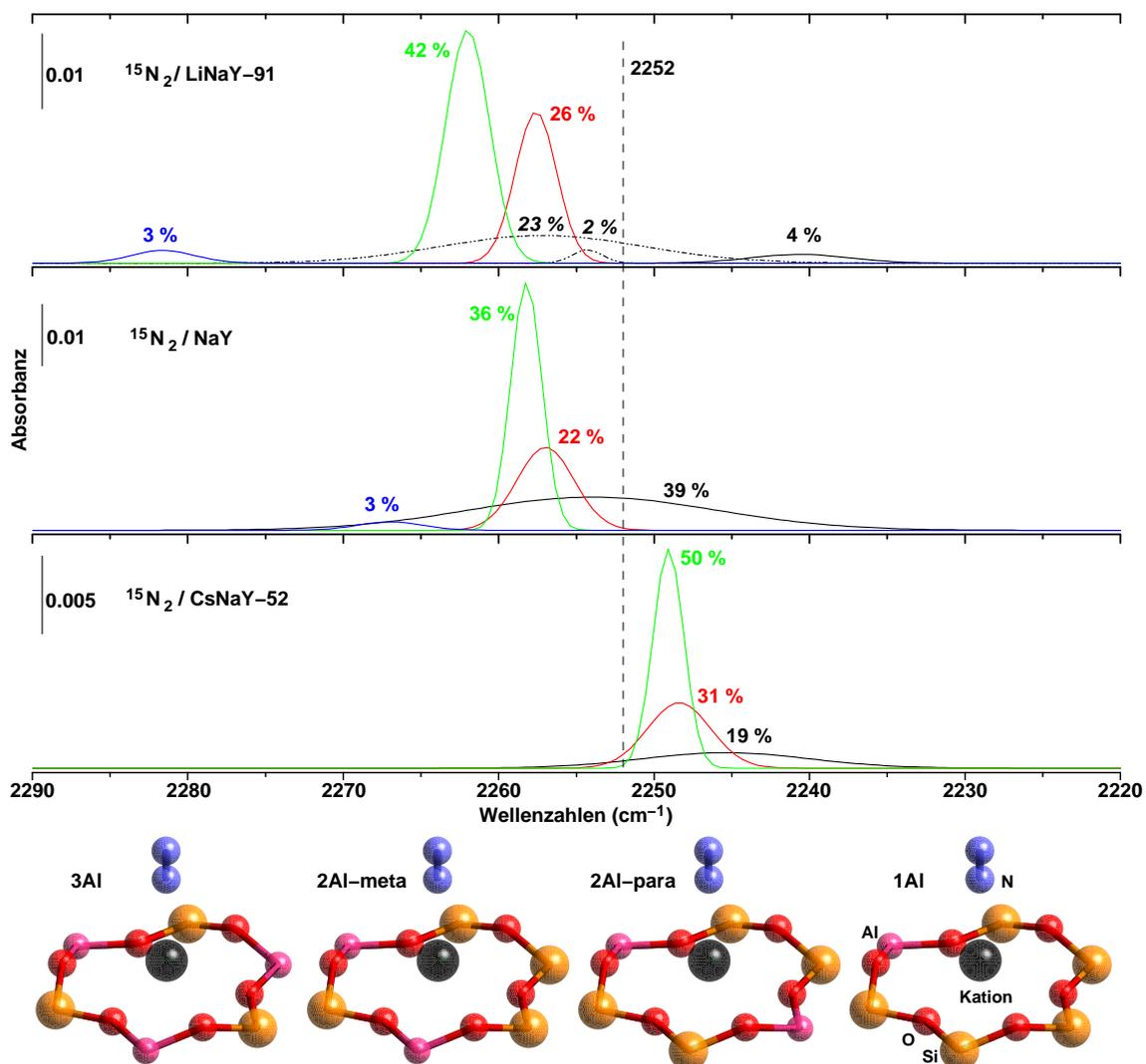


Abb. 5-4: Zuweisung der IR-Absorptionsbanden von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91, NaY und CsNaY-52. Die einzelnen Banden entsprechen den Komponenten der Anpassungen aus den Abb. 5-1, 5-2 und 5-3. Die Prozentzahlen geben den Flächenanteil der einzelnen Gaußkurven an der (angepassten) Gesamtfläche an. Unten sind die verschiedenen, der Löwenstein-Regel gehorchenden Si-Al-Verteilungen eines Sechsring-Fensters (Teil des Sodalith-Käfigs) mit einem Kation auf Platz II sowie adsorbiertem N_2 durch *Balls&Sticks* schematisch dargestellt (zu Details und Erklärungen siehe Text).

2257 und 2254 cm^{-1} mit Flächenanteilen von 3, 36, 22 und 39 % (siehe Abb. 5-2 und 5-4).

Die derart ermittelten Flächenanteile der Systeme $^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$ und $^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$ können die aus Modellbetrachtungen und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie abgeleiteten Werte¹⁷¹ von 25 % 1 Al und 75 % 2 Al *nicht* bestätigen. Ersteres kann möglicherweise auf Störungen durch noch vorhandene Na^+ -Ionen zurückgeführt werden. Auch ein Flächenanteil von 39 % für 1 Al (siehe Abb. 5-4) im Fall des Systems $^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$ ist überschätzt. Hierfür könnten Anteile eines dimeren $^{15}\text{N}_2$ -Komplexes verantwortlich sein, der bei 2255.5 cm^{-1} absorbiert und mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck aus den monomeren Addukten entsteht.^{12,17} Die Zuweisungen sind natürlich stark modellabhängig. Eventuell vorhandene Wechselwirkungen mit anderen als den angesprochenen Adsorptionsplätzen werden völlig ignoriert; außerdem können Sondenmoleküle wie N_2 im Gegensatz zu der erwähnten ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie aufgrund ihrer Größe nur Sechsringe des Superkäfigs untersuchen. Zudem basieren die Anpassungen auf der Annahme rein gaussförmiger IR-Absorptionsbanden, so dass z.B. Asymmetrien infolge nicht aufgelöster Rotationsfeinstruktur völlig unberücksichtigt bleiben. Die Tatsache, dass zwischen einem Adsorptionsplatz mit variierendem Aluminium-Gehalt und anderen, kristallographisch unterscheidbaren Plätzen *nicht* unterschieden werden kann, wird schließlich auch am System $^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$ augenfällig. Abb. 5-4 zeigt drei Banden bei 2249.1 , 2248.4 und 2245.4 cm^{-1} mit Flächenanteilen von 50, 31 und 19 %. In Analogie zu den Systemen $^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$ und $^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$ könnten sie der Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit Cs^+ -Ionen auf Platz II mit zwei bzw. einem Aluminium-Atom im Sechsring zugeordnet werden. Wie bereits angesprochen besitzt ein bei 623 K dehydratisierter CsNaY-72 -Zeolith Natrium- und Cäsium-Ionen auf Platz II' bzw. II und III', so dass auch Komplexe des Sondenmoleküls mit verschiedenen Kationen auf kristallographisch unterschiedlichen Positionen möglich wären. Aus Abb. 5-2 und 5-4 können Wechselwirkungen mit Na^+ -Ionen auf SII' weitestgehend ausgeschlossen werden, solche mit Cs^+ auf SIII' jedoch nicht. Die Absorptionsbanden bei 2249.1 und 2248.4 cm^{-1} könnten also auch der Wechselwirkung von $^{15}\text{N}_2$ mit Cs^+ auf Platz II, diejenige bei 2245.4 cm^{-1} Addukten mit Cs^+ auf SIII' zugewiesen werden, wenn die Populationsparameter der betreffenden Kationenpositionen aus der Rietveld-Verfeinerung mit den Bandenintensitäten korreliert und damit zugrunde gelegt werden können: 0.820 ($\text{Cs}^+(\text{SII})$) und 0.115 ($\text{Cs}^+(\text{SIII})$).¹⁷⁰

Literaturbeispiele von Adsorbat-Adsorbens-Systemen, bei denen merkliche Asymmetrien bestimmter IR-Banden eines Sondenmoleküls auf der Grundlage unterschiedlicher Si-Al-Verteilungen in der Umgebung einer einzigen, kristallographisch definierten Kationenposition erklärt wurden, sind sehr rar. Huber und Knözinger berichten für das System CO/NaY von einer asymmetrischen CO-Streckschwingungsbande um 2172 cm^{-1} , die Wechselwirkungen von CO mit Natrium-Ionen auf Platz II mit einem, zwei und drei Al-Atomen im benachbarten Sechsring zugeschrieben werden.¹⁷² Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen von Vayssilov *et al.*¹⁸ erfolgte eine revidierte Zuweisung der gemessenen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte, die sowohl von der Zahl der

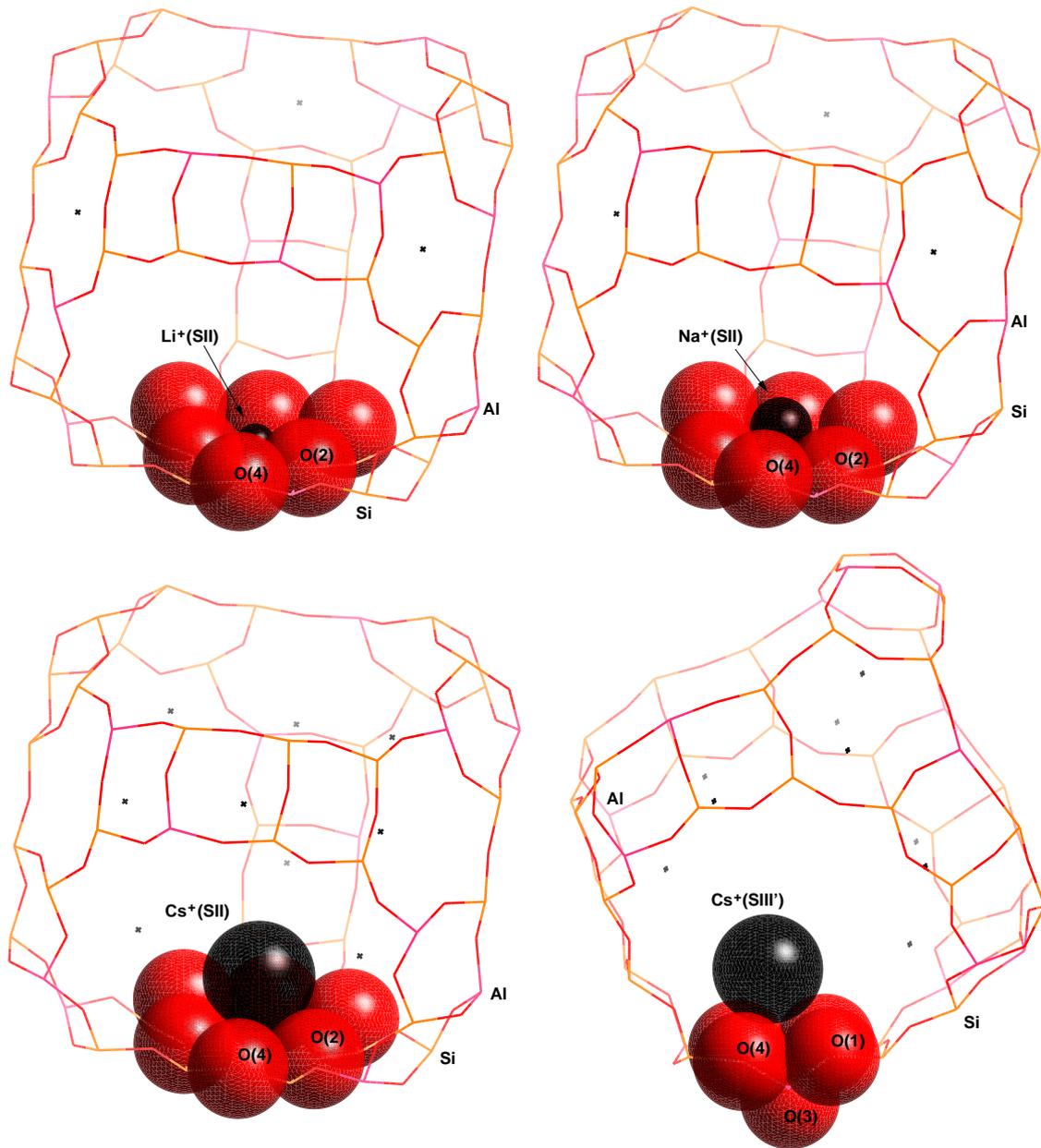


Abb. 5-5: Größenverhältnisse und Raumerfüllung der Kationen Li^+ , Na^+ und Cs^+ auf den Plätzen II und III' im Supercäfig. Der Supercäfig ist durch *Sticks*, die betreffenden Kationenpositionen mit benachbarten Sauerstoffatomen (Liganden) durch *Balls* veranschaulicht. Die O-Atome sind entsprechend dem Van-der-Waals-Radius $r_{\text{vdW}} = 1.52 \text{ \AA}$, die Lithium-, Natrium- und Cäsium-Ionen gemäß den Ionenradien ($r_{\text{Li}^+} = 0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Cs}^+} = 1.69 \text{ \AA}$) dargestellt. Den Visualisierungen liegen die im Text erwähnten pulverdiffraktometrischen Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung sowie ein (angenommenes) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ~ 2.7 zugrunde.^{16,65,67,170}

Aluminium-Zentren als auch den relativen Orientierungen des Kations bezüglich der Sauerstoff-Atome O(2) (siehe Abb. 2-3) beeinflusst werden. Neben CO stellt CH₄ ein bezüglich den Si-Al-Verteilungen von Zeolithen sensitives Sondenmoleküle dar. Einzelne Komponenten der durch Symmetriereduktion (T_d → C_{3v}) aktivierten, total-symmetrischen $\tilde{\nu}_1$ Mode von CH₄ auf NaY werden ebenfalls Wechselwirkungen mit Natrium-Ionen auf Platz II in Nachbarschaft zu einem, zwei bzw. drei Aluminium-Zentren zugeschrieben.^{172,173}

Die Zusammenstellung der Adsorbat-Adsorbens-Systeme ¹⁵N₂/LiNaY-91, ¹⁵N₂/NaY und ¹⁵N₂/CsNaY-52 in Abb. 5-4 zeigt neben gleichförmig abnehmenden Wellenzahlen der ¹⁵N₂-Streckschwingung eine kontinuierliche Verkleinerung der Abstände benachbarter Absorptionsbanden in der Reihe LiNaY-91 > NaY > CsNaY-52. Eine mögliche Erklärung liefert der abnehmende Einfluß der Aluminium-Atome auf die betreffenden Kationen der Adsorptionsplätze. Abb. 5-5 zeigt die Größenverhältnisse und Raumerfüllungen der Kationen Li⁺, Na⁺ und Cs⁺ auf den Plätzen II und III' im Superkäfig. In der Reihe wachsenden Ionenradius' nimmt der senkrechte Abstand zwischen Kationen auf Platz II und dem Zentrum des Sechsrings signifikant zu: 0.34 Å (Li-Z, Zentrum des Sechsrings), 0.86 Å (Na-Z) und 2.11 Å (Cs-Z). Für Cäsium-Ionen auf Position SIII' kann ein Abstand von 2.61 Å relativ zur Grundfläche der tetragonalen Pyramide angegeben werden (siehe Abb. 2-3 und 5-5). Mit zunehmendem Ionenradius wandern die Kationen in Richtung des Zentrums des Superkäfigs, und der auf sie ausgeübte Einfluß der Aluminium-Atome, der durch die benachbarten Sauerstoff-Atome vermittelt wird, nimmt kontinuierlich ab. Als Folge der zunehmenden Abstände der Kationen vom Gitter wächst auch der Abstand des Sondenmoleküls vom Zeolithgerüst, so dass Adsorptionsplätze mit variierendem Aluminium-Gehalt schlechter detektiert und unterschieden werden können.

In Abb. 5-6 sind die FTIR-Spektren von ¹⁴N₂ und ¹⁵N₂ auf NaY für nahezu identische Gleichgewichtsdrücke dargestellt. Kurve b wurde aus Abb. 5-2 *links* übernommen. Die durch Symmetriereduktion aktivierten ¹⁴N₂- und ¹⁵N₂-Fundamentalschwingungen bei ~2336 bzw. ~2258 cm⁻¹ zeigen nahezu identische Bandenformen. Setzt man gleiche Kraftkonstanten *k* für die beiden Fundamentalschwingungen voraus (Wellenzahlverschiebung durch Änderung der reduzierten Masse μ (*Isotopenverschiebung*)), so können die jeweiligen Wellenzahlen in guter Näherung mittels Gl. 2-25 und

$$\frac{\tilde{\nu}_{14\text{N}_2}}{\tilde{\nu}_{15\text{N}_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{15\text{N}_2}}{\mu_{14\text{N}_2}}} \quad (5-1)$$

ineinander umgerechnet werden. Durch Einsetzen der Werte für $\tilde{\nu}_{15\text{N}_2}$ bzw. $\tilde{\nu}_{14\text{N}_2}$ aus Abb. 5-6 erhält man folgende, berechnete Wellenzahlen: $\tilde{\nu}_{14\text{N}_2}^{\text{ber.}} \approx 2337 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{15\text{N}_2}^{\text{ber.}} \approx 2257 \text{ cm}^{-1}$.

Abb. 5-6 zeigt neben den starken Absorptionen um ~2336 und ~2258 cm⁻¹ zwei sehr schwache, in doppelter Skalierung dargestellte Banden bei 2297.3 cm⁻¹, die re-

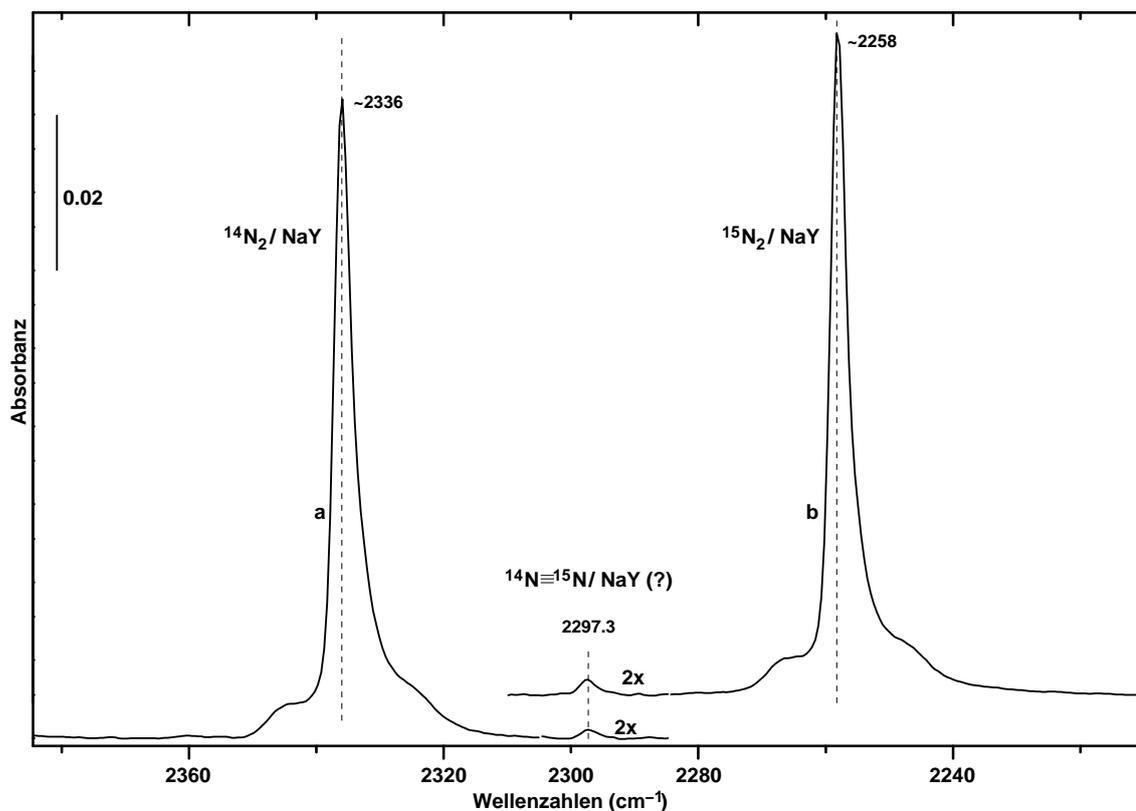


Abb. 5-6: FTIR-Transmissionsspektren von $^{14}\text{N}_2$ (a) und $^{15}\text{N}_2$ (b) auf NaY. $^{14}\text{N}_2$ - und $^{15}\text{N}_2$ -Streckschwingungsbereich nach Adsorption von $^{14}\text{N}_2$ bzw. $^{15}\text{N}_2$ auf NaY bei 77 K und Gleichgewichtsdrücken von 2.1 (a) und 1.9 hPa (b). Der zentrale Bereich um $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ zeigt zwei sehr schwache Banden (in doppelter Vergrößerung), deren Ursprung im Text näher erläutert wird (siehe auch Kurve c in Abb. 5-2 links).

lativ zu den jeweiligen Fundamentalschwingungsbanden bei kleineren ($^{14}\text{N}_2/\text{NaY}$) bzw. größeren ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) Wellenzahlen auftreten. Banden ähnlicher Intensität sind auch in den FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LiNaY-91 und CsNaY-52 (Abb. 5-1 und 5-3) beobachtbar; ihre Wellenzahlen nehmen exakt analog zu denen der zentralen Banden der $^{15}\text{N}_2$ -Streckschwingung in der Reihe LiNaY-91 > NaY > CsNaY-52 ab, so dass stets eine Differenz von $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden kann ($\sim(2301-2262)$ und $\sim(2297-2258)\text{ cm}^{-1}$ (LiNaY-91, Abb. 5-1); $\sim(2297-2258)\text{ cm}^{-1}$ (NaY, Abb. 5-2 bzw. 5-6); $\sim(2288-2249)\text{ cm}^{-1}$ (CsNaY-52, Abb. 5-3)). Auch eine Differenzbildung für das System $^{14}\text{N}_2/\text{NaY}$ liefert $\sim 39\text{ cm}^{-1}$. Eine scheinbar plausible Erklärung könnten Streckschwingungsmoden der Sondenmoleküle $^{14}\text{N}_2$ bzw. $^{15}\text{N}_2$ gegen die Kationen Li^+ , Na^+ und Cs^+ der Adsorptionsplätze sein, die bei $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ absorbieren und als Kombinationsschwingungen $\tilde{\nu}_{^{14}\text{N}_2-\text{M}}$ bzw. $\tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2-\text{M}}$ zusammen mit den jeweiligen Fundamentalschwingungen auftreten. Diese Interpretation kann auf-

grund quantenchemischer Rechnungen, die $^{14}\text{N}_2$ -M-Streckschwingungen von 129.4 ($M=\text{Na}^+$) bzw. 93.6 cm^{-1} ($M=\text{K}^+$) liefern und damit stark von der Art des Kations am Adsorptionsplatz abhängig sind, ausgeschlossen werden.¹⁷ Zudem treten wie bei den entsprechenden N-N-Fundamentalschwingungen Isotopeneffekte auf, die um $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ kleinere Werte für die $^{15}\text{N}_2$ -M-Streckschwingungen liefern. Die Deutung der Banden bei 2297.3 cm^{-1} in Abb. 5-6 als Kombinationsmoden $\tilde{\nu}_{^{14}\text{N}-^{14}\text{N}} - \tilde{\nu}_{^{14}\text{N}_2-\text{Na}^+}$ bzw. $\tilde{\nu}_{^{15}\text{N}-^{15}\text{N}} + \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2-\text{Na}^+}$ müsste außerdem erklären, warum die N_2 - Na^+ -Streckschwingungen für $^{14}\text{N}_2$ *negativ*, für $^{15}\text{N}_2$ jedoch *positiv* mit den jeweiligen Fundamentalschwingungen kombinieren. Die Banden werden daher den Wechselwirkungen des Moleküls $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ mit Li^+ , Na^+ und Cs^+ auf Platz II zugewiesen und entsprechen den in Abb. 5-1 bis 5-2 dargestellten, intensiven Absorptionen bei ~ 2262 bzw. $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) und bei $\sim 2249\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$). Die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{^{14}\text{N}-^{15}\text{N}}$ bezüglich der $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ -Raman-Schwingungswellenzahl³ bei 2291 cm^{-1} untermauern diese Interpretation mit (identischen) Werten von $+10$ bzw. $+6\text{ cm}^{-1}$ (Blauverschiebung, $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}/\text{LiNaY-91}$), $+6\text{ cm}^{-1}$ (Blauverschiebung, $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}/\text{NaY}$) und -3 cm^{-1} (Rotverschiebung, $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}/\text{CsNaY-52}$). Das Auftreten molekularen Stickstoffs $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ muss aufgrund der Isotopenverteilung als „natürliche Verunreinigung“ der eingesetzten Gase $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ aufgefasst werden. Da die entsprechenden Absorptionsbanden bei Verwendung der Sonden $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ sehr schwach sind, wird auf Auswertungen der Bandenintensitäten in Relation zu den Absorptionen von $^{15}\text{N}_2$ in den Abb. 5-1, 5-2 und 5-3 bzw. $^{14}\text{N}_2$ in Abb. 5-6 verzichtet. Die Wellenzahl der $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ -Streckschwingung läßt sich analog Gl. 5-1 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2297.3 cm^{-1} aus den in Abb. 5-6 angegebenen Werten gemäß

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{^{14}\text{N}-^{15}\text{N}} &= \tilde{\nu}_{^{14}\text{N}_2} \sqrt{\frac{m_{^{14}\text{N}} + m_{^{15}\text{N}}}{2m_{^{15}\text{N}}}} \quad \text{bzw.} \\ \tilde{\nu}_{^{14}\text{N}-^{15}\text{N}} &= \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2} \sqrt{\frac{m_{^{14}\text{N}} + m_{^{15}\text{N}}}{2m_{^{14}\text{N}}}}\end{aligned}\quad (5-2)$$

zu $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 2298\text{ cm}^{-1}$ berechnen.

5.1.2 Molekularer Stickstoff, Ethen und Ethin auf CuNaY-64

5.1.2.1 Molekularer Stickstoff auf CuNaY-64

Abb. 5-7 zeigt die Entwicklung der FTIR-Spektren im OH- bzw. N₂-Streckschwingungsbereich nach Adsorption von ¹⁴N₂ auf CuNaY-64. Das Spektrum des reinen, vakuumdehydratisierten CuNaY-64-Zeolithen besteht aus einer relativ schwachen, asymmetrischen Bande bei $\sim 3730\text{ cm}^{-1}$ und zwei intensiven Absorptionsbanden bei ~ 3645 und $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$, die Silanol-Gruppen sowie sauer verbrückenden Si-OH-Al-Fragmenten, deren Hydroxyl-Gruppen in den Superkäfig bzw. die kleinen Käfige zeigen, zugewiesen werden.^{23,174} Anhand der vier kristallographisch unterschiedlichen Gerüstsauerstoff-Atome (siehe Abb. 2-3), die entweder direkt in den Superkäfig (O(1) und O(4)) oder den Sodalith-Käfig (O(3)) bzw. in das Sechsring-Fenster zwischen Superkäfig und β -Käfig weisen (O(2)),¹⁷⁴ können die Banden bei ~ 3645 und $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ verbrückenden Hydroxyl-Gruppen zugeschrieben werden, die innerhalb von 12-Ring- (H-O(1) und H-O(4)) bzw. Sechsring-Fenstern (H-O(3) und H-O(2)) schwingen. Bei Kontakt mit ¹⁴N₂ nimmt die Intensität der Bande bei $\sim 3645\text{ cm}^{-1}$ mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck ab, während die der Absorptionsbande zwischen 3550 und 3545 cm^{-1} kontinuierlich zunimmt. Letztere Bande kann damit den OH-Streckschwingungen von N₂···H-O-Addukten im Superkäfig zugeschrieben werden. Die entsprechende Rotverschiebung von 95 bis 100 cm^{-1} resultiert also aus der Wechselwirkung zwischen ¹⁴N₂ und den in die Superkäfige weisenden Si-OH-Al-Gruppen und passt gut zu dem analogen Wert von 97 cm^{-1} für das System N₂/HY.¹⁷⁵ Freie Si-OH-Al-Einheiten in kleinen Käfigen werden durch die im Superkäfig vorhandenen Sonden nicht beeinflusst und zeigen daher keine Wellenzahlverschiebungen. Die Existenz sauer verbrückender Hydroxyl-Gruppen kann damit als indirekter Beweis für die Richtigkeit der Hydrolyse hydratisierter Cu²⁺-Ionen gemäß Rkt.-gl. 1-1 aufgefasst werden. Eine Identifizierung des Precursors [Cu(H₂O)_{n-1}(OH)]⁺ durch eine separate Absorptionsbande der [Cu(O-H)]-Valenzschwingung³⁵ bei $\sim 3679\text{ cm}^{-1}$ sowie mögliche Wechselwirkungen mit ¹⁴N₂ sind auf der Basis von Abb. 5-7 **A** leider nicht möglich. Möglicherweise ist die entsprechende Absorption unter der Rückseite der Silanol-Bande um $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ verborgen oder aufgrund niedrigen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses nicht detektierbar.³⁵ In diesem Zusammenhang könnten auch unterschiedliche Präparationen der kupferausgetauschten Zeolithe eine Rolle spielen.³⁵ Wechselwirkungen der Sondenmoleküle mit Silanol-Gruppen können weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Intensität der entsprechenden Absorptionsbande nicht beeinflusst wird.

Der N₂-Streckschwingungsbereich in Abb. 5-7 **B** liefert zusätzliche und komplexere Informationen. Wie bereits in Kap. 5.1.1 diskutiert, tritt infolge der anisotropen Umgebung innerhalb des Zeolithen eine Symmetriereduktion ein, so dass die ¹⁴N₂-Fundamentalschwingung IR-aktiv wird. Bei sehr kleinen Gleichgewichtsdrücken an ¹⁴N₂ (Kurven a, b und c) findet vornehmlich eine Wechselwirkung der

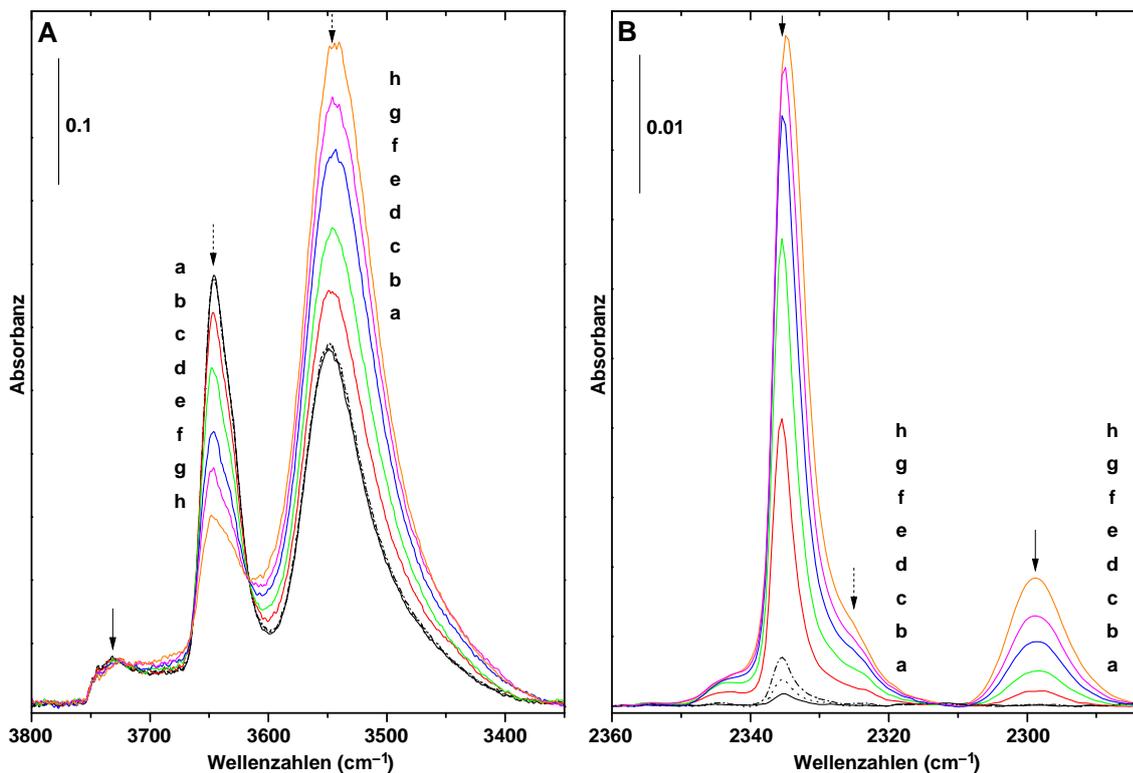


Abb. 5-7: FTIR-Transmissionsspektren der OH- (A) und N₂- (B) Streckschwingungsbereiche nach Adsorption von ¹⁴N₂ auf CuNaY-64 bei 77 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.09 (a), 0.12 (b), 0.17 (c), 0.79 (d), 2.0 (e), 4.6 (f), 7.4 (g) und 12.5 hPa (h).¹⁷⁶

Sondenmoleküle mit Natrium-Ionen (vermutlich auf Platz II) statt, die anhand der schwachen Absorptionsbanden mit Zentrum bei $\sim 2335 \text{ cm}^{-1}$ identifizierbar sind (siehe Abb. 5-6 bzw. Abb. 5-2). Der Ursprung der Asymmetrie dieser Bande wurde bereits in Kap. 5.1.1 erklärt. Bei höheren Beladungen bildet sich ein Adsorptionskomplex zwischen *end-on*-gebundenem Stickstoff und brønstedsauren, verbrückenden OH-Gruppen (Si–OH–Al-Fragmenten),¹⁷⁷ der durch die langwellige Seite der Absorptionsbande bei $\sim 2335 \text{ cm}^{-1}$ mit Zentrum bei $\sim 2325 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet ist. Bei Gleichgewichtsdrücken oberhalb 0.79 hPa ist eine Korrelation zwischen der Abnahme der Bande um $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$ (und Zunahme der Absorption bei $3545\text{--}3550 \text{ cm}^{-1}$) und der Zunahme der Bande bei $\sim 2335 \text{ cm}^{-1}$ sowie deren langwelliger Rückseite zu erkennen. Wakabayashi *et al.*^{175,178,179} finden für das System ¹⁴N₂/HY einen $\tilde{\nu}_{14\text{N}_2}$ -Wert von 2338 cm^{-1} (Zentrum der Bande); offensichtlich wird die Wechselwirkung zwischen brønstedsauren Zentren und ¹⁴N₂ durch anwesende lewissaure Zentren wie Na⁺ und Cu⁺ beeinflusst. Eine Angabe von Wellenzahlverschiebungen der N₂-Fundamentalschwingungen infolge der Wechselwirkung mit Si–OH–Al-Gruppen im Superkäfig ist wegen der kaum strukturierten Rückseite um $\sim 2325 \text{ cm}^{-1}$ nur bedingt

möglich: Entsprechende $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ -Werte erstrecken sich in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks über einen Bereich von ~ -5 bis $\sim +5 \text{ cm}^{-1}$. Die breite Bande bei 2299 cm^{-1} kann nach Spoto *et al.*² linearen N–N \cdots Cu⁺-Addukten⁴⁰ zugeschrieben werden. Die signifikante Rotverschiebung von 31 cm^{-1} weist auf synergetische σ -Donor- π -Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen N₂ und Cu⁺-Ionen hin.^{180,181} Beide Effekte stellen die Grundlage der *Charge-transfer*-Komplexe dar und „schwächen“ die N–N-Bindung. Die Natur der chemischen Bindung zwischen N₂ und Cu⁺ ist stark von Ladungsverschiebungen geprägt, die zu einer Reduzierung der Elektronendichte zwischen den N-Atomen zugunsten der Cu–N-Wechselwirkung führen. [Cu(O–H)]⁺ \cdots N–N-Adsorptionskomplexe oder eventuell im Superkäfig vorhandene Cu²⁺ \cdots ¹⁴N₂-Addukte, die für das System ¹⁴N₂/CuZSM-5⁴⁰ durch eine N₂-Fundamentalschwingung bei 2325 cm^{-1} gekennzeichnet sind, können mit Hilfe der FTIR-Spektren in Abb. 5-7 leider nicht identifiziert werden; entsprechende Absorptionsbanden wären vermutlich unter der in den langwelligen Bereich ausgedehnten Rückseite der Bande bei $\sim 2335 \text{ cm}^{-1}$ verborgen.

5.1.2.2 Ethen auf CuNaY-64

In Abb. 5-8 sind die FTIR-Spektren von Ethen auf CuNaY-64 dargestellt, die in diffuser Reflexion (**A**) bzw. Transmission (**B**, **C**) aufgenommen wurden.^{176,182} Abb. 5-8 ist in drei Teile aufgespalten: **A** zeigt den CH-Streckschwingungsbereich („CH stretching“), während **B** und **C** die Bereiche der CC-Streck-/CH₂-Scherenschwingung („CC stretching/CH₂ scissoring“) bzw. der CH₂-Kipp-/CH₂-Pendeldeformationsschwingung („CH₂ wagging/CH₂ rocking“) abbilden. Für die weitere Diskussion werden die Absorptionsbanden mit den Bezeichnungen der Fundamentalschwingungen nach Herzberg¹⁸³ versehen. In Tab. 5-1 sind die Zuweisungen der experimentellen Fundamentalschwingungen von C₂H₄ in der Gasphase bzw. im adsorbierten Zustand auf der Basis von Symmetriekorrelationen zwischen den Punktgruppen D_{2h} und C_{2v} zusammengestellt. Die berechneten Schwingungswellenzahlen werden den experimentellen Werten in Kap. 5.2.1.3 gegenübergestellt.

Im Gegensatz zu gasförmigem Ethen zeigen die FTIR-Spektren von C₂H₄ auf CuNaY-64 (siehe Abb. 5-8) zusätzliche Absorptionsbanden bei $\sim 3084 \text{ cm}^{-1}$, bei 1545 und 1535 cm^{-1} , und bei 1278 bzw. 1264 cm^{-1} . Diese Banden werden der CH-Streckschwingung $\tilde{\nu}_1$, der CC-Streckschwingung $\tilde{\nu}_2$ bzw. der CH₂-Scherenschwingung $\tilde{\nu}_3$ zugeschrieben (siehe Tab. 5-1). Folglich tritt eine adsorptionsinduzierte Aktivierung dieser Schwingungsmoden ein, die die sog. *Ausschlußregel* („exclusion rule“) centrosymmetrischer Moleküle wie Ethen in der Gasphase aufhebt. Die IR-Aktivität dieser Normalmoden, die im freien Zustand alle a_g-Symmetrie besitzen (Tab. 5-1), wird durch das inhomogene elektrische Feld **E** innerhalb der Superkäfige hervorgerufen (siehe Kap. 5.1.1), das die elektronische Ladungsverteilung des Adsorbats beeinflusst, so dass eine *Symmetriereduktion* freien Ethens eintritt. Tab. 5-1 erlaubt

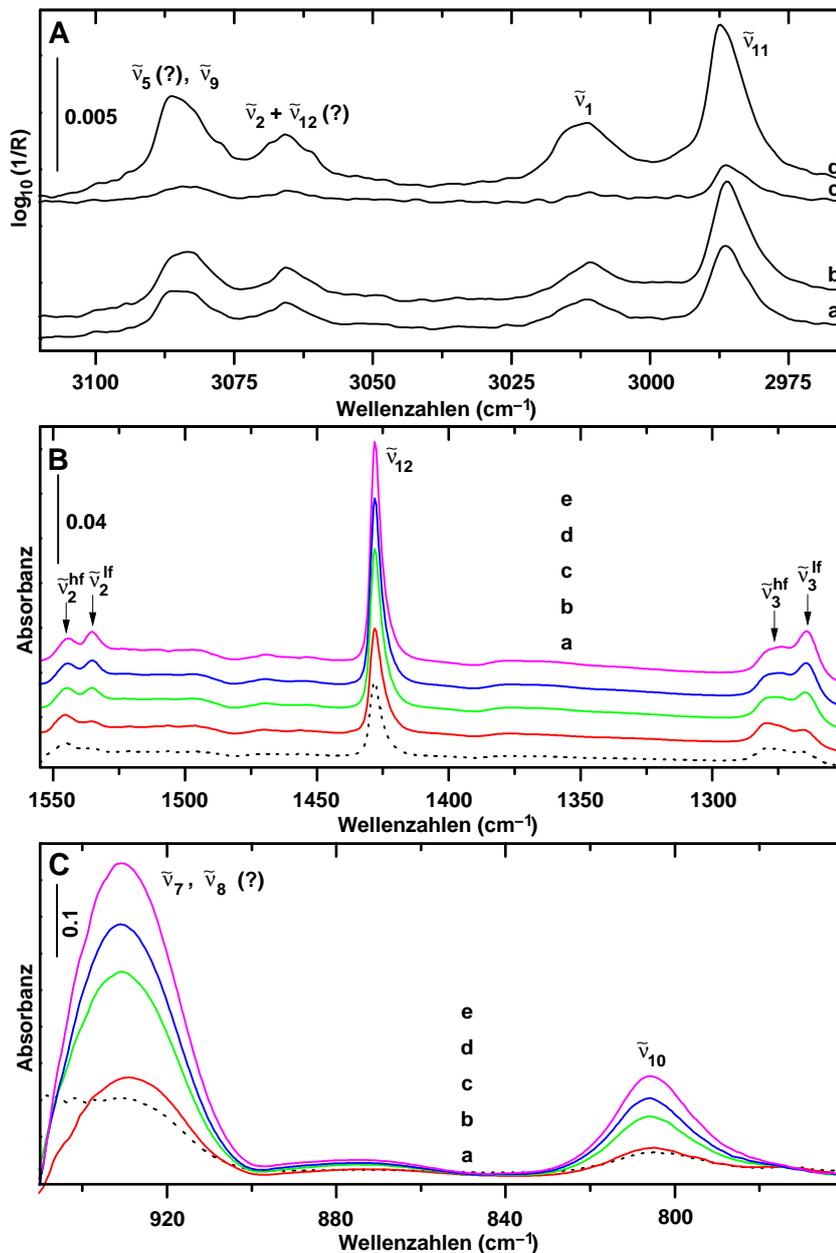


Abb. 5-8: DRIFT-Spektren von C_2H_4 auf CuNaY-64 in **A**, dem CH-Streckschwingungsbereich, nach Adsorption von 0.05 hPa bei 298 K (a), nach Beladung mit 4 hPa C_2H_4 und dynamischem Vakuum von 5 min (b), nach Adsorption von 4 hPa C_2H_4 gefolgt von 20-minütigem Evakuieren (c) und nach dynamischem Vakuum von 45 min und anschließender Adsorption von 0.2 hPa C_2H_4 (d). FTIR-Transmissionsspektren des CC-Streck-/CH₂-Scherenschwingungsbereichs („CC stretching/CH₂ scissoring“) (**B**) sowie **C**, des CH₂-Kipp-/CH₂-Pendeldeformationsschwingungsbereichs („CH₂ wagging/CH₂ rocking“), die nach Adsorption von C_2H_4 auf CuNaY-64 bei 298 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.01 (a), 0.06 (b), 1.7 (c), 3.4 (d) und 6.7 hPa (e) bei 77 K unter permanentem Evakuieren aufgenommen wurden.^{176, 182}

Tab. 5-1: Vergleich der experimentellen Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{exp}}$, in cm^{-1}) von C_2H_4 in der Gasphase bzw. adsorbiert auf CuNaY-64 (siehe Abb. 5-8) mit Wellenzahlverschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$, in cm^{-1}) und Aktivitäten der Schwingungsmoden (IR- bzw. Raman-Aktivität, IR/RE (**R**aman-**E**ffekt)) in den jeweiligen Punktgruppen $\text{D}_{2\text{h}}$ und $\text{C}_{2\text{v}}$. Die Zuweisungen geschehen unter Zuhilfenahme der Symmetrien der Fundamentalschwingungen sowie der Korrelationstabelle $\text{D}_{2\text{h}} \rightarrow \text{C}_{2\text{v}}$.^{135, 176}

C_2H_4 in der Gasphase $\text{D}_{2\text{h}}$ -Symmetrie $z \parallel \text{C-C-Achse}, x \perp \text{Molekülebene}$					C_2H_4 im adsorbierten Zustand $\text{C}_{2\text{v}}$ -Symmetrie $x \parallel \text{C}_2\text{-Achse}$			
Num. ^a	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ ^b	Sym.	Akt.	Mode ^c	Sym.	Akt.	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$
$\tilde{\nu}_1$	3022	A_g	RE	CH_2 s str	A_1	IR/RE	~ 3011	~ -11
$\tilde{\nu}_2$	1625	A_g	RE	CC str	A_1	IR/RE	1545; 1535	-80; -90
$\tilde{\nu}_3$	1344	A_g	RE	CH_2 scis	A_1	IR/RE	1278; 1264	-66; -80
$\tilde{\nu}_4$	1026	A_u	–	CH_2 twist ^d	A_2	RE	^e	^e
$\tilde{\nu}_5$	3083	B_{3g}	RE	CH_2 a str	A_2	RE	^e	^e
$\tilde{\nu}_6$	1222	B_{3g}	RE	CH_2 rock	A_2	RE	^e	^e
$\tilde{\nu}_7$	949	B_{3u}	IR	CH_2 wag	A_1	IR/RE	~ 930	~ -19
$\tilde{\nu}_8$	940	B_{2g}	RE	CH_2 wag	B_2	IR/RE	~ 930 (?)	~ -10 (?)
$\tilde{\nu}_9$	3105	B_{2u}	IR	CH_2 a str	B_1	IR/RE	~ 3084	~ -21
$\tilde{\nu}_{10}$	826	B_{2u}	IR	CH_2 rock	B_1	IR/RE	~ 806	~ -20
$\tilde{\nu}_{11}$	2989	B_{1u}	IR	CH_2 s str	B_2	IR/RE	~ 2986	~ -3
$\tilde{\nu}_{12}$	1442	B_{1u}	IR	CH_2 scis	B_2	IR/RE	1428; 1426 ^f	-14; -16

^aNummerierung der Fundamentalschwingungen gemäß Herzberg.¹⁸³ ^bExperimentelle Schwingungswellenzahlen nach Duncan und Robertson.¹⁸⁴ ^cNäherungsweise Beschreibung der Schwingungsmoden. s (symmetrisch) und a (antisymmetrisch) beziehen sich auf die lokale Symmetrie der schwingenden CH_2 -Gruppen. ^dTorsionsschwingung der CH_2 -Gruppen („twisting“). ^eDie Normalmoden $\tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_5$ und $\tilde{\nu}_6$ sind unter der Annahme einer $\text{C}_{2\text{v}}$ -Symmetrie im adsorbierten Zustand *nicht* IR-aktiv. ^fAbgeleitet aus Anpassungen einer Linearkombination zweier Gaußkurven (7 zu optimierende Parameter) an die jeweiligen Absorptionsbanden bei $\sim 1428 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 5-8).

auf der Basis von Symmetriekorrelationen zwischen der Punktgruppe $\text{D}_{2\text{h}}$ (freies C_2H_4) und $\text{C}_{2\text{v}}$ (adsorbiertes C_2H_4) Aussagen über die durch Adsorption verursachte Symmetrierniedrigung: durch eine seitliche (*side-on*) Koordination an den Adsorptionsplatz geht die Molekülebene (σ_{h}) des gasförmigen Ethens verloren (Verlust des Inversionszentrums und zweier C_2 -Achsen ($\parallel z$ und $\parallel y$)), so dass nur eine „Vorzugsrichtung“ $\parallel \text{C}_2(x)$ übrigbleibt. Diese entspricht der Normale der inneren Oberfläche (\perp dem Adsorptionsplatz). Die Verzerrung der Gleichgewichtsgeometrie führt also in Analogie zu Olefinkomplexen wie dem Zeiseschen Salz ($\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$), W.C. Zeise, 1827) zu einer *Verkleinerung* des $\angle(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$ -Winkels ($< 180^\circ$, Verzerrung entlang der x -Achse $\equiv \text{C}_2$ -Achse).

Für gasförmiges Ethen ($\text{D}_{2\text{h}}$ -Symmetrie) können Decius folgend neun Schwingun-

gen in der Molekülebene (*in-plane*) und drei Schwingungen außerhalb dieser Ebene (*out-of-plane*) abgeleitet werden.¹⁸⁵ Die *in-plane*-Moden können weiter in eine CC-Streck-, vier CH-Streck- und vier Deformationsschwingungen unterteilt werden. Letztere umfassen je zwei CH₂-Scheren- bzw. CH₂-Pendeldeformationsschwingungen. Die *out-of-plane*-Schwingungen bestehen aus einer CH₂-Torsions- und zwei CH₂-Kippschwingungen (siehe Tab. 5-1). Viele der entsprechenden Schwingungsmoden von Ethen im adsorbierten Zustand sind in Abb. 5-8 zu erkennen. Alle Absorptionsbanden im CH-Streckschwingungsbereich sind sehr schwach und benötigen den Einsatz von Techniken der diffusen Reflexion, die die Beobachtung schwacher Absorptionen begünstigt.¹³⁷ Neben der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_1$ bei $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$ erkennt man im CH-Streckschwingungsbereich Absorptionsbanden bei $\sim 3084\text{ cm}^{-1}$ und bei 2986 cm^{-1} , die den Moden $\tilde{\nu}_9$ und $\tilde{\nu}_{11}$ zugewiesen werden. Diese Zuordnungen sind mit den entsprechenden Symmetriekorrelationen in Tab. 5-1 konform, die für Ethen im adsorbierten Zustand (C_{2v} -Symmetrie) eine IR-inaktive, antisymmetrischen CH-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_5, a_2$) voraussagen. Mit Hilfe von Korrelationstabellen für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{2h} und deren Untergruppen kann abgeleitet werden, dass für die Symmetriereduktionen $D_{2h} \rightarrow C_2$ und $D_{2h} \rightarrow C_s$ (oder gar $D_{2h} \rightarrow C_1$) IR-aktive $\tilde{\nu}_5$ -Schwingungsmoden resultieren würden (die Symmetriereduktion $D_{2h} \rightarrow D_2$ kann die IR-Aktivität der Moden $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ nicht erklären). Legt man diese Überlegungen zugrunde, so könnte die Bande der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_5$ unter der breiten Absorption um $\sim 3084\text{ cm}^{-1}$ verborgen sein oder dem Signal bei $\sim 3066\text{ cm}^{-1}$ entsprechen. Für letztere Zuweisung kann eine Wellenzahlverschiebung von $\sim 17\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden, die gut zu dem entsprechenden Wert der antisymmetrischen CH-Streckschwingung $\tilde{\nu}_9$ passt. Die Bande um $\sim 3066\text{ cm}^{-1}$ könnte jedoch auch der Kombinationsmoden $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_{12}$ (?) zugeschrieben werden, die in harmonischer Näherung verboten ist.

Der CH₂-Kipp-/CH₂-Pendeldeformationsschwingungsbereich (siehe Abb. 5-8) besteht aus intensiven Absorptionsbanden, die von Absorptionen der Gerüstschwingungen des Zeolithen gestört oder gar überlagert werden (siehe Tab. 2-3).^{140,186,187} Die Banden bei ~ 930 und $\sim 806\text{ cm}^{-1}$ werden den Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_7, \tilde{\nu}_8$ (?) und $\tilde{\nu}_{10}$ zugewiesen (siehe Tab. 5-1). Die breiten, unstrukturierten Banden in diesem Bereich verhindern jedoch eine detailliertere Interpretation. Intensive Gerüstschwingungen zwischen 1250 und 950 cm^{-1} machen zudem eine endgültige Bestätigung der C_{2v} -Symmetrie gebundenen Ethens unmöglich (siehe die entsprechenden Korrelationen der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_4$ und $\tilde{\nu}_6$ in Tab. 5-1).

Sowohl die $\tilde{\nu}_2$ als auch die $\tilde{\nu}_3$ Schwingungsmoden bestehen aus zwei stark rotverschobenen Komponenten, die mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck an Ethen eine signifikante Korrelation zeigen (siehe Abb. 5-8 und Tab. 5-1, $\tilde{\nu}_2^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$ und $\tilde{\nu}_3^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$). Diese spektralen Merkmale können nicht ausschließlich auf der Basis von Symmetriereduktionen erklärt werden (eindimensionale irreduzible Darstellungen einer Punktgruppe können nicht weiter aufgespalten werden). Die Existenz zweier Komponenten weist

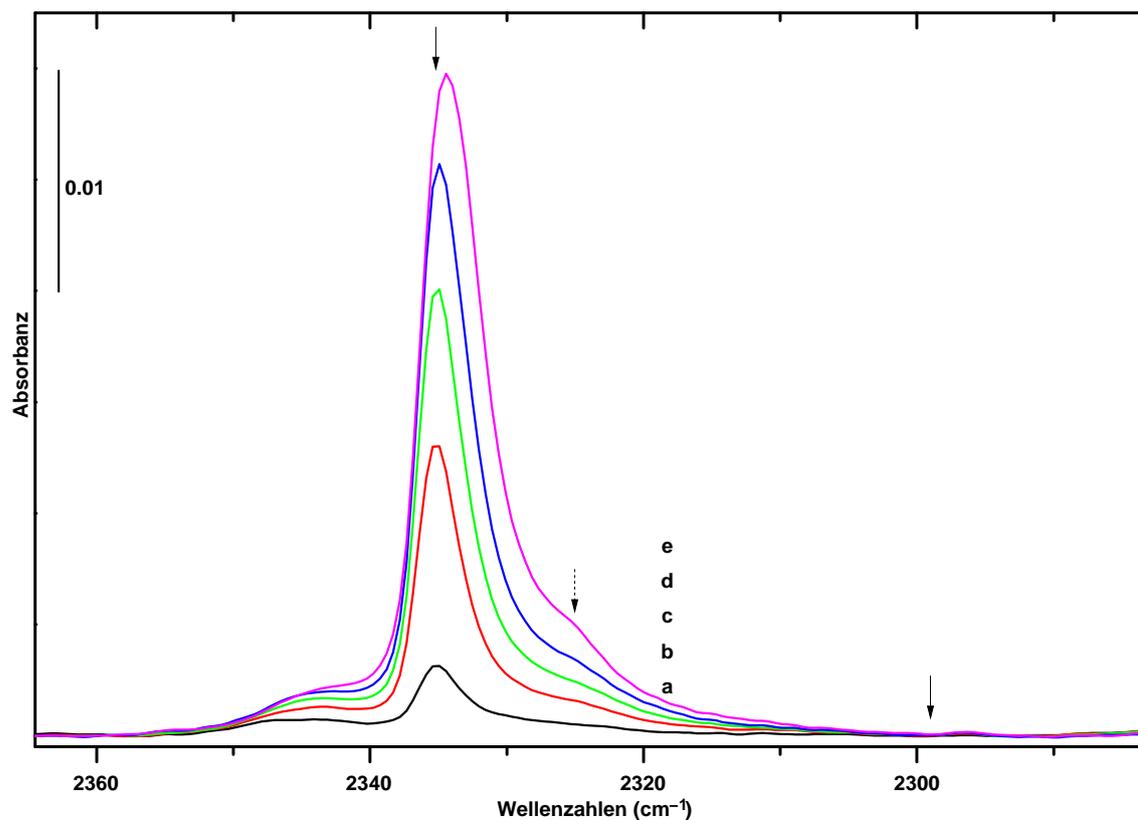


Abb. 5-9: FTIR-Transmissionsspektren des N_2 -Streckschwingungsbereichs nach Präadsorption von 0.31 hPa C_2H_4 (bei 298 K) und Adsorption von $^{14}\text{N}_2$ auf CuNaY-64 bei 77 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.21 (a), 0.84 (b), 2.1 (c), 4.8 (d) und 12.5 hPa (e).

darauf hin, dass Ethen mit zwei chemisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen wechselwirkt. Abb. 5-8 zeigt, dass die Plätze, die den hf-Banden zugeschrieben werden, zuerst bevölkert werden. Auch die $\tilde{\nu}_{12}$ Scherenschwingung liefert in diesem Zusammenhang wertvolle Informationen. Die schmale Absorptionsbande bei $\sim 1428 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt Rückschlüsse auf die Dynamik adsorbierten Ethens; die HWHM-Werte zwischen 5.6 und 6.1 cm^{-1} (leichte Änderungen in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks) deuten an, dass das adsorbierte Ethen aufgrund hoher Rotationsbarrieren *nicht* frei um die Normale der Adsorptionsplätze ($\equiv \text{C}_2$ -Achse) rotiert. Trotz dieser kleinen Halbwertsbreiten ist jedoch eine Asymmetrie am Bandenfuß erkennbar, die auf zwei nichtaufgelöste Absorptionsbanden hinweist und damit die Erklärung für die zwei Komponenten der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ untermauert. Anpassungen der $\tilde{\nu}_{12}$ -Bande durch eine Linearkombination zweier Gaußkurven liefern in der Tat zwei Komponenten bei ~ 1428 bzw. $\sim 1426 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tab. 5-1), die dieselbe Korrelation wie die hf- und lf-Komponenten der Schwingungen $\tilde{\nu}_2$ bzw. $\tilde{\nu}_3$ zeigen.

Wie in Kap. 5.1.2.1 diskutiert und in Abb. 5-7 gezeigt, wechselwirkt $^{14}\text{N}_2$ mit den

brønsted- (Si–OH–Al-Gruppen) und lewissauren Zentren (Na⁺- und Cu⁺-Ionen) eines vakuumdehydratisierten CuNaY-64-Zeolithen. Ethen als weiteres IR-Sondenmolekül kann zwischen zwei inäquivalenten Adsorptionsplätzen unterscheiden. Abb. 5-9 zeigt das IR-spektroskopische Resultat einer Koadsorption von C₂H₄ (1) und ¹⁴N₂ (2). Die entsprechenden FTIR-Spektren von ¹⁴N₂ auf CuNaY-64 nach Adsorption von 0.34 hPa C₂H₄ gleichen denen in Abb. 5-7 **B**, jedoch fehlt die den Cu⁺⋯N₂-Addukten zugewiesene Bande bei 2299 cm⁻¹. Diese Koadsorption zeigt damit, dass die Adsorptionsplätze von Ethen Cu⁺-Positionen entsprechen, die von gebundenem C₂H₄ blockiert werden, so dass die Bildung von Cu⁺-N₂-Komplexen unterbleibt. Zusätzlich wird deutlich, dass Ethen bei niedrigen Gleichgewichtsdrücken *ausschließlich* mit Cu⁺-Adsorptionsplätzen wechselwirkt.

Die signifikanten Rotverschiebungen der $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ Schwingungsmoden (–80/–90 und –66/–80 cm⁻¹, siehe Tab. 5-1) weisen auf starke Wechselwirkungen zwischen Ethen und den jeweiligen Cu⁺-Plätzen hin. Kiselev und Lygin¹⁸⁸ haben von Aktivierungen und Rotverschiebungen dieser Moden nach Adsorption von C₂H₄ auf LiX-, NaX-, KX-, CaX-, BaX-, AgX- und CdX-Zeolithen berichtet. Sie fanden eine Korrelation zwischen der Adsorptionswärme von Ethen und der Wellenzahlverschiebung $\Delta \tilde{\nu}_2$ in Abhängigkeit der oben erwähnten Kationen. Die Rotverschiebungen der $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ Moden sind klein für alle alkali- bzw. erdalkalimetallausgetauschten Zeolithe, jedoch deutlich ausgeprägt für CdX und AgX.^{188,189} Auf dem AgX-Zeolithen, der aufgrund seiner Nachbarschaft im Periodensystem am besten mit einem vakuumdehydratisierten CuY-Zeolithen verglichen werden kann, betragen die Rotverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_2$ und $\Delta \tilde{\nu}_3$ je nach Behandlung –51/–52 bzw. –24/–32 cm⁻¹. Ähnlich dem untersuchten CuNaY-64-Zeolith zeigt auch AgX zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze, die anhand zweier Komponenten der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_3$ (siehe Tab. 5-1) nachgewiesen werden können.¹⁸⁹ Aktivierte Schwingungsmoden von Ethen auf Elektroden der Platin-Gruppe und auf Kupfer-, Silber- und Gold-Oberflächen wurden auch mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) untersucht.¹⁹⁰ So wurden gekoppelte CC-Streck- und CH₂-Scherenschwingungen in den Bereichen 1583–1495 und 1329–1188 cm⁻¹ beobachtet, deren Rotverschiebungen in Abhängigkeit vom Metall in der Reihe Ag < Cu < Au < Pd < Rh < Pt < Ir zunehmen. Sowohl die Rotverschiebungen dieser gekoppelten Moden ($\Delta \tilde{\nu}_2/\Delta \tilde{\nu}_3 = -70/-53$ cm⁻¹ für Cu- bzw. $\Delta \tilde{\nu}_2/\Delta \tilde{\nu}_3 = -42/-25$ cm⁻¹ für Ag-Oberflächen im Ultrahochvakuum) als auch deren Reihenfolge stimmen gut mit den Ergebnissen auf CuNaY-64 sowie den Resultaten von Kiselev und Lygin¹⁸⁸ überein.

Die Resultate der IR-Messungen von Ethen auf CuNaY-64^{176,182} und AgX-Zeolithen^{188,189} sowie auf Metalloberflächen¹⁹⁰ ermöglichen einen Einblick in die Koordinationsgeometrie der entsprechenden Adsorptionskomplexe. Die ausgeprägten Rotverschiebungen der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ zeigen, dass die C=C-Bindung maßgeblich an der Bildung des Metall-C₂H₄-Addukts beteiligt ist. Das weist ana-

log dem Zeiseschen Salz auf die wohlbekannte *seitliche* (*side-on*) Koordination des Ethens über die zentrale CC-Doppelbindung hin. Die Wechselwirkungen zwischen Metall(-Ion) und olefinischem π -System können qualitativ durch das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^{180,181} beschrieben werden (siehe Kap. 5.1.2.1). Sowohl die σ -Hins als auch die π -Rückbindung reduzieren die „Stärke“ der CC-Bindung; sie sind deshalb für die ausgeprägten Rotverschiebungen aller Schwingungen verantwortlich, die hauptsächlich zu dynamischen Veränderungen dieser Bindung führen. Eine profundere Diskussion der Wechselwirkungen in $\text{Cu}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ -Adsorptionskomplexen enthält Kap. 5.2.1.2.

5.1.2.3 Ethin auf CuNaY-64

Abb. 5-10 zeigt die Veränderungen der FTIR-Spektren von Ethin auf CuNaY-64 im CH- und CC-Streckschwingungsbereich (zwischen 3300 und $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1875 und 1750 cm^{-1}) in Abhängigkeit zunehmender Beladung bzw. nach ~ 1 und ~ 65 h Evakuieren. Die Spektren weisen Banden mit Maxima bei $3271/3251 \text{ cm}^{-1}$, bei $3202/3174 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1832/1814 - 1812 \text{ cm}^{-1}$ auf, die der symmetrischen bzw. antisymmetrischen CH-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_2^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$ und $\tilde{\nu}_3^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$) sowie der CC-Valenzschwingung ($\tilde{\nu}_1^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_1^{\text{lf}}$) zugewiesen werden können.¹⁸³ Die niederfrequente Absorption der antisymmetrischen CH-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$) zeigt außerdem gegenüber den Banden der anderen Schwingungsmoden einen ausgeprägten Bandenfuß zwischen ~ 3150 und $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine Schulter bei $\sim 3186 \text{ cm}^{-1}$. Vergleiche mit den IR- bzw. Ramanschwingungswellenzahlen gasförmigen Ethins erlauben die Berechnung signifikanter Rotverschiebungen auf der Basis der Bandenmaxima der erwähnten Schwingungsmoden mit $\Delta \tilde{\nu}$ -Werten von $-102/-122 \text{ cm}^{-1}$, $-80/-108 \text{ cm}^{-1}$ und $-142/-160$ bis -162 cm^{-1} .¹⁹¹

Ethin als lineares Molekül ($D_{\infty h}$ -Symmetrie) besitzt 7 Schwingungen, die in drei Streck- und zwei zweifach entartete Biegeschwingungen unterteilt werden können. Erstere umfassen eine CC-Streck- ($\tilde{\nu}_1(\Sigma_g)$) und zwei CH-Valenzschwingungen (symmetrisch ($\tilde{\nu}_2(\Sigma_g)$) bzw. antisymmetrisch ($\tilde{\nu}_3(\Sigma_u)$) bezüglich σ_h), letztere je zwei in Bezug auf das Inversionszentrum symmetrische bzw. antisymmetrische Biegeschwingungen ($\tilde{\nu}_4(\Pi_g)$ und $\tilde{\nu}_5(\Pi_u)$). Gemäß der Ausschlußregel centrosymmetrischer Moleküle sind die Schwingungsmoden *gerader* Inversionssymmetrie *nur* Raman-aktiv, diejenigen *ungerader* jedoch *nur* IR-aktiv.¹⁹² Die Aktivierung der Schwingungen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ beweist damit den Verlust der Inversionssymmetrie infolge Adsorption in einer anisotropen Umgebung. Die Rotverschiebungen aller Schwingungsmoden, deren Übergangsdipolmomente μ_{vib} sich wie z^2 oder z transformieren und deshalb entlang der Molekülachse gerichtet sind, zeigen, dass C_2H_2 *senkrecht* zum elektrischen Feld \mathbf{E} orientiert ist (siehe Kap. 5.1.1).¹⁶⁸ Eine Bestätigung der Regel nach Cohen de Lara¹⁶⁸ anhand von Blauverschiebungen der Biegeschwingungen $\tilde{\nu}_4$ und $\tilde{\nu}_5$ gelang jedoch nicht; entsprechende Banden werden vermutlich durch sehr intensive

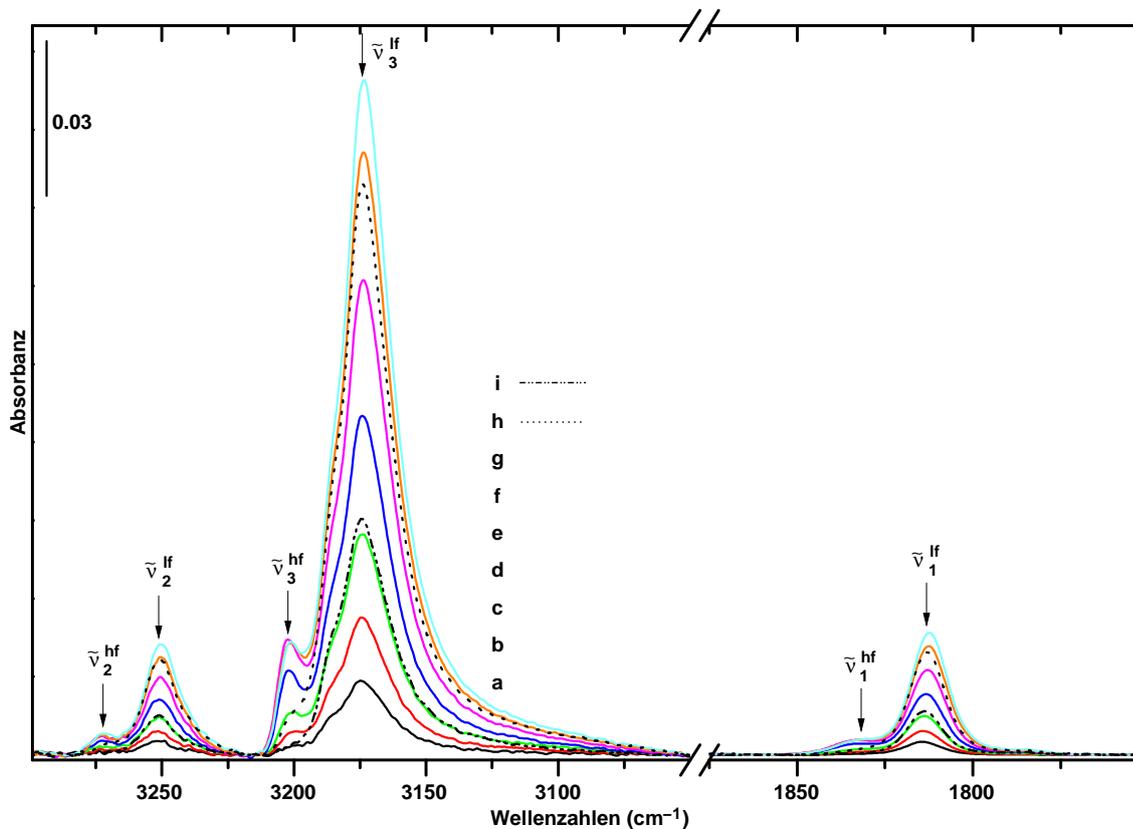


Abb. 5-10: FTIR-Transmissionsspektren der CH- und CC-Streckschwingungsbereiche nach Adsorption von C_2H_2 auf CuNaY-64 bei 298 K und Gleichgewichtsdrücken von 0.17 (a), 0.34 (b), 0.51 (c), 1.0 (d), 2.7 (e), 5.3 (f) und 10.1 hPa (g). Die Spektren h und i wurden nach ~ 1 bzw. ~ 65 h Evakuieren (dynamisches Vakuum, $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ hPa) aufgenommen.

Absorptionen der Gerüstschwingungen überdeckt (siehe Kap. 2.3.10.4 und Tab. 2-3).

Ähnlich den Resultaten aus Kap. 5.1.2.2 zeigen die drei Streckschwingungsmoden des Sondenmoleküls Ethin auf CuNaY-64 je zwei stark rotverschobene Komponenten (siehe Abb. 5-10, $\tilde{\nu}_i^{hf}/\tilde{\nu}_i^{lf}$ mit $i = 1, 2, 3$); zunehmender C_2H_2 -Gleichgewichtsdruck und insbesondere das teilweise Entfernen chemisorbierter Moleküle im Vakuum demonstrieren zudem Korrelationen zwischen entsprechenden Komponenten dieser Schwingungen. Aus der Zahl der Streckschwingungen sowie deren Symmetrie in der Gasphase kann daher in Anlehnung an Kap. 5.1.2.2 gefolgert werden, dass Ethin mit zwei chemisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen wechselwirkt, die anhand der starken Rotverschiebungen – insbesondere der CC-Streckschwingung – als Cu^+ -Positionen identifiziert werden können. Im Gegensatz zu den IR-spektroskopischen Untersuchungen von Ethen auf CuNaY-64 (siehe Abb. 5-8) zeigen die Spektren in

Abb. 5-10 jedoch, dass diejenigen Plätze zuerst mit Sondenmolekülen belegt werden, die den lf-Banden zugeschrieben werden. Besonders deutlich ist das anhand der intensivsten Absorptionsbande $\tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$ zu erkennen. Die Spektren h und i (siehe Abb. 5-10, sehr ausgeprägt bei der Bande $\tilde{\nu}_3^{\text{hf}}$) zeigen außerdem, dass die Adsorbate auf den Plätzen, die mit den hf-Banden assoziiert werden, durch längeres Evakuieren sukzessiv nahezu vollständig entfernt werden können. Die Ursprünge der Schulter bei $\sim 3186 \text{ cm}^{-1}$ sowie des langwelligen Bandenfußes der Bande $\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$ bleiben aber vage, da die anderen Banden diese spektralen Merkmale nicht oder nicht in diesem Ausmaß aufweisen.

Die getroffenen Zuweisungen, denen die Wechselwirkung zwischen zwei inäquivalenten Cu^+ -Positionen und Ethin zugrunde liegt, werden durch fehlende CC-Streckschwingungen von *side-on*-Addukten (π -Komplexe) zwischen Ethin und verbrückenden Si–OH–Al-Gruppen^{193,194} bzw. Na^+ -Ionen eines NaY-¹⁷² oder NaA-Zeolithen¹⁶⁸ bei 1950 cm^{-1} bzw. bei 1958 cm^{-1} oder bei 1945 cm^{-1} bestätigt. Auch H-gebundene Ethin-Komplexe, die mit basischen Zentren in Zeolithen wie NaY und CsNaY-68¹⁷² oder auf MgO ¹⁹⁵ wechselwirken und insbesondere durch die Rotverschiebungen der antisymmetrischen CH-Streckschwingung $\tilde{\nu}_3$ eine Detektion und Untersuchung dieser Plätze erlauben, können ausgeschlossen werden. Die CC-Streckschwingung $\tilde{\nu}_1$ zeigt in Analogie zum System $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CuNaY-64}$ die stärkste Rotverschiebung, was wieder auf eine unmittelbare Beteiligung der CC-Dreifachbindung an der $\text{Cu}^+-\text{C}_2\text{H}_2$ -Bindung hinweist. In diesem Adsorptionskomplex, der ähnlich den Olefinkomplexen maßgeblich durch *Charge-transfer*-Wechselwirkungen zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen an beiden Bindungspartnern geprägt ist, könnte Ethin Symmetrien wie C_{2v} , C_s oder C_1 besitzen. Quantenchemische Rechnungen auf der Grundlage zweier $\text{Cu}^+-\text{C}_2\text{H}_2$ -Adsorptionskomplexe in Kap. 5.2.2 werden Auskünfte über die Geometrie und die Bindungsverhältnisse innerhalb solcher Addukte geben.

5.1.3 Molekularer Stickstoff auf LaNaY-75 und CeNaY-62

Abb. 5-11 und 5-13 zeigen die FTIR-Transmissionsspektren von $^{15}\text{N}_2$ auf LaNaY-75 bzw. CeNaY-62 im OH- und N_2 -Streckschwingungsbereich nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$. In den Abb. 5-12 und 5-14 sind die Resultate der Anpassungen von Linearkombinationen aus 7 bzw. 4 Gaußkurven (22 bzw. 13 zu optimierende Parameter) im OH- und N_2 -Streckschwingungsbereich zusammengestellt. *Links* sind jeweils die Wellenzahlen, *rechts* einige entsprechende, einem eindeutigen Trend gehorchende Amplituden dieser Gaußkurven in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks (p_{eq}) an $^{15}\text{N}_2$ dargestellt. Intension der Anpassungen ist, Veränderungen der FTIR-Spektren mit zunehmender Beladung an $^{15}\text{N}_2$ genauer erfassen zu können. Insbesondere im OH-Streckschwingungsbereich, der durch breite, unstrukturierte Banden gekennzeichnet ist, könnte eine solche Auswertung detailliertere Informationen über Wellenzahlver-

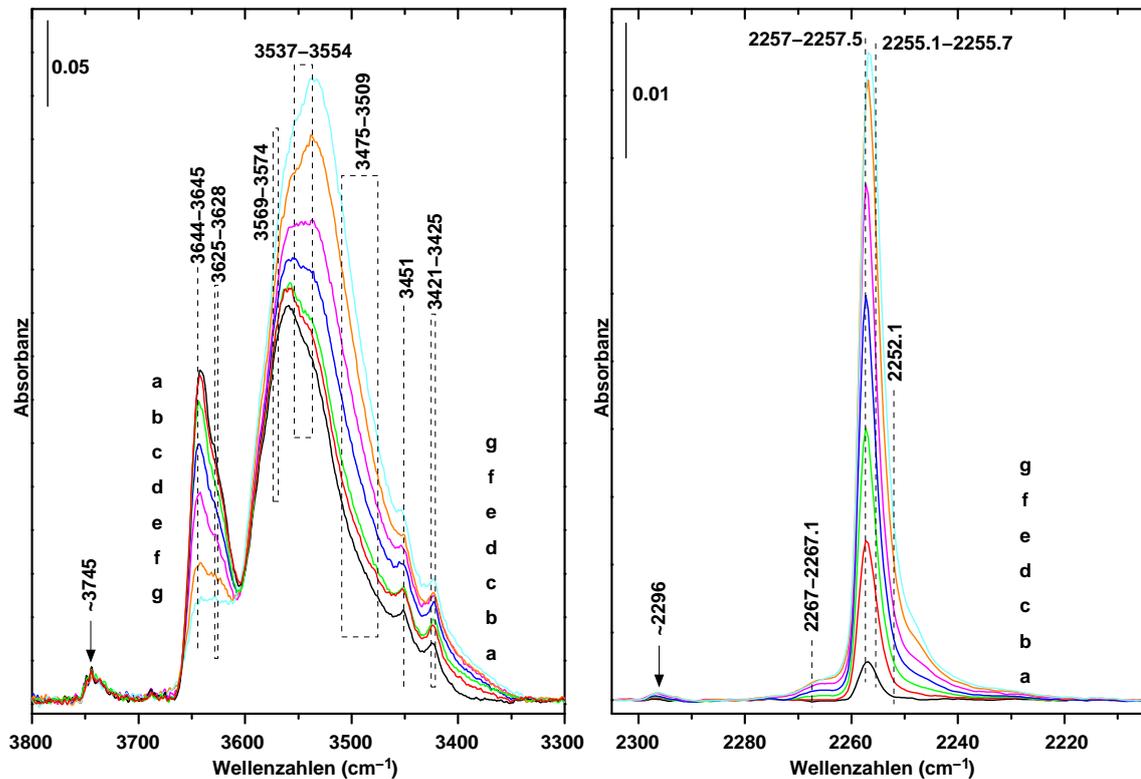


Abb. 5-11: FTIR-Transmissionsspektren des OH- und N_2 -Streckschwingungsbereichs (*links* und *rechts*) nach Adsorption von $^{15}\text{N}_2$ auf LaNaY-75 und Gleichgewichtsdrücken von 0.07 (a), 0.27 (b), 0.76 (c), 2.0 (d), 4.4 (e), 12.3 (f) und 26.1 hPa (g). Gestrichelte Linien bzw. Rechtecke symbolisieren die Bereiche, in denen Veränderungen der durch Anpassungen gewonnenen Wellenzahlen in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks stattfinden (siehe Text und Abb. 5-12).

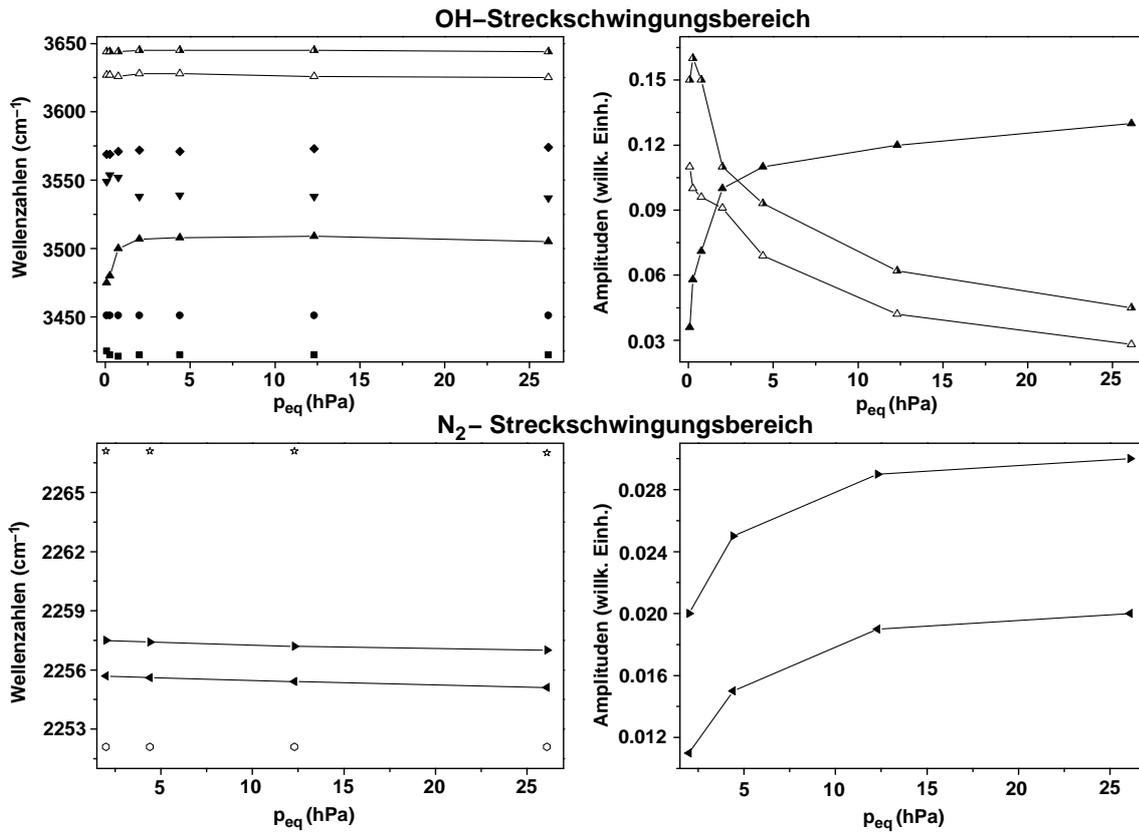


Abb. 5-12: Änderungen der Wellenzahlen und Amplituden im OH- und N₂-Streckschwingungsbereich als Funktion des Gleichgewichtsdrucks p_{eq} für das System ¹⁵N₂/LaNaY-75. Die Wellenzahlen und Amplituden wurden durch Anpassungen von Linearkombinationen aus 7 bzw. 4 Gaußkurven (22 bzw. 13 zu optimierende Parameter) an die einzelnen experimentellen Messkurven im OH-/N₂-Valenzschwingungsbereich gewonnen. Entsprechendes in den jeweiligen Streckschwingungsbereichen ist durch identische Symbole (teilweise mit Verbindungslinien) gekennzeichnet.

schiebungen und Evolution einzelner Komponenten liefern. Den Anpassungen im OH- bzw. N₂-Valenzschwingungsbereich liegen folgende Überlegungen zugrunde:

OH-Streckschwingungsbereich:

- Durch thermisch induzierte Dissoziation wasserhaltiger Seltenerdmetall-Ionen entstehen neben [RE(OH)]²⁺- und/oder [RE(OH)RE]⁵⁺-Ionen⁵¹ verbrückende Si-OH-Al-Gruppen in den Super- und β-Käfigen.
- Diese Si-OH-Al-Fragmente lassen sich weiter unterteilen. Die OH-Gruppen der Si-O(1)H-Al- und Si-O(4)H-Al-Einheiten weisen direkt in Richtung des Superkäfigs, während die Hydroxyl-Gruppen der Si-O(2)H-Al-

und Si–O(3)H–Al-Fragmente in Richtung der Sodalith-Käfige zeigen (siehe Kap. 5.1.2.1).¹⁷⁴ Den entsprechenden Banden dieser OH-Streckschwingungen werden insgesamt 4 Gaußkurven zugewiesen.

- Durch Wechselwirkung der Si–O(1)H–Al- und Si–O(4)H–Al-Gruppen mit $^{15}\text{N}_2$ entstehen OH $\cdots\text{N}_2$ -Adsorptionskomplexe, deren OH-Valenzschwingungen gegenüber den ungestörten Moden rotverschoben sind. Es wird jedoch angenommen, dass die verschiedenen Si–OH–Al-Gruppen im Superkäfig durch Einsatz von $^{15}\text{N}_2$ mittels IR-Spektroskopie *nicht* unterschieden werden können. Si–OH–Al-Fragmente in den kleinen Käfigen werden durch $^{15}\text{N}_2$ im Superkäfig nicht beeinflusst.
- In den Abb. 5-11 und 5-13 *links* sind im Bereich zwischen 3451 und 3421 cm^{-1} bzw. 3459 und 3429 cm^{-1} zwei intensitätsschwache Banden der zentralen Absorption um $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ überlagert. Zur Anpassung dieser Banden werden je zwei Gaußkurven verwendet.

N_2 -Streckschwingungsbereich:

- Es wird angenommen, dass $^{15}\text{N}_2$ sowohl mit Hydroxyl-Gruppen als auch Natrium-Ionen auf Platz II wechselwirkt. Eine Separation entsprechender Absorptionsbanden ist jedoch nicht möglich (siehe Abb. 5-11 und 5-13 *rechts*); die vorhandene Asymmetrie der zentralen Banden wird durch zwei Gaußkurven angenähert.
- Die Form der Banden zeigt ähnlich den FTIR-Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY (siehe Abb. 5-2) ausgeprägte Bandenfüße, die durch zwei Gaußkurven erfasst werden.

Auf der Basis dieser Überlegungen können nun Zuordnungen einzelner Komponenten dieser Anpassungen durchgeführt werden. Die Bande bei $\sim 3745 \text{ cm}^{-1}$ (OH-Streckschwingungsbereich, siehe Abb. 5-11 und 5-13 *links*) kann Silanol-Gruppen zugewiesen werden, die durch $^{15}\text{N}_2$ nicht beeinflusst werden. Die Komponenten in den Bereichen 3644–3645/3625–3628 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2$ /LaNaY-75) bzw. 3643–3646/3625–3628 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2$ /CeNaY-62) werden Si–OH–Al-Gruppen im Superkäfig zugeordnet, die durch Wechselwirkung mit $^{15}\text{N}_2$ im Mittel um 153/135 cm^{-1} (Bereich 3537–3554 cm^{-1} , $^{15}\text{N}_2$ /LaNaY-75) bzw. 118/100 cm^{-1} (Bereich 3524–3529 cm^{-1} , $^{15}\text{N}_2$ /CeNaY-62) rotverschoben werden. Die Abb. 5-12 und 5-14 rechts enthalten die Änderungen der Amplituden dieser Komponenten (Si–OH–Al-Gruppen ($\times 2$) und entsprechende OH $\cdots\text{N}_2$ -Adsorptionskomplexe ($\times 1$)) als Funktion des Gleichgewichtsdrucks an $^{15}\text{N}_2$ und demonstrieren die Evolution der Spektren. Die Abfolge der $\Delta \tilde{\nu}_{\text{OH}}$ -Werte weist damit auf eine Zunahme der Brønsted-Acidität in der Reihe LaNaY-75 < CeNaY-62 hin. Folglich scheidet als mögliche Ursache ein unterschiedlicher Gehalt an Seltenerdmetall-Ionen aus. Leider könnte dieses Ergebnis ein Artefakt der Anpassungen sein, so dass *ad hoc* keine Begründung gegeben werden

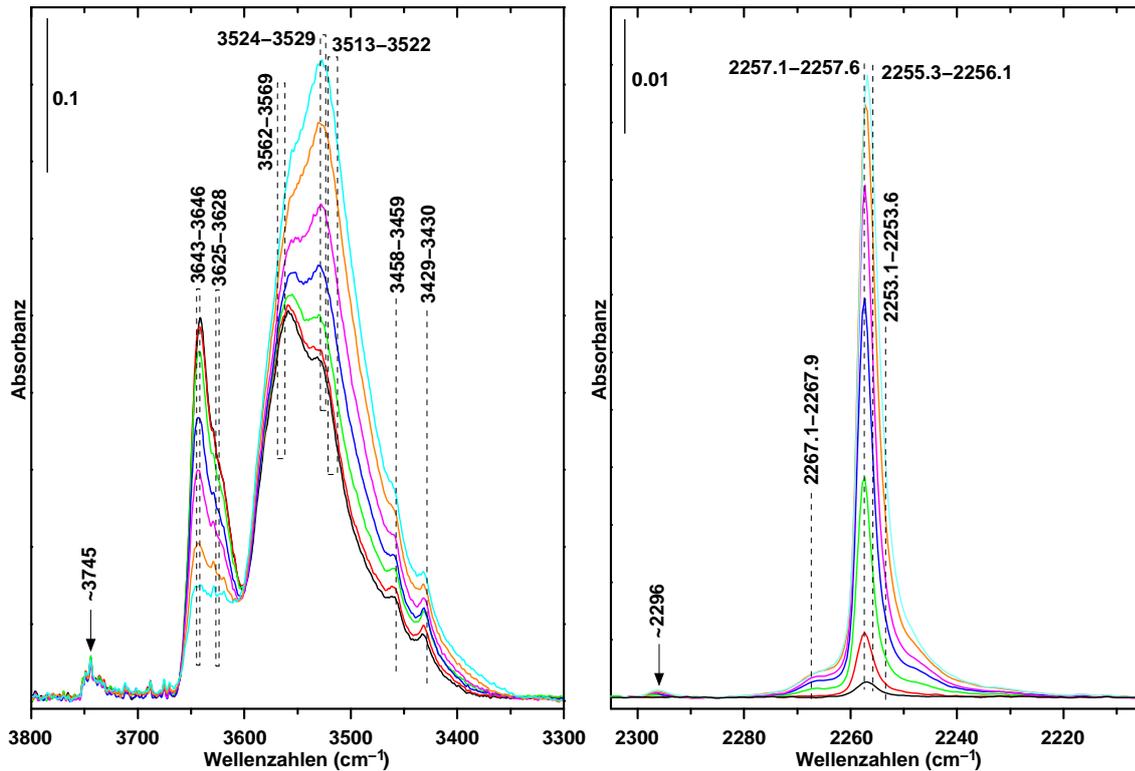


Abb. 5-13: FTIR-Transmissionsspektren des OH- und N₂-Streckschwingungsbereichs (*links* und *rechts*) nach Adsorption von ¹⁵N₂ auf CeNaY-62 und Gleichgewichtsdrücken von 0.06 (a), 0.22 (b), 0.77 (c), 2.4 (d), 5.2 (e), 12.6 (f) und 25.8 hPa (g). Gestrichelte Linien bzw. Rechtecke symbolisieren die Bereiche, in denen Veränderungen der durch Anpassungen gewonnenen Wellenzahlen in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks stattfinden (siehe Text und Abb. 5-14).

kann. Si-OH-Al-Gruppen mit in Richtung der β -Käfige weisenden OH-Bindungen und/oder $[\text{RE}(\text{OH})]^{2+}$ - bzw. $[\text{RE}(\text{OH})\text{RE}]^{5+}$ -Ionen absorbieren in den Bereichen $3569\text{--}3574/3537\text{--}3554\text{ cm}^{-1}$ (¹⁵N₂/LaNaY-75) und $3562\text{--}3569/3513\text{--}3522\text{ cm}^{-1}$ (¹⁵N₂/CeNaY-62). Die schwachen Banden bei $3451/3421\text{--}3425$ (¹⁵N₂/LaNaY-75) und $3458\text{--}3459/3429\text{--}3430\text{ cm}^{-1}$ (¹⁵N₂/CeNaY-62) können möglicherweise Valenzschwingungen aggregierten Wassers (?) auf Platz II' zugeordnet werden, das mit ¹⁵N₂ im Superkäfig wechselwirkt. Die Spektren der unbeladenen, vakuumdehydratisierten LaNaY-75- und CeNaY-62-Zeolithe im OH-Streckschwingungsbereich entsprechen in guter Näherung den Kurven a in Abb. 5-11 und 5-13, letztgenannte Banden sind jedoch gegenüber dem Untergrund der intensiven Absorption um $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ kaum zu beobachten. Entsprechende Absorptionsbanden scheinen durch die Anwesenheit von Sondenmolekülen im Superkäfig „intensiviert“ zu werden. Verschiebungen konnten hier nicht detektiert werden. Im N₂-Streckschwing-

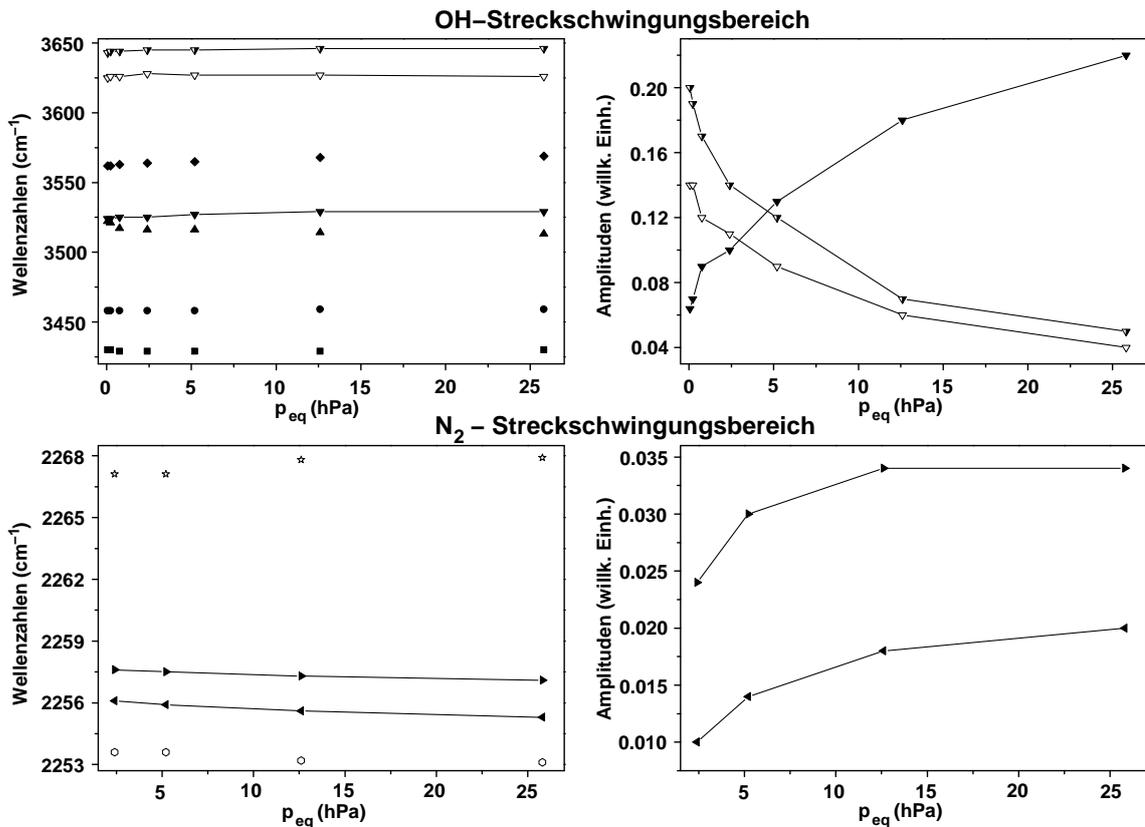


Abb. 5-14: Änderungen der Wellenzahlen und Amplituden im OH- und N₂-Streckschwingungsbereich als Funktion des Gleichgewichtsdrucks p_{eq} für das System $^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$. Die Wellenzahlen und Amplituden wurden durch Anpassungen von Linearkombinationen aus 7 bzw. 4 Gaußkurven (22 bzw. 13 zu optimierende Parameter) an die einzelnen experimentellen Messkurven im OH-/N₂-Valenzschwingungsbereich gewonnen. Entsprechendes in den jeweiligen Streckschwingungsbereichen ist durch identische Symbole (teilweise mit Verbindungslinien) gekennzeichnet.

ungsbereich nehmen die zentralen Komponenten bei 2257–2257.5/2255.1–2255.7 und 2257.1–2257.6/2255.3–2256.1 cm⁻¹ mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck kontinuierlich zu (siehe Abb. 5-12 und 5-14); sie werden den N₂-Fundamentalschwingungen der OH···N₂- und Na⁺(SII)···N₂-Adsorptionskomplexen zugeschrieben. Die Bandenfüße bei 2251/2253.1–2253.6 cm⁻¹ und 2267–2267.1/2267.1–2267.9 cm⁻¹ ($^{15}\text{N}_2/\text{LaNaY-75}$ und $^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$) können vorläufig in Analogie zu der Interpretation der Spektren von $^{15}\text{N}_2$ auf NaY als Indiz für die Sensitivität der Sonde gegenüber variierendem Aluminium-Gehalt im Sechsring aufgefasst werden. Die sehr schwachen Banden bei ~2296 cm⁻¹ zeigen einmal mehr die Anwesenheit von $^{14}\text{N}\equiv^{15}\text{N}$ aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung; entsprechende Zuweisungen können in Analogie zu Kap. 5.1.1 getroffen werden.

Als Fazit dieser FTIR-Messungen kann also festgehalten werden, dass der wässrige Eintausch von Seltenerdmetall-Ionen wie La^{3+} und Ce^{3+} in NaY sowie die anschließende Dehydratisierung in erster Linie zur Bildung stark brønstedsaurer Zeolithe führt (vergleiche Kap. 1 und 2.2.3.1). Die Präparation mittels hochgeladener Kationen, deren Hydrathüllen unter Wärmeeinfluss dissoziieren, „wandelt“ damit quasi einen rein lewissauren NaY in Zeolithe um, die vornehmlich durch das Vorhandensein von aciden Si–OH–Al-Gruppen, die mit molekularem Stickstoff wechselwirken, gekennzeichnet sind. Eine Adduktbildung mit „nackten“ Seltenerdmetall-Ionen, also Kationen, die weder von H_2O -, OH^- - oder Oxo-Liganden umgeben sind und nur von Gerüstsauerstoff-Atomen koordiniert werden, kann vollständig ausgeschlossen werden, da infolge der Proportionalität zwischen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ und der elektrischen Feldstärke E (und damit auch $\Delta \tilde{\nu}_{\text{N}_2} \propto \frac{q}{r^2}$ (siehe Kap. 5.1.1)) und aufgrund der hohen kationischen Ladung(sdichte) mit weitaus größeren Rotverschiebungen (verglichen mit den Untersuchungen an NaY, siehe Abb. 5-2) gerechnet werden müsste. Stattdessen lassen die Spektren den Schluss zu, dass die angesprochen Seltenerdmetall-Spezies auf Positionen sitzen, die den Sondenmolekülen im Superkäfig *nicht* zugänglich sind.

Detailliertere und verlässlichere Zuweisungen von Absorptionsbanden im OH- und N_2 -Valenzschwingungsbereich von $^{15/14}\text{N}_2/\text{RENaY}$ -Systemen sind unter Umständen nur durch Kombination quantenchemischer Rechnungen mit systematischen IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen möglich. Die experimentellen Arbeiten müssten z.B. den Einfluß unterschiedlicher Gehalte an nichtausgetauschten Alkalimetall-Ionen auf Veränderungen der Lage und Form der Absorptionsbanden im OH- und N_2 -Streckschwingungsbereich erforschen. Die Raman-Spektroskopie könnte zusätzliche Informationen bezüglich Schwingungen der Kationen auf ihren Positionen und deren Beeinflussung durch anwesende Sondenmoleküle liefern. Die Hauptaufgabe quantenchemischer Rechnungen bestünde dann in der theoretischen Voraussage von Schwingungswellenzahlen anhand von Modellsystemen, um Einflussfaktoren auf Bandenpositionen erkennen und eventuell quantifizieren zu können.

5.2 Resultate quantenchemischer Rechnungen

5.2.1 Cu-Cluster und Ethen-Adsorptionskomplexe

5.2.1.1 Geometrien

Die optimierten Geometrien des Cu(II)- und Cu(III)-Clusters sowie der entsprechenden Adsorptionskomplexe mit Ethen sind in Abb. 5-15 und 5-16 dargestellt. Die Cu–O, Cu–C, C–C-Bindungsabstände (in Å) sind an den O-Atomen und den entsprechenden Bindungen aufgeführt.

Das Kupfer-Kation auf Platz II sitzt über einem 12-gliedrigen Ring, der aus 6 O-, 5 Si- und einem Al-Atom zur Ladungskompensation besteht (siehe Abb. 5-15). Die Abstände zu den Sauerstoff-Atomen O4, O8 und O12, die in das Zentrum des Rings weisen, betragen 1.95, 2.03 und 2.15 Å, während die anderen Cu–O-Abstände im Bereich zwischen 2.95 und 3.17 Å liegen. Aufgrund der negativen Ladung des 12-Rings, die sich hauptsächlich am Aluminium-Atom befindet, tritt eine Verschiebung des Cu⁺-Ions aus der Mitte des Rings in Richtung des Aluminiums ein, die anhand der kürzeren Cu–O4 und Cu–O6-Abstände (1.95 und 2.95 Å) nachgewiesen werden kann. Der *senkrechte* Abstand des Cu⁺-Ions von der Ebene, die durch die 6 T-Atome aufgespannt wird, beträgt 0.52 Å und entspricht damit in guter Näherung dem Ionenradius von ~ 0.46 Å für Cu⁺; das Ion befindet sich also direkt über dieser Ebene. In Gegenwart von C₂H₄ wird die nahezu planare, trigonale Koordination zwischen dem Übergangsmetall-Zentrum und den drei nächsten Sauerstoff-Liganden (das Cu⁺-Ion liegt 0.22 Å über der durch die Sauerstoff-Atome O4, O8

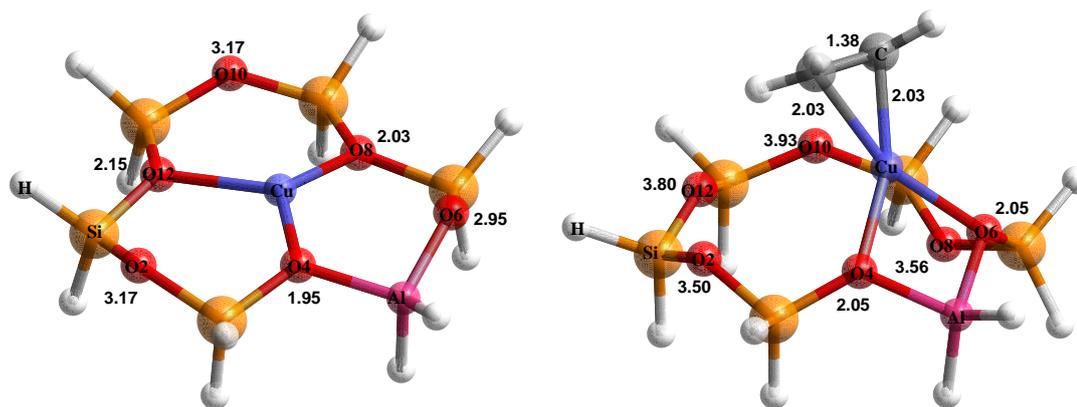


Abb. 5-15: Optimierte Strukturen des Cu(II)-Clusters und des Cu(II)–C₂H₄-Komplexes in *Ball&Stick*-Darstellung. Die Abstände (in Å) sind an den Sauerstoff-Atomen (Cu–O-Bindungen) bzw. an den entsprechenden Bindungen vermerkt.

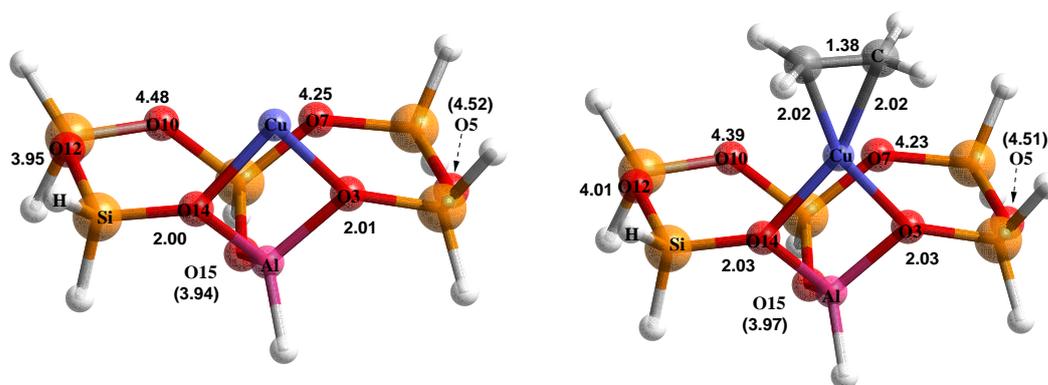


Abb. 5-16: Optimierte Strukturen des Cu(III)-Clusters und des Cu(III)-C₂H₄-Komplexes in *Ball&Stick*-Darstellung. Die Abstände (in Å) sind an den Sauerstoff-Atomen (Cu-O-Bindungen) bzw. an den entsprechenden Bindungen vermerkt.

und O12 gebildeten Ebene) *vollständig* aufgehoben. Das Kupfer-Kation wird in Richtung des O6-Atoms verschoben und der entsprechende Abstand verkleinert sich von 2.95 auf 2.05 Å, während die gegenüberliegende Cu–O12-Bindung auf 3.80 Å verlängert wird. Die Metall–Sauerstoff-Bindungen zu den Atomen O2 und O10, die beide wie O6 vor der Adsorption von Ethen in Richtung des Superkäfigs weisen, werden ebenfalls um 0.33 bzw. 0.76 Å verlängert. Das Atom O8 wird zusätzlich um die Kern-Kern-Verbindungsline der benachbarten Si-Atome nach unten gedreht (siehe Abb. 5-15), was zu einem vergrößerten Cu–O8-Abstand von 3.56 Å führt. Einzig die Cu–O4-Bindungslänge bleibt nahezu unverändert. Der senkrechte Abstand zu der Ebene der 6 T-Atome vergrößert sich infolge der Wechselwirkung mit Ethen von 0.52 auf 1.98 Å, und es resultiert eine Zweifach-Koordination des Cu⁺-Ions durch die Sauerstoff-Liganden O4 und O6 (beide 2.05 Å entfernt), während Ethen auf der gegenüberliegenden Seite seitlich an das Metall-Zentrum gebunden ist. Insgesamt ergibt sich eine nahezu planare Vierfach-Koordination des Kupfer-Ions. Beide Kohlenstoff-Atome sind 2.03 Å vom Metall-Zentrum entfernt; die CC-Bindung erfährt gegenüber der Gasphase eine Verlängerung um 0.05 Å auf 1.38 Å. Zusätzlich geht die Planarität des Ethens infolge der Wechselwirkung mit Cu⁺ verloren. Das kann aus dem Winkel zwischen den beiden CH₂-Ebenen abgeleitet werden, der von 180° auf 157.6° im adsorbierten Zustand abnimmt (siehe Abb. 5-15).

Im Gegensatz zum Cu(II)-Cluster zeigt das Cu⁺-Ion des Cu(III)-Clusters eine Zweifach-Koordination zu den Sauerstoff-Liganden O3 und O14 mit Bindungsabständen von 2.00 bzw. 2.01 Å (siehe Abb. 5-16). Alle anderen Sauerstoff-Atome sind mindestens 3.94 Å (O15) oder weiter vom Metall-Zentrum entfernt. Verglichen mit den dramatischen Änderungen der Koordinationssphäre des Cu⁺-Ions

auf Platz II treten in Gegenwart von Ethen nur geringfügige Zunahmen der zwei Cu–O-Bindungsabstände um 0.02 bzw. 0.03 Å auf. Die Cu–C-Bindungen sind beide 2.02 Å lang, d.h. 0.01 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen im Cu(SII)–C₂H₄-Komplex, und die CC-Bindungslänge beträgt 1.38 Å. Die Verzerrung des Ethens aus der Planarität ist für die Wechselwirkung mit dem Cu(SIII)-Cluster ausgeprägter, so dass ein Winkel von 156.2° zwischen den zwei CH₂-Ebenen resultiert.

Die unsymmetrische Erweiterung des Cu(SII)-Clusters um zwei OH-Gruppen am Al-Atom führt zu einer anderen Koordinationsgeometrie des Cu⁺-Ions bezüglich der Sauerstoff-Liganden. Cu⁺ ist hier näherungsweise zweifach linear durch die Atome O6 und O12 mit Abständen von 1.93 und 2.07 Å koordiniert. Diese veränderte Geometrie um das Cu⁺ resultiert in erster Linie aus den unterschiedlichen Zwangsbedingungen bezüglich der T-Atome, die in direkter Folge die Flexibilität und Orientierung der O-Atome im Ring massiv beeinflussen. Der entsprechende Ethen-Komplex zeigt jedoch erstaunlicherweise die bekannte seitliche Koordination des Olefins an das Metall-Zentrum mit Cu–C-Bindungsabständen von 2.02 und 2.03 Å und einer CC-Bindungslänge von 1.38 Å. Die Koordinationssphäre des Cu⁺-Ions wird durch die 2.02 und 2.04 Å entfernten O4- und O6-Atome ergänzt, und es resultiert eine nahezu planare Vierfach-Koordination des Cu⁺, die der in Abb. 5-15 ähnelt. Die symmetrische Substitution aller terminaler H-Atome durch OH-Gruppen führt nach Optimierung der Geometrie unter den in Kap. 4.3 angeführten Zwangsbedingungen (Relaxation aller 6 T-Atome) zu der aus Abb. 2-3 und 5-15 bekannten Struktur des 12-Ring-Fragmentes: die T-Atome bilden näherungsweise die Form eines Sechsecks und sind über jeweils drei nach innen bzw. außen gerichtete Sauerstoff-Atome miteinander verbunden. Das Cu⁺-Ion ist trigonal durch die nach innen weisenden O-Atome koordiniert und in Richtung des Al-Atoms verschoben (Cu–O-Abstände: 1.97 (in direkter Nachbarschaft zu Al), 2.07 und 2.26 Å). Diese Erweiterung des Cu(SII)-Clusters ist damit offensichtlich in sich konsistent und ausgewogen. Der entsprechende Ethen-Komplex zeigt erneut die Vierfach-Koordination des Cu⁺ mit seitlich gebundenem C₂H₄ (1.38 (C–C) und 2.03 Å (2×, Cu–C) und den zwei dem Aluminium direkt benachbarten O-Atomen (2.06 bzw. 2.11 Å (Cu–O)). Die Erweiterungen des Cu(SII)-Clusters sowie des entsprechenden Ethen-Komplexes zeigen, dass die Koordinationsgeometrie des Cu⁺-Ions in Gegenwart von Ethen kaum durch die unterschiedlichen Zwangsbedingungen und terminalen Gruppen am Aluminium beeinflusst wird. Vielmehr scheint diese Koordination charakteristisch für das betrachtete 12-Ring-Fragment mit einem Al-Atom. Aufgrund des beträchtlichen Rechenaufwandes und der Vermutung, dass der lokale Charakter dieser Geometrie höchstwahrscheinlich zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Eigenschaften des adsorbierten Ethens führen würde, wird auf weitere Untersuchungen erweiterter Clustermodelle verzichtet.

Die Ermittlung der genauen Koordinationsgeometrie des Ethens an Übergangsmetall-Ionen wie Cu⁺, Ag⁺ und Au⁺ war auch Gegenstand quantenmechanischer Rech-

nungen auf DFT-, MP2- und CCSD(T)-Niveau (Coupled Cluster Single Double (Triple)).¹⁹⁶ In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abb. 5-15 und 5-16 werden für $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cu}^+$ eine η^2 -Koordination des Ethens (C_{2v} -Symmetrie) sowie Cu–C- bzw. CC-Bindungslängen von 2.02 bis 2.10 Å bzw. 1.37 bis 1.38 Å gefunden. DFT- und MP2-Rechnungen sagen ebenfalls eine seitliche Koordination des Ethens für die Wechselwirkung mit Silanol- und Si–OH–Al-Gruppen voraus.^{193,197} Wie aus experimentellen Resultaten bereits vermutet, sitzt Ethen auf der Spitze der verbrückenden OH-Gruppe mit $\text{C}\cdots\text{HO}$ -Bindungsabständen zwischen 2.25 und 2.30 Å. Die CC-Bindungslänge beträgt 1.34 (B3LYP/6-31G**) ¹⁹³ bzw. 1.35 Å (MP2/DZP)¹⁹⁷ (Double Zeta plus Polarization) und ist damit nur um ~ 0.01 Å gegenüber dem ungestörten Zustand (Gasphase) verlängert.

5.2.1.2 Partitionierung der Cluster–Ethen-Wechselwirkungsenergien

Tab. 5-2 zeigt die berechneten Wechselwirkungsenergien der Cu(SII)– C_2H_4 - und Cu(SIII)– C_2H_4 -Komplexe auf B3LYP-Niveau mit und ohne Relaxation der entsprechenden Monomere, d.h. der jeweiligen Cu-Cluster und Ethen. Um den Basissatz-Superpositionsfehler abschätzen zu können, wurde die sog. Counterpoise-Korrektur (CP) nach Boys und Bernardi¹⁹⁸ durchgeführt. Zum Vergleich erhält Tab. 5-2 zwei unterschiedliche, mit der Beladung variierende Adsorptionswärmen von Ethen auf Cu^+Y , die aus mikrokalorimetrischen Messungen abgeleitet wurden.¹⁹⁹

Die ΔE -Werte des Cu(SII)– C_2H_4 -Komplexes mit und ohne Relaxation der Monomere sind signifikant verschieden, während die Ergebnisse des Cu(SIII)– C_2H_4 -Adsorptionskomplexes einander ähneln (siehe Tab. 5-2). Diese Unterschiede resultie-

Tab. 5-2: Berechnete Wechselwirkungsenergien der Cu(SII)– C_2H_4 - und Cu(SIII)– C_2H_4 -Komplexe (siehe Abb. 5-15 und 5-16) auf B3LYP-Niveau (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹⁸²

	Cu(SII)– C_2H_4		Cu(SIII)– C_2H_4	
	relaxiert ^a	unrelaxiert ^b	relaxiert	unrelaxiert
ΔE^c	–98	–166	–155	–172
BSSE ^d		–11		–11
ΔE_{BSSE}^e	–87	–155	–144	–161
Exptl. ^f	–55 bis –35		–90 bis –65	

^aRelaxation der entsprechenden Monomere (Cu(SII)- bzw. Cu(SIII)-Cluster und Ethen). ^bKeine Relaxation. ^cWechselwirkungsenergie ohne Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehlers (BSSE). ^dSog. Counterpoise-Korrektur (CP)¹⁹⁸ zur näherungsweise Ermittlung des BSSE. ^eCP-korrigierte Wechselwirkungsenergien. ^fMögliche Zuweisung der experimentellen Adsorptionswärmen von Ethen auf Cu^+Y in Abhängigkeit der Bedeckung mit Adsorbat (siehe Lit. 199 für detaillierte Informationen).

ren aus den für Bindungsbildung notwendigen Strukturänderungen, die die Verzerrungen planaren Ethens und der relaxierten Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster zu den entsprechenden Monomeren in den Adsorptionskomplexen umfassen. Beide Prozesse erhöhen die Energie der monomeren Teile, d.h. im einzelnen um 13 bzw. 15 kJ·mol⁻¹ (Cu(II)-C₂H₄/Cu(III)-C₂H₄), was die Geometrieänderungen des Ethens betrifft, und um 55 bzw. 2 kJ·mol⁻¹ aufgrund der Verzerrungen des Cu(II)- bzw. Cu(III)-Clusters. Die CP-Korrekturen des BSSE sind für beide Komplexe identisch und belaufen sich auf 6–11 % der unkorrigierten Wechselwirkungsenergien.

Die Differenz von 57 kJ·mol⁻¹ zwischen den zwei ΔE_{BSSE} -Werten, die auf der Basis der relaxierten Monomere berechnet wurden (siehe Tab. 5-2), können damit dem Energiebedarf zugeschrieben werden, der für die Verzerrung des Cu(II)-Clusters zu dem entsprechenden, monomeren Teil im Adsorptionskomplex notwendig ist. Diese Erklärung erscheint anhand der dramatischen Geometrieänderungen des Cu(II)-Clusters plausibel (siehe Abb. 5-15 in Kap. 5.2.1.1). Verglichen damit bleibt die Struktur des Cu(III)-Clusters in Anwesenheit von Ethen nahezu unverändert.

Wie aus Tab. 5-2 entnommen werden kann, sind die berechneten Wechselwirkungsenergien mit Relaxation der Monomere größer als die beobachteten Adsorptionswärmen; der Trend der experimentellen Werte wird jedoch richtig wiedergegeben. Mehrere Gründe können für die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Adsorptionswärmen angeführt werden:

- Die verwendeten Clustermodelle enthalten jeweils nur *ein* Aluminium-Atom zur Ladungskompensation, d.h. Variationen des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses innerhalb des 12-Ring-Fragmentes um Platz II können somit *nicht* berücksichtigt werden. Die gewählten Cluster und die entsprechenden Komplexe können damit das mittlere $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ~ 2.6 für einen Y-Zeolithen (siehe Tab. 3-1) nicht richtig wiedergeben. Um dieser „Bulk“-Eigenschaft besser Rechnung tragen zu können, müssten in Anlehnung an die Arbeit von Vaysilov *et al.*¹⁸ Clustermodelle und Komplexe konstruiert und optimiert werden, die ein, zwei bzw. drei Aluminium-Atome enthalten. Um die Wechselwirkung zwischen Metall-Ion und zum geladenen 12-Ring nicht zu über- und die zwischen Cu⁺ und Ethen nicht zu unterschätzen, wären Ladungskompensationen solcher Clustermodelle vermutlich unverzichtbar.¹⁸
- Finite Cluster zur Modellierung spezieller Adsorptionsplätze sind für die Beschreibung der Umgebung innerhalb des Zeolithen ungeeignet. Das kann zu einer Überschätzung der Adsorbat-Cluster-Wechselwirkung führen, da langreichweitige Wechselwirkungen völlig vernachlässigt werden. Letztere könnten durch einen sog. kombinierten QM-Pot-Ansatz (*combined quantum mechanics-interatomic potential function*) von Sauer *et al.*^{200,201} berücksichtigt werden, der eine Einbettung finiter Fragmente in das umgebende periodische Zeolithgerüst erlaubt.⁴³⁻⁴⁵

- Die quantenmechanischen Rechnungen stützen sich auf ganz bestimmte Adsorptionsplätze, die anhand gemittelter kristallographischer Daten definiert und charakterisiert wurden. Andere Plätze und deren Verteilung über die Elementarzelle des Zeolithen sind durch die in den Abb. 5-15 und 5-16 dargestellten Modelle nicht abgedeckt. Mikrokalorimetrische Messungen als Funktion der Beladung liefern jedoch experimentelle Daten, die einen gewichteten Durchschnitt aller möglichen Adsorptionswärmen darstellen. Folglich sind die beobachteten Werte kleiner als die berechneten.

NAO/NBO-Analysen der Adsorptionskomplexe deuten die Bindung zwischen Ethen und den entsprechenden Clustern als *ausschließlich* nichtkovalente, zwischenmolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Die Summe der „natürlichen“ Ladungen aller Atome der Cu-Cluster im relaxierten Zustand bzw. in den Adsorptionskomplexen erlaubt die Voraussage eines Netto-Ladungstransfers (CT, *charge transfer*) von 0.12/0.13 e von dem Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster auf das Adsorbat Ethen. Diese CTs können in erster Linie auf zwei synergetische Cu-C₂H₄-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die σ -Hinbindung führt zu einer Entvölkerung des π -NBOs ($\sim 97\%$ p-Charakter) des Ethens um 0.13/0.14 e aufgrund der Bindungsbildung mit dem Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster sowie einer entsprechenden Besetzungszunahme des NBOs am Kupfer ($\sim 97\%$ s-Charakter). Auf der anderen Seite resultiert aus der π -Rückbindung eine Entleerung des Cu-NBOs (reiner d-Charakter) um 0.24/0.25 e sowie eine damit einhergehende Besetzungszunahme des antibindenden π^* -NBOs am Ethen.¹⁸²

Die Resultate der RVS-Analyse und der LMP2-Partitionierung der Korrelationsenergie (siehe Kap. 4.2.2) sind in Tab. 5-3 zusammengefasst, die in zwei Teile unterteilt ist: der obere Teil zeigt die Energiebeiträge gemäß der RVS-Analyse, der untere enthält die Terme, die sich zu E_{corr} , der LMP2-Korrelationsenergie aufsummieren. Zusätzlich sind sowohl die gesamte LMP2-Wechselwirkungsenergie (E_{tot}) als auch die Summe aller *attraktiven* Beiträge mit Ausnahme der BSSE-Korrektur und restlicher Terme ($\sum_{\text{tot, attractive}}$) am Ende der Tab. 5-3 aufgeführt. Die Ergebnisse der RVS-Analyse liefern für beide Adsorptionskomplexe ähnlich große, attraktive elektrostatische Energien (E_{ES}), die durch die entsprechenden Austausch-Repulsionsenergien (E_{EXR}) überkompensiert werden. Die Summe dieser letztgenannten Beiträge ist der Energieverlust, den beide Monomere des Komplexes erfahren, wenn sie zusammengebracht werden, und die Gesamtwellenfunktion das antisymmetrisierte Produkt der unrelaxierten, besetzten Orbitale auf {A} und {B} darstellt. Folglich berücksichtigen diese Beiträge ausschließlich *sterische* Wechselwirkungen. Weitere attraktive Terme der Wechselwirkungsenergie auf HF-Niveau (E_{INT}) resultieren aus orbitalen Wechselwirkungen, d.h. der Polarisationsenergie ($E_{\text{PL(EX)}\{A\}}$ und $E_{\text{PL(EX)}\{B\}}$) und, besonders deutlich, CT-Energiebeiträgen ($E_{\text{CT(EX)}\{A\rightarrow B\}}$ und $E_{\text{CT(EX)}\{B\rightarrow A\}}$). Diese Ergebnisse sind für beide Adsorptionskomplexe nahezu äquivalent (siehe Tab. 5-3); die geringfügig größere Wechselwirkungsenergie (E_{INT}) von $-68.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für

Tab. 5-3: Resultate der RVS-Analyse auf HF-Niveau und der LMP2-Partitionierung der Korrelationenenergie für den Cu(II)–C₂H₄- und den Cu(III)–C₂H₄-Komplex. Alle Werte in kJ·mol⁻¹ bzw. Beiträge als Prozentsatz der Summe aller attraktiven Terme.¹⁸²

	Cu(II){A}–C ₂ H ₄ {B}			Cu(III){A}–C ₂ H ₄ {B}		
	RVS	LMP2- Part.	Beitr. (%)	RVS	LMP2- Part.	Beitr. (%)
E_{ES}^a	-281.81		52	-284.75		51
E_{EXR}^b	+386.97			+390.42		
$E_{PI(EX)\{A\}}^c$	-24.32	}	9	-24.81	}	8
$E_{PI(EX)\{B\}}^c$	-22.30			-21.81		
$E_{CT(EX)\{A\rightarrow B\}}^d$	-53.89	}	19	-58.29	}	20
$E_{CT(EX)\{B\rightarrow A\}}^d$	-51.80			-52.29		
$E_A^{BSSE,e}$	-2.16			-1.23		
$E_B^{BSSE,e}$	-3.78			-3.74		
E_{RES}^f	-11.43			-11.97		
E_{INT}^g	-64.52			-68.47		
E_{disp}^h		-18.85	3	-14.03		3
$E_{ex-disp}^i$		-3.93	1	-4.38		1
E_{ionic}^j		-65.64	12	-67.35		12
$E_{intra-corr}^k$		-23.33	4	-26.09		5
E_{corr}^l		-111.75		-111.85		
E_{tot}^m		-176.27		-180.32		
$\sum_{tot, attractive}^n$		-545.87		-553.80		

^aElektrostatische Energie. ^bAustausch-Repulsionsenergie. ^cPolarisationsenergie von A bzw. B. ^dCharge-transfer von A nach B und umgekehrt. ^eBSSE-Korrektur des CT von A nach B und umgekehrt. ^fRestliche Energietermine. ^gGesamte Wechselwirkungsenergie gemäß der RVS-Analyse. ^{h-k} Beiträge zu E_{corr} , der LMP2-Korrelationsenergie aufgrund von Effekten wie *dispersive Kopplung*^h, *Dispersion-Austausch*ⁱ, *ionische Anregung*^j und *intramolekulare Korrelation*^k. ^lLMP2-Korrelationsbeitrag zur gesamten Wechselwirkungsenergie. ^mGesamte LMP2-Wechselwirkungsenergie, $E_{tot} = E_{INT} + E_{corr}$. ⁿSumme aller *attraktiven* Beiträge außer ^e und ^f.

den Cu(III)–C₂H₄-Komplex kann ausgeprägteren CT-Termen zugeschrieben werden. Wenn die Überlegungen auf das unkorrelierte Niveau der RVS-Analyse begrenzt werden, können die folgenden attraktiven Beiträge, d.h. der E_{ES} -, beide Polarisations- und CT-Energietermine, als Bruchteil ihrer Summe abgeleitet werden: 65/64 %, 11/11 % und 24/25 % (Cu(II)–C₂H₄/Cu(III)–C₂H₄-Komplex). Die entsprechenden Werte der elektrostatischen Energie (65/64 %) und der orbitalen Bei-

träge (35/36 %) stimmen näherungsweise mit den Ergebnissen von Hertwig *et al.*¹⁹⁶ überein, die den $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ -Komplex mit Hilfe der auf die quasi-relativistischen Rechnungen angewandten KM-Analyse untersuchten. Sie berechneten Energiebeiträge von 57 % und 43 % für die elektrostatische bzw. orbitale Wechselwirkung. Zwei Hauptbeiträge (25 und 14 %) der letztgenannten Wechselwirkung konnten als σ -Hinbindung und π -Rückbindung gemäß dem qualitativen Dewar-Chat-Duncanson-Modell^{180,181} identifiziert werden.¹⁹⁶

Eine exakte Behandlung von Wechselwirkungsenergien verlangt die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten, die mittels der LMP2-Energiepartitionierung analysiert wurden (siehe Tab. 5-3). Mindestens 62 % der gesamten LMP2-Wechselwirkungsenergie resultieren aus Beiträgen, die der Elektronenkorrelation Rechnung tragen. Die LMP2-Korrelationsenergie E_{corr} von -111.75 und $-111.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{Cu}(\text{SII})\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}/\text{Cu}(\text{SIII})\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$ Komplex) wird durch CT-Beiträge von $\sim 59\%$ bzw. $\sim 60\%$ aufgrund von Effekten der *ionischen Anregung* (E_{ionic}) dominiert. Die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation führt primär zu einer Abnahme des Prozentsatzes an elektrostatischer Energie zugunsten der gesamten CT-Beiträge. Entsprechend obiger Diskussion umfassen die elektrostatischen Terme wenigstens die Hälfte aller attraktiven Beiträge, während sich der Rest in CT-Beiträge von 31 bzw. 32 % ($\text{Cu}(\text{SII})\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}/\text{Cu}(\text{SIII})\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$ Komplex) und Energierterme aufspalten lässt, die auf Polarisation, dispersive Kopplung, intramolekulare Korrelation usw. zurückgeführt werden. Die eminent wichtige Rolle des CTs, die bereits durch die NAO/NBO-Analyse vorausgesagt wurde, wird sowohl durch die RVS-Analyse als auch die LMP2-Partitionierung der Korrelationsenergie eindrucksvoll untermauert.

5.2.1.3 Berechnung der Schwingungswellenzahlen adsorbierten Ethens

Ein vornehmliches Ziel dieser theoretischen Studie ist die Untersuchung der FTIR-Spektren von Ethen auf vakuumdehydratisiertem CuNaY-64 (siehe Kap. 5.1.2.2). Motivation dabei war der Versuch, das Auftreten zweier Komponenten der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ auf der Grundlage zweier Modellsysteme zu erklären, die aus Ethen in Wechselwirkung mit dem $\text{Cu}(\text{SII})$ - bzw. $\text{Cu}(\text{SIII})$ -Cluster bestehen (siehe Abb. 5-15 und 5-16). Die Annahme zweier kristallographisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze für Ethen im Superkäfing wird durch die Resultate von Maxwell *et al.* gestützt (siehe Kap. 4.3).⁴¹

Tab. 5-4 fasst die experimentellen ($\tilde{\nu}_{\text{exp}}$) und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{calc}}$) sowie die Verschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}}$) von Ethen vor und nach der Adsorption auf zwei verschiedenen Kupfer-Positionen zusammen. Zusätzlich enthält Tab. 5-4 eine mögliche Zuweisung experimenteller Wellenzahlverschiebungen, die durch die korrelierte Evolution entsprechender Komponenten der Banden $\tilde{\nu}_2$, $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_{12}$ mit zunehmender Beladung an Ethen bestätigt wird.

Tab. 5-4: Vergleich der experimentellen und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}$) und Wellenzahlverschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}$, in cm^{-1}) von Ethen in der Gasphase und adsorbiert auf zwei unterschiedlichen Kupfer-Positionen (als Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster bezeichnet).^{a, 182}

C ₂ H ₄ (g)					Cu(II)-C ₂ H ₄		Cu(III)-C ₂ H ₄	
Num.	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	Sym./Akt. ^b	Mode ^c	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}}$
$\tilde{\nu}_1$	3022	A _g /RE	CH ₂ s str	3144	~ -11	-15	~ -11	-17
$\tilde{\nu}_2$	1625	A _g /RE	CC str	1696	-80 ^d	-131	-90 ^d	-131
$\tilde{\nu}_3$	1344	A _g /RE	CH ₂ scis	1366	-66 ^d	-70	-80 ^d	-74
$\tilde{\nu}_4$	1026	A _u /-	CH ₂ twist	1057	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
$\tilde{\nu}_5$	3083	B _{3g} /RE	CH ₂ a str	3209	<i>g</i>	+6	<i>g</i>	±0
$\tilde{\nu}_6$	1222	B _{3g} /RE	CH ₂ rock	1229	<i>e</i>	-10	<i>e</i>	-15
$\tilde{\nu}_7$	949	B _{3u} /IR	CH ₂ wag	968	~ -19	<i>f</i>	~ -19	<i>f</i>
$\tilde{\nu}_8$	940	B _{2g} /RE	CH ₂ wag	960	~ -10 (?)	<i>f</i>	~ -10 (?)	<i>f</i>
$\tilde{\nu}_9$	3105	B _{2u} /IR	CH ₂ a str	3237	~ -21	+2	~ -21	-5
$\tilde{\nu}_{10}$	826	B _{2u} /IR	CH ₂ rock	826	~ -20	<i>f</i>	~ -20	<i>f</i>
$\tilde{\nu}_{11}$	2989	B _{1u} /IR	CH ₂ s str	3127	~ -3	-7	~ -3	-7
$\tilde{\nu}_{12}$	1442	B _{1u} /IR	CH ₂ scis	1445	-14 ^d	-12	-16 ^d	-7

^aAlle Wellenzahlen bzw. Wellenzahlverschiebungen wurden *nicht* skaliert. ^bSymmetrien (Irreduzible Darstellungen) und Aktivitäten der Schwingungsmoden gasförmigen Ethens als Vertreter der Punktgruppe D_{2h} (z||CC-Achse, x⊥Molekülebene). ^cNäherungsweise Beschreibung der Normalmoden. s und a beziehen sich auf die lokale Symmetrie der CH₂-Gruppen. ^dDie Zuweisung wird durch die Korrelation mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck an Ethen untermauert (siehe Kap. 5.1.2.2 Abb. 5-8, hf- und lf-Komponenten der Absorptionsbanden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ (und $\tilde{\nu}_{12}$) sowie Tab. 5-1 und deren Fußnoten). ^eSehr intensive Absorptionen des zeolithischen Matrixmaterials zwischen 1250 und 950 cm^{-1} verhindern die Beobachtung von „lokalen“ Schwingungen des Ethens. ^fZuweisung aufgrund starker Schwingungskopplung mit Schwingungen des Zeolithen nicht möglich. ^gAbsorptionsbande möglicherweise unter der breiten Bande um $\sim 3084 \text{ cm}^{-1}$ verborgen.

Das negative Vorzeichen der beobachteten Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_1$, $\Delta \tilde{\nu}_2$ und $\Delta \tilde{\nu}_3$ werden von den Rechnungen richtig wiedergegeben. Gleiches gilt für die Beträge der $\Delta \tilde{\nu}_1$ - und $\Delta \tilde{\nu}_3$ -Werte, während die für beide Adsorptionskomplexe berechnete Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_2$ von -131 cm^{-1} überschätzt wird und im Gegensatz zum Experiment *keine* zwei Komponenten aufweist (siehe Abb. 5-8). Rechnerisch konnten jedoch zwei verschiedene Wellenzahlen für die $\tilde{\nu}_3$ -CH₂-Scherenschwingung der beiden Ethen-Komplexe ermittelt werden ($\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}} = -66 / -80 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}} = -70 / -74 \text{ cm}^{-1}$). Eine ähnliche Unterscheidung zwischen den entsprechenden Schwingungsbanden $\tilde{\nu}_1$ wird durch die extrem geringen Intensitäten im CH-Streckschwingungsbereich (Abb. 5-8 **A**) verhindert, die keine verlässlichen Bandenzerlegungen erlauben.

Die berechneten Rotverschiebungen der Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ demons-

trieren eindrucksvoll die wichtige Rolle des CTs, die durch die NAO/NBO-Analysen sowie die Energiepartitionierungen auf HF- bzw. korreliertem Niveau vorausgesagt wurde (siehe Kap. 5.2.1.2). Sowohl die σ -Hinbindung als auch die π -Rückbindung schwächen die CC-Bindung, was insbesondere die stark gekoppelten Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ beeinflusst. Beide Rotverschiebungen passen auch gut zu den berechneten Verlängerungen der CC-Bindungen um jeweils 0.05 \AA (siehe Kap. 5.2.1.1). $\Delta \tilde{\nu}_{2, \text{calc}}$ ist jedoch signifikant größer als der gemessene Wert, selbst wenn eine gewisse experimentelle Unsicherheit, die durch verschiedenartige Adsorptionsplätze hervorgerufen wird, zugrunde gelegt wird. Da die berechneten Wechselwirkungsenergien gegenüber den experimentellen Werten deutlich zu groß sind, ist anzunehmen, dass die überschätzten Rotverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_2$ auf eine Überbewertung der CT-Beiträge der gesamten Wechselwirkungsenergien zurückgeführt werden können. Das führt zwangsläufig zu zu großen Wechselwirkungsenergien und CC-Bindungslängen und damit zu übertriebenen Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_2$. Dieser Umstand kann als Artefakt der Rechnungen aufgefasst werden, denn die verwendeten Modellsysteme können – wie bereits ausgeführt – keinerlei Umgebungseffekte berücksichtigen. Die leicht unterschiedlichen Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_3$ von -70 bzw. -74 cm^{-1} stimmen jedoch mit den kleinen Differenzen der CT-Beiträge überein, die anhand der RVS-Analyse und der LMP2-Partitionierung der Korrelationsenergie abgeleitet wurden (siehe Tab. 5-3).

Die wechselseitige Zuweisung der meisten anderen Schwingungen ist aufgrund schwacher und/oder überlappender Banden innerhalb des CH-Streckschwingungsbereichs erschwert oder wird durch intensive Absorptionen der Zeolithmatrix völlig verhindert (siehe Abb. 5-8 und Tab. 5-4). Zusätzlich können die berechneten, anhand ihrer Symmetrie identifizierten Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_7$, $\tilde{\nu}_8$ und $\tilde{\nu}_{10}$ gasförmigen Ethens infolge starker Schwingungskopplung mit den Moden des Zeolithgerüsts *nicht* den Entsprechungen im adsorbierten Zustand zugewiesen werden. Alle beobachteten Schwingungswellenzahlen von Ethen auf CuNaY-64 sind rotverschoben. Das gilt nicht für alle berechneten Werte, so zeigen die Schwingungen $\tilde{\nu}_5$ und $\tilde{\nu}_9$ des Cu(II)-C₂H₄-Komplexes den entgegengesetzten Trend. Die vorausgesagten Rotverschiebungen der CH-Streckschwingung $\tilde{\nu}_{11}$ stimmen jedoch gut mit den experimentellen Resultaten überein. Die berechneten Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{12}$ von -12 bzw. -7 cm^{-1} (siehe Tab. 5-4) widersprechen nicht nur den experimentellen Ergebnissen (siehe Kap. 5.1.2.2 und Tab. 5-1), sondern kontrastieren auch die entsprechenden Verschiebungen aller anderen Schwingungen mit Ausnahme der Moden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_{11}$. Man darf jedoch nicht vergessen, dass alle zuletzt genannten Wellenzahlverschiebungen klein sind und damit die Rechengenauigkeit der eingesetzten Methode deutlich unterschreiten.

In Hinblick auf die in Kap. 5.1.2.2 gegebene Interpretation der FTIR-Spektren von Ethen auf CuNaY-64, die auf der Symmetriereduktion $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ basiert, lässt sich festhalten, dass eine *eindeutige* Bestimmung der Symmetrie des adsorbierten Ethens

anhand der Spektren nicht möglich ist. So fallen mögliche Absorptionen der Schwingungen $\tilde{\nu}_4$ und $\tilde{\nu}_6$ in einen Bereich, der der FTIR-Spektroskopie nicht zugänglich ist, und die Identifizierung eventuell vorhandener Moden $\tilde{\nu}_5$ wird durch die Überlappung sehr schwacher Banden verhindert. Das Hauptproblem bei der gegenseitigen Zuweisung der Schwingungsmoden besteht darin, dass einerseits *nur* Ethen in der Gasphase oder im adsorbierten Zustand, und damit *a priori* 12 Schwingungen zu betrachten sind, die Berechnung der Schwingungswellenzahlen andererseits aber 87 (Cu(SII)-C₂H₄) bzw. 84 Normalmoden (Cu(SIII)-C₂H₄) liefert. Trotz des „lokalen“ Charakters einiger Moden ist die Identifizierung einzelner Schwingungen durch die verschiedenen Modellsysteme stark erschwert. Der Einsatz von Korrelationen zwischen verschiedenen Symmetrien wird durch die unterschiedliche Zahl an Schwingungsmoden komplett verhindert. Die Bestimmung der Symmetrie von Ethen im adsorbierten Zustand kann aber näherungsweise mittels der optimierten Geometrien der Adsorptionskomplexe erfolgen (siehe Abb. 5-15 und 5-16). So besitzt die Einheit der Summenformel C₂H₄ im Cu(SIII)-C₂H₄-Komplex innerhalb einer Toleranz von 0.05 Å C_{2v}-Symmetrie. Nachträglich ist damit die Annahme der Symmetriereduktion D_{2h} → C_{2v} gerechtfertigt.

5.2.2 Cu-Cluster und Ethin-Adsorptionskomplexe

5.2.2.1 Geometrien

Abb. 5-17 zeigt die optimierten Geometrien des Cu(SII)-C₂H₂- und Cu(SIII)-C₂H₂-Komplexes. An Atomen bzw. einzelnen Bindungen sind die betreffenden Bindungsabstände in Å angegeben. Die optimierten Strukturen der entsprechenden Cluster sind in Abb. 5-15 und 5-16 dargestellt und wurden bereits in Kap. 5.2.1.1 diskutiert.

Betrachtet man die jeweiligen Geometrien der Ethin-Adsorptionskomplexe, so fällt auf, dass sie denjenigen der Ethen-Komplexe sehr stark ähneln. In Analogie zur Bildung des Cu(SII)-C₂H₄-Komplexes erfährt der Cu(SII)-Cluster in Gegenwart von Ethin eine dramatische Strukturänderung. Die planare, trigonale Umgebung des Cu⁺-Ions geht komplett in eine annähernd planare Vierfach-Koordination durch die Sauerstoff-Atome O4 und O6 (2 × 2.04 Å (Cu-O)) und η²-gebundenes Ethin (1.97 bzw. 1.98 Å (Cu-C)) über. Damit verbunden ist eine starke Zunahme der Cu-O12-Bindungslänge von 2.15 auf 3.84 Å sowie des senkrechten Abstandes des Metall-Ions von der Ebene der 6 T-Atome (1.99 Å gegenüber 0.52 Å im Cu(SII)-Cluster). Der C-C-Bindungsabstand nimmt infolge der Adsorption um 0.03 Å auf 1.24 Å zu. Die beiden CCH-Winkel sind deutlich kleiner als in der Gasphase und betragen 163.2° und 165.3°.

Die Struktur des Cu(SIII)-Clusters erfährt durch die Wechselwirkung mit Ethin nur marginale Veränderungen (siehe Abb. 5-17 im Vergleich zu Abb. 5-16). Das Cu⁺-Ion ist durch die Sauerstoff-Atome O3 und O14 im Abstand von 2.03 und 2.02 Å

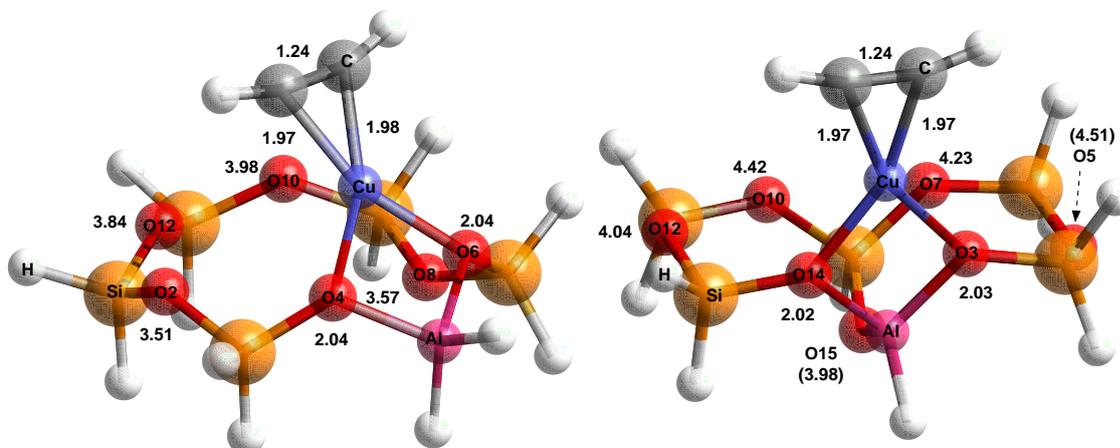


Abb. 5-17: Optimierte Strukturen der Ethin-Adsorptionskomplexe Cu(II)–C₂H₂ und Cu(III)–C₂H₂ in *Ball&Stick*-Darstellung. Die Abstände (in Å) sind an den Sauerstoff-Atomen (Cu–O-Bindungen) bzw. an den entsprechenden Bindungen vermerkt.

sowie seitlich gebundenes Ethin (2×1.97 Å (Cu–C)) vierfach-koordiniert. Die CC-Bindungslänge nimmt gegenüber der Gasphase um 0.03 Å auf 1.24 Å zu, und die CCH-Winkel werden auf 163.2° bzw. 163.4° reduziert.

Eine η^2 -Koordination des Adsorbats Ethin wird auch für die Wechselwirkung mit freien^{193,197} und verbrückenden OH-Gruppen^{193,197,202} sowie mit Ni²⁺-Ionen eines NiNaY-Zeolithen²⁰³ gefunden. Die T-förmigen Strukturen der entsprechenden OH \cdots C₂H₂-Addukte weisen C \cdots HO-Bindungsabstände von 2.38 (MP2/DZP)¹⁹⁷ bzw. 2.34 Å (B3LYP/6-31G^{**})¹⁹³ sowie $2.27/2.17$ (MP2/DZP)¹⁹⁷ und 2.20 Å (B3LYP/6-31G^{**})¹⁹³ auf. Im Gegensatz zu den Ethin-Adsorptionskomplexen in Abb. 5-17 wird die CC-Bindung infolge dieser Wechselwirkungen nur um ≤ 0.003 Å verlängert. Catlow *et al.* untersuchten das „nackte“ [Ni(C₂H₂)]²⁺-Ion auf BLYP/DNP-Niveau (Double Numerical plus Polarization) und fanden Ni–C- und C–C-Bindungslängen von 2.12 Å und 1.26 Å sowie einen CCH-Bindungswinkel von 169.0° .²⁰³ Eine Verlängerung der CC-Bindung um 0.05 Å passt damit gut zu den Geometrien in Abb. 5-17.

5.2.2.2 Partitionierung der Cluster–Ethin-Wechselwirkungsenergien

Die auf B3LYP-Niveau berechneten Wechselwirkungsenergien der Cu(II)–C₂H₂- und Cu(III)–C₂H₂-Komplexe mit und ohne Relaxation der einzelnen Monomere zeigt Tab. 5-5. Zur Abschätzung des BSSE wurde die CP-Korrektur angewandt.¹⁹⁸

Ähnlich den Ergebnissen in Kap. 5.2.1.2 sind die ΔE -Werte des Cu(II)–C₂H₂-Komplexes deutlich verschieden, während die des Cu(III)–C₂H₂-Komplexes von vergleichbarer Größe sind (siehe Tab. 5-5). Die Differenzen spiegeln die für die Kom-

Tab. 5-5: Berechnete Wechselwirkungsenergien der Cu(II)-C₂H₂- und Cu(III)-C₂H₂-Komplexe (siehe Abb. 5-15, 5-16 und 5-17) auf B3LYP-Niveau (in kJ·mol⁻¹).

	Cu(II)-C ₂ H ₂		Cu(III)-C ₂ H ₂	
	relaxiert ^a	unrelaxiert ^b	relaxiert	unrelaxiert
ΔE^c	-94	-171	-154	-180
BSSE ^d		-10		-11
ΔE_{BSSE}^e	-84	-161	-143	-169

^aRelaxation der entsprechenden Monomere (Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster und Ethin). ^bKeine Relaxation. ^cWechselwirkungsenergie ohne Korrektur des BSSE. ^dCP-Korrektur¹⁹⁸ zur näherungsweisen Ermittlung des BSSE. ^eCP-korrigierte Wechselwirkungsenergien.

plexbildung notwendigen Verzerrungen linearen Ethins und der relaxierten Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster zu den monomeren Teilen in den jeweiligen Ethin-Adsorptionskomplexen wider. Die Strukturänderungen führen zu Energiezunahmen der Monomere Ethin um 22 (Cu(II)-C₂H₂) bzw. 24 kJ·mol⁻¹ (Cu(III)-C₂H₂) und der Cu(II)- und Cu(III)-Cluster um 55 bzw. 2 kJ·mol⁻¹. Die CP-Korrekturen sind nahezu identisch und betragen 6 bis 11 % der unkorrigierten Wechselwirkungsenergien. Ein $\Delta\Delta E_{\text{BSSE}}$ -Wert von 59 kJ·mol⁻¹ zwischen den beiden Komplexen (siehe Tab. 5-5) verdeutlicht einmal mehr den eminent hohen Energiebedarf, der für die Geometrieänderung des Cu(II)-Clusters zu dem monomeren Teil im Cu(II)-C₂H₂-Komplex aufzubringen ist. Leider fehlen entsprechende experimentelle Wechselwirkungsenergie für Ethin auf Cu⁺Y (analog Lit. 199), so dass ein Vergleich und Interpretationen entfallen müssen.

Die NAO/NBO-Analysen der Ethin-Adsorptionskomplexe interpretieren die jeweiligen Ethin-Cluster-Bindungen als *rein* nichtkovalente, zwischenmolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (siehe auch Kap. 5.2.1.2). Die „natürlichen“ Ladungen ermöglichen die Voraussage eines CTs von 0.14/0.15 e in Richtung des Ethins (Cu(II)-C₂H₂-/Cu(III)-C₂H₂-Komplex), der hauptsächlich auf zwei synergetischen Cu-C₂H₂-Wechselwirkungen basiert. So ist auf der einen Seite die σ -Bindung mit der Entvölkerung eines π -NBOs (~94 % p-Charakter) am Ethin um 0.12/0.13 e aufgrund der Wechselwirkung mit dem Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster sowie der Besetzungszunahme eines LP*-NBOs (LP, Lone Pair) am Kupfer (~97 % s-Charakter) verbunden. Die π -Rückbindung auf der anderen Seite ist das Resultat der Entleerung eines Cu-LPs (reiner d-Charakter) um 0.23/0.24 e und einer entsprechenden Bevölkerung eines π^* -NBOs am Ethin.

Die Ergebnisse der RVS-Analysen und der LMP2-Partitionierungen der Korrelationsenergien der beiden Ethin-Komplexe sind in Tab. 5-6 oben bzw. unten zusammengestellt. Vergleichbar den Untersuchungen der beiden Ethen-Adsorptionskomplexe liefern auch die RVS-Analysen in Tab. 5-6 ähnliche Werte. Die elektrostatischen

Tab. 5-6: Resultate der RVS-Analyse auf HF-Niveau und der LMP2-Partitionierung der Korrelationsenergie für den Cu(II)-C₂H₂- und den Cu(III)-C₂H₂-Komplex. Alle Werte in kJ·mol⁻¹ bzw. Beiträge als Prozentsatz der Summe aller attraktiven Terme.

	Cu(II){A}-C ₂ H ₂ {B}			Cu(III){A}-C ₂ H ₂ {B}		
	RVS	LMP2- Part.	Beitr. (%)	RVS	LMP2- Part.	Beitr. (%)
E_{ES}^a	-294.01		51	-301.16		51
E_{EXR}^b	+417.19			+423.59		
$E_{PL(EX)\{A\}}^c$	-32.89	}	9	-33.93	}	9
$E_{PL(EX)\{B\}}^c$	-20.13			-20.13		
$E_{CT(EX)\{A\rightarrow B\}}^d$	-65.31	}	20	-70.42	}	20
$E_{CT(EX)\{B\rightarrow A\}}^d$	-49.62			-49.50		
$E_A^{BSSE,e}$	-1.63			-1.34		
$E_B^{BSSE,e}$	-3.89			-3.74		
E_{RES}^f	-13.77			-14.50		
E_{INT}^g	-64.06			-71.87		
E_{disp}^h		-15.35	3		-11.46	2
$E_{ex-disp}^i$		-6.20	1		-6.65	1
E_{ionic}^j		-71.16	12		-73.84	13
$E_{intra-corr}^k$		-25.73	4		-26.25	4
E_{corr}^l		-118.44			-118.20	
E_{tot}^m		-182.50			-190.07	
$\sum_{tot, attractive}^n$		-580.40			-593.34	

^aElektrostatische Energie. ^bAustausch-Repulsionsenergie. ^cPolarisationsenergie von A bzw. B. ^dCharge-transfer von A nach B und umgekehrt. ^eBSSE-Korrektur des CT von A nach B und umgekehrt. ^fRestliche Energieterme. ^gGesamte Wechselwirkungsenergie gemäß der RVS-Analyse. ^{h-k} Beiträge zu E_{corr} , der LMP2-Korrelationsenergie aufgrund von Effekten wie *dispersive Kopplung*^h, *Dispersion-Austausch*ⁱ, *ionische Anregung*^j und *intramolekulare Korrelation*^k. ^lLMP2-Korrelationsbeitrag zur gesamten Wechselwirkungsenergie. ^mGesamte LMP2-Wechselwirkungsenergie, $E_{tot} = E_{INT} + E_{corr}$. ⁿSumme aller *attraktiven* Beiträge außer ^e und ^f.

Wechselwirkungsenergien E_{ES} als Teil der sterischen Wechselwirkung umfassen jeweils 51% aller attraktiven Terme. Als weitere anziehende Wechselwirkungen sind die orbitalen Beiträge der Polarisation ($E_{PL(EX)\{A\}}$ und $E_{PL(EX)\{B\}}$) sowie des CTs ($E_{CT(EX)\{A\rightarrow B\}}$ und $E_{CT(EX)\{B\rightarrow A\}}$) zu nennen. Auffällig ist, dass sich die einzelnen Komponenten der Polarisationsenergie und insbesondere die des CTs signifikant unterscheiden. Das Adsorbat Ethin (Fragment {B} in den Adsorptionskomplexen) wird

durch die entsprechenden Fragmente $\{A\}$ stärker polarisiert als das komplexgebundene Ethen (siehe Tab. 5-6 im Vergleich zu Tab. 5-3). Noch augenfälliger werden die Unterschiede zwischen den Ethen- und Ethin-Adsorptionskomplexen bei den CT-Komponenten: $E_{CT(EX)\{A\rightarrow B\}}$ -Werte von $-65.31/-70.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Cu(SII)-C₂H₂-/Cu(SIII)-C₂H₂-Komplex) weisen gegenüber $E_{CT(EX)\{B\rightarrow A\}}$ -Beiträgen von $-49.62/-49.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eindeutig auf einen in Richtung des Ethins gerichteten CT hin. Damit harmonisiert das letzte Ergebnis sehr gut mit den Resultaten der NAO/NBO-Analyse. Die (betragliche) Differenz von $7.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Wechselwirkungsenergien E_{INT} lässt sich im wesentlichen auf dominantere CT-Beiträge des Cu(SIII)-C₂H₂-Komplexes zurückführen. Auf HF-Niveau können für die Komplexe Cu(SII)-C₂H₂ bzw. Cu(SIII)-C₂H₂ folgende Prozentzahlen der attraktiven Terme E_{ES} , ($E_{PL(EX)\{A\}}$, $E_{PL(EX)\{B\}}$) und ($E_{CT(EX)\{A\rightarrow B\}}$, $E_{CT(EX)\{B\rightarrow A\}}$) als Anteile ihrer Summe angegeben werden: 64/63 %, (7,4)/(7,4) % und (14,11)/(15,11) %. Damit wird analog den Ethen-Adsorptionskomplexen die Cluster-Ethin-Wechselwirkung von elektrostatischen Beiträgen und CT-Termen dominiert.

Die LMP2-Partitionierung der Korrelationsenergie E_{corr} liefert Beiträge des instantanen CTs (E_{ionic}) von 60 bzw. 62 % (Cu(SII)-C₂H₂-/Cu(SIII)-C₂H₂-Komplex) und untermauert die Ergebnisse der RVS-Analyse (siehe Tab. 5-6). Insgesamt umfassen die CT-Beiträge 32 bzw. 33 % aller attraktiven Terme und sind damit etwas stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Ethen-Adsorptionskomplexen.

5.2.2.3 Berechnung der Schwingungswellenzahlen adsorbierten Ethins

Tab. 5-7 enthält die aus Abb. 5-10 abgeleiteten experimentellen ($\tilde{\nu}_{exp}$) und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}_{calc}$) sowie die Verschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}_{exp}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{calc}$) von Ethin vor und nach der Adsorption auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen (siehe Abb. 5-17).

Neben den durch die Rechnungen richtig wiedergegebenen Vorzeichen der beobachteten Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_1$, $\Delta \tilde{\nu}_2$ und $\Delta \tilde{\nu}_3$ stimmen auch deren Beträge gut mit dem Experiment überein. Einzig die beiden experimentellen $\Delta \tilde{\nu}_1$ -Werte der CC-Streckschwingungen von -142 bzw. -160 bis -162 cm^{-1} werden im Vergleich zu den anderen Verschiebungen überschätzt. Im Gegensatz zu den Ethen-Komplexen werden sowohl für die beiden CH-Streckschwingungen $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ als auch für die CC-Valenzschwingung $\tilde{\nu}_1$ jeweils zwei *verschiedene* Wellenzahlverschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{calc}$ vorausgesagt. Der stark ausgeprägte CT, der anhand der Populationsanalysen sowie den beiden Energiepartitionierungen (siehe Kap. 5.2.2.2) abgeleitet wurde, spiegelt sich insbesondere in den starken Rotverschiebungen der CC-Streckschwingungen von -182 und -190 cm^{-1} für den Cu(SII)-C₂H₂- bzw. Cu(SIII)-C₂H₂-Komplex wider. Die berechneten Rotverschiebungen der Moden $\tilde{\nu}_1$ gehen ähnlich den Verschiebungen der Schwingungen $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ für adsorbiertes Ethen mit einer Verlängerung der CC-

Tab. 5-7: Vergleich der beobachteten und berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}$) und Wellenzahlverschiebungen ($\Delta \tilde{\nu}$, in cm^{-1}) von Ethin in der Gasphase und adsorbiert auf zwei unterschiedlichen Kupfer-Positionen (als Cu(II)- bzw. Cu(III)-Cluster bezeichnet).^a

C ₂ H ₂ (g)				Cu(II)-C ₂ H ₂		Cu(III)-C ₂ H ₂	
Mode ^b	Sym./Akt. ^c	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc}}$
$\tilde{\nu}_1$ (CC)	Σ_g/RE	1974	2075	-142 ^d	-182	-160 bis -162 ^d	-190
$\tilde{\nu}_2$ (s CH)	Σ_g/RE	3373	3529	-102 ^d	-106	-122 ^d	-116
$\tilde{\nu}_3$ (as CH)	Σ_u/IR	3282	3427	-80 ^d	-84	-108 ^d	-93

^aAlle Wellenzahlen bzw. Wellenzahlverschiebungen wurden *nicht* skaliert. ^bNäherungsweise Beschreibung der CC- bzw. CH-Valenzschwingungen ($\tilde{\nu}$). Die Bezeichnungen s (symmetrisch) und as (antisymmetrisch) beziehen sich auf die Symmetrie bezüglich der Spiegelebene σ_h . ^cSymmetrien und Aktivitäten der Schwingungsmoden gasförmigen Ethins als Vertreter der Punktgruppe $D_{\infty h}$.

^dZuweisungen entsprechend der Korrelation der einzelnen Komponenten der Banden $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck an Ethin (siehe hf- und lf-Komponenten in Abb. 5-10).

Bindung (um je 0.03 Å) einher, sind jedoch aus den bereits in Kap. 5.2.1.3 geäußerten Gründen auf eine Überbewertung der CT-Beiträge zurückzuführen.

Als Fazit bezüglich der IR-spektroskopischen Untersuchung eines vakuumdehydratisierten, kupferausgetauschten NaY-Zeolithen bleibt zu bemerken, dass das Sondenmolekül Ethin sowohl vom Standpunkt der qualitativen Interpretation der FTIR-Spektren als auch der Berechnung von Wellenzahlverschiebungen dem Einsatz von Ethen vorzuziehen ist. Die praktische Verwendung von Ethin als IR-Sonde muss jedoch der hohen thermodynamischen Instabilität bezüglich der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sowie potentieller Polymerisation^{194,195} an Brønsted-Zentren Rechnung tragen. Ethin ist aufgrund seiner ausgeprägten Neigung zur Bildung von $\text{O}^{\delta-} \cdots \text{H}-\text{C}$ -Komplexen besonders für die IR-spektroskopische Untersuchung basischer Zentren wie Gerüstsauerstoff-Atomen geeignet.^{172,195} Die Existenz der π -Komplexe (siehe Abb. 5-17) ist daher in diesem Zusammenhang eher eine Besonderheit, die auf die Anwesenheit eines Übergangsmetalls und auf nicht oder nicht ausreichend vorhandene basische Zentren zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung verschiedener Y-Zeolithe unter Verwendung der FTIR- und DRIFT-Spektroskopie an oberflächenadsorbierten Sondenmolekülen. Neben molekularem Stickstoff ($^{15}\text{N}_2$ und $^{14}\text{N}_2$) zur Untersuchung alkalimetall-, seltenerdmetall- und kupferausgetauschter NaY-Zeolithe wurden auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen und Ethin eingesetzt, um deren bevorzugte Wechselwirkung mit reduzierten Kupfer-Spezies im Superkäfig spektroskopisch zu beobachten. Die qualitativen, teils auf Symmetriekorrelationen beruhenden Interpretationen der FTIR-Spektren chemisorbierten Ethens und Ethins wurden durch quantenchemische Rechnungen auf B3LYP-Niveau an zwei Clustermodellen untermauert, die Kupfer-Ionen auf den Plätzen II und III darstellen. Berechnete Werte wie die Bindungsenergien der Sondenmoleküle Ethen und Ethin und deren Wellenzahlverschiebungen bezüglich des freien Zustands wurden mit entsprechenden experimentellen Daten verglichen. Mögliche Gründe für Abweichungen werden im Kontext mit Populationsanalysen (NAO/NBO-Analysen) und RVS- sowie LMP2-Energiepartitionierungen diskutiert, die detaillierte Einblicke in die Bindungsverhältnisse zwischen Sondenmolekülen und den Übergangsmetall-Zentren erlauben.

Von ihrem Aufbau her ist die vorliegende Arbeit zweigeteilt: ein Teil von Kap. 5 widmet sich den Resultaten und der Interpretation der experimentellen Untersuchungen an den oben erwähnten Systemen (Kap. 5.1), der andere Teil umfasst die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und deren Deutung (Kap. 5.2). Diese Konzeption und die zugrundeliegende Untergliederung wird zum Zwecke der Übersichtlichkeit beibehalten.

Als Ausgangsmaterial für die wässrigen Austauschreaktionen wurde ein handelsüblicher NaY-Zeolith mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2.64 verwendet (siehe Tab. 3-1 auf S. 52). Einzig der lithiumausgetauschte Zeolith wurde durch eine Kombination aus Festkörper- und wässrigem Ionenaustausch präpariert. Die Aktivierung und Dehydratisierung der mikroporösen Materialien fanden *in situ* unter Hochvakuumbedingungen bei 400°C in der IR-Messzelle statt. Adsorption der Gase und Messungen wurden bei Raumtemperatur oder nominellen 77 K durchgeführt.

Molekularer Stickstoff auf alkalimetallausgetauschten Y-Zeolithen

Die FTIR-Spektren adsorbierten Stickstoffs $^{15}\text{N}_2$ zeigen Absorptionsbanden bei ~ 2282 , ~ 2262 , ~ 2258 mit einer Schulter um $\sim 2241\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), bei $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) sowie bei $\sim 2249\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$). Diese Banden werden der N_2 -Streckschwingungsmode zugewiesen, die infolge der anisotropen Wechselwirkung mit den betreffenden Partialladungen innerhalb des Superkäfes IR-aktiv wird. Die Abnahme der Schwingungswellenzahlen korreliert mit der Zunahme der Ionenradien in der Reihe $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ und demonstriert damit die Abnahme der elektrischen Feldstärke am Ort des Sondenmoleküls. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Basizität der entsprechenden Zeolithe zu, so dass die Wechselwirkung mit den in die Zeolithmatrix eingebetteten Kationen abgeschwächt wird.

Unter Zuhilfenahme kristallographischer Daten und der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie konnten spektrale Merkmale wie das Auftreten mehrerer Absorptionsbanden ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$) oder die Asymmetrie von Bandenfüßen ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) als Wechselwirkung von $^{15}\text{N}_2$ mit Lithium- bzw. Natrium-Ionen auf den Plätzen II mit einem, zwei und drei Aluminium-Atomen im umgebenden Sechsring interpretiert werden. Im Fall des CsNaY-52-Zeolithen kann jedoch eine Adduktbildung mit Cs^+ -Ionen auf Platz III' nicht ausgeschlossen werden. Die Interpretationen basieren auf Anpassungen von Gaußkurven an die experimentellen Spektren; eine Unterscheidung zwischen Adsorptionsplätzen mit variierendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und kristallographisch unterscheidbaren Positionen ist jedoch auf der Grundlage der FTIR-Spektroskopie an adsorbierten Sondenmolekülen nicht möglich.

Alle Spektren weisen zusätzlich zu den intensiven Absorptionsbanden sehr schwache Signale bei ~ 2301 und $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), bei ~ 2297 ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) und bei $\sim 2288\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$) auf. Auffällig ist, dass diese Banden gegenüber den zentralen Absorptionen stets um $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben auftreten. Durch Einsatz der Sondenmoleküle $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ auf NaY konnte geklärt werden, dass molekularer Stickstoff $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, der als „Verunreinigung“ aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung aufgefasst werden muss, für das Auftreten der entsprechenden Signale verantwortlich ist. Interpretationen als Kombinationsmoden $\tilde{\nu}_{^{14}\text{N}-^{14}\text{N}} - \tilde{\nu}_{^{14}\text{N}_2-\text{Na}^+}$ und $\tilde{\nu}_{^{15}\text{N}-^{15}\text{N}} + \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2-\text{Na}^+}$ können damit eindeutig ausgeschlossen werden.

$^{14}\text{N}_2$, C_2H_4 und C_2H_2 auf CuNaY-64

Wie aus der Literatur bekannt, erfahren die durch wässrigen Ionenaustausch in einen Y-Zeolithen eingebrachten Cu^{2+} -Ionen während der Dehydratisierung im Vakuum Autoreduktion durch intrazeolithisches Wasser oder Gerüstsauerstoff. Dieser Prozess führt zur Bildung von brønstedsauren Si–OH–Al-Gruppen und lewissauren Cu^+ -Ionen.

Ein Ausschnitt des FTIR-Spektrums des reinen, vakuumdehydratisierten Zeolithen CuNaY-64 weist Absorptionsbanden bei ~ 3730 , ~ 3645 und $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ auf, die O–H-Streckschwingungen von Silanol-Gruppen und Si–OH–Al-Einheiten im Super- sowie β -Käfig zugewiesen werden können. Die IR-spektroskopische Detektion verbrückender OH-Gruppen bestätigt damit eines der „Reaktionsprodukte“ der thermisch induzierten Autoreduktion. In Gegenwart von $^{14}\text{N}_2$ nimmt die Intensität der Bande bei $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$ ab, während eine neue Absorptionsbande zwischen 3550 und 3545 cm^{-1} an Intensität gewinnt, die OH-Streckschwingungen von $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H-O}$ -Addukten zugeschrieben wird. Im Absorptionsbereich der Sonde ist bei höheren Beladungen die entsprechende N_2 -Streckschwingungsmoden in Form einer ausgedehnten Schulter mit Zentrum bei $\sim 2325 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Bei Gleichgewichtsdrücken $\leq \sim 0.2 \text{ hPa}$ ist zudem eine Wechselwirkung mit nichtausgetauschten Natrium-Ionen erkennbar. Besonders auffällig für das Spektrum im N_2 -Streckschwingungsbereich ist die breite Absorptionsbande bei 2299 cm^{-1} , die von linearen $\text{N-N} \cdots \text{Cu}^+$ -Charge-transfer-Komplexen herrührt. Diese um 31 cm^{-1} gegenüber der $^{14}\text{N}_2$ -Ramanschwingungswellenzahl *rotverschobene* Absorption ist charakteristisch für die Wechselwirkung von $^{14}\text{N}_2$ mit Cu^+ -Ionen und damit ein maßgeblicher Beweis für deren Existenz im Superkäfig.

Die DRIFT- und FTIR-Spektren von C_2H_4 auf CuNaY-64 sind durch die adsorptionsinduzierte Aktivierung der CH-Streckschwingungsmoden $\tilde{\nu}_1$ bei 3011 cm^{-1} , der CC-Streckschwingung $\tilde{\nu}_2$ bei $1545/1535 \text{ cm}^{-1}$ sowie der CH_2 -Scherenschwingungsmoden $\tilde{\nu}_3$ bei $1278/1264 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Die IR-Aktivität dieser Banden kann nur mit einer Symmetriereduktion des Adsorbat-Moleküls unter Verlust des Inversionszentrums erklärt werden. Die Moden $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ bestehen aus je zwei Komponenten, die um $-80/-90 \text{ cm}^{-1}$ und $-66/-80 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben auftreten und mit zunehmender Beladung eine signifikante Korrelation aufweisen ($\tilde{\nu}_2^{\text{hf}} \longleftrightarrow \tilde{\nu}_3^{\text{hf}}$ und $\tilde{\nu}_2^{\text{lf}} \longleftrightarrow \tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$). Diese spektralen Charakteristika sind aus Symme-

triegründen nur durch die Wechselwirkung der Sonde Ethen mit zwei chemisch inäquivalenten Adsorptionsplätzen interpretierbar und untermauern somit z.B. Resultate aus ^{129}Xe -NMR-Untersuchungen. Die Spektren von Ethen auf vakuumdehydratisiertem CuNaY-64 wurden auf der Basis von Symmetriekorrelationen zwischen den Punktgruppen D_{2h} (C_2H_4 in der Gasphase) und C_{2v} (C_2H_4 im adsorbierten Zustand) widerspruchsfrei gedeutet, eine endgültige Bestimmung der Symmetrie des Adsorbats ist jedoch auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse nicht möglich. Durch Koadsorptionsexperimente mit $^{14}\text{N}_2$ konnte gezeigt werden, dass Ethen bei niedrigen Beladungen ausschließlich auf Cu(I)-Plätzen adsorbiert ist.

Der Einsatz der Sonde Ethin kann die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Ethen bestätigen. Aus den entsprechenden FTIR-Spektren zwischen ~ 3300 – 3000 cm^{-1} und ~ 1875 – 1750 cm^{-1} konnten Banden bei $3271/3251$, $3202/3174$ und bei $\sim 1832/1814$ – 1812 cm^{-1} mit Rotverschiebungen von $-102/-122$, $-80/-108$ und $-142/-160$ bis -162 cm^{-1} entnommen werden, die der symmetrischen und antisymmetrischen CH-Streck- ($\tilde{\nu}_2^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$ und $\tilde{\nu}_3^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$) sowie der CC-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_1^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_1^{\text{lf}}$) zugeschrieben werden. Die IR-Aktivität der Moden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ weist analog dem Ethen auf einen Verlust des Inversionszentrums als Folge der Adsorption hin. Alle Streckschwingungen zeigen je zwei Banden und demonstrieren damit die Existenz zweier chemisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze. Die dramatischen Rotverschiebungen deuten auf intensive *Charge-transfer*-Wechselwirkungen hin und erlauben eine eindeutige Identifizierung dieser Plätze als Cu(I)-Positionen.

Quantenchemische Rechnungen zu Ethen und Ethin auf CuNaY-64

Auf der Grundlage kristallographischer Daten wurden zwei Zeolithfragmente mit einem Aluminium-Atom zur Ladungskompensation ausgewählt, um Kupfer-Ionen auf den Plätzen II und III modellieren zu können (siehe Abb. 5-15 und 5-16). Kupfer ist im Cu(SII)-Cluster dreifach-, im Cu(SIII)-Cluster jedoch zweifach durch Sauerstoff-Liganden in Abständen von 1.95 – 2.15 \AA koordiniert. In Gegenwart der Adsorbate findet man sowohl bei Ethen als auch Ethin eine nahezu planare Vierfach-Koordination des Kupfer-Ions mit zwei Sauerstoff-Atomen und seitlich gebundenem Adsorbat in direkter Nachbarschaft. Im Fall der Cu(SII)– C_2H_4 - und Cu(SII)– C_2H_2 -Adsorptionskomplexes resultieren diese Minimumstrukturen aus dramatischen Verschiebungen der Kupfer-Ionen in Richtung der Aluminium-

Atome; begleitend nehmen die senkrechten Abstände von der Ebene der sechs T-Atome beträchtlich zu. Planarität und Linearität von Ethen bzw. Ethin werden durch die Adsorption aufgehoben und die CC-Bindungsabstände nehmen um 0.05/0.03 Å zu.

Die berechneten Wechselwirkungsenergie unter Berücksichtigung der Relaxation der einzelnen Monomere betragen $-87/-144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Cu(SII)-C₂H₄-/Cu(SIII)-C₂H₄-Komplexe und $-84/-143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die entsprechenden Ethin-Adsorptionskomplexe. Die großen Unterschiede sind in erster Linie auf den energiehöhenden Prozess zurückzuführen, der mit den Strukturänderungen der relaxierten Cu(SII)-Cluster zu den betreffenden monomeren Teilen in den Ethen- bzw. Ethin-Komplexen verbunden ist. Ein Vergleich mit experimentellen Adsorptionswärmern auf Cu⁺Y zeigt überschätzte berechnete Werte, der Trend wird jedoch richtig wiedergegeben. Gründe für die Abweichungen könnten die Vernachlässigung langreichweitiger Wechselwirkungen sowie der Umstand sein, dass die gewählten Modellsysteme Veränderungen der Adsorptionswärmern über die Vielzahl möglicher Adsorptionsplätze nicht Rechnung tragen.

Die NAO/NBO-Analysen der Ethen- und Ethin-Adsorptionskomplexe deuten die Bindung zwischen den Adsorbaten und den Clustern als ausschließlich nicht-kovalente, zwischenmolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, die von Nettoladungstransfers von 0.12/0.13 e (Cu(SII)-C₂H₄/Cu(SIII)-C₂H₄) und 0.14/0.15 e (Cu(SII)-C₂H₂/Cu(SIII)-C₂H₂) in Richtung der Adsorbate Ethen und Ethin begleitet wird. Die RVS-Analysen und die LMP2-Energiepartitionierung zerlegen die gesamte attraktive Wechselwirkungsenergie in ausgeprägte elektrostatische (52/51 % (Cu(SII)-C₂H₄-/Cu(SIII)-C₂H₄) und 51 % für beide Ethin-Komplexe) und *Charge-transfer*-Beiträge von 31/32 % (Cu(SII)-C₂H₄-/Cu(SIII)-C₂H₄) und 32/33 % (Cu(SII)-C₂H₂-/Cu(SIII)-C₂H₂-Komplex). Die dominante Rolle des CTs der Energiepartitionierungen auf HF- und LMP2-Niveau korrespondiert ausgezeichnet mit den Resultaten der NAO/NBO-Analysen.

Die Berechnung der harmonischer Schwingungswellenzahlen auf B3LYP-Niveau an den partiell optimierten Strukturen der Adsorptionskomplexe geben die Rotverschiebungen der Moden $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ adsorbierten Ethens und der entsprechenden Schwingungen des Adsorbats Ethin richtig wieder. Im Fall des Ethens ist der rechnerisch bestimmte $\Delta \tilde{\nu}_2$ -Wert mit -131 cm^{-1} deutlich überschätzt und

zeigt im Vergleich zu den entsprechenden FTIR-Spektren (siehe Abb. 5-8) keine zwei Komponenten. Ähnliches gilt für die berechneten Verschiebungen der CC-Streckschwingung des Ethins, $\Delta \tilde{\nu}_{1, \text{calc}}$, jedoch werden in Übereinstimmung mit dem Experiment zwei unterschiedliche Werte für den Cu(II)-C₂H₂- und Cu(III)-C₂H₂-Komplex vorausgesagt. Die zu hohen Werte für Wellenzahlverschiebungen der Moden $\tilde{\nu}_2$ (Ethen) und $\tilde{\nu}_1$ (Ethin), also Schwingungen, die hauptsächlich einer periodischen Änderung des CC-Abstandes entsprechen, können damit höchstwahrscheinlich auf zu große *Charge-transfer*-Wechselwirkungsbeiträge zurückgeführt werden. Die quantenchemischen Berechnungen ergänzen damit in hervorragender Weise die FTIR-Messungen und ermöglichen insbesondere anhand der Populationsanalyse und den Energiepartitionierungen eine profunde Analyse der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung.

Molekularer Stickstoff auf seltenerdmetallausgetauschten Y-Zeolithen

Die FTIR-Spektren von ¹⁵N₂ auf LaNaY-75 und CeNaY-62 in Abb. 5-11 und 5-13 lassen mit zunehmendem Partialdruck eine Abnahme der Intensität der Streck-schwingungsbanden sauer verbrückender OH-Gruppen in den Bereichen 3644–3645/3625–3628 cm⁻¹ (¹⁵N₂/LaNaY-75) und 3643–3646/3625–3628 cm⁻¹ (¹⁵N₂/CeNaY-62) sowie deren Rotverschiebungen infolge der Adduktbildung mit dem Adsorbat erkennen. Diese spektralen Merkmale bestätigen indirekt die thermisch induzierte Dissoziation der Hydrathülle der hochgeladenen Seltenerdmetall-Ionen. [RE(OH)]²⁺- oder [RE(OH)RE]⁵⁺-Ionen und Si–OH–Al-Gruppen mit OH-Streckschwingungen zwischen 3537 und 3574 cm⁻¹ sowie zwischen 3513 und 3562 cm⁻¹ werden durch die Anwesenheit von ¹⁵N₂ im Superkäfig nicht beeinflusst und befinden sich damit in den kleinen Käfigen. Anhand des N₂-Streckschwingungsbereichs kann zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen ¹⁵N₂ und nichtausgetauschten Natrium-Ionen detektiert werden. Eine Adduktbildung mit eventuell vorhandenen „nackten“ Seltenerdmetall-Ionen kann jedoch ausgeschlossen werden.

Schlussbemerkung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet mehrere nennenswerte Fortschritte im Vergleich zum Kenntnisstand der Literatur. So konnte gezeigt werden, dass die IR-Sondenmoleküle $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ sensitiv bezüglich der lokal variierenden Aluminium-Verteilung von alkalimetallausgetauschten Y-Zeolithen sind. Diese besondere Eigenschaft war bereits von der isoelektronischen IR-Sonde CO bekannt und durch quantenchemische Rechnungen untermauert, im Fall molekularen Stickstoffs jedoch nur vermutet worden. Unterstützende quantenmechanische Rechnungen, die wesentlich zu Zuweisungen größtmöglicher Zuverlässigkeit beitragen könnten, stehen aber noch aus.

Der Einsatz von $^{14}\text{N}_2$, C_2H_4 und C_2H_2 als Sondenmoleküle zur IR-spektroskopischen Untersuchung eines kupferausgetauschten NaY-Zeolithen erbrachte nicht nur eine Bestätigung bereits literaturbekannter Ergebnisse, sondern eröffnete auch neue Aspekte. Molekularer Stickstoff vermag brønsted- sowie lewissaure Zentren zu charakterisieren, während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bevorzugt an Übergangsmetall-Zentren koordinieren und damit deren Unterscheidung ermöglichen. Koadsorptionsexperimente mit $^{14}\text{N}_2$ und C_2H_4 nutzen die Vorteile beider Sonden.

Die quantenmechanischen Rechnungen bestätigten nicht nur die Richtigkeit der Zuweisungen, sondern ermöglichten auch detaillierte Einblicke in die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung. So konnten Korrelationen zwischen *Charge-transfer*-Beiträgen und (teilweise überschätzten) Wellenzahlverschiebungen aufgezeigt werden. Die Kombination harmonischer Frequenzberechnungen auf der einen und Populationsanalysen sowie Energiepartitionierungen auf der anderen Seite ist in sich ausgewogen und überzeugend.

7 Summary

The present work deals with the characterization of different Y-type zeolites using FTIR and DRIFT spectroscopy on surface-adsorbed probe molecules. Dinitrogen ($^{15}\text{N}_2$ and $^{14}\text{N}_2$) was applied to explore alkali-, rare earth-, and copper-exchanged NaY zeolites. Unsaturated hydrocarbons like ethylene and acetylene were utilized for the investigation and discrimination of extraframework copper species. The IR spectra of ethylene and acetylene chemisorbed on CuNaY-64 zeolite were first interpreted on the basis of symmetry correlations between different point groups. These experimental findings were supplemented and completed by quantum chemical calculations using the B3LYP exchange-correlation functional on two different cluster models representing copper ions on site II and III. The calculated binding energies of ethylene and acetylene and the frequency shifts with respect to the unperturbed state were compared with the corresponding experimental data. Reasons for the deviations are discussed in the context of population analyses (NAO/NBO analyses) and energy decomposition methods like the RVS and LMP2 partitioning of the interaction energy providing detailed insight into the bonds between the probe molecules and the transition metal centres.

This manuscript is divided into two parts. One part of chapter 5 is dedicated to the results and the interpretation of the experimental research (see chapter 5.1). The other part comprises the results of the quantum chemical calculations and their discussion (chapter 5.2). This conception is retained for clarity.

A commercial NaY zeolite from CU CHEMIE UETIKON AG ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratio of 2.64) was used in all preparations *via* aqueous exchange (see table 3-1 on page 52). The lithium-exchanged zeolite, however, was prepared using a combination of solid-state and aqueous ion exchange. Prior to IR measurements the microporous materials were activated and dehydrated *in situ* under high vacuum at 673 K over at least 16 h. The adsorption of the probe molecules and the following measurements were performed at room temperature or at the nominal value of 77 K.

Dinitrogen as a probe on alkali-exchanged Y-type zeolites

The FTIR spectra of physisorbed dinitrogen $^{15}\text{N}_2$ reveal absorption bands at ~ 2282 , at ~ 2262 , and at $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ with a shoulder at $\sim 2241\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), at $\sim 2258\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) as well as at $\sim 2249\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$). The intensity of these bands steeply increases with increasing equilibrium pressure of nitrogen at low coverage, but converges at high loadings. The individual bands are ascribed to the N_2 stretching mode being activated due to the anisotropic interaction with the partial charges within the supercage. The vibrational wavenumbers of the adsorbed $^{15}\text{N}_2$ decrease with increasing ionic radii in the order $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ proving the reduction of the electric field strength at the place of the probe molecule. The basicity of the corresponding zeolites increases in the same sequence, and as a consequence the interaction with the extraframework cations is diminished.

Spectral features such as the existence of several absorption bands ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$) or the asymmetry of some absorption tails ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$) were carefully assigned to the interaction of $^{15}\text{N}_2$ with Li^+ and Na^+ ions on site II, respectively, containing one, two, and three aluminum atoms in the surrounding six-ring. This assignment is supported by results from XRD, neutron scattering and ^{29}Si -MAS-NMR investigations. Concerning the CsNaY-52 zeolite, however, the formation of $^{15}\text{N}_2 \cdots \text{Cs}^+$ complexes sitting on site III' cannot be excluded. The interpretations made above base on curve fittings of Gaussian functions to the experimental spectra using the least-squares method. However, using IR spectroscopy of small molecular probes does not allow to discriminate between adsorption sites with varying $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratio in the nearest neighbourhood of the framework and positions which can be distinguished on the basis of X-ray structure analyses.

The spectra mentioned above additionally reveal very weak signals at ~ 2301 and $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{LiNaY-91}$), at $\sim 2297\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{NaY}$), and at $\sim 2288\text{ cm}^{-1}$ ($^{15}\text{N}_2/\text{CsNaY-52}$). Obviously, all these bands are *redshifted* by $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ with respect to the corresponding absorptions of high intensity. Using the molecular probes $^{15}\text{N}_2$ as well as $^{14}\text{N}_2$ interacting with NaY (in case of dinitrogen $^{14}\text{N}_2$ the weak signal appears *blueshifted* by $\sim 39\text{ cm}^{-1}$ with regard to the central $^{14}\text{N}_2$ stretching band) it could be clarified that these signals are due to dinitrogen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. The existence of two different nuclei within one molecule can be deduced from the

natural abundance of the isotopes ^{14}N and ^{15}N . Other conclusions which seem to be plausible like the $\tilde{\nu}_{14\text{N}-^{14}\text{N}} - \tilde{\nu}_{14\text{N}_2-\text{Na}^+}$ and $\tilde{\nu}_{15\text{N}-^{15}\text{N}} + \tilde{\nu}_{15\text{N}_2-\text{Na}^+}$ combination modes can be excluded unambiguously using additional informations from a DFT calculation concerning dinitrogen on alkali-exchanged zeolites.

$^{14}\text{N}_2$, C_2H_4 and C_2H_2 adsorbed on CuNaY-64 zeolite

As already known from literature Cu^{2+} ions incorporated into a Y-type zeolite by aqueous exchange experience autoreduction by intrazeolitic water or framework oxygen during the thermal dehydration under vacuum. The corresponding processes lead primarily to the formation of brønsted acidic Si–OH–Al groups and lewis acidic Cu^+ ions (see the reaction scheme 1-1 on page 4).

The OH stretching region of the pure zeolite (see figure 5-7) reveals absorption bands at ~ 3730 , ~ 3645 , and $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ which can be ascribed to the corresponding modes of the silanol groups and the acidic bridging Si(OH)Al groups within the super- and β cages, respectively. The detection of these bridging hydroxyl groups by FTIR spectroscopy proves the case for the reaction scheme 1-1 (see above). The band at $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$ decreases with increasing equilibrium pressure of $^{14}\text{N}_2$ while a new absorption band between 3550 and 3545 cm^{-1} increases in intensity. These spectral features indicate that acidic bridging Si(OH)Al groups within the supercages are perturbed by the presence of $^{14}\text{N}_2$ leading to a redshift of the corresponding band by approximately $95\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$. In contrast, acidic hydroxyl groups located within the small cages are not accessible to dinitrogen and the band at $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ remains at its position.

The corresponding spectra in the N_2 stretching region provide additional and complementary information about the active sites. At low coverage (equilibrium pressures $\leq \sim 0.2 \text{ hPa}$) dinitrogen primarily interacts with unexchanged sodium ions observable by means of weak absorption bands at around 2335 cm^{-1} . An extended shoulder centred at $\sim 2325 \text{ cm}^{-1}$ which can be detected at higher loadings is due to the N_2 stretching mode of the $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H-O}$ adducts. The broad band at 2299 cm^{-1} is assigned to the fundamental vibration of $^{14}\text{N}_2$ adsorbed on Cu^+ extraframework cations (end-on $\text{N-N} \cdots \text{Cu}^+$ charge-transfer complexes). The large *redshift* of 31 cm^{-1} with respect to the free molecule characterize the interaction between $^{14}\text{N}_2$ and Cu^+ ions within the supercages.

The DRIFT and FTIR spectra of C_2H_4 on CuNaY-64 zeolite display the adsorption-induced activation of the $\tilde{\nu}_1$ CH stretching mode at $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$, the $\tilde{\nu}_2$ CC stretching and the $\tilde{\nu}_3$ CH_2 scissoring mode at 1545/1535 and 1278/1264 cm^{-1} , respectively. The IR activity of these modes is associated with a lowering of molecular symmetry of the adsorbate. In other words the so-called *exclusion rule* is lifted due to the loss of the inversion centre. Both the $\tilde{\nu}_2$ and $\tilde{\nu}_3$ modes are composed of two components which are redshifted by $-80/-90\text{ cm}^{-1}$ and $-66/-80\text{ cm}^{-1}$ and show a clear correlation with increasing coverage of ethylene ($\tilde{\nu}_2^{\text{hf}} \longleftrightarrow \tilde{\nu}_3^{\text{hf}}$ and $\tilde{\nu}_2^{\text{lf}} \longleftrightarrow \tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$). Using symmetry correlations these spectral features confirm that the probe C_2H_4 interacts with two chemically inequivalent adsorption sites and consequently support the conclusions derived from *e.g.* ^{129}Xe -NMR investigations. The IR spectra of ethylene adsorbed on a vacuum dehydrated CuNaY-64 zeolite can unambiguously be interpreted on the basis of symmetry correlations between the point groups D_{2h} (C_2H_4 in the gas phase) and C_{2v} (C_2H_4 in the adsorbed state). However, these IR measurements do not allow to definitely determine the symmetry of the adsorbate. The ability of ethylene to discriminate between inequivalent adsorption sites can most successfully be combined with the advantages using dinitrogen as a probe. Indeed, coadsorption experiments with $^{14}\text{N}_2$ (adsorption of $^{14}\text{N}_2$ on a C_2H_4 -loaded CuNaY-64 zeolite) demonstrate that ethylene at low loadings is bound exclusively to Cu(I) sites within the supercages.

The use of acetylene as a probe molecule representing the most simple unsaturated hydrocarbon with a triple bond lends additional support to the results mentioned above. The FTIR transmission spectra of acetylene on CuNaY-64 zeolite show absorption bands at 3271/3251 cm^{-1} , at 3202/3174 cm^{-1} , and at $\sim 1832/1814-1812\text{ cm}^{-1}$ (see figure 5-10 on page 88). These signals being redshifted by $-102/-122\text{ cm}^{-1}$, $-80/-108\text{ cm}^{-1}$, and by $-142/-160$ to -162 cm^{-1} can be assigned to the symmetric and the antisymmetric C-H stretching vibration ($\tilde{\nu}_2^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_2^{\text{lf}}$ and $\tilde{\nu}_3^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_3^{\text{lf}}$) as well as the CC stretching mode ($\tilde{\nu}_1^{\text{hf}}/\tilde{\nu}_1^{\text{lf}}$). Corresponding to ethylene the activity of the $\tilde{\nu}_1$ and $\tilde{\nu}_2$ modes emphasizes the loss of the inversion centre due to the adsorption within an anisotropic environment. Each individual stretching mode is characterized by two bands demonstrating the existence of two different adsorption sites. The observed reshifts which are much more pronounced in comparison to ethylene (most notable in terms of the $\Delta\tilde{\nu}_2$ values of C_2H_4 on

CuNaY-64 zeolite) suggest strong charge-transfer interactions and allow to clearly identify these sites representing Cu^+ ions. The formation of side-on adducts with unexchanged sodium ions as well as H-bonded species covering basic framework sites (end-on adducts) can be excluded by means of earlier IR investigations using acetylene on pure NaY zeolite.

Quantum chemical calculations of C_2H_4 and C_2H_2 on CuNaY-64 zeolite

For theoretical investigations in the computational part, two cluster models which intend to characterize copper ions at site II and III (compare to figure 2-3) were constructed on the basis of a single-crystal X-ray analysis using structural fragments with one aluminum atom (see figure 5-15 and 5-16 on page 97 and 98). The clusters and the corresponding adsorption complexes with ethylene and acetylene were partially optimized by fixing the T atoms to mimic the rigidity of the zeolite framework. The Cu(SII) cluster shows a trigonal coordination to three nearest oxygen atoms (distances between 1.95 and 2.15 Å), while the copper ion within the Cu(SIII) cluster is twofold coordinated by oxygen atoms which are 2.00 as well as 2.01 Å away. In contact of both probe molecules a nearly planar, fourfold coordination of copper including two oxygen atoms and side-on bound adsorbates dominates in the corresponding adsorption complexes (see figure 5-15, 5-16, and 5-17). Concerning the Cu(SII)- C_2H_4 and the Cu(SII)- C_2H_2 complexes these configurations result from a dramatic shift of the copper ion towards the aluminum atoms connected with distinct increases of the perpendicular distance to the plane of the six T atoms from 0.52 to ~ 2.0 Å. The planarity of ethylene and the linearity of acetylene are lifted due to the adsorption ($\angle(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2) \leq 157.6^\circ$ and $\angle(\text{CCH}) \leq 163.4^\circ$ (C_2H_2)) and the C-C bond lengths are increased by 0.05/0.03 Å.

The calculated interaction energies having regard to the relaxed monomers amount to $-87/-144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the Cu(SII)- C_2H_4 /Cu(SIII)- C_2H_4 adsorption complexes and $-84/-143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the corresponding adducts with acetylene. The individual differences above are primarily due to the energy-costly processes concerning the geometry changes which lead from the relaxed Cu(SII) cluster to the matching monomeric parts within the ethylene and acetylene adsorption complexes, respectively. Indeed, one finds an energy of $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ that is necessary for the distortion of the Cu(SII) cluster in both cases. Without exception, the calculated energies relevant to ethylene are larger than the experimental heats of

adsorption, but the trend of these data is correctly reproduced. The most prominent reasons for the deviations are probably the neglect of long-range interactions and the fact that the selected models do not account for variations of the heat of adsorption over the variety of all accessible adsorption sites.

Population analyses as well as the RVS and the LMP2 energy decomposition methods were performed to elucidate the nature of the adsorbent–adsorbate interaction. The NAO/NBO analyses predict non-Lewis intermolecular donor–acceptor interactions between the probe molecules and the clusters accompanied by net charge transfer processes of 0.12/0.13 e (Cu(SII)–C₂H₄/Cu(SIII)–C₂H₄) and 0.14/0.15 e (Cu(SII)–C₂H₂/Cu(SIII)–C₂H₂) towards ethylene and acetylene. The individual energy decomposition methods at the uncorrelated (RVS analysis) as well as the correlated level (LMP2 partitioning) splits up the overall attractive interaction energies into large electrostatic (52/51 % (Cu(SII)–C₂H₄/Cu(SIII)–C₂H₄) and 51 % for both acetylene complexes) and charge-transfer contributions of 31/32 % (Cu(SII)–C₂H₄/Cu(SIII)–C₂H₄) and 32/33 % (Cu(SII)–C₂H₂/Cu(SIII)–C₂H₂). Differences between the ethylene and acetylene complexes can be inferred from the individual charge-transfer components: $E_{\text{CT(EX)}\{\text{A}\rightarrow\text{B}\}}$ terms of -65.31 and -70.42 kJ·mol⁻¹ in contrast to the corresponding $E_{\text{CT(EX)}\{\text{B}\rightarrow\text{A}\}}$ values of -49.62 and -49.50 kJ·mol⁻¹ (Cu(SII)–C₂H₂/Cu(SIII)–C₂H₂ complex, see table 5-6) reveal a more distinct charge-transfer towards acetylene (compare to the data in table 5-3). The dominant role of charge-transfer as derived from the energy decomposition methods fits excellently to results of the NAO/NBO analyses.

Harmonic frequency calculations performed on the partially optimized adsorption complexes at the B3LYP level reproduce correctly the redshifts of the $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, and the $\tilde{\nu}_3$ modes of ethylene in the adsorbed state as well as the analogous shifts of the adsorbed acetylene. However, as far as ethylene is concerned, the calculated $\Delta\tilde{\nu}_2$ values of -131 cm⁻¹ are significantly overestimated and do not fit to the experimental observation of two band components (see table 5-4 in comparison with figure 5-8). The same holds for the $\Delta\tilde{\nu}_{1,\text{calc}}$ shifts of acetylene, but the calculations correctly predict two different values, viz -182 cm⁻¹ (Cu(SII)–C₂H₂ complex) and -190 cm⁻¹ (Cu(SIII)–C₂H₂ complex). The too high frequency shifts of the $\tilde{\nu}_2$ (ethylene) and the $\tilde{\nu}_1$ mode (acetylene), *i.e.* vibrations which are mainly

due to periodic changes of the CC bond lengths, can be ascribed most probably to overrated charge-transfer contributions. As a concluding remark one can state that the quantum chemical calculations do complement the FTIR and DRIFT measurements in an excellent manner and provide a profound insight into the adsorbent–adsorbate interaction by means of population analyses and energy decomposition methods.

Dinitrogen $^{15}\text{N}_2$ on rare earth-exchanged Y-type zeolites

The FTIR transmission spectra of $^{15}\text{N}_2$ adsorbed on LaNaY-75 and CeNaY-62 zeolite are depicted in figure 5-11 and 5-13. In contact with $^{15}\text{N}_2$ the intensity of the OH stretching bands in the regions of 3644–3645/3625–3628 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{LaNaY-75}$) and 3643–3646/3625–3628 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$) decreases, while new bands appear redshifted by 135–153 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{LaNaY-75}$) and 100–118 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$) due to the formation of $^{15}\text{N}_2 \cdots \text{H-O}$ adducts. Similar to the reactions taking place during the dehydration of copper-exchanged Y zeolites these spectral features demonstrate the existence of acidic bridging hydroxyl groups within the supercages generated by the hydrolysis of rare earth hydrates under heat treatment (see also the protolysis in reaction schema 2-7 on page 20). $[\text{RE}(\text{OH})]^{2+}$ or $[\text{RE}(\text{OH})\text{RE}]^{5+}$ ions and acidic bridging Si(OH)Al groups absorbing at 3537–3574 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{LaNaY-75}$) and at 3513–3562 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2/\text{CeNaY-62}$) are not influenced by the probe molecules and therefore being located within the small cages. The corresponding N_2 stretching regions additionally reveal the interaction between $^{15}\text{N}_2$ and unexchanged sodium ions. However, the formation of $^{15}\text{N}_2 \cdots \text{RE}^{3+}$ complexes, *i.e.* the location of bare trivalent rare earth cations on positions being accessible to dinitrogen, can certainly be excluded due to the moderate $\Delta \tilde{\nu}_{^{15}\text{N}_2}$ blue shifts of at most $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$.

Concluding remark

The thesis entitled “FTIR measurements and quantum chemical calculations of probe molecules on lewis and brønsted acidic Y-type zeolites” contains several advances in knowledge compared to the literature which are worth to be mentioned. Hence it could be demonstrated that dinitrogen ($^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$) is a suitable probe molecule for microporous materials in combination with IR spectroscopy being sensitive to the Al distribution of alkali-exchanged Y zeolites. This remarkable property was already known from the IR probe CO being isoelectronic with dinitrogen. A little later that working hypothesis was substantiated by quantum mechanical calculations on the basis of cluster models mimicking the possible Al distributions in a six-ring around site II occupied by sodium ions. Concerning dinitrogen the same phenomenon as referred to above was expected. Supporting quantum chemical calculations, however, which could lead to most reliable assignments, remain yet to be done.

Using the probes $^{14}\text{N}_2$, C_2H_4 , and C_2H_2 to investigate copper-exchanged Y-type zeolites by IR spectroscopy confirmed the results and their interpretations known from literature and provided additional aspects as well. Dinitrogen is able to characterize both brønsted and lewis acidic sites, while the unsaturated hydrocarbons preferentially coordinate to transition metal centres, consequently permitting their discrimination. Co-adsorption experiments combine the advantages of dinitrogen and ethylene and allow to identify the adsorption sites of ethylene with Cu^+ ions.

The quantum chemical calculations do not only prove the case for the assignments which concern ethylene and acetylene, but also provide detailed insights into the adsorbent–adsorbate interaction. Correlations between charge-transfer contributions of the overall interaction energy and certain frequency shifts being partially overrated could be revealed. The combination of harmonic frequency calculations on the one hand and of population analyses as well as energy decomposition methods on the other is well balanced and convincing.

Literatur

- [1] T. Maesen and B. Marcus, *The Zeolite Scene – An Overview*, volume 137, p. 1, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, edited by H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen, (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001).
- [2] G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, and F. Geobaldo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 3285 (1995).
- [3] J. Bendtsen, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 133 (1974).
- [4] E.R. Cohen de Lara and Y. Delaval, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **64**, 790 (1978).
- [5] E.R. Cohen de Lara, *Mol. Phys.* **66**, 479 (1989).
- [6] H. Böse and H. Förster, *J. Mol. Struct.* **218**, 393 (1990).
- [7] H. Böse, H. Förster, and W. Frede, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 401 (1987).
- [8] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 1039 (1988).
- [9] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Mol. Phys.* **73**, 649 (1991).
- [10] K.M. Bulanin, R.F. Lobo, and M.O. Bulanin, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1269 (2000).
- [11] A. Sasse and H. Förster, *J. Mol. Struct.* **349**, 97 (1995).
- [12] K. Hadjiivanov and H. Knözinger, *Catal. Lett.* **58**, 21 (1999).
- [13] F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, and C. Otero Areán, *J. Phys. Chem.* **99**, 11167 (1995).
- [14] S. Bordiga, G. Turnes Palomino, C. Pazè, and A. Zecchina, *Microporous Mesoporous Mater.* **34**, 67 (2000).
- [15] A. Zecchina, C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Spoto, and S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1649 (1999).
- [16] C. Forano, R.C.T. Slade, E. Krogh Anderson, I.G. Krogh Anderson, and E. Prince, *J. Solid State Chem.* **82**, 95 (1989).
- [17] G.N. Vayssilov, A. Hu, U. Birkenheuer, and N. Rösch, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **162**, 135 (2000).

- [18] G.N. Vayssilov, M. Staufer, T. Belling, K.M. Neyman, H. Knözinger, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7920 (1999).
- [19] Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B Environ.* **1**, L21 (1992).
- [20] G. Centi and S. Perathoner, *Appl. Catal. A* **132**, 179 (1995).
- [21] J.W.N. Mizuno and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 947 (1998).
- [22] M. Shimokawabe, K. Hirano, and N. Takezawa, *Catalysis Today* **45**, 117 (1998).
- [23] R. Piffer, H. Förster, and W. Niemann, *Catalysis Today* **8**, 491 (1999).
- [24] C. Langham, P. Piaggio, D. Bethell, D.F. Lee, P. McMorn, P.C. Bulman Page, D.J. Willock, C. Sly, F.E. Hancock, F. King, and G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **15**, 1601 (1998).
- [25] Y. Traa, D.M. Murphy, R.D. Farley, and G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1073 (2001).
- [26] E. Armengol, A. Corma, H. García, and J. Primo, *Eur. J. Org. Chem.* 1915 (1999).
- [27] H. Lee and L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **90**, 5781 (1986).
- [28] K. Matar and D. Goldfarb, *J. Phys. Chem.* **96**, 3100 (1992).
- [29] R.A. Schoonheydt, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**, 129 (1993).
- [30] J. Dědeček, Z. Sobalík, Z. Tvarůžková, D. Kaucký, and B. Wichterlová, *J. Phys. Chem.* **99**, 16327 (1995).
- [31] S.-B. Liu, T.-S. Lin, T.-C. Yang, T.-H. Chen, E.-C. Hong, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* **99**, 8277 (1995).
- [32] P.J. Carl and S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6568 (2000).
- [33] M. Hartmann and B. Boddenberg, *Microporous Mater.* **2**, 127 (1994).
- [34] P.A. Jacobs and H.K. Beyer, *J. Phys. Chem.* **83**, 1174 (1979).
- [35] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.* **97**, 7054 (1993).
- [36] V.Y. Borovkov, M. Jiang, and Y. Fu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5010 (1999).
- [37] C. Dossi, S. Recchia, A. Pozzi, A. Fusi, V. Dalsanto, and G. Moretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4515 (1999).

- [38] G.T. Palomino, S. Bordiga, and A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2033 (1999).
- [39] G.T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G.L. Marra, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8641 (2000).
- [40] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, W. Piskorz, and P. Kozyra, *Topics in Catalysis* **11/12**, 335 (2000).
- [41] I.E. Maxwell, J.J. de Boer, and R.S. Downing, *J. Catal.* **61**, 493 (1980).
- [42] S.J. Gentry, N.W. Hurst, and A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **75**, 1688 (1979).
- [43] P. Nachtigall, D. Nachtigallová, and J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1738 (2000).
- [44] P. Nachtigall, M. Davidová, and D. Nachtigallová, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3510 (2001).
- [45] D. Nachtigallová, P. Nachtigall, and J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1552 (2001).
- [46] K. Pierloot, A. Delabie, M.H. Groothaert, and R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2174 (2001).
- [47] D. Berthomieu, J.-M. Ducéré, and A. Goursot, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7483 (2002).
- [48] R.D. Shannon, K.H. Gardner, R.H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezog, and A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **89**, 4778 (1985).
- [49] A.K. Cheetham, M.M. Eddy, and J.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1337 (1984).
- [50] D.-S. Shy, S.H. Chen, J. Lievens, S.-B. Liu, and K.-J. Chao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 2855 (1991).
- [51] F. Roessner, K.-H. Steinberg, and H. Winkler, *Zeolites* **7**, 47 (1987).
- [52] M.M. Weihe, *Doktorarbeit*, (Institut für Technische Chemie I, Universität Stuttgart, 1996).
- [53] A.P. Bolton, *J. Catal.* **22**, 9 (1971).
- [54] J.W. Ward, *J. Phys. Chem.* **72**, 4211 (1968).

- [55] M.L. Costenoble, W.J. Mortier, and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **74**, 446 (1978).
- [56] M.L. Costenoble, W.J. Mortier, and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **74**, 477 (1978).
- [57] E.F.T. Lee and L.V.C. Rees, *Zeolites* **7**, 446 (1987).
- [58] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1974).
- [59] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001).
- [60] L.B. McCusker and C. Baerlocher, *Zeolite Structures*, volume 137, p. 37, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, edited by H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen, (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001).
- [61] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92 (1954).
- [62] T. Yashima, H. Suzuki, and N. Hara, *J. Catal.* **33**, 486 (1974).
- [63] P.E. Hathaway and M.E. Davis, *J. Catal.* **116**, 263 (1989).
- [64] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, and N. Hara, *J. Catal.* **26**, 303 (1972).
- [65] G.R. Eulenberger, D.P. Shoemaker, and J.G. Keil, *J. Phys. Chem.* **6**, 1812 (1967).
- [66] H. Klein, Ch. Kirschhock, and H. Fuess, *J. Phys. Chem.* **98**, 12345 (1994).
- [67] A.N. Fitch, H. Jovic, and A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* **90**, 1311 (1986).
- [68] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **20**, 117 (1986).
- [69] J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapour by Solids*, (Rutledge and Sons, London, 1932).
- [70] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, (Academic Press, London, 1978).
- [71] R.P. Townsend, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 273 (1986).
- [72] R.P. Townsend, *Pure Appl. Chem.* **58**, 1359 (1986).

- [73] G.H. Kühn, *Modification of Zeolites*, p. 81, in *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*, edited by J. Weitkamp and L. Puppe, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapur, Tokyo, 1999).
- [74] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* **70**, 1158 (1966).
- [75] R.M. Barrer, L.V.C. Rees, and M. Shamsuzzoha, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 629 (1966).
- [76] R.M. Barrer, J.A. Davies, and L.V.C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 3333 (1968).
- [77] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, and I. Kiricsi, *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, (DecaGen Ltd., Szeged (Ungarn), 1998).
- [78] Y. Markus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, (Wiley, New York, 1977).
- [79] R.P. Townsend, K.R. Franklin, and J.F. O'Connor, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1**, 269 (1984).
- [80] J.F. O'Connor and R.P. Townsend, *Zeolites* **5**, 158 (1985).
- [81] K.R. Franklin, R.P. Townsend, S.J. Whelan, and C.J. Adams, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 289 (1986).
- [82] B.K.G. Theng, E. Vansant, and J.B. Uytterhoeven, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 3370 (1968).
- [83] P. Chu and F.G. Dwyer, *Zeolites* **8**, 423 (1988).
- [84] H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105**, 1901 (1997).
- [85] H.K. Beyer, H.G. Karge, and G. Borbély, *Zeolites* **8**, 79 (1988).
- [86] P.A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites*, (Elsevier, Amsterdam, 1977).
- [87] A. Dyer, *An Introduction to Molecular Sieves*, (John Wiley, London, 1988).
- [88] R.M. Barrer, *Nature* **164**, 113 (1949).
- [89] J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner, and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965).
- [90] D.D. Perrin, *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, (Pergamon, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1982).

- [91] P.P. Lai and L.V.C. Rees, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1809** (1976).
- [92] P. Marynen, A. Maes, and A. Cremers, *Zeolites* **4**, 287 (1984).
- [93] V. Brosacek, E. Drahoradova, and Z. Jirak, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 1833 (1993).
- [94] G.H. K uhl, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1259 (1977).
- [95] P. Chu, *J. Catal.* **43**, 346 (1976).
- [96] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **83**, 249 (1979).
- [97] D. Barthomeuf, *Materials Chemistry and Physics* **17**, 49 (1987).
- [98] D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **38**, 177 (1987).
- [99] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **88**, 42 (1984).
- [100] D. Barthomeuf, *Materials Chemistry and Physics* **18**, 553 (1988).
- [101] D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **65**, 157 (1990).
- [102] P.O. Scokart and P.G. Rouxhet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **76**, 1476 (1980).
- [103] S. Dzwigaj, A. de Mallmann, and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 431 (1990).
- [104] A. de Mallmann and D. Barthomeuf, *Zeolites* **8**, 292 (1988).
- [105] R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Energy*, (Academic Press, New York, 1976).
- [106] W.J. Mortier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 253 (1988).
- [107] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995).
- [108] Lauri Niinist , *Thermal Analysis*, p. 339, in *Analytical Chemistry*, edited by R. Keller, J.-M. Mermet, M. Otto, and H.M. Widmer, (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998).
- [109] J. Seifert and G. Emig, *Chem.-Ing.-Tech.* **59**, 475 (1987).
- [110] A. Jentys and J.A. Lercher, *Techniques of zeolite characterization*, volume 137, p. 345, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, edited by H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen, (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001).

- [111] T.L. Barr and M.A. Lishka, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3178 (1986).
- [112] M. Huang, A. Adnot, and S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10005 (1992).
- [113] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, and T. Imanaka, *J. Catal.* **112**, 427 (1988).
- [114] M. Huang, A. Adnot, and S. Kaliguine, *J. Catal.* **137**, 322 (1992).
- [115] G. Engelhardt, *Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites*, volume 137, p. 387, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, edited by H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen, (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001).
- [116] P.J. Grobet, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance Techniques*, p. 135, in *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, edited by B.M. Weckhuysen, P. van der Voort, and G. Catana, (Leuven University Press, Leuven (Belgien), 2000).
- [117] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, (Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1993).
- [118] V.M. Mastikhin, I.L. Mudrakovsky, and S.V. Filimonova, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 175 (1988).
- [119] B.M. Weckhuysen and R.A. Schoonheydt, *General Principles of Magnetic Resonance Techniques*, p. 25, in *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, edited by B.M. Weckhuysen, P. van der Voort, and G. Catana, (Leuven University Press, Leuven (Belgien), 2000).
- [120] D. Goldfarb, *Pulsed Electron Spin Resonance Techniques*, p. 93, in *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, edited by B.M. Weckhuysen, P. van der Voort, and G. Catana, (Leuven University Press, Leuven (Belgien), 2000).
- [121] C.J. Rhodes and C.S. Hinds, *ESR Studies of Organic Radical Cations in Zeolites*, volume 13, p. 119, in *Topics in Molecular Organization and Engineering*, edited by A. Lund and C.J. Rhodes, (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1995).
- [122] O. Edlund, P.-O. Kinell, A. Lund, and A. Shimizu, *J. Chem. Phys.* **46**, 3679 (1967).
- [123] D.W. Werst, E.A. Picos, E.E. Tartakovsky, and A.D. Trifunac, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 421 (1994).

- [124] E. Roduner, R. Crockett, and L.-M. Wu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2101 (1993).
- [125] G. Harvey, R. Prins, R. Crockett, and E. Roduner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2027 (1996).
- [126] G. Hübner and E. Roduner, *Magn. Reson. Chem.* **37**, 23 (1999).
- [127] R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 523 (1989).
- [128] R.A. Schoonheydt, I. Vaesen, and H. Leeman, *J. Phys. Chem.* **93**, 1515 (1989).
- [129] A.K. Ghosh and L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **92**, 4439 (1988).
- [130] A.K. Ghosh and L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **94**, 1953 (1990).
- [131] H. Günzler and H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*, (VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996).
- [132] F. Jensen, *Introduction to Computation Chemistry*, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999).
- [133] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996).
- [134] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, (Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1991).
- [135] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955).
- [136] A.P. Thorne, *Spectrophysics*, (Chapman and Hall, London, New York, 1988).
- [137] E.H. Korte, *Infrarot-Spektroskopie diffus reflektierender Proben*, volume 9, p. 91, in *Analytiker-Taschenbuch*, edited by H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg, and H. Wisser, (Springer Verlag, Berlin, 1990).
- [138] P. Kubelka and F. Munk, *Z. techn. Phys.* **12**, 593 (1931).
- [139] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, (Springer, Berlin, 1969).
- [140] E.M. Flanigen, H.A. Szymanski, and H. Khatami, *Advan. Chem. Ser.* **101**, 201 (1971).
- [141] G.A. Ozin, M.D. Baker, J. Godber, and W. Shihua, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1995 (1985).

- [142] M.D. Baker, J. Godber, and G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3033 (1985).
- [143] J. Godber, M.D. Baker, and G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **93**, 1409 (1989).
- [144] H. Knözinger, *Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity*, volume 2, p. 707, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, edited by G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [145] P.K. Dutta, K.M. Rao, and J.Y. Park, *J. Phys. Chem.* **95**, 6654 (1991).
- [146] G. Mestl and H. Knözinger, *Vibrational Spectroscopies*, volume 2, p. 539, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, edited by G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [147] Y. Huang, R.M. Paroli, A.H. Delgano, and T.A. Richardson, *Spectrochim. Acta Part A* **54**, 1347 (1998).
- [148] *Magna-IR FTIR spectrometers, E.S.P. System 560 and 760 User's Guide*, (Documentation Department, Nicolet Instrument Corporation, Madison, 1997).
- [149] J.R. Taylor, *Fehleranalyse*, (VCH, Weinheim, 1988).
- [150] F. James and M. Roos, *Comput. Phys. Commun.* **10**, 343 (1975).
- [151] F. James, *MINUIT Reference Manual*, (CERN, 1994).
- [152] W. Koch and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000).
- [153] P.M.W. Gill, *Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field*, volume 1, p. 678, in Encyclopedia of Computational Chemistry, edited by P. v. Raguè Schleyer, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998).
- [154] W. Koch and R.H. Hertwig, *Density Functional Theory – Applications to Transition Metal Problems*, volume 1, p. 689, in Encyclopedia of Computational Chemistry, edited by P. v. Raguè Schleyer, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998).
- [155] A.E. Reed, L.A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [156] F. Weinhold, *Natural Bond Orbital Methods*, volume 3, p. 1792, in Encyclopedia of Computational Chemistry, edited by P. v. Raguè Schleyer, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998).

- [157] W. Chen and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **100**, 14316 (1996).
- [158] M.S. Gordon and J.H. Jensen, *Wavefunction and Chemical Bonding: Interpretation*, volume 5, p. 3198, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. v. Raguè Schleyer, (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998).
- [159] M. Schütz, G. Rauhut, and H.-J. Werner, *J. Phys. Chem.* **102**, 5997 (1998).
- [160] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [161] Gaussian 98, Revision A.7; M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [162] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [163] D. E. Woon and T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [164] R.A. Kendall, R.J. Harrison, and T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [165] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).
- [166] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery Jr., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [167] MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles, with contributions from R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson. Version 2000.4, University of Birmingham, UK, 1999. (see <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro/>) .
- [168] E.R. Cohen de Lara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 501 (1999).

- [169] A. Malek, G.A. Ozin, and P.M. Macdonald, *J. Phys. Chem.* **100**, 16662 (1996).
- [170] H. Koller, B. Burger, A.M. Schneider, G. Engelhardt, and J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **5**, 219 (1995).
- [171] J. Klinowski, S. Ramdas, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, and J.S. Hartman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **78**, 1025 (1982).
- [172] H. Knözinger and S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 2047 (1998).
- [173] S. Huber and H. Knözinger, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 111 (1995).
- [174] M.A. Makarova, A.F. Ojo, K. Karim, M. Hunger, and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.* **98**, 3619 (1994).
- [175] F. Wakabayashi, J. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **90**, 157 (1994).
- [176] G. Hübner and E. Roduner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, 218 (2001).
- [177] K.M. Neyman, P. Strodel, S.P. Ruzankin, N. Schlensog, H. Knözinger, and N. Rösch, *Catal. Lett.* **31**, 273 (1995).
- [178] F. Wakabayashi, J. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, *Catal. Lett.* **21**, 257 (1993).
- [179] F. Wakabayashi, J. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, *Microporous Mater.* **8**, 29 (1997).
- [180] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18 (1951).
- [181] J. Chatt and L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 2339 (1953).
- [182] G. Hübner, G. Rauhut, H. Stoll, and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3112 (2002).
- [183] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New York, Toronto, London, 1945).
- [184] J.L. Duncan and G.E. Robertson, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 251 (1991).
- [185] J.C. Decius, *J. Chem. Phys.* **17**, 1315 (1949).
- [186] E. Geidel, *PhD thesis*, (Universität Leipzig, Germany, 1989).
- [187] E. Geidel, H. Boehlig, Ch. Peuker, and W. Pilz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **65**, 511 (1991).

- [188] A.V. Kiselev and V.I. Lygin, *Infrared Spectra of Surface Compounds*, (John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1975).
- [189] J.L. Carter, D.J.C. Yates, P.J. Lucchesi, J.J. Elliot, and V. Kevorkian, *J. Phys. Chem.* **70**, 1126 (1966).
- [190] M.F. Mrozek and M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8931 (2001).
- [191] J. Weidlein, U. Müller, and K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, eine Einführung*, (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988).
- [192] F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990).
- [193] P.J. O'Malley and K. Farnworth, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4507 (1998).
- [194] S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, D. Scarano, L. Carnelli, A. Zecchina, and C.O. Areán, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 1843 (1993).
- [195] S. Huber and H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **141**, 117 (1999).
- [196] R.H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, and P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **100**, 12253 (1996).
- [197] P. Ugliengo, A.M. Ferrari, A. Zecchina, and E. Garrone, *J. Phys. Chem.* **100**, 3632 (1996).
- [198] S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [199] G.D. Bogard, S. Molvik, P. Balaraman, T.W. Root, and J.A. Dumesic, *Langmuir* **11**, 2065 (1995).
- [200] U. Eichler, C.M. Kölmel, and J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **18**, 463 (1996).
- [201] M. Sierka and J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **112**, 6983 (2000).
- [202] P. Ugliengo, B. Civalleri, R. Dovesi, and C.M. Zicovich-Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 545 (1999).
- [203] J.F.C. Turner, C.J. Benmore, C.M. Barker, N. Kaltsoyannis, J.M. Thomas, W.I.F. David, and C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7570 (2000).