



Wirt-Gast-Geometrie in Zeolithporen von ZSM-5: räumlich aufgelöst durch CARS-Spektromikroskopie**

Katrin F. Domke,* James P. R. Day, Gianluca Rago, T. Alexander Riemer, Marianne H. F. Kox, Bert M. Weckhuysen und Mischa Bonn

Die räumliche Orientierung von Reagensmolekülen in nm-großen Poren von Zeolith-Katalysatoren resultiert aus den physikochemischen Wechselwirkungen zwischen Reagens und Katalysator und spielt eine grundlegende Rolle für die Gesamtreaktivität des Systems.^[1] Zum Beispiel führen sterische Hinderungen zu bevorzugten Adsorptionsgeometrien und Diffusionswegen in und aus den Poren, die wiederum Einfluss auf den Reaktionsmechanismus haben. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen stehen im Wettbewerb mit Reagens-Zeolith-Wechselwirkungen, und ihre jeweilige Stärke spiegelt sich in der räumlichen Anordnung von Molekülen in den Zeolithporen wider. Ist also die lokale Molekülorientierung in einem Katalysatorpartikel bekannt, lassen sich daraus Einblicke in die chemische Funktionalität des Wirt-Gast-Systems bzw. in seine makroskopische Reaktivität ableiten. Solches Wissen ist unabdingbar für die gezielte Entwicklung eines Katalysators mit optimaler Aktivität.^[2] Mithilfe verschiedener experimenteller Methoden,^[3] wie Infrarot-, Raman-, Ein- und Zweiphotonenfluoreszenz-, UV/Vis- oder Second-Harmonic-Generation(SHG)-Spektroskopie, wie auch theoretischer Ansätze^[4] wurde die Orientierung von Gastmolekülen in Zeolithporen bestimmt. Um die lokale Reaktivität von Zeolithen zu verstehen, bedarf es jedoch räumlich hochauflöster Abbildung. Kürzlich konnten 2D-Abbildungen der Reagensanordnung in Zeolithporen mittels nichtlinearer Fluoreszenz- oder SHG-Mikroskopie, die beide auf elektronischer Resonanzdetektion basieren, gewonnen werden.^[5] Komplementär dazu konnten mit auf Molekül-schwingungen basierter multiplexer kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung(mCARS)-Mikroskopie Bilder von Moleküladsorptionen in Zeolithen aufgenommen werden.^[6] Dieser Ansatz ermöglicht es, lokale Informationen über die Wirt-

Gast-Geometrie, Wirt-Gast-Wechselwirkungen und das Zusammenspiel zwischen Geometrie und Chemie zu erhalten.

Hier zeigen wir, wie die 3D-Charakterisierung von Zeolithproben mittels mCARS detaillierte Einblicke in die Reagens-Katalysator-Geometrie und deren Wechselwirkungen ermöglicht. Wir bestimmen die stark anisotrope Reagensanordnung und lokale chemische Umgebung von 2-Chlorthiophen (2CT) in den Poren des Zeoliths ZSM-5. Dieses System ist von grundlegendem Interesse für die Erforschung neuer katalytischer Entschwefelungsmethoden, die die Verringerung des Schwefelgehalts in Brennstoffen zum Ziel haben.

Ähnlich der spontanen Raman-Streuung tastet mCARS Raman-aktive Schwingungsmoden ab und ermittelt so den chemischen „Fingerabdruck“ der untersuchten Spezies und der Wechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung. Für eine gegebene Molekülkonzentration hängt die Intensität einer Schwingungsbande von der Orientierung der chemischen Bindung relativ zur Strahlpolarisation ab. Während spontane Raman-Streuung routinemäßig für die Ermittlung molekularer Orientierungen zum Einsatz kommt, wurde mCARS bislang nur sporadisch genutzt, insbesondere zur Bestimmung von Molekül(an)ordnungen biologischer Systeme.^[7] Aufgrund seines intrinsischen 3D-Auflösungsvermögens sowie der sehr hohen Empfindlichkeit ist mCARS besonders geeignet, um die lokale Adsorptionsgeometrie und Chemie von Reagensmolekülen in Zeolithporen mit hoher Ortsauflösung in kurzer Aufnahmezeit zu bestimmen. Hier präsentieren wir Raman-ähnliche Spektren, die aus den originalen mCARS-Spektren mithilfe der Maximum-Entropie-Methode gewonnen werden und eine direkte quantitative Analyse erlauben.^[8] Mit 2CT beladene Zeolithe H-ZSM-5 (mit vorhandenen Brønsted-Adsorptionsplätzen; BAS) und Na-ZSM-5 (ohne BAS) wurden untersucht, um die Rolle der Molekül-Molekül- und Molekül-Zeolith-Wechselwirkungen für die Adsorptionsgeometrie zu eruieren.

Abbildung 1 a zeigt eine Serie von Raman-Spektren eines mit 2CT beladenen H-ZSM-5-Kristalls. Die Spektren wurden mit unterschiedlichen Orientierungen der langen Kristallseite in Bezug auf die Laserpolarisation aufgenommen. Der Laserfokus befand sich in einer Tiefe von 8 µm von der Zeolithoberfläche, zentriert in x,y und entlang des Kristalldachs betrachtet. Im Bereich der C-H-Streckschwingung finden sich starke Raman-Banden bei -3122 , -3110 , -3100 und -3080 cm^{-1} , dazu die C=C-Streckschwingung bei -1410 cm^{-1} und die C-C-Streckschwingung bei -1345 cm^{-1} . Dagegen finden sich im Raman-Spektrum von flüssigem 2CT nur drei Schwingungsmoden im Bereich der C-H-Streckschwingung bei -3112 , -3097 und -3084 cm^{-1} (Spektren nicht gezeigt) neben ähnlichen C=C- und C-C-Streckschwingungen bei

[*] Dr. K. F. Domke, Dr. J. P. R. Day, G. Rago, T. A. Riemer,

Prof. M. Bonn

FOM Institute AMOLF

Science Park 104, 1098 XG Amsterdam (Niederlande)

E-Mail: domke@amolf.nl

Prof. M. Bonn

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

Dr. M. H. F. Kox, Prof. B. M. Weckhuysen

University of Utrecht

Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht (Niederlande)

[**] K.F.D. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium. Diese Arbeit wurde im Rahmen der FOM-Stiftung mit finanzieller Unterstützung des NWO angefertigt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106447> zu finden.

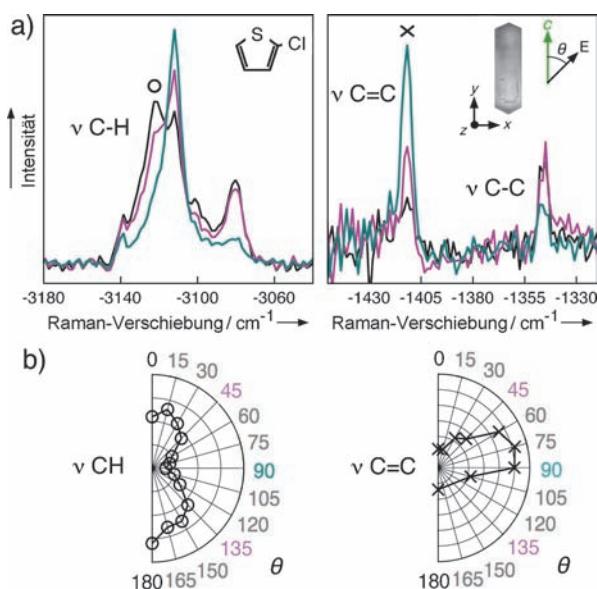


Abbildung 1. Variiert man den Winkel θ zwischen der c -Achse des Kristalls und der Strahlpolarisation, ändert sich das Raman-Signal von 2CT/H-ZSM-5. Für $\theta=0^\circ$: Strahlpolarisation senkrecht (\perp) zu den geraden Poren. a) Beispieldaten der C-H- und C=C-Streckschwingungen, aufgenommen zentriert in x,y bei $z=8\text{ }\mu\text{m}$ für $\theta=0^\circ$ (schwarz), $45/135^\circ$ (magenta), 90° (blau). Einfügungsbild: Struktur von 2CT; Strahlpolarisation in Bezug auf die c -Achse (Weißlichtbild eines ZSM-5-Kristalls). b) Polargraphen der Bandenintensitäten bei -3122 cm^{-1} und -1410 cm^{-1} als Funktion von θ .

-1412 und -1347 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit Literaturangaben.^[9]

Das Raman-Signal des 2CT/ZSM-5-Systems zeigt eine starke Abhängigkeit von der Orientierung der Laserpolarisation in Bezug auf die c -Achse des Kristalls. Kontrollexperimente mit isotrop adsorbiertem N_2 zeigten keine solche Orientierungsabhängigkeit (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Daher können die Intensitätsvariationen nicht von der optischen Anisotropie des Kristalls, die zu 0.008 bestimmt wurde und bei Beladung auf 0.028 ansteigt,^[10] herühren. Wichtig ist zudem, dass keine Wellenlängenabhängigkeit der optischen Anisotropie in dem für unsere Studie wichtigen Bereich zwischen 700 und 900 nm gemessen wurde.^[10] Somit können wir auch ausschließen, dass die beobachteten spektralen Änderungen durch Rotation der Strahlpolarisationen gegeneinander verursacht werden; das heißt, wir messen immer $\chi^{(3)}_{1111}$. Unsere Beobachtungen können nur durch eine geordnete Adsorbatgeometrie erklärt werden.

Die Polargraphen in Abbildung 1b zeigen das Verhalten von zwei ausgewählten 2CT-Moden (für sämtliche Polargraphen siehe Abbildung S2): Mit der Änderung des Winkels θ zwischen der c -Achse des Kristalls und der Strahlpolarisation von $\theta=0^\circ$ bis $\theta=90^\circ$ sinkt die Streuintensität bei -3122 cm^{-1} , wohingegen diejenige bei -1410 cm^{-1} steigt. Der Effekt der Kristallrotation auf die Bandenintensität ist am stärksten für $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei -1410 cm^{-1} (Maximum bei $\theta=90^\circ$). In erster Näherung liegt die bevorzugte Polarisierbarkeit des Raman-Tensors von $\nu(\text{C}=\text{C})$ entlang der Bindungssachse.^[11] Da die Streuintensität von der Orientierung der Bindung

relativ zur Strahlpolarisation abhängt,^[7b] indizieren die dipolaren Muster der Polargraphen eine geordnete Geometrie von 2CT. Die beobachtete Raman-Anisotropie (d.h. das Intensitätsverhältnis $I_{\theta=0}/I_{\theta=90}$) der C=C-Streckmode beträgt 4.3. Dieser Wert liegt nahe dem Wert von 5.5 für hochgeordnete Polythiophenschichten.^[11] Nimmt man einen ähnlich uniaxialen (und größtenteils vom Zeolithkristall unbeeinflussten) Polarisierbarkeitstensor von $\nu(\text{C}=\text{C})$ für 2CT/ZSM-5 an wie für Polythiophen, suggeriert die beobachtete Anisotropie ein beachtliches Maß an Ordnung von 2CT.

Aus dem beobachteten identischen Verhalten von adsorbiertem 2CT auf H-ZSM-5 und Na-ZSM-5 (Abbildung S3) schließen wir, dass die Anordnung der Moleküle und die Orientierung der Adsorbatketten unabhängig von der Anwesenheit von BAS sind. Offenbar sind die intermolekularen Wechselwirkungen stärker als die chemischen Wechselwirkungen zwischen 2CT und BAS unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Wahrscheinlich resultiert die Raman-Bande bei -3122 cm^{-1} von adsorbiertem 2CT aus der 1D-Molekülordnung.

Um die Art der Molekülordnung in den Zeolithporen zu untersuchen, vergleichen wir die spektrale Anisotropie in unterschiedlich orientierten Kristallsegmenten nahe der Kristalloberfläche (Abbildung 2). Der ZSM-5-Kristall besteht aus optisch anisotropen Untereinheiten (Abbildung 2a):^[12] vier pyramidalen Seitensegmenten und zwei gestreckt-pyramidalen Teilen oben und unten. Hier besitzen der obere und untere Teil die gleiche kristallographische Orientierung wie die Seitensegmente, während Vorder- und Rückteil um 90° um die c -Achse gedreht sind. Gerade Poren laufen parallel zur b -Achse, und die Normale der Zickzackporen läuft parallel zur a -Achse. Position A in Abbildung 2 ist strukturell äquivalent zu der in Abbildung 1 untersuchten: Der Strahl breite sich entlang a aus, und das Signal wird senkrecht (Abbildung 2b, links oben) oder parallel (rechts oben) zu b gemessen. Bei Position B breite sich der Strahl entlang b aus und ist senkrecht (Abbildung 2b, links unten) oder parallel (rechts unten) zu a polarisiert. Wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses in der CH-Region im Vergleich zur CC-Region untersuchen wir das Verhalten der Bande bei -3122 cm^{-1} . Diese Mode zeigt das gleiche Anisotropiemuster wie $\nu(\text{C}=\text{C})$ (um 90° gedreht in Bezug auf $\nu(\text{C}=\text{C})$). Lorentz-Angleichungen der Bande bei -3122 cm^{-1} sind rot dargestellt, die dünnen schwarzen Linien sind die Angleichungen der anderen CH-Moden. Alle Spektren wurden in Bezug auf die maximale Spektralintensität des jeweiligen Spektrums normiert. Die Signale von B ähneln denen von A qualitativ. Diese Beobachtung kann durch einen hohen Grad ähnlicher Ordnung von 2CT in geraden Poren und Zickzackporen erklärt werden. Da die Zickzackporen in einem Winkel von ca. 34° zur a -Achse des Kristalls liegen, erwarten wir geringere Intensitätsunterschiede für Messungen parallel oder senkrecht zu a als für parallel oder senkrecht zu b . Für die Mode bei -3122 cm^{-1} verursacht die Rotation des Kristalls einen Intensitätsunterschied, der bei A ca. 50% größer ist als bei B, nämlich von 0.44 auf 0.66 ansteigt. Die normierte Intensität der Bande bei -3122 cm^{-1} steigt in der Folge $0.19 \parallel b$, entlang $a < 0.33 \parallel a$, entlang $b \ll 0.77 \perp a$, entlang $b < 0.85 \perp b$, entlang a an. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen in

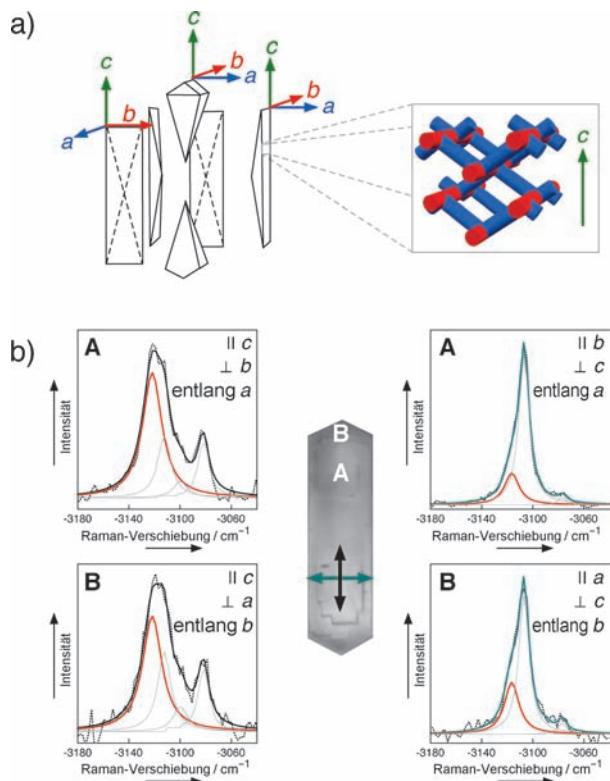


Abbildung 2. a) Kristallographische Segmente des ZSM-5-Kristalls; gerade Poren (Einschub, rot) verlaufen entlang der kristallographischen b-Achse; die Normale der Zickzackporen (Einschub, blau) verläuft entlang a. b) mCARS-Signale (Spektren (gepunktet) und Angleiche (durchgezogen)) von 2CT/H-ZSM-5, aufgenommen nahe der Kristalloberfläche an den Positionen A und B in unterschiedlich orientierten Kristallsegmenten und normiert in Bezug auf die maximale Bandenintensität. Lorentz-Angleiche der Bande bei -3122 cm^{-1} in Rot; dünne schwarze Linien sind Lorentz-Angleiche der anderen C-H-Streckmoden. Strahlpolarisation und Strahlausbreitungsrichtung wie angegeben.

Abbildung 1, wo die Intensitäten von $\nu(\text{C}-\text{C})$ am kleinsten für $\parallel b$ und am größten für $\perp b$ sind bzw. umgekehrt für $\nu(\text{C}-\text{C})$. Während also die (Sub)- $\mu\text{-m}$ -Ortsauflösung von mCARS keine direkte Unterscheidung zwischen in geraden und in Zickzackporen adsorbiertem 2CT erlaubt, ermöglicht das Abrastern kristallographisch unterschiedlich orientierter Segmente des Zeoliths einen Einblick in die Adsorptionsgeometrie in den unterschiedlichen Porentypen.

Aus den oben besprochenen Ergebnissen folgern wir, dass die (feinen) Unterschiede im Raman-Signal unterschiedlicher Positionen im Zeolith, die von der Adsorbatordnung herühren, eine 3D-Visualisierung der Anisotropie der Kristallporenstruktur ermöglichen. Im Unterschied zu linearen Mikroskopiearten vermisst mCARS die chemisch-optischen Eigenschaften der Probe mit einer intrinsischen axialen Auflösung von ca. $1.5 \mu\text{m}$. Abbildung 3a zeigt 2D-Bilder, die aus der Intensität der Bande bei -3122 cm^{-1} relativ zur maximalen Spektralintensität rekonstruiert wurden. Aufeinanderfolgende Bilder wurden mit einem Voxelabstand von $2 \mu\text{m}$ aufgenommen. Die Strahlpolarisation war senkrecht zu c, wobei sich das Licht entlang der Dachkante (links) bzw. senkrecht zur Dachkante (rechts) ausbreitete. Die beobach-

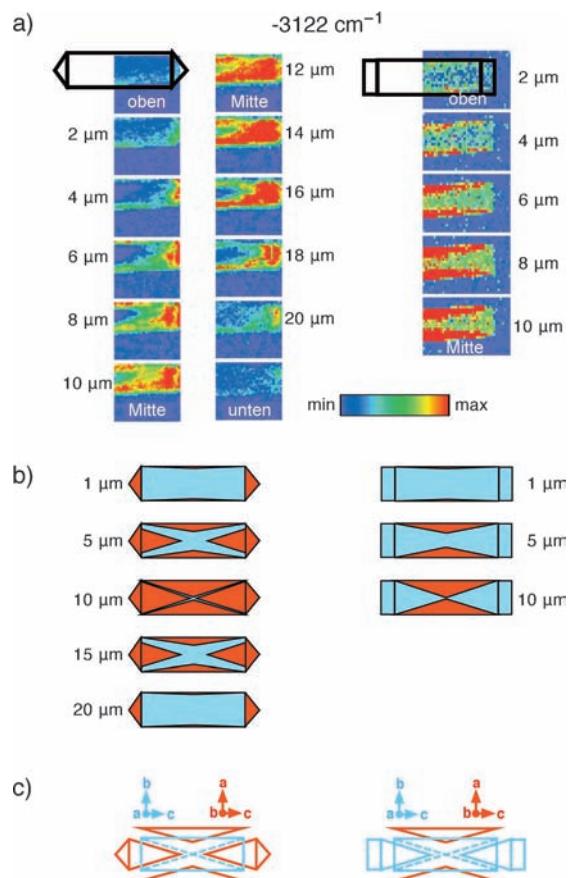


Abbildung 3. a) Beobachtete Muster der relativen Bandenintensität bei -3122 cm^{-1} in 2D-Bildern für 2CT/H-ZSM-5: Betrachtung entlang der Dachkante (links) und senkrecht zur Dachkante (rechts); Schrittgröße zwischen Schichten $2 \mu\text{m}$, von der Oberfläche in Richtung Zentrum bzw. Boden des Kristalls; Strahlpolarisation senkrecht zu c. b) Erwartete Intensitätsmuster für die gegebene Strahlpolarisation in Bezug auf die Kristallsegmente wie in (c) skizziert.

teten relativen Bandenintensitätsverteilungen sind in unterschiedlichen Schichttiefen des Kristalls räumlich inhomogen. Bei einem Blickwinkel entlang der Dachkante des Kristalls (Abbildung 3a, links) beobachten wir im Dach in allen Schichttiefen ein starkes Signal, wohingegen im Kristallzentrum die Bandenintensität von allen Seiten gleichmäßig nach innen ansteigt. Bei einem Blickwinkel senkrecht zur Dachkante (Abbildung 3a, rechts) messen wir nur ein geringes Signal im Dach, und die Intensität steigt mit der Schichttiefe von den langen Seiten des Kristalls her an. Die beobachteten Intensitätsmuster geben die segmentierte Struktur von ZSM-5-Kristallen wieder (Abbildung 3c).

Mithilfe der gesammelten Informationen zur Molekülordnung und Porenorientierung können wir die 2CT-Orientierung in den Poren bestimmen. Abbildung 4 vergleicht drei mögliche Adsorptionsgeometrien des Reagens in den geraden Poren. Wir diskutieren zwei Extrema, in denen dipolare Moleküllketten (der 2CT-Dipolvektor zeigt in Richtung S-Atom)^[13] Kopf an Fuß mit der Molekülebene in der ab-Ebene (Modell A) bzw. in der bc-Ebene (Modell B) des Zeoliths ausgerichtet sind. Alternativ ist eine π -Stapelung mit der Molekülebene parallel der ca-Ebene des Kristalls denkbar

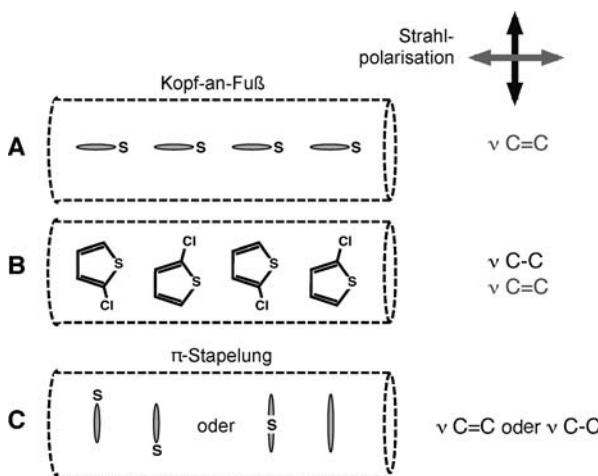


Abbildung 4. Links: Modelle ausgewählter möglicher Adsorptionsgeometrien von 2CT in geraden Poren. Modell A: Kopf-an-Fuß-Anordnung mit der Molekülebene in der *ab*-Ebene des Kristalls. Modell B: Kopf-an-Fuß-Anordnung mit der Molekülebene in der *bc*-Ebene des Kristalls. Modell C: π -Stapelung mit der Molekülebene in der *ca*-Ebene des Kristalls. Rechts: Erwartete Raman-Aktivitäten für Strahlpolarisation parallel (schwarz) oder senkrecht (blau) zur *c*-Achse.

(Modell C). Rechts der Modelle sind die jeweils zu erwartenden Raman-Aktivitäten der C-C-Streckmoden für eine Strahlpolarisation parallel (schwarz) oder senkrecht (blau) zur *c*-Achse des Kristalls aufgezeigt. Die $\nu(C=C)$ -Intensität ist am stärksten, wenn die Polarisation parallel zu den geraden Poren ausgerichtet ist (Abbildung 1a). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die C=C Bindungen parallel zu den geraden Poren liegen, was mit einer weitreichenden Kopf-an-Fuß-Ordnung von 2CT (Modell A oder B) konsistent ist. Obwohl für 2-substituierte Thiophene im Festkörper eine π -Stapelung die bevorzugte Wechselwirkung ist,^[14] führen hier die räumliche Eingrenzung in den Poren sowie das nicht unwe sentliche Dipolmoment von 2CT von $1.65\text{ D}^{[13,15]}$ zu einer Bevorzugung der Kopf-an-Fuß-Anordnung. Ähnliche Kettenbildung wurde auch bei Molekülen mit großen Dipolmomenten, z. B. *p*-Nitroanilin (6.2 D),^[16] oder bei langgestreckten Reaktionsprodukten von Styrol- oder Thiophen-Oligomerisierungen in Zeolithporen beobachtet.^[3d,6] Der 90° -Unterschied zwischen den Streumustern von $\nu(C=C)$ und $\nu(C-C)$ (Abbildung 1e,f) lässt sich am besten durch die Anordnung von 2CT gemäß Modell B erklären. Offenbar haben die elliptische Porenstruktur und die räumliche Eingrenzung einen großen Effekt auf die mikroskopische Anordnung und Orientierung der Molekülkette, sodass sich die 2CT-Ringe bevorzugt in der *bc*-Ebene des Kristalls ausrichten.

In Bezug auf Modell B ist der Signalbeitrag von 2CT in geraden Poren vernachlässigbar, wenn der Laserstrahl sich entlang *b* ausbreitet. Dasselbe gilt für eine Strahlausbreitung entlang *a*, wenngleich der Effekt hier schwächer ausgeprägt ist, da die Zickzackporen in einem Winkel von 34° zu *a* laufen. Somit erklärt Modell B auch die beobachtete Reihenfolge der Bandenstärke der Bande bei -3122 cm^{-1} (siehe oben): Die Messung entlang *a*, $\parallel b$ enthält ein vernachlässigbares Signal von den Zickzackporen und nur wenig Signal von den geraden Poren, woraus die insgesamt kleinste Bandenintensität

resultiert; die Messung entlang *b*, $\parallel a$ resultiert in einem nur geringfügig stärkeren Signal, dessen Hauptbeitrag aus den Zickzackporen (34° zur Strahlpolarisation) stammt. Die Messung entlang *b*, $\perp a$ führt zu einem deutlich stärkeren Signal, dessen Hauptbeitrag aus den Zickzackporen (56° zur Strahlpolarisation) stammt. Die größte Intensität messen wir entlang *a*, $\perp b$ von 2CT in geraden Poren.

Gemäß Modell B erwarten wir die folgenden 2D-Intensitätsmuster (Abbildung 3b): hohe relative Bandenintensitäten (rot) in den Segmenten, in denen (aufgrund der gegebenen kristallographischen Orientierung der Kristallsegmente, Abbildung 3c) parallel zu *a* gemessen wird; geringere (blau) bei Strahl polarisierung parallel zu *b*. Bemerkenswerterweise stimmen die beobachteten Muster (Abbildung 3a) hervorragend mit den erwarteten (Abbildung 3b) überein. Somit visualisiert das räumlich aufgelöste mCARS-Signal der wohlgeordneten 2CT-Moleküle direkt die unterschiedlich orientierten Segmente des Zeoliths bzw. seine strukturelle Anisotropie in 3D und bestätigt das generell akzeptierte kristallographische Modell von sargförmigen ZSM-5-Kristallen.

Wir konnten zeigen, dass mCARS ein wertvolles Werkzeug für die 3D-Charakterisierung der lokalen geometrischen Struktur von sowohl Reagens als auch Zeolith im Submikrometerbereich ist. Polarisationsabhängige Messungen belegen die durch Porenstruktur, räumliche Eingrenzung und intermolekulare Dipolwechselwirkungen begünstigte Bildung von 1D-Adsorbatketten. Des Weiteren vermessen wir die strukturelle Anisotropie von ZSM-5-Kristallen mit (Sub)Mikrometerrauflösung in 3D und bestätigen, dass die verwendeten Kristalle aus sechs einkristallinen Segmenten bestehen. Zukünftige Experimente könnten nicht nur helfen, die Rolle von Reaktionsparametern wie Temperatur und Lösungsmittel oder von funktionellen Gruppen am Reagens zu verstehen, sondern könnten auch kinetische Informationen z. B. über die Moleküldiffusion in Zeolithporen liefern.

Eingegangen am 12. September 2011
Online veröffentlicht am 11. November 2011

Stichwörter: CARS-Spektroskopie · Mikroskopie · Zeolithe

- [1] a) A. Bhan, E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 559–567; b) R. A. Schoonheydt, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2794–2798; c) J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. R. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8010–8013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7846–7849.
- [2] S. Deore, P. Simoncic, A. Navrotsky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *109*, 342–349.
- [3] a) F. Schüth, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7493–7496; b) F. Marlow, K. Hoffmann, W. Hill, J. Kornatowski, J. Caro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2277–2284; c) S. Megelski, A. Lieb, M. Pau chard, A. Drechsler, S. Gläus, C. Debus, A. Meixner, G. Calza ferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 25–35; d) M. H. F. Cox, E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3726–3729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3652–3655; e) D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2874–2884.

- [4] a) E. Fois, G. Tabacchi, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10572–10579; b) C. Tuma, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4847–4849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4769–4771.
- [5] a) A. Gasecka, L. O. Dieu, D. Bruehwiler, S. Brasselet, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4192–4198; b) M. A. van der Veen, B. F. Sels, D. E. de Vos, T. Verbist, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6630–6631.
- [6] M. H. F. Kox, K. F. Domke, J. P. R. Day, G. Rago, E. Stavitski, M. Bonn, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9152–9156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8990–8994.
- [7] a) M. Zimmerley, R. Younger, T. Valenton, D. C. Oertel, J. L. Ward, E. O. Potma, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10200–10208; b) H. A. Rinia, G. W. H. Wurpel, M. Müller, *Methods Mol. Biol.* **2007**, *400*, 45–61; c) G. W. H. Wurpel, H. A. Rinia, M. Müller, *J. Microsc.* **2005**, *218*, 37–45; d) J. Cheng, S. Pautot, D. Weitz, X. Xie, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 9826–9830.
- [8] J. P. R. Day, K. F. Domke, G. Rago, H. Kano, H. Hamaguchi, E. M. Vartiainen, M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7713–7725.
- [9] a) K. M. Mukherjee, T. N. Misra, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 1439–1444; b) T. D. Klots, R. D. Chirico, W. V. Steele, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 765–795; c) C. L. Garcia, J. A. Lercher, *J. Mol. Struct.* **1993**, *293*, 235–238; d) G. Paliani, R. Cataliotti, *Spectrochim. Acta Part A* **1981**, *37*, 707–710; e) M. Horak, I. J. Hyams, E. R. Lippincott, *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 1355–1363.
- [10] K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 99–106.
- [11] T. Danno, J. Kürti, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 4809–4819.
- [12] L. Karwacki, M. H. F. Kox, D. A. M. de Winter, M. R. Drury, J. D. Meeldijk, E. Stavitski, W. Schmidt, M. Mertens, P. Cubillas, N. John, A. Chan, N. Kahn, S. R. Bare, M. Anderson, J. Kortnowski, B. M. Weckhuysen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 959–965.
- [13] H. S. I. Beigi, S. Jameh-Bozorghi, *Chem. Cent. J.* **2011**, *5*, 13.
- [14] S. Tsuzuki, K. Honda, R. Azumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12200–12209.
- [15] R. Keswani, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 218–220.
- [16] F. Marlow, W. Hill, J. Caro, G. Finger, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 603–608.