

Kapitel 5

Divanadiumoxid–Kationen

Die zu Beginn der hier vorgestellten Arbeit vorhandenen theoretischen Untersuchungen an Divanadiumoxid–Kationen zeigten ein widersprüchliches Bild. So gab es grundsätzliche Übereinstimmung in den Vorhersagen für die Clusterstruktur [25, 93]. Die Zuordnungen des elektronischen Grundzustandes waren jedoch widersprüchlich. Dieser ist jedoch äußerst wichtig, da er signifikanten Einfluss auf die Reaktivität der Cluster hat. Um die vorhandenen Widersprüche zu beseitigen, wurden die Divanadiumoxid–Kationen im Rahmen dieser Dissertation systematisch spektroskopiert. In Kombination mit quantenchemischen Rechnungen [90] war es Ziel dieser Arbeiten den strukturellen Aufbau und den elektronischen Zustand der Divanadium–Kationen eindeutig zu bestimmen. Die Ergebnisse sollten ebenfalls genau genug sein, um zur Bewertung quantenchemischer Rechnungen dienen zu können. Hierzu gehört auch die Ermittlung von Skalierungsfaktoren für Schwingungsfrequenzen aus DFT Rechnungen.

5.1 IRPD–Spektroskopie

5.1.1 Experimentelle Durchführung

Die experimentellen Parameter zur Erzeugung und Speichern der Ionen entsprachen denen in Abschnitt 4.2.1 des vorangehenden Kapitels. Die Infrarotspektren wurden wiederum mit Hilfe der Botenatom–Methode und dem Freien Elektronen Lasers FELIX gemessen.

In den Fällen, bei denen das $V_2O_y^+ \cdot He$ Signal sehr schwach oder durch Dissoziation größerer Komplexe maskiert war, wurde die Dissoziation der entsprechenden $V_2O_y^+ \cdot He_{n>1}$ aufgezeichnet. Dies geschah bei $V_2O_4^+$ ($n = 3$), $V_2O_3^+$ ($n = 3$) und $V_2O_2^+$ ($n = 2, 3$). Um zusätzlich das schwache Ionensignal

von $V_2O_2^+$ auszugleichen, wurde bei diesem Ion die Füllzeit von 150 ms (vgl. Kapitel 3.5) auf 600 ms erhöht. Weiterhin wurden bei $V_2O_2^+$ die Daten von $V_2O_2^+ \cdot He_2$ und $V_2O_2^+ \cdot He_3$ addiert.

Übersichtsspektren wurden von $6\text{ }\mu\text{m}$ bis $16\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Schrittweite von $0.1\text{ }\mu\text{m}$ aufgenommen. Detaillierte Messungen wurden anschließend, wie bereits beschrieben, mit kleineren Schrittweiten und längerer Mittelung im Bereich der IR-Aktivität durchgeführt. Der Laserstrahl wurde durch das $ZnSe$ Fenster, der KBr Linse mit 50 cm Brennweite und dem 5 mm dicken KBr Fenster in das Experiment geleitet. Aus den bereits beschriebenen Gründen wurde angenommen, dass die relativen Intensitäten im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} um 10% und im Bereich unter 700 cm^{-1} um einen größeren Betrag variieren.

5.1.2 $V_2O_2^+$, Ergebnisse und Interpretation

Das gemessene Infrarotspektrum des $V_2O_2^+ \cdot He_{2,3}$ ist in Abb. 5.1 oben dargestellt. Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel behandelten Monovanadiumoxid Kationen zeigt das $V_2O_2^+$ Spektrum keine Banden bei Energien über 900 cm^{-1} . Daher kann das Vorhandensein von Vanadyl oder Superoxogruppen ausgeschlossen werden. Das Spektrum zeigt vielmehr zwei Banden ähnlicher Intensität bei 833 cm^{-1} und 724 cm^{-1} . Die beiden Banden sind etwas breiter als normalerweise bei der Botenatom-Methode zu erwarten ist. Das liegt daran, dass zur Kompensation des geringen Mutterionensignals die FELIX Leistung und damit auch seine Bandbreite erhöht wurde.

Gute Übereinstimmung ist mit dem energetisch günstigsten Isomer vorhanden (Abb. 5.1 unten). Es besteht aus einem planaren $V-O-V-O$ Ring und hat C_s Symmetrie. Elektronisch befindet es sich im $^2A'$ Grundzustand. Von den sechs Moden dieses Ringes sind die drei energetisch am höchsten liegenden auch die intensivsten. Sie befinden sich skaliert bei 835 cm^{-1} , 700 cm^{-1} und 565 cm^{-1} . Diese Moden stellen den spektroskopischen Fingerabdruck der Ringstruktur da. Bei allen drei Moden handelt es sich um Deformationen in der Ringebene. Die Moden sind in Abb. 5.2 dargestellt. Die beiden energetisch am höchsten liegenden Ringmoden stimmen gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Die dritte Mode liegt außerhalb des im Experiment zugänglichen Beobachtungsbereiches.

Der beobachtete zyklische $^2A'$ Grundzustand stimmt mit älteren Untersuchungen von Calatayud *et al.* überein [25]. Ein 2A_2 Zustand mit C_{2v} Symmetrie und einem Spektrum, welches in Bezug auf das Intensitätsverhältnis etwas besser mit dem Experiment übereinstimmt (Abb. 5.1 mittig), befindet sich nur 10 kJ/mol über dem C_s - $^2A'$ System. Sein Analogon mit hohem Spin (6A_2) befindet sich nur $0,2\text{ kJ/mol}$ oberhalb des 2A_2 Zustandes. Auch sein

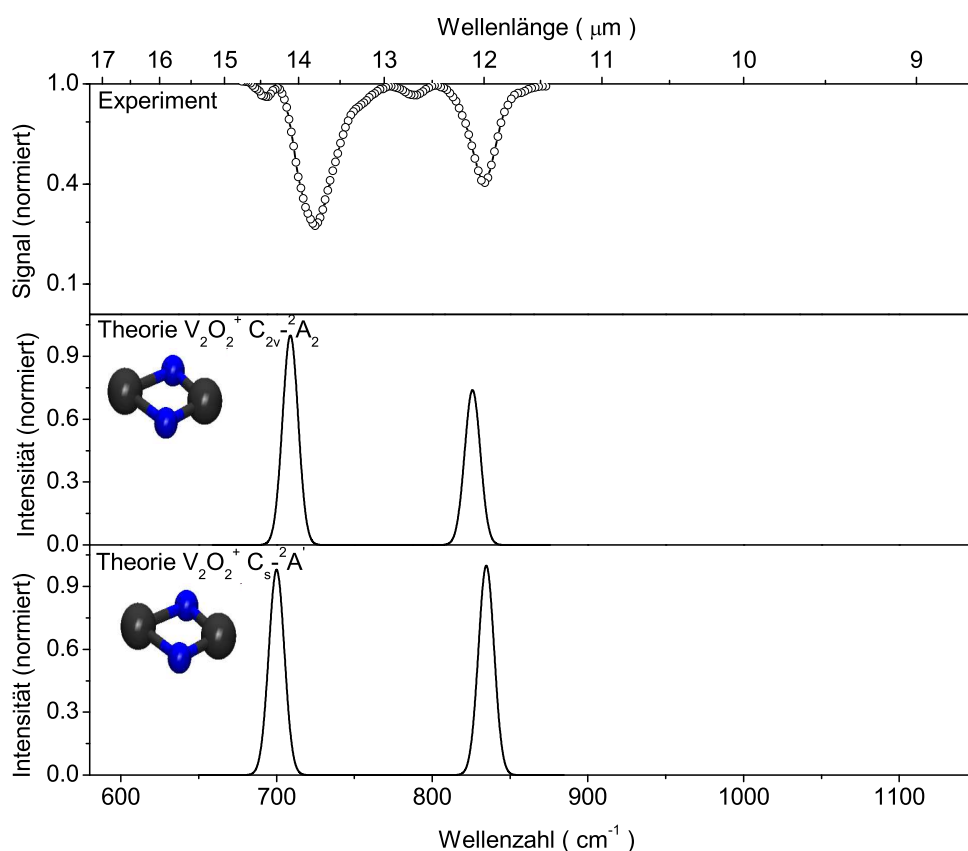


Abbildung 5.1: $V_2O_2^+$: Gegenüberstellung von Experiment und Theorie. Oben: Experimentelles IRPD Spektrum. Dargestellt ist die $V_2O_2^+ \cdot He_{2,3}$ Dissoziation als Funktion der Wellenlänge. Die theoretischen Spektren von zwei elektronischen Zuständen des $V_2O_2^+$ befinden sich unter dem experimentellen Spektrum [88].

Spektrum ist dem beobachteten sehr ähnlich. Deshalb kann keine eindeutige Zuordnung zum elektronischen Zustand des beobachteten Systems getroffen werden.

5.1.3 $V_2O_3^+$: Ergebnisse und Interpretation

Das experimentell beobachtete Spektrum des $V_2O_3^+$ ist in Abb. 5.3 oben abgebildet. Im Bereich der Vanadylstrettschwingung, bei 1044 cm^{-1} , befindet sich eine sehr intensive Bande. Im Bereich unterhalb von 810 cm^{-1} befinden sich drei weitere Banden. Sie liegen bei 803 cm^{-1} , 765 cm^{-1} und 666 cm^{-1} in der Region der charakteristischen $V-O-V-O$ Ringmoden. Folglich kann das experimentelle Spektrum einer Struktur mit planarem $V-O-V-O$ Ring

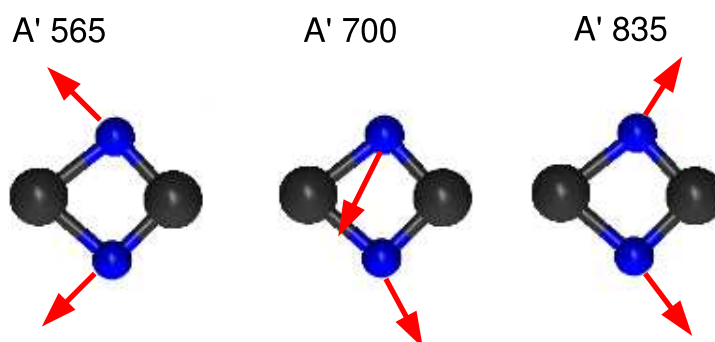


Abbildung 5.2: Die drei charakteristischen Moden des $V - O - V - O$ Ringes [88]. Die relativen Atombewegungen sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die Bewegung erfolgt hauptsächlich in der Ringebene. Die skalierten B3LYP/TZVP Vibrationsfrequenzen betragen von links nach rechts 565 , 700 und 835 cm^{-1} .

und einer exozyklischen Vanadylgruppe zugeordnet werden. Der berechnete Grundzustand dieses Systems ist ${}^2A'$. Sein Spektrum stimmt bezogen auf die Anzahl der Banden und ihrer relativen Position zufriedenstellend mit dem Experiment überein. Somit können die drei Banden unterhalb von 810 cm^{-1} den drei Moden der Ringstruktur zugeordnet werden. Im Gegensatz zu $V_2O_2^+$ ist hier die niederenergetische Mode blauverschoben. Sie entspricht der im Experiment bei 666 cm^{-1} beobachteten Bande. Bei dieser ist auch der größte Unterschied in der relativen Intensität zwischen Experiment und Theorie zu beobachten. Die Bande bei 1044 cm^{-1} entspricht, wie angenommen, der Vanadylstrettschwingung der exozyklischen Vanadylgruppe.

Der niedrigste angeregte Zustand ist ein ${}^2A''$ Zustand. Er liegt energetisch 24.9 kJ/mol über dem ${}^2A'$ Zustand. Das Absorptionsspektrum dieses Zustandes beinhaltet nur drei Banden und eine Schulter. Dieses Spektrum stimmt nicht mit dem experimentellen Spektrum überein und kann daher ausgeschlossen werden.

5.1.4 $V_2O_4^+$: Ergebnisse und Interpretation

Das IR Photodissoziationsspektrum von $V_2O_4^+$ (Abb. 5.4) beinhaltet vier Banden. Diese liegen bei 1049 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} , 776 cm^{-1} und 594 cm^{-1} . Des weiteren besitzt die 776 cm^{-1} Bande bei 794 cm^{-1} eine Schulter. Die drei Moden unterhalb von 800 cm^{-1} liegen im Bereich der charakteristischen $V-O-V-O$ Ringmoden. Das beobachtete Spektrum kann einem V_2O_2 Ring mit zwei exozyklischen Vanadylbindungen zugeordnet werden. Dieses Mole-

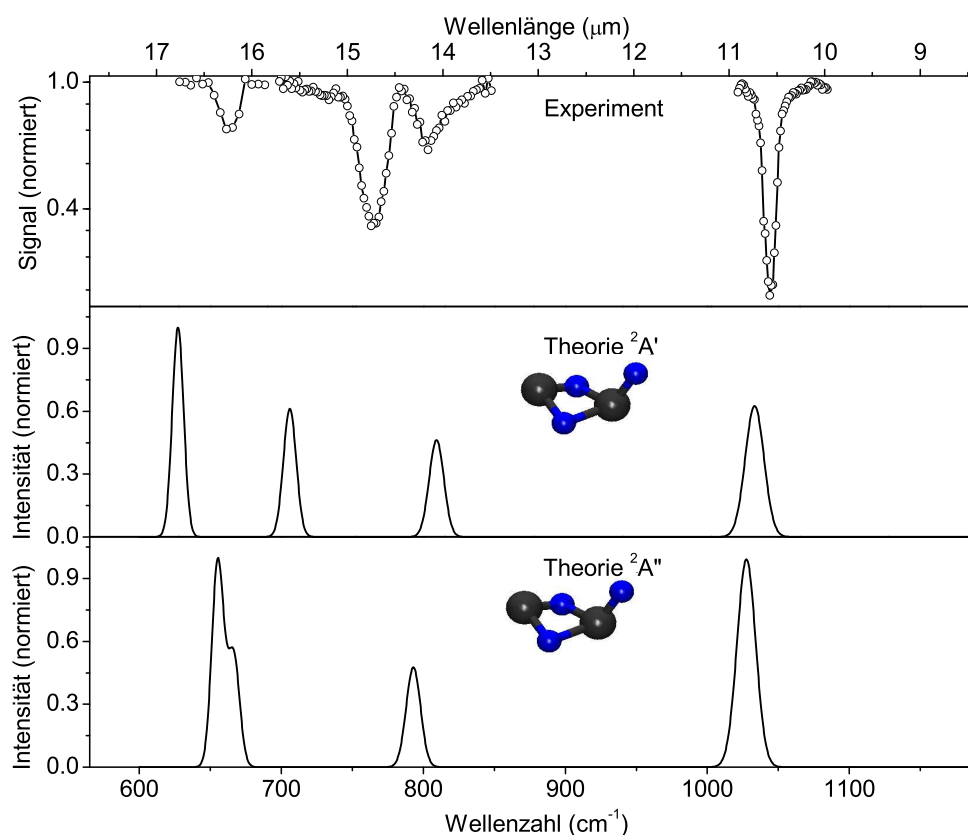


Abbildung 5.3: $V_2O_3^+$, Gegenüberstellung von Experiment und Theorie. Oben: Experimentelles Spektrum. Dargestellt ist die $V_2O_3^+ \cdot He_3$ Dissoziation als Funktion der Wellenlänge. Die theoretischen Spektren des Grundzustandes ${}^2A'$ und des niedrigsten angeregten Zustandes (${}^2A''$) befinden sich unter dem experimentellen Spektrum [88].

kül hat C_s Symmetrie. Bei diesem können die bei 1049 cm^{-1} und 1029 cm^{-1} beobachteten Banden der antisymmetrischen und der symmetrischen Kombinationsschwingung der beiden Vanadylbindungen zugeordnet werden. Die antisymmetrische Streckschwingung ist die intensivere. Die beiden Vanadylbindungen können in *cis* oder *trans* Position in Bezug auf die Ringebene auftreten. Vergleicht man die relativen Intensitäten, so stimmen diese besser mit dem *cis* Isomer überein. Dieses Isomer wird jedoch durch die B3LYP/TZVP Rechnungen bei Energien von 19.5 kJ/mol über dem *trans* Isomer angesiedelt. Dieser Unterschied reduziert sich jedoch zu 8.4 kJ/mol , wenn *ab initio* Rechnungen auf hohem Niveau (MR-ACPF mit Basissatzextrapolation bei B3LYP Geometrie) durchgeführt werden [94].

Beim $V_2O_4^+$ ist das ungepaarte d-Elektron an einem Vanadiumatom lo-

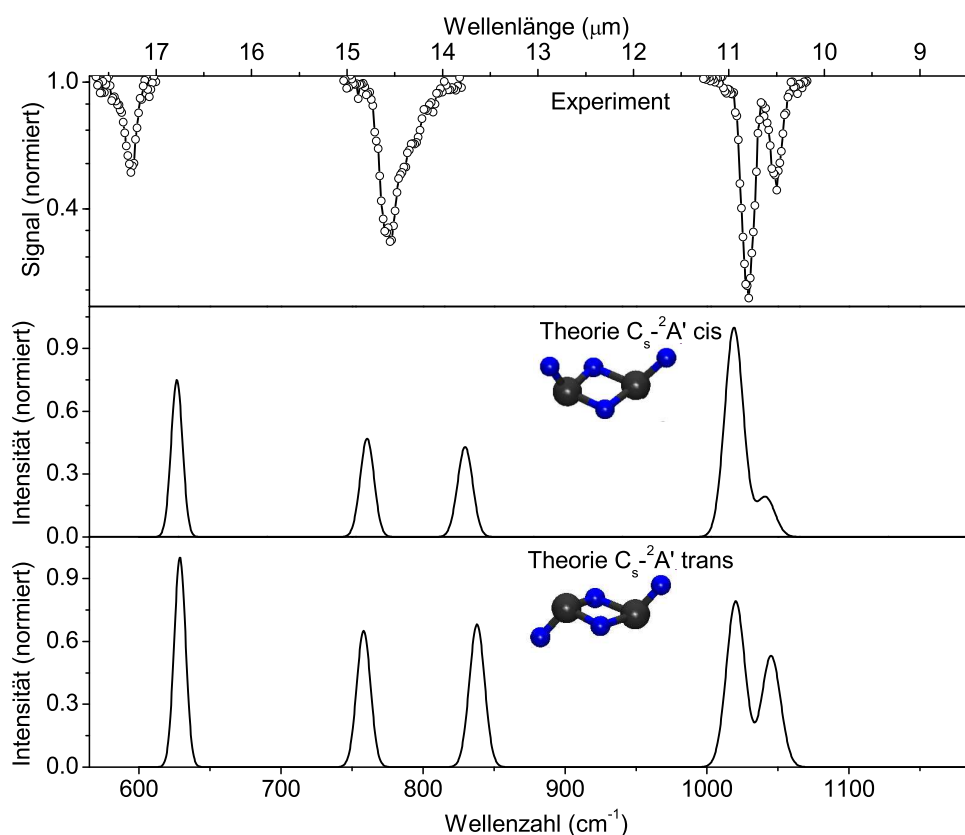


Abbildung 5.4: $V_2O_4^+$: Gegenüberstellung Experiment und Theorie. Oben: Experimentelles Spektrum. Dargestellt ist die $V_2O_4^+ \cdot He_3$ Dissoziation als Funktion der Wellenlänge. Die berechneten Spektren des *cis* und *trans* Isomers des $V_2O_4^+$ befinden sich unter dem experimentellen Spektrum [88].

kalisiert. Dies führt dazu, dass der $V-O-V-O$ Ring zwei lange und zwei kurze $V-O$ Bindungen besitzt. Isomerisation in die äquivalente Struktur, bei der das d-Elektron am anderen Vanadiumatom lokalisiert ist, sind für das *cis* und *trans* Isomer möglich. Dieser Übergang erfolgt über symmetrische Übergangsstrukturen mit C_{2v} (*cis*) und C_{2h} (*trans*) Symmetrie. Bei diesen haben alle $V-O$ Bindungen die gleiche Länge. Die Energiebarrieren haben eine Höhe von 21.2 kJ/mol und 19.4 kJ/mol [94]. Bei hohen Temperaturen kann diese Isomerisation die Vorhersagen für die höchste (830 cm^{-1}) und niedrigste (627 cm^{-1}) der berechneten $V-O-V-O$ Ringmoden beeinflussen.

5.1.5 $V_2O_5^+$: Ergebnisse und Interpretation

Das im oberen Abschnitt von Abb. 5.5 dargestellte IRPD-Spektrum von $V_2O_5^+$ zeigt fünf Banden. Zwei dieser Banden befinden sich in der Region

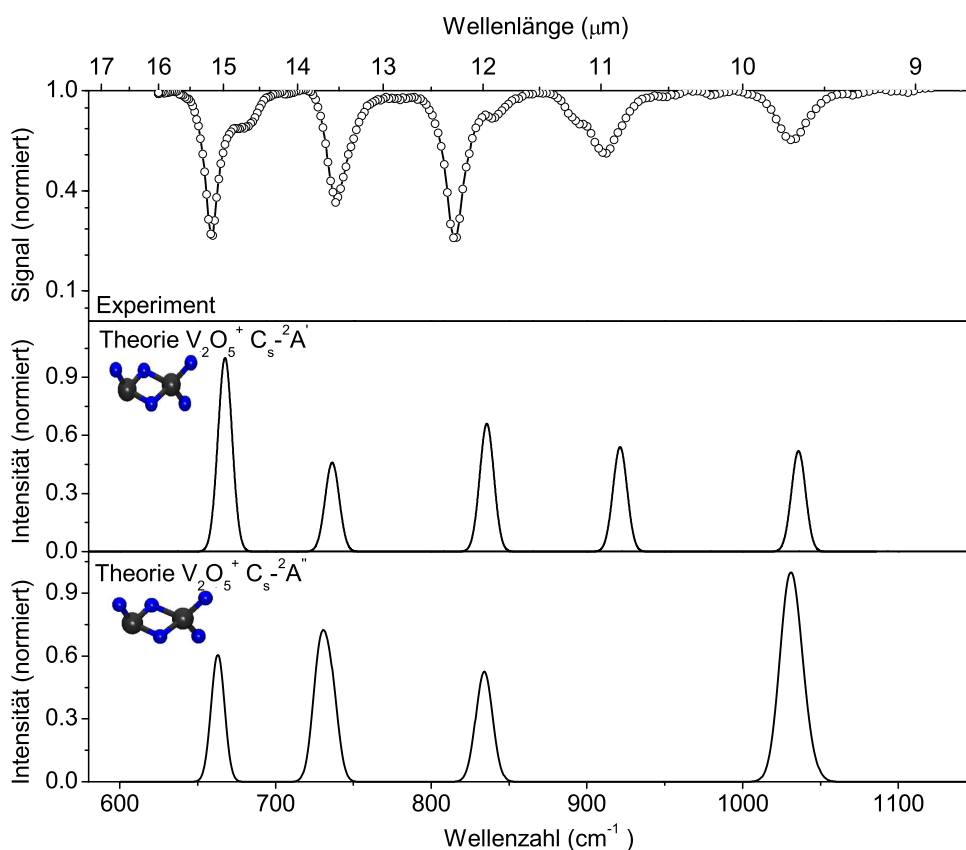


Abbildung 5.5: $V_2O_5^+$: Gegenüberstellung von Experiment und Theorie. Oben: Experimentelles IRPD-Spektrum. Dargestellt ist die $V_2O_5^+ \cdot He$ Dissoziation als Funktion der Wellenlänge. Die B3LYP/TZVP Spektren der elektronischen Zustände $^2A'$ und $^2A''$ des $V_2O_5^+$ befinden sich unter dem experimentellen Spektrum [88].

der Vanadylstretschwingungen. Dies sind die Banden bei 1034 cm^{-1} und 911 cm^{-1} . Die drei verbleibenden befinden sich bei 815 cm^{-1} , 738 cm^{-1} und 657 cm^{-1} . Weiterhin sind Schultern bei 896 cm^{-1} , 839 cm^{-1} und 679 cm^{-1} vorhanden.

Die berechnete Struktur des $V_2O_5^+$ besitzt einen planaren $V-O-V-O$ Ring mit zwei geminalen $V-O$ Einfachbindungen und einer Vanadylbindung (vgl. Grafik in Abb. 5.5). Die beiden geminalen $V-O$ Bindungen befinden sich in *cis* Position zur einzelnen Vanadylbindung. Die Symmetrie des Ions ist C_s .

Position und relative Intensität der fünf Banden sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum für den ${}^2A'$ Zustand (siehe Abb. 5.5 mittig). Dieser ist nach den B3LYP/TZVP Rechnungen der elektronische Grundzustand des Ions. Die Bande bei 1034 cm^{-1} kann der Streckschwingung der einzelnen Vanadylbindung zugeordnet werden. Die beiden geminalen $V-O$ Bindungen bilden eine symmetrische und eine antisymmetrische Kombination, welche über beide Bindungen delokalisiert ist. Die hier vorhergesagten Moden befinden sich bei 922 cm^{-1} und 587 cm^{-1} (beide skaliert). Die antisymmetrische Kombinationsmode bei 922 cm^{-1} entspricht der experimentell bei 911 cm^{-1} beobachteten Bande. Die symmetrische Mode bei 587 cm^{-1} hat nahezu keine Intensität. Sie wurde auch nicht beobachtet. Die verbleibenden drei Banden unter 900 cm^{-1} können wiederum den Moden des $V-O-V-O$ Ringes zugeordnet werden.

Der nächst höhere elektronische Zustand befindet sich 57.1 kJ/mol über dem Grundzustand. Das berechnete Infrarotspektrum dieses Zustandes wird in Abb. 5.5 unten gezeigt. Dieser ${}^2A''$ Zustand hat geometrische Parameter, welche dem des ${}^2A'$ Zustandes sehr ähnlich sind. Der größte Unterschied besteht in der Länge der in *cis* Position zur Vanadylbindung befindlichen $V-O$ Bindung. Im ${}^2A'$ Zustand beträgt die Länge dieser Bindung 170 pm und im ${}^2A''$ Zustand 179 pm . Dies führt dazu, dass die beiden geminalen $V-O$ Streckschwingungen nicht mehr miteinander koppeln. Die berechnete Frequenz für die kürzere Bindung liegt bei 1030 cm^{-1} und damit nur minimal unter der der Vanadylbindung (1038 cm^{-1}). Diese beiden Moden überlappen im Spektrum dieses Zustandes zu einer intensiven Mode.

Die berechnete Frequenz für die längere $V-O$ Bindung liegt bei 728 cm^{-1} und überlappt mit einer der Ringmoden und erhöht dadurch die Intensität der zentralen Bande der Ringmoden. Das Spektrum des ${}^2A''$ Zustandes kann die gemessene Bande bei 911 cm^{-1} nicht erklären. Auch die im experimentellen Spektrum vorhandenen Schultern stimmen nicht mit dem ${}^2A''$ Spektrum überein. Aus diesen Gründen kann geschlossen werden, dass das gemessene Infrarotspektrum dem ${}^2A'$ Zustand von $V_2O_5^+$ entspricht.

5.1.6 $V_2O_6^+$: Ergebnisse und Interpretation

Im gemessenen $V_2O_6^+$ Spektrum wurden sechs Banden (vgl. Abb. 5.6 oben) beobachtet. Die beiden Banden bei 1060 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} liegen in der typischen Region für Streckschwingungen von Vanadylbindungen. Die Bande bei 1160 cm^{-1} liegt für Vanadylschwingungen zu hoch und entspricht der zu erwartenden Frequenz einer Superoxogruppe. Die drei Banden bei 836 cm^{-1} , 751 cm^{-1} und 673 cm^{-1} befinden sich im charakteristischen Bereich der $V-O-V-O$ Ringmoden.

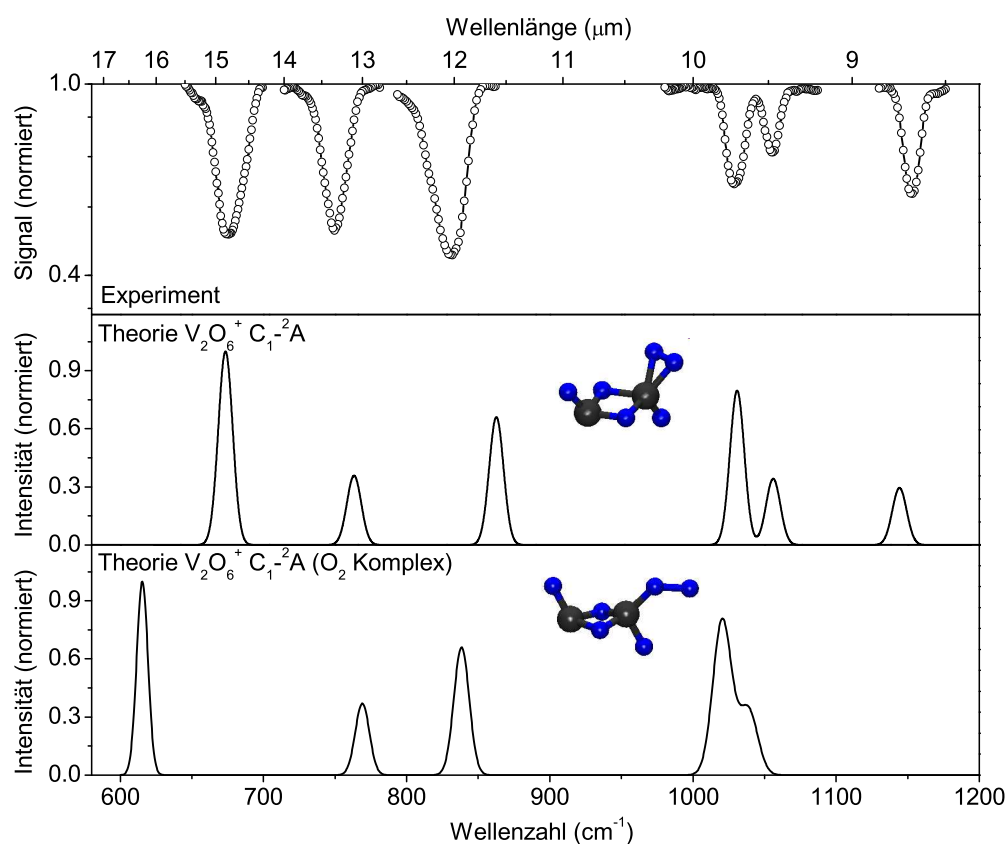


Abbildung 5.6: $V_2O_6^+$: Gegenüberstellung von Experiment und Theorie. Oben: Experimentelles IRPD-Spektrum. Dargestellt ist das $V_2O_6^+ \cdot He$ Signal als Funktion der Wellenlänge. Mitte: Das berechnete Spektrum des Isomers mit Peroxogruppe, welches gut mit dem Experiment übereinstimmt. Unten: Das berechnete Spektrum des Isomers mit Sauerstoffkomplex. Hier kann keine Übereinstimmung gefunden werden. [88].

Das experimentelle Spektrum stimmt sehr gut mit dem für den 2A Grundzustand berechnete Spektrum des $V_2O_6^+$ überein und ist in Abb. 5.6 mittig abgebildet. Bei diesem befinden sich an einem V_2O_2 Ring zwei Vanadylgruppen in *trans* Position. Die Streckschwingungen dieser beiden Bindungen liegen skaliert bei 1054cm^{-1} und 1028cm^{-1} . Zwei weitere Sauerstoffatome bilden zusammen mit einem der Vanadiumatome eine Superoxogruppe. Ihre Schwingungsmodus liegt bei 1142cm^{-1} (skaliert). Die drei verbleibenden Banden sind die charakteristischen V_2O_2 Ringmoden.

Das Isomer bei dem die beiden Vanadylgruppen sich in *cis* Position befinden, liegt 7.7 kJ/mol über dem *trans* Isomer. Das Infrarotspektrum des *cis* Isomers stimmt im Wesentlichen mit dem des *trans* Isomers überein und

wird in Abb. 5.6 nicht gezeigt. Weiterhin gibt es ein Isomer mit einem Sauerstoffkomplex 45.5 kJ/mol über dem energetisch günstigsten *trans* Isomer. Dessen Infrarotspektrum (Abb. 5.6 unten) stimmt jedoch nicht mit dem experimentellen überein.

5.1.7 Diskussion

Die in vorliegendem Kapitel behandelten Experimente zeigen, dass zweikerige Vanadiumoxid–Kationen einen V_2O_2 Ring als zentrales Element aufweisen. In diesem ist jedes Vanadiumatom an beide Sauerstoffatome gebunden. Die Bindungslängen zu einem der Vanadiumatome ist hierbei signifikant kürzer als die zum anderen Vanadiumatom. Solche, theoretisch vorausgesagten, Vierfachringe als Grundbaustein von Metalloxidionen wurden ebenfalls durch von Helden *et al.* aufgrund spektroskopischer Daten vermutet [95]. Bei neutralen Zirkonoxid–Clustern beobachteten sie zwei sehr breite Absorptionsbanden bei 620 cm^{-1} und 680 cm^{-1} , welche sie den Schwingungen eines $Zr-O-Zr-O$ Ringes zuordneten. Die geringe Auflösung der Spektren schloss den eindeutigen Nachweis der Vierfachringe jedoch aus. Mit den vorliegenden Ergebnissen zu Divanadiumoxid Kationen wurden diese Vierfachringe als Baustein von Metalloxiden jedoch eindeutig nachgewiesen und die theoretischen Vorhersagen bestätigt. Die spektrale Signatur dieses $V-O-V-O$ Ringes sind drei Bänder ähnlicher Intensität. Sie liegen im Bereich von 500 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} . Die beobachteten und vorhergesagten (in Klammern) Wellenzahlen befinden sich innerhalb schmaler Bereiche von $833\text{-}794$ ($859\text{-}809$), $776\text{-}724$ ($761\text{-}700$) und $673\text{-}594$ ($668\text{-}565$) cm^{-1} .

Mit Anstieg des Sauerstoffgehaltes von $V_2O_2^+$ bis $V_2O_6^+$ verringert sich die Anzahl der ungepaarten Vanadium d–Elektronen von $3/2$ bei $V_2O_2^+$ auf $1/0$ bei $V_2O_6^+$. Die Anzahl der abschließenden VO Gruppen steigt von 0 auf 3. Zusätzlich besitzt $V_2O_6^+$ einen Superoxoliganden. Keine dieser Veränderungen hat signifikanten Einfluss auf die Frequenzen der V_2O_2 Ringmoden (Abb. 5.2). Die Moden mit der höchsten und niedrigsten Energie entstehen durch Kopplung der Streckschwingungen der beiden kürzeren und längeren $V-O$ Bindungen. Hierbei ändert sich der Winkel der $V-O-V$ Bindung. Bei der dritten Mode handelt es sich um eine Verdrehung der $V-O-V$ Bindung. Die in diesem Kapitel vorgenommenen Zuordnungen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die vorhandenen Ergebnisse können verwendet werden, um die $V-O$ Bindungslängen von Vanadiumoxiden aus IR–Spektren zu bestimmen. Dies ist besonders relevant bei der Charakterisierung von Vanadiumoxid–Katalysatoren, die auf ein Trägermaterial gebunden sind. Es wurden bereits Versuche unternommen, die Vanadiumoxid Bindungslänge für Festkörper unbekannter Struktur zu ermitteln [96]. Abb. 5.7 zeigt, dass die Frequenzen der

System	ν_E	Zustand	ν_b	Sym.	Typ	ν_s	$\Delta\nu$
$V_2O_2^+ \cdot He_{2,3}$	833	$^2A'$	849	a'	Ring	835	-2
	724		712	a'	Ring	700	+24
			575	a'	Ring	565	
$V_2O_3^+ \cdot He_3$	1044	$^2A'$	1127	a'	Vanadyl	1033	+11
	803		823	a'	Ring	809	-6
	765		718	a''	Ring	706	+59
	666		638	a'	Ring	627	+39
$V_2O_4^+ \cdot He_3$	1049	$^2A'$	1135	a'	Vanadyl	1041	+8
	1029		1116	a'	Vanadyl	1023	+6
	794		844	a'	Ring	830	-36
	776		774	a''	Ring	761	+15
	594		637	a'	Ring	727	-33
$V_2O_5^+ \cdot He$	1034	$^2A'$	1130	a'	Vanadyl	1036	-2
	911		1005	a'	Vanadyl	921	-10
	815		850	a'	Ring	835	-20
	738		749	a''	Ring	736	+2
	657		679	a'	Ring	668	-11
					$V-O$	587	
$V_2O_6^+ \cdot He$	1160	$^2A'$	1246	a	Oxo	1142 ^a	+18
	1149		1149	a	Vanadyl	1054	+6
	1028		1121	a	Vanadyl	1028	0
	836		873	a	Ring	859	-23
	751		765	a	Ring	752	-1
	673		677	a	Ring	665	+8

^a Mit dem Vanadyl Skalierungsfaktor skaliert

Tabelle 5.1: Experimentelle (ν_E), berechnete (ν_b), skalierte Vibrationsfrequenzen (ν_s). Weiterhin ist die Frequenzdifferenz ($\Delta\nu = \nu_E - \nu_s$) zwischen Theorie und Experiment beim $V_2O_n^+$ ($n = 2 - 6$) angegeben.

Vanadiumoxid Streckschwingungen eine monotone Funktion der Bindungslänge sind.

Nach der Badger Regel [97, 98] ist für einen gegebenen Bindungstyp die harmonische Kraftkonstante k umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Bindungslänge r_e :

$$k = \frac{C}{(r_e - d)^3}$$

Daher wurde in Abb. 5.7 $\nu^{-2/3}$ gegen den Gleichgewichtsabstand r aufgetragen. Die berechneten (offene Symbole) und die experimentellen (ausgefüllte Symbole) Frequenzen sind eingezeichnet. Quadrate kennzeichnen abschließende $V = O$ Bindungen. Die Dreiecke stehen für $V - O - V$ Bindungen einschließlich divalenter Sauerstoffatome. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind lineare Interpolationen der experimentellen und theoretischen Daten. Die dabei ermittelten Werte für die Parameter a und b sind sehr ähnlich. Für die theoretischen Daten wurde $a = 0,01076 \text{ cm}^2/3/\overset{\circ}{\text{Å}}$ und $b = 0,00689 \text{ cm}^2/3$ ermittelt. Die Werte für die experimentellen Daten lauten $a = 0,01086 \text{ cm}^2/3/\overset{\circ}{\text{Å}}$ und $b = 0,00713 \text{ cm}^2/3$. Die ausgefüllten Kreise in der Grafik stehen für $V = O$ und $V - O(-V)$ Bindungen in kristallinem V_2O_5 . Ihre IR–Frequenzen ($981, 976$ und 768 cm^{-1}) [99] und durch Röntgenbeugung ermittelten Bindungslängen ($1.58 \overset{\circ}{\text{Å}}$ und $1.78 \overset{\circ}{\text{Å}}$) [100] erfüllen ebenfalls die Badger Regel.

Vorausgehende theoretische Untersuchungen haben bereits den Aufbau zweikerniger Cluster richtig vorausgesagt [25, 93]. Die ermittelten elektronischen Grundzustände waren jedoch widersprüchlich. Besonders die Annahme eines $^2A''$ Grundzustandes in Referenz [93], anstelle des hier ermittelten $^2A'$ Zustandes, hat Einfluss auf die in [93] angegebenen Reaktionsenergien. So ändern sich in Tabelle 1 von Referenz [93] alle vier Reaktionsenergien für $V_2O_5^+ + C_2H_4$ und zwei der für $V_2O_6^+ + C_2H_4$ angegebenen um 0.6 eV . Die Änderungen für $V_2O_5^+$ und $V_2O_6^+$ verlaufen in entgegengesetzte Richtung. Dadurch werden die für die beiden Cluster vorhergesagten Unterschiede in der Reaktivität wesentlich kleiner. Somit werden weitere Arbeiten erforderlich, um das in [93] beobachtete Reaktionsmuster zu verstehen.

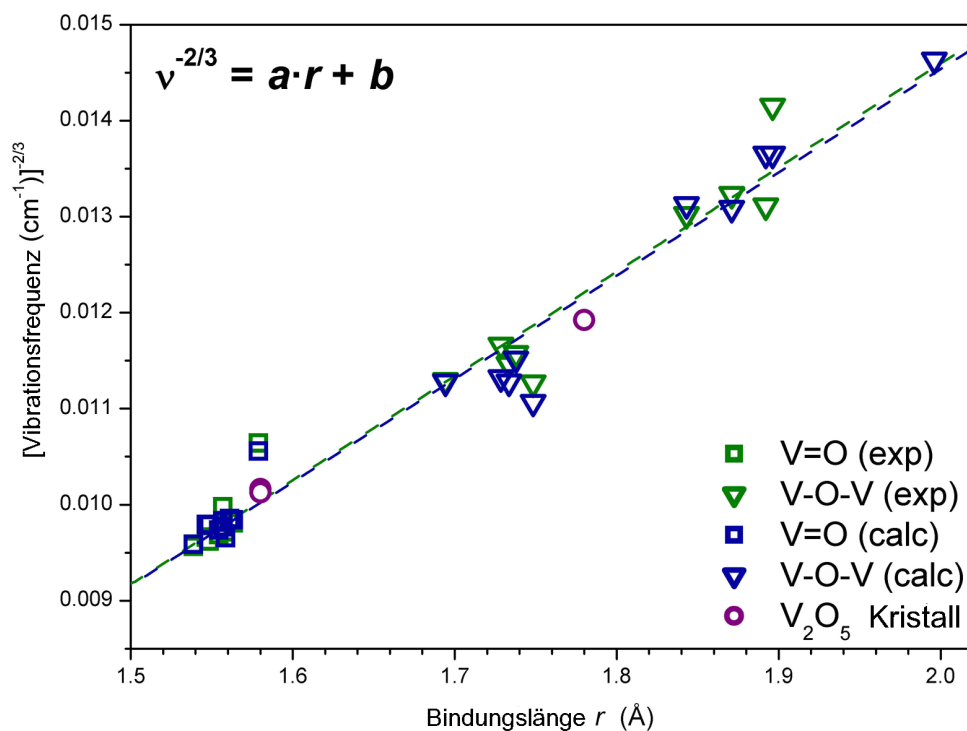


Abbildung 5.7: Badgerplot (siehe Text) der Vibrationsfrequenz $\nu^{-2/3}$ aufgetragen gegen den Vanadium-Sauerstoff Gleichgewichtsbindungsabstand r . Es werden die skalierten harmonischen (offene Symbole) und experimentellen (ausgefüllte Symbole) Frequenzen gezeigt. Quadrate und Dreiecke entsprechen Gasphasenwerten der vorliegenden Arbeit. Hierbei stehen die Quadrate für $V=O$ und Dreiecke für $V-O-V$ Bindungen. Die Kreise entsprechen älteren Ergebnissen an kristallinem V_2O_5 . Die durchgezogene Linie entspricht der linearen Interpolation der experimentellen Gasphasendaten. Die gestrichelte Linie entspricht der linearen Interpolation der berechneten Daten.

