

Kapitel 7

Vanadiumoxid–Anionen

Bei vielen industriellen Vanadiumoxid–Katalysatoren befindet sich das aktive Vanadiumoxid auf einem Träger–Oxid, wie z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 [104]. Eine der Hauptfragen beim Verständnis der heterogenen Katalyse ist der Einfluss dieses Trägers auf die katalytische Reaktion. Freie $(V_2O_5)_n$ Cluster können hierbei als Modell für Vanadiumoxid–Partikel auf Trägermaterialien dienen [102]. Folglich wurde die geometrische Struktur und der elektronische Zustand von $(V_2O_5)_n^-$ ($n = 2, 3, 4$) Clustern mit Hilfe der IRMPD–Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in [105] publiziert. Auf die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse wird im ersten Teil dieses Kapitels eingegangen. Eine schwerpunktmäßige Behandlung der IRMPD Experimente an Vanadiumoxid–Anionen wird in der Dissertation von Gabriele Santambrogio vorgenommen [106].

Vanadiumpentoxid zeichnet sich durch seinen Einsatz bei der Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, aber auch bei der selektiv–katalytischen Reduktion von Stickoxiden aus [9–12, 104]. Die Reaktion der $(V_2O_5)_n^-$ ($n = 2, 3, 4$) Cluster mit Schwefeldioxid erscheint daher als Möglichkeit, Informationen über diese Reaktionen zu gewinnen. Deshalb beschäftigt sich der zweite Abschnitt dieses Kapitels mit der reaktionskinetischen Untersuchung dieser Reaktionen.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die IRMPD–Spektroskopie mit den reaktionskinetischen Methoden gekoppelt. Diese Methode stellt eine Erweiterung der experimentellen Untersuchung von Reaktionen in der Gasphase dar. Im Gegensatz zu rein massenspektroskopischen Experimenten bietet sie zusätzlich die Möglichkeit, die Struktur von Reaktionsprodukten und Edukten direkt zu ermitteln.

7.1 IRMPD–Spektroskopie an $(V_2O_5)_n^-$

7.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Vanadiumoxid–Anionen $V_4O_{10}^-$, $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ wurden mit der Laserverdampfungsquelle erzeugt. Diese wurde bei einer Frequenz von 20 Hz betrieben. Das vom Laser erzeugte Plasma wurde von einem Gaspuls bestehend aus 2 % Sauerstoff und 98 % Helium gekreuzt. Zum Kollimieren des Clusterstrahls im Ionenführer Q_0 wurde Helium (Reinheit 4.7) genutzt. Die Falle wurde bei einer Temperatur von 15 Kelvin betrieben. Der Heliumdruck innerhalb der Falle betrug 0.01 mbar. Die Bildung von Edelgaskomplexen, wie bei den Kationen, wurde nicht beobachtet. IRMPD–Spektroskopie wurde daher zum Messen der Infrarotspektren genutzt. Der über die *ZnSe* Optik (zwei Fenster und eine Linse) in das Experiment fokussierte FELIX–Laserstrahl hatte eine Bandbreite von weniger als < 1 % der zentralen Wellenlänge. Die Makropulsenergie betrug bis zu 60 mJ. Ein Infrarotspektrum wurde durch Aufzeichnen der Fragmentationsrate des Mutter–Ions und der Photofragmente als Funktion der Wellenlänge gemessen. Beim $V_4O_{10}^-$ wurde als einziges Fragment–Ion $V_3O_8^-$ beobachtet. Die anderen beiden Ionen zerfielen hauptsächlich zu $V_4O_{10}^-$. Übersichtsspektren wurden mit einer Schrittweite von 0.1 μm von 6 μm bis 17 μm aufgenommen. Detaillierte Messungen wurden anschließend mit Schrittweiten bis zu 0.01 μm und längerer Mittelung des Fragmentationensignals aufgenommen.

7.1.2 Ergebnisse

Die IRMPD Spektren der massenselektierten $V_4O_{10}^-$, $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ Cluster sind in Abb. 7.1 dargestellt. Auffällig ist die Einfachheit des $V_4O_{10}^-$ Spektrums. Es ist gekennzeichnet durch eine schmale und intensive Bande bei 990 cm^{-1} . Eine zweite, schwache Bande befindet sich im Bereich unter 700 cm^{-1} . Das $V_8O_{20}^-$ Spektrum unterscheidet sich stark von dem des $V_4O_{10}^-$. Neben einer Bande bei 1000 cm^{-1} erscheint in diesem Spektrum eine sehr intensive Bande. Diese liegt bei 870 cm^{-1} und hat eine Breite von 200 cm^{-1} . Betrachtet man Position und Intensität der Banden, so liegt das $V_6O_{15}^-$ Spektrum zwischen den beiden Extremen $V_4O_{10}^-$ und $V_8O_{20}^-$. Es besitzt wiederum zwei Banden, eine schmale intensive und eine breitere bei 830 cm^{-1} . Ihre Intensität ist viermal schwächer als die der entsprechenden Bande bei $V_8O_{20}^-$. Für die beiden großen Cluster wurde keine IR–Aktivität im Bereich unter 700 cm^{-1} festgestellt.

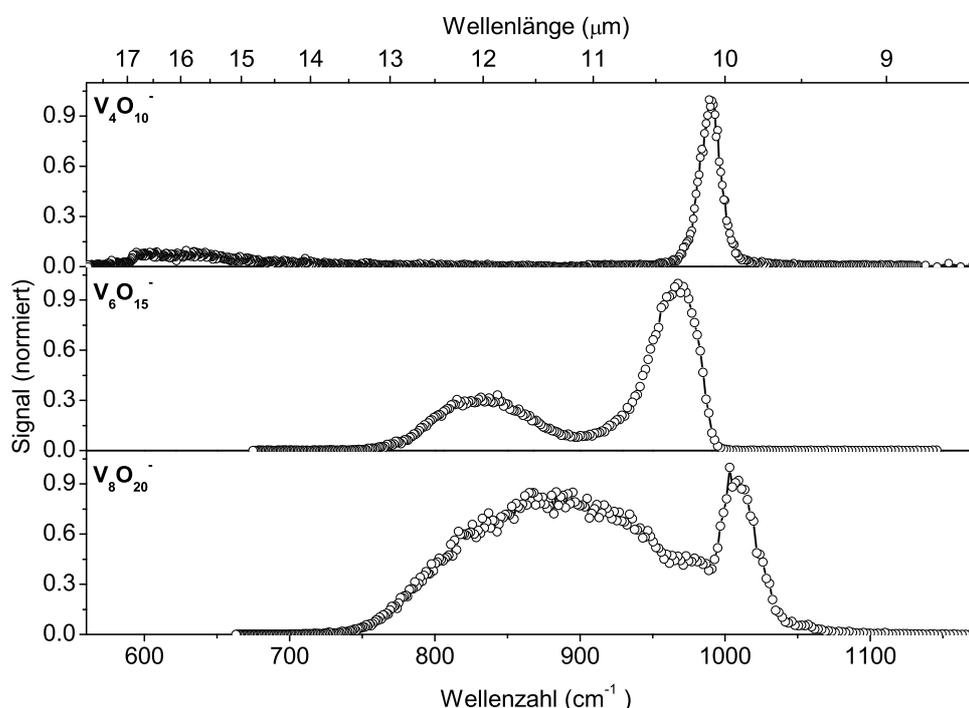


Abbildung 7.1: IRMPD Spektren der $(V_2O_5)_n^-$ ($n = 2, 3, 4$) Cluster. Oben: $V_4O_{10}^-$ IRMPD Spektrum; Mitte: $V_6O_{15}^-$ IRMPD Spektrum; Unten: $V_8O_{20}^-$ IRMPD Spektrum

7.1.3 Auswertung und Interpretation

Aus den bereits beschriebenen Messungen ist bekannt, dass die intensiven Banden bei Energien größer 900 cm^{-1} den Schwingungen der Vanadylbindung ($V=O$) zuzuordnen sind. Zur weiteren Interpretation der Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP Funktionals zur Ermittlung der Clustergeometrie und der IR-Spektren durchgeführt. Die sich ergebenden Strukturen sind in Abb. 7.2 dargestellt. Bei den drei Clustern handelt es sich um offenschalige Systeme mit einem ungepaarten d -Elektron. Für $V_4O_{10}^-$ wurde eine tetragonale D_{2d} Struktur ((1) in Abb. 7.2) gefunden. Diese ist minimal von der T_d Struktur Jan-Teller verzerrt. Jedes Vanadiumatom ist vierfach koordiniert. Es besitzt jeweils eine kurze (159 pm) $V=O$ und drei längere (181 pm) $V-O$ Bindungen. Die vier Vanadylschwingungen kombinieren zu drei IR-aktiven b_2 und e Moden. Diese sind nahezu entartet und verursachen die einzelne schmale Bande bei 900 cm^{-1} . Die sechs symmetrischen $V-O-V$ Streckschwingungen rufen drei IR-aktive b_2 und e Moden bei 609 cm^{-1} und 629 cm^{-1} hervor. Diese $V-O-V$ Moden haben insgesamt eine Oszillatorstärke, welche in Überein-

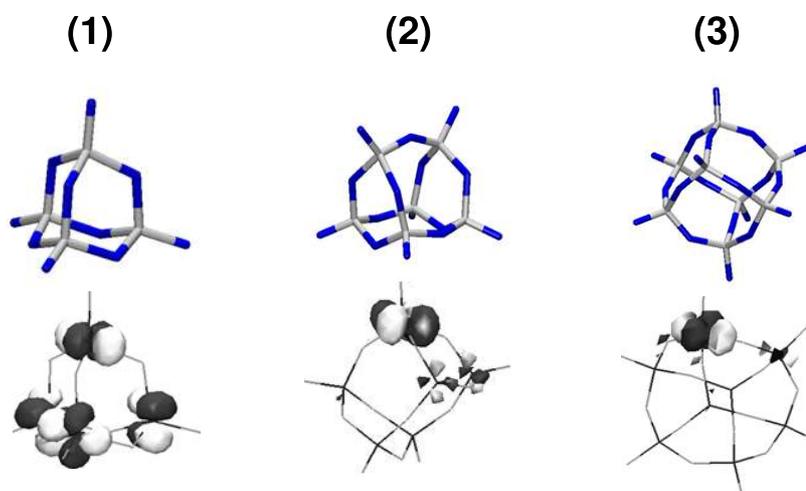


Abbildung 7.2: Strukturen der $(V_2O_5^-)_n$ ($n = 2, 3, 4$) Anionen. **(1)** $V_4O_{10}^-$ Struktur (oben) und das zugehörige SONO darunter. **(2)** $V_6O_{15}^-$ Struktur (oben) und das zugehörige SONO darunter. **(3)** $V_8O_{20}^-$ Struktur (oben) und das zugehörige SONO darunter.

stimmung mit dem Experiment ein Drittel der Vanadylmodenstärke erreicht. Die von den sechs antisymmetrischen $V-O-V$ Schwingungen hervorgerufenen Moden liegen unter 600 cm^{-1} und haben verschwindende Intensitäten. Aus dem SONO (singly-occupied natural orbital) des $V_4O_{10}^-$ (**(1)**) ist ersichtlich, dass das ungepaarte d -Elektron komplett delokalisiert ist. Im Gegensatz hierzu ist das d -Elektron bei den größeren Clustern an einem Vanadiumatom lokalisiert (vgl. SONO(**(2)**), **(3)**). Dies verringert die Symmetrie zu C_s . Bei $V_6O_{15}^-$ handelt es sich um ein trigonales Prisma. Die Struktur von $V_8O_{20}^-$ ist die eines Würfels. Durch die Elektronenlokalisierung verändert sich im Vergleich zu $V_4O_{10}^-$ die mittlere $V-O(-V)$ Bindungslänge. Sie verlängert sich bei $V_8O_{20}^-$ im Bereich des lokalisierten Elektrons auf 189 pm und verkürzt sich an den anderen Vanadiumatomen auf $177\text{ pm} - 178\text{ pm}$. Die $V=O$ Bindungslängen werden von der Elektronenlokalisierung nicht beeinflusst.

Die Folgen der durch die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons hervorgerufenen Symmetriebrechung spiegeln sich in den gemessenen Infrarot-Spektren wider. Ist das Elektron lokalisiert, erscheinen die $V-O-V$ Moden etwa $100\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$ unter der Vanadylbande. Im delokalisierten Fall liegen diese mehr als 350 cm^{-1} unter der $V=O$ Mode. Das Verhältnis der gesamten Oszillatorstärken der $V-O-V$ und $V=O$ Moden beträgt bei $V_8O_{20}^-$ 3.3 und bei $V_4O_{10}^-$ 0.3. Diese stimmen gut den experimentell ermittelten Werten von 4.4 und 0.4 überein. Da die Vanadylmoden nicht von der Lokalisierung beeinflusst werden, erscheinen die zugehörigen Moden bei allen drei

Anionen ungefähr an der gleichen Position.

Neben B3LYP wurden auch die BLYP und BHLYP Funktionale verwendet. Die drei Funktionale unterscheiden sich durch unterschiedliche Beimischung von Fock-Austausch (0, 20 und 50% bei BLYP, B3LYP bzw. BHLYP). Dies führt zu unterschiedlicher Tendenz zur Symmetriebrechung [107–110]. Die Ergebnisse der Rechnungen sind zusammen mit den experimentellen Spektren in Abb. 7.3 dargestellt. Das BHLYP Funktional führt zu einem loka-

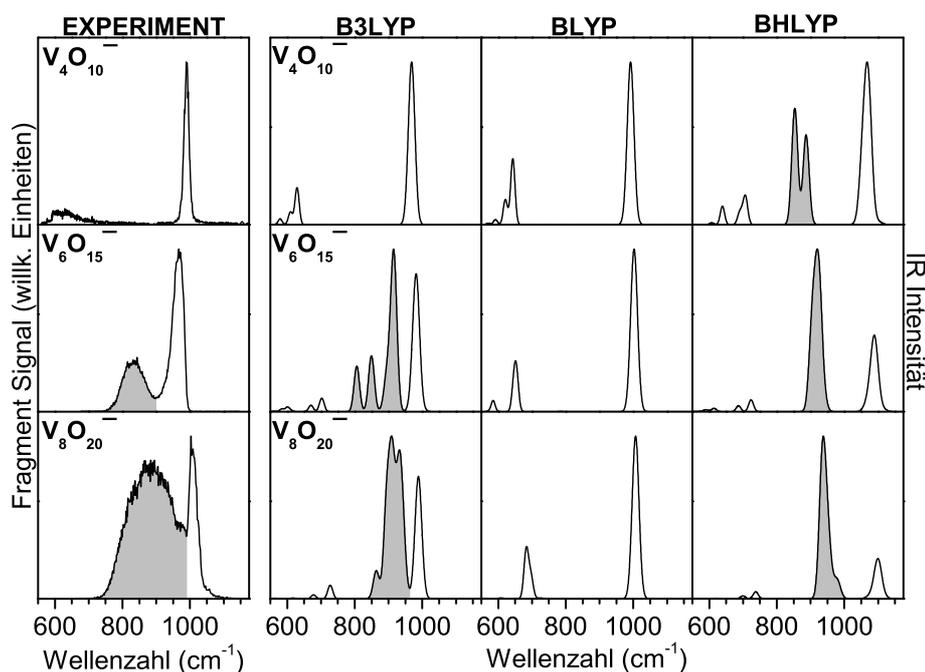


Abbildung 7.3: Experimentelle und berechnete Spektren der Vanadiumoxid Cluster Anionen in der Region der $V-O$ und $V=O$ Streckschwingungen. Die IRMPD Spektren (links) des $V_4O_{10}^-$, $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ wurden durch Aufzeichnen des jeweils dominanten Fragmentationskanals als Funktion der Wellenlänge gewonnen. Die simulierten Spektren (rechts) entsprechen den skalierten harmonischen Frequenzen und Oszillatorstärken unter Verwendung der B3LYP, BLYP und BHLYP Funktionale. Die grau hinterlegten Peaks kennzeichnen Lokalisierung des ungepaarten Elektrons.

lisierten Elektron bei allen Clustern. Daher zeigt das ermittelte IR-Spektrum für $V_4O_{10}^-$ zusätzliche Bänder zwischen 800 cm^{-1} und 900 cm^{-1} , welche im experimentellen Spektrum nicht erscheinen. Im Gegensatz hierzu sagt BLYP Delokalisierung für alle drei Anionen voraus. Dementsprechend werden auch keine Banden im Bereich zwischen 750 cm^{-1} und 950 cm^{-1} vorausgesagt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass nur B3LYP den Übergang vom delokalisierten zum lokalisierten Elektron richtig voraussagt.

In Abb. 7.4 wird das gasphasen IR–Spektrum von $V_8O_{20}^-$ dem durch hochauflösende Elektronen–Energie–Verlust–Spektroskopie (*HREELS*) gewonnenem Spektrum der V_2O_5 Oberfläche gegenübergestellt [111]. Die beiden

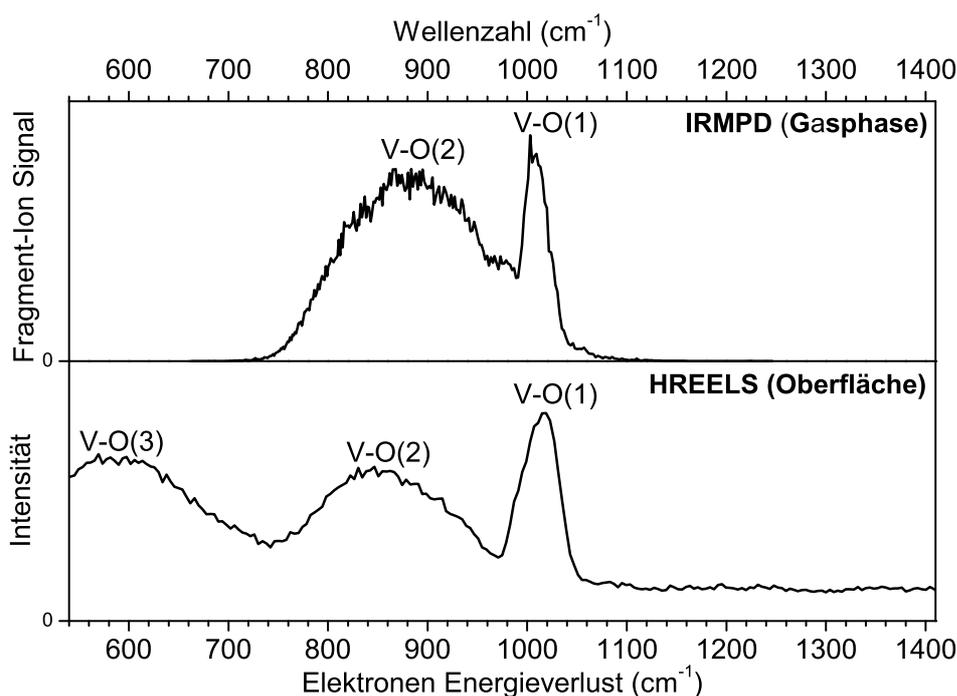


Abbildung 7.4: Vibrationsspektren verschiedener Formen von Vanadiumoxid. Das IRMPD Spektrum des Gasphasen Cluster Anions $V_8O_{20}^-$ (oben) und das durch HREELS(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) gewonnene Spektrum der 001 Oberfläche des V_2O_5 (unten).

Spektren sind sich im Bereich über 740 cm^{-1} sehr ähnlich. Beide zeigen zwei Banden mit ähnlicher Breite und Intensität. Ihre Zuordnung ist identisch, d.h. zu vibrationellen Moden einfach und doppelt koordinierter Sauerstoffatome. Das dritte Band des Oberflächenspektrums wurde in der Gasphase nicht beobachtet. Die Ursache liegt darin, dass dieses Band Schwingungen dreifach koordinierten Sauerstoffs zugeordnet wird, welches in der Gasphase nicht vorhanden ist [88, 112]. Somit zeigen beide vibrationelle Spektren die gemeinsamen ($V=O$ und $V-O-V$) und unterschiedlichen (dreifach koordinierter Sauerstoff) strukturellen Eigenschaften von Gasphasen Clustern und der Festkörperoberfläche [113].

7.2 Reaktion von $(V_2O_5)_n^-$ mit SO_2

7.2.1 Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen $(V_2O_5)_n^-$ und Schwefeldioxid wurden die Cluster-Ionen wiederum mit der Laserverdampfungsquelle erzeugt. Der Clusterstrahl wurde im Helium gefüllten Dekapol (Q_0) kollimiert. Die massenselektierten Cluster wurden in der Falle akkumuliert und gespeichert. Die Füllzeit wurde so gewählt, dass die Falle vollständig gefüllt wurde. Die reaktionskinetischen Untersuchungen wurden bei Temperaturen zwischen 150 K und 275 K durchgeführt. Der Dampfdruck des Schwefeldioxides beträgt $\sim 1\text{ Pa}$ bei 150 K (vgl. Anhang A) und ist damit viel größer als die im Experiment verwendeten SO_2 Partialdrücke von $\sim 10^{-4}\text{ Pa}$. Eine signifikante Verfälschung der Schwefeldioxidkonzentration durch Ausfrieren konnte deshalb im gewählten Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Für die Experimente wurde ein Gemisch aus Helium und Schwefeldioxid verwendet. Die Schwefeldioxidkonzentration lag je nach Temperatur und System zwischen $(0.0100 \pm 0.0032)\%$ und $(0.100 \pm 0.025)\%$. Das Gemisch wurde über einen Massenflussregler (Firma MKS) in die Falle geleitet. Dieser wurde in Kombination mit dem Massenflussregler verwendet, welcher das zum Fangen verwendete Helium in die Falle leitet. Durch geeignete Wahl der Durchflussmenge in beiden Reglern konnte die Schwefeldioxidkonzentration, wenn nötig, nochmals verringert werden. Dadurch wurde der Schwefeldioxid-Partialdruck der Reaktivität der in der Falle befindlichen Oxid-Ionen angepasst. Die Genauigkeit der Massenflussregler betrug 1% . Der Gesamtdruck wurde mit einem kapazitiven Druckmessgerät (MKS, Baratron) gemessen. Der Messfehler des Baratron beträgt $\pm 0.001\text{ mbar}$. Somit stellte das Schwefeldioxidgemisch die größte Fehlerquelle im Experiment dar. Es wurde deshalb angestrebt, pro System nur ein SO_2 Gemisch zu verwenden. Die Ungenauigkeit des Gemisches tritt dann als systematischer Fehler auf.

Die reaktionskinetischen Experimente wurden wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführt. Die hierdurch als Funktion der Fangzeit aufgenommenen Konzentrationsverläufe wurden auf das Gesamtsignal normiert. Bei $V_4O_{10}^-$ und $V_6O_{15}^-$ wurden die Geschwindigkeitskonstanten durch Optimieren der analytischen Lösungen der Geschwindigkeitsgesetze gewonnen. Das $V_8O_{20}^-$ reagierte sehr stark mit der Restgaskomponente H_2O . Dadurch wurde der Reaktionsmechanismus komplizierter. Deshalb wurden hier die Geschwindigkeitskonstanten mit dem bereits für $VO^+ \cdot He_n$ verwendeten Programm ermittelt.

7.2.2 Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit Schwefeldioxid

In Abb. 7.5 ist ein bei einer Temperatur von 175 K und 0.005% Schwefeldioxid in Helium gemessenes Massenspektrum abgebildet. Das einzige beobachtete Reaktionsprodukt ist $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$. Auch die bei anderen Temperaturen und mit langen Fangzeiten aufgenommenen Massenspektren zeigen als einziges Reaktionsprodukt $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$.

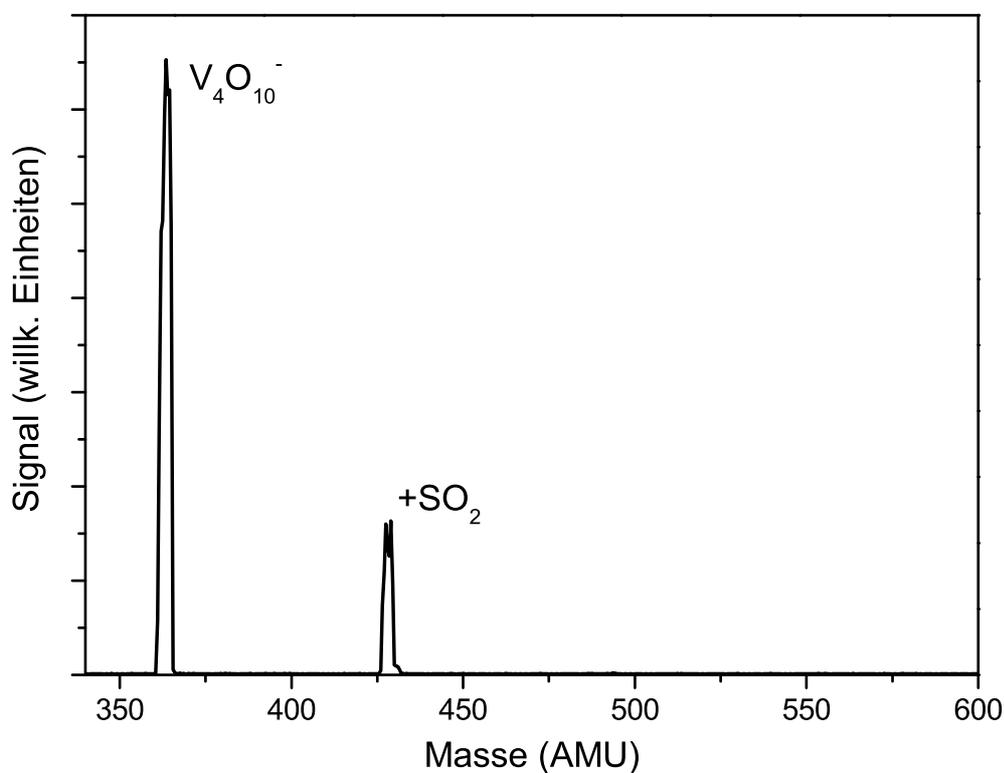
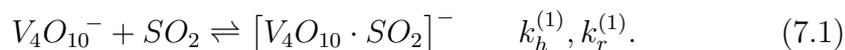


Abbildung 7.5: Das bei 175 K und einer SO_2 Konzentration von 0.005% gemessene Massenspektrum. Der Gesamtdruck in der Falle betrug 7.78 Pa . Das einzige beobachtete Reaktionsprodukt war $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$.

Vier der mit dem beobachteten Edukt und Produkt durchgeführten reaktionskinetischen Messungen werden in Abb. 7.6 gezeigt. Aus den Graphen ist ersichtlich, dass die beobachtete Reaktion folgender Gleichung entspricht:



Die Konzentrationen des Heliums und Schwefeldioxides ändert sich während der Reaktion nicht. Das liegt darin begründet, dass die Konzentration

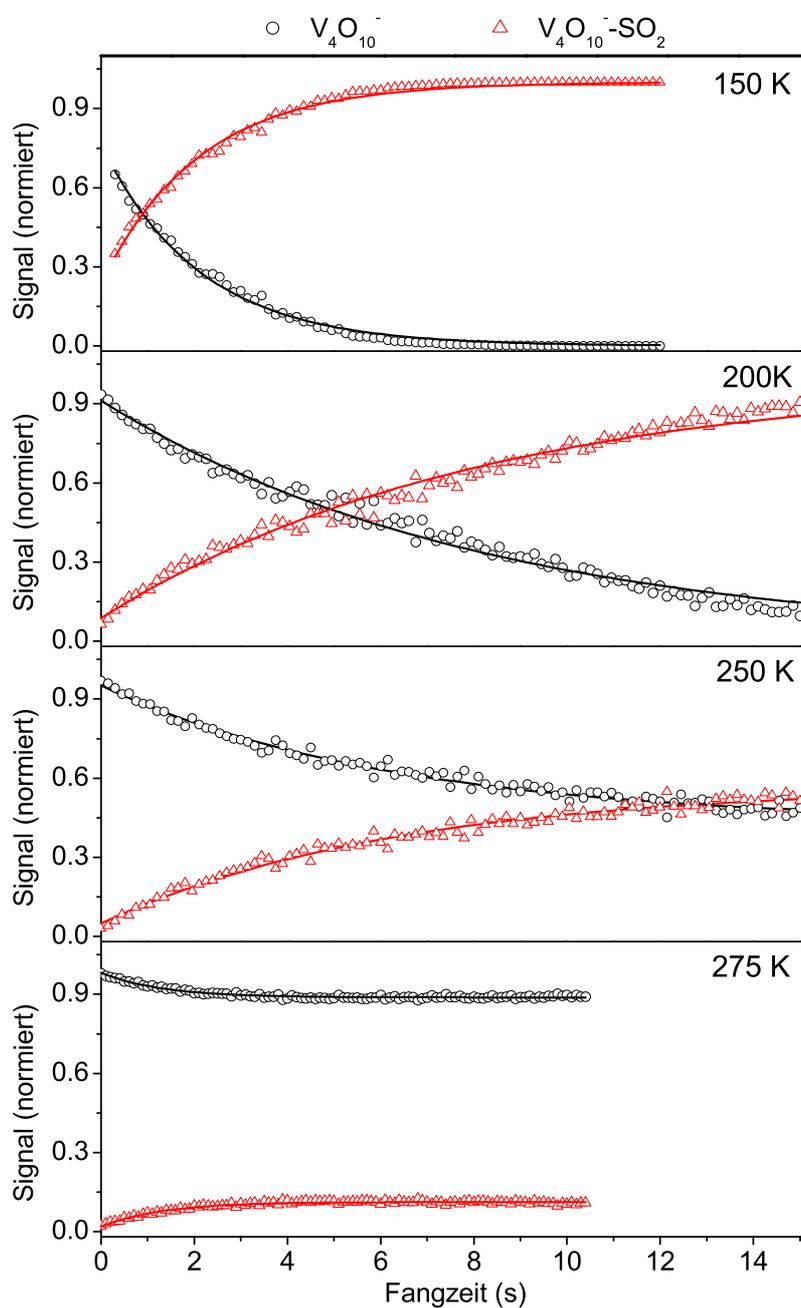
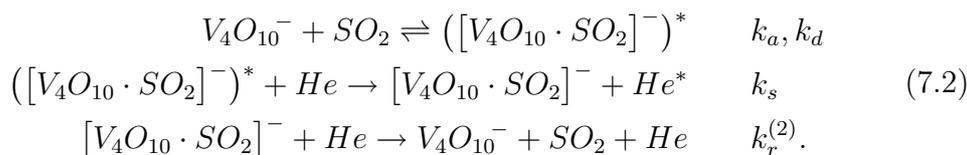


Abbildung 7.6: Vier Messungen zur Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit SO_2 bei verschiedenen Temperaturen. Die experimentellen Daten werden durch Kreise ($V_4O_{10}^-$) und Dreiecke ($[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$) gekennzeichnet. Die durchgezogenen Linien sind die sich aus der Optimierung des Reaktionsmodells ergebenden Signalverläufe.

des Heliums ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) und des Schwefeldioxides ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) mehrere Größenordnungen über der Konzentration der Ionen ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) liegt. Weiterhin strömen beide Gase über die Massenflussregler ständig nach. Aus diesem Grund ist die beobachtete Reaktion pseudo erster Ordnung und die Geschwindigkeitskonstanten $k_h^{(1)}$ und $k_r^{(1)}$ unimolekular. Nach Abb. 7.6 verläuft die Reaktion mit steigender Temperatur langsamer. Weiterhin verschiebt sich das Endgleichgewicht mit steigender Temperatur. Der beobachteten Reaktion liegt ein komplexerer Reaktionsmechanismus als Gleichung (7.1) zugrunde. Die Reaktion zwischen $V_4O_{10}^-$ und Schwefeldioxid verhält sich entsprechend des inversen Lindemann Mechanismus. Nach diesem entsteht nach dem Zusammenstoß von $V_4O_{10}^-$ und SO_2 ein angeregtes Produkt-Ion. Dieses wird dann durch Stöße mit dem Helium stabilisiert. Die Bildungsreaktion ist demnach termolekular. Da die für die Rückreaktion notwendige Energie durch Heliumstöße auf das Reaktionsprodukt übertragen wird, ist die Rückreaktion bimolekular. Daraus ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus,



Die Geschwindigkeitskonstanten kennzeichnen die Anlagerungs- (k_a), die Dissoziations- (k_d), die Stabilisierungsreaktion (k_s) und die Rückreaktion ($k_r^{(2)}$). Entsprechend der Langevin–Theorie ist k_s temperaturunabhängig. Da Schwefeldioxid ein dipolares Molekül ist, ist die Konstante k_a temperaturabhängig (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die Konstante k_d nimmt entsprechend der RRKM Theorie mit der Temperatur zu. Zwischen diesen drei Geschwindigkeitskonstanten und der im Niederdrucklimit des Experiments vorhandenen termolekularen Geschwindigkeitskonstante $k_h^{(3)}$ besteht nach dem inversen Lindemann Mechanismus folgender Zusammenhang:

$$k_h^{(3)} = \frac{k_a k_s}{k_d}. \quad (7.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_h^{(3)}$ und $k_r^{(2)}$ erhält man mit $k_h^{(1)}$ und $k_r^{(1)}$ aus Gleichung (7.1) nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3. Das Ergebnis ist im folgendem angegeben.

$$\begin{aligned} k_h^{(3)} &= \frac{k_h^{(1)}}{[SO_2][He]} \\ k_r^{(2)} &= \frac{k_r^{(1)}}{[He]} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Das sich aus der Reaktionsgleichung (7.1) ergebende differentielle Geschwindigkeitsgesetz ist analytisch lösbar. Die durch nichtlineare Optimierung der analytischen Lösung ermittelten unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 7.1 angegeben. Zusätzlich zu diesen, sind auch die daraus erhaltenen bi- (Rückreaktion) und termolekularen (Hinreaktion) Geschwindigkeitskonstanten angegeben.

T (K)	$p SO_2$ (Pa) $\times 10^{-4}$	$p He$ (Pa)	$k_h^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_r^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_h^{(3)}$ ($cm^6 s^{-1}$) $\times 10^{-28}$	$k_r^{(2)}$ ($cm^3 s^{-1}$) $\times 10^{-17}$
150	6 ± 2	6.1(1)	5 ± 2	(a)	5 ± 2	(a)
175	7 ± 2	6.6(8)	2.4 ± 0.8	(a)	3 ± 1	(a)
200	7 ± 3	7.1(4)	1.2 ± 0.4	(a)	1.8 ± 0.6	(a)
225	44 ± 11	4.4(2)	1.5 ± 0.4	(a)	0.8 ± 0.3	(a)
250	47 ± 12	4.6(6)	0.9 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	5.3 ± 0.8
	22 ± 8	4.4(3)	0.3 ± 0.1	(a)	0.4 ± 0.2	(a)
	8 ± 3	8.1(1)	0.6 ± 0.2	1.4 ± 0.3	1.0 ± 0.4	6 ± 2
	5 ± 2	5.2(8)	0.2 ± 0.1	(a)	0.8 ± 0.3	(a)
275	23 ± 8	4.6(5)	0.7 ± 0.3	6.9 ± 0.4	1.0 ± 0.3	57 ± 4

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit SO_2 . (a): Die Messung endete zu weit vom Gleichgewicht entfernt. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion konnte aus den Daten nicht ermittelt werden.

Aus $k_h^{(3)}$ lässt sich mit Hilfe von Gleichung (7.3) k_d ermitteln. Hierzu müssen die Werte von k_a und k_s berechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Stabilisierungsreaktion k_s ergibt sich aus der Langevin-Theorie nach Gleichung (2.20). Sie hat einen Wert von $k_s = 5.26 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$. Schwefeldioxid ist ein dipolares Molekül mit $\mu_D = 1.63$ Debye [114]. Aus der Langevin Geschwindigkeitskonstanten für die SO_2 Anlagerung $k_L = 6.12 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$ erhält man nach Gleichung (2.22):

$$k_a(T) = k_L \cdot K(T_R, I^*).$$

Die mit Hilfe von k_a und k_s aus $k_h^{(3)}$ erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_d sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die sich hieraus ergebenden Lebensdauern des aktivierten Komplexes $\tau = k_d^{-1}$ liegen im Bereich zwischen $0.1 ns$ und $0.7 ns$. Die Geschwindigkeitskonstante k_d besitzt nach Gleichung (2.39) eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit. Dies wird in Abb. 7.7 verdeutlicht. Hier wurde der natürliche Logarithmus der ermittelten Konstanten k_d gegen $1/T$ aufgetragen (Arrheniusauftragung). Stände der aktivierte Komplex im

	Temperatur					
	150 K	175 K	200 K	225 K	250 K	275 K
$k_d (10^9 s^{-1})$	1.5 ± 0.5	2.5 ± 0.8	4 ± 2	9 ± 3	10 ± 4	7 ± 2

Tabelle 7.2: Die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten k_d für die Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit SO_2 . Der Wert für 250 Kelvin entspricht dem Mittelwert von vier Konstanten.

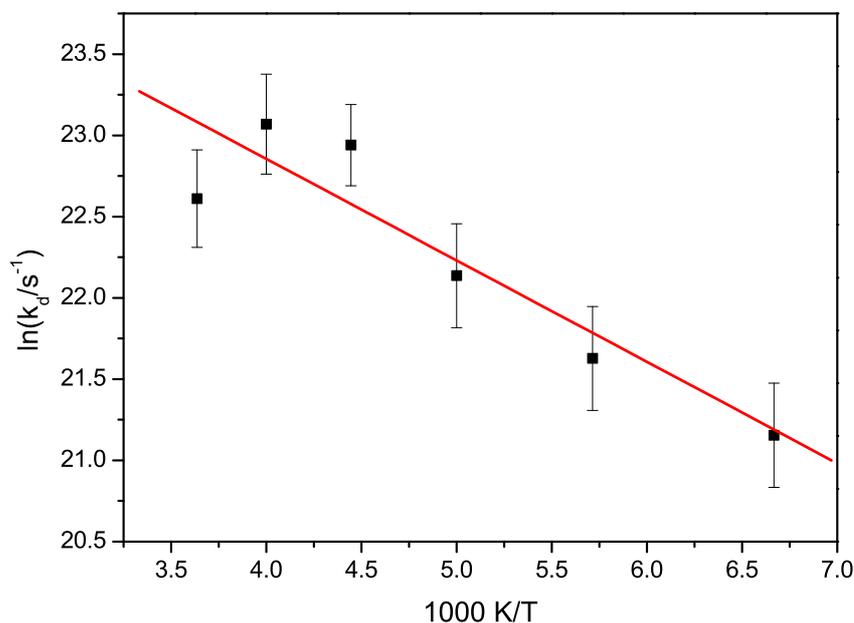


Abbildung 7.7: Dargestellt ist die Arrheniusauftragung ($\ln(k_d)$ gegen $1/T$). Die rote Linie entspricht dem linearen Fit.

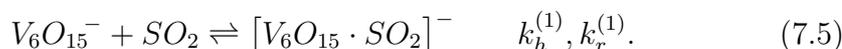
thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, ließe sich aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die Bindungsenergie des entstehenden Komplexes ermitteln. Der entstehende Komplex ist jedoch vibrationell angeregt. Seine Schwingungsenergie setzt sich nach Cox *et al.* aus der Bindungsenergie E_0 , der Vibrationsenergie der Cluster vor der Reaktion¹ (E_{vib}) und der in interne Energie konvertierten Energie E_{frei} zusammen [115]. Letztere entspricht der Differenz zwischen der Gesamtanzahl der Rotations- und Translationsfreiheitsgrade vor und nach der Reaktion. Vergleicht man jedoch die Arrheniusauftragungen verschiedener, unter gleichen Bedingungen abgelaufener

¹Im experimentell untersuchten Temperaturbereich (150 – 275 K) kann das Schwefeldioxid als vibrationell kalt angesehen werden. Die niederenergetischen Moden des $V_4O_{10}^-$ sind jedoch angeregt.

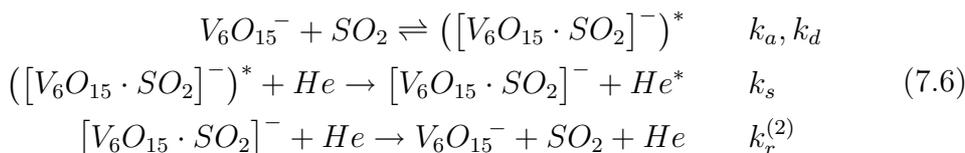
Reaktionen, so lassen sich aus dem Verhältnis der Steigungen Rückschlüsse auf die relativen Bindungsenergien ziehen.

7.2.3 Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit Schwefeldioxid

Ebenso wie bei $V_4O_{10}^-$ wurde beim $V_6O_{15}^-$ nur die Adsorption von einem Schwefeldioxidmolekül beobachtet. Im Gegensatz hierzu ist $V_6O_{15}^-$ reaktiver. Dementsprechend mussten die reaktionskinetischen Messungen bei geringerer Schwefeldioxidkonzentration durchgeführt werden. In Abb. 7.8 ist das Ergebnis dieser Experimente aufgezeigt. Die Konzentrationsverläufe deuten darauf hin, dass die Reaktion nach dem gleichen Muster wie bei $V_4O_{10}^-$ abläuft:



Diese Reaktion ist wieder pseudo erster Ordnung. Ihr liegt der sich aus der inversen Lindemann Theorie ergebende Reaktionsmechanismus zugrunde:



Die analytische Lösung des sich aus Reaktionsgleichung (7.5) ergebenden Geschwindigkeitsgesetzes wurde zum Ermitteln der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten $k_h^{(1)}$ und $k_r^{(1)}$ verwendet. Die durch nichtlineare Optimierung dieser Lösungen erhaltenen Konzentrationsverläufe sind in Abb. 7.8 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 7.3 zusammen mit den ter- und bimolekularen Konstanten angegeben. Aus den Geschwindigkeitskonstanten ist ersichtlich, dass die Bildungsreaktion mit steigender Temperatur langsamer verläuft. Dies ist mit der Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit des entstehenden aktivierten Komplexes zu erklären. Aus gleichem Grund nimmt die Rückreaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit entspricht der bei $V_4O_{10}^-$ beobachteten.

Die Langevin Geschwindigkeitskonstanten betragen für die Reaktion zwischen $V_6O_{15}^-$ und SO_2 $k_L = 5.97 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_s = 5.26 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Konstante $k_a(T)$ wurde wiederum mit Gleichung (7.3) ermittelt. Die sich aus $k_a(T)$, k_s und $k_h^{(3)}$ nach Gleichung (2.22) ergebenden Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziationsreaktion sind in Tabelle 7.4 angegeben. Diese sind etwa zwei Größenordnungen kleiner als die der bei $V_4O_{10}^-$ ermittelten Konstanten. Entsprechend sind auch die mittleren Lebensdauern des aktivierten Komplexes größer. Sie liegen hier zwischen 4 ns und 50 ns .

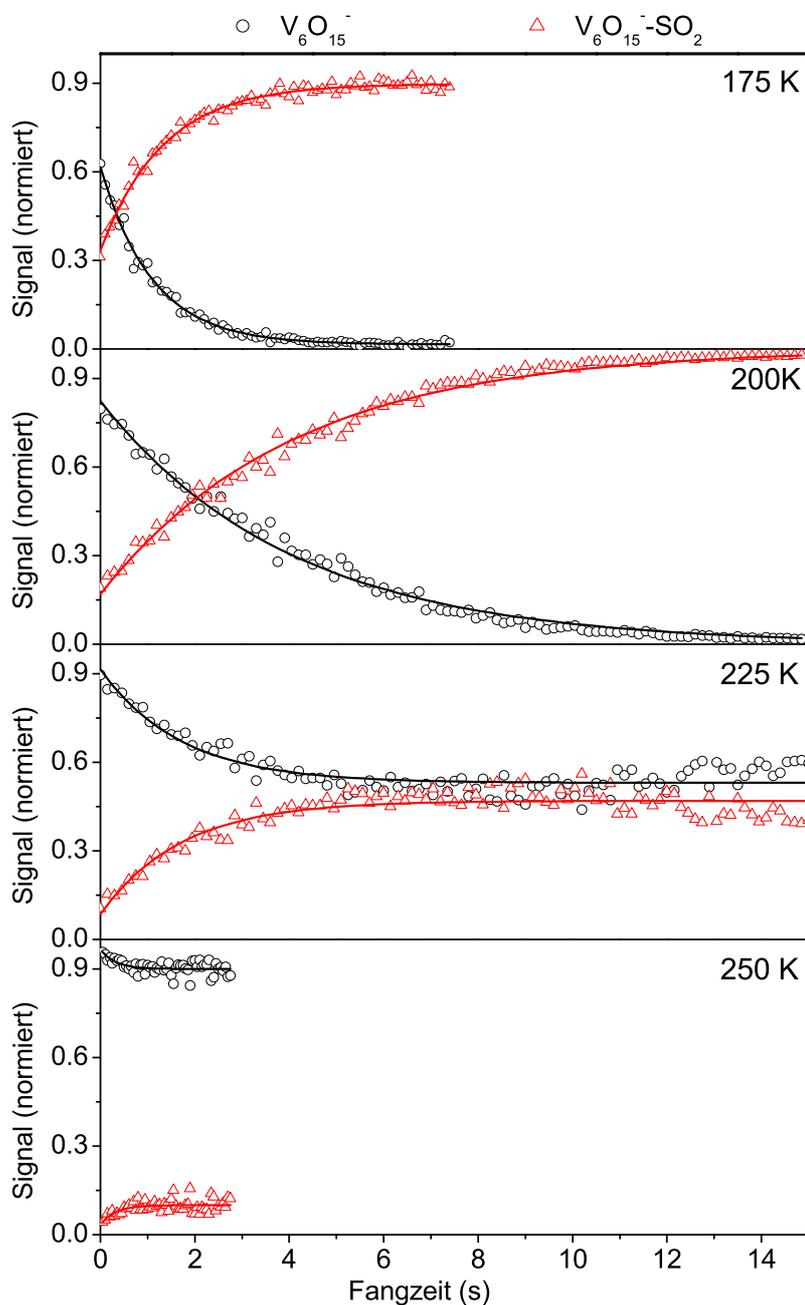


Abbildung 7.8: Messungen zur Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit SO_2 bei verschiedenen Temperaturen. Die experimentellen Daten sind durch Kreise ($V_6O_{15}^-$) und Dreiecke ($[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$) gekennzeichnet (Experiment). Die durchgezogenen Linien stellen den Reaktionsverlauf aus dem theoretischen Modell dar.

T (K)	$p SO_2$ (Pa) $\times 10^{-5}$	$p He$ (Pa)	$k_h^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_r^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_h^{(3)}$ ($cm^6 s^{-1}$) $\times 10^{-27}$	$k_r^{(2)}$ ($cm^3 s^{-1}$) $\times 10^{-16}$
175	3 ± 1	3.6(1)	6 ± 3	1.2 ± 0.2	38 ± 16	0.77 ± 0.08
200	4 ± 2	3.8(1)	3 ± 1	(a)	$13. \pm 5$	(a)
225	20 ± 11	4.0(1)	5 ± 3	2.9 ± 0.3	6 ± 3	2.3 ± 0.3
	6 ± 2	4.0(4)	1.9 ± 0.7	2.1 ± 0.2	7 ± 3	1.6 ± 0.2
250	21 ± 11	4.2(3)	2 ± 1	30 ± 3	3 ± 2	24 ± 3

Tabelle 7.3: Zusammenstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit SO_2 . (a): Hier konnte keine Rückreaktion nachgewiesen werden.

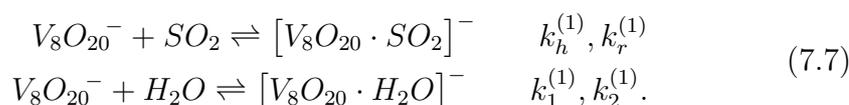
	Temperatur			
	175 K	200 K	225 K	250 K
$k_d (10^7 s^{-1})$	2.0 ± 0.9	6 ± 3	11 ± 5	23 ± 13

Tabelle 7.4: Die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten k_d für die Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit SO_2 .

Die Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_d ist in Abb. 7.9 dargestellt. Die Steigung der sich ergebenden Geraden ist etwa doppelt so groß wie beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$.

7.2.4 Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit Schwefeldioxid

Von den drei untersuchten Anionen war $V_8O_{20}^-$ das reaktivste. Hier wurde neben der Adsorption von Schwefeldioxid auch Komplexe beobachtet, die durch Reaktion zwischen Wasser und $V_8O_{20}^-$ entstanden sind. Zum Verdeutlichen dieses Problems ist in Abb. 7.10 ein bei einer Fangzeit von 1 s und 200 ms Füllzeit aufgenommenes Massenspektrum abgebildet. Die beobachtete Reaktion mit Wasser musste bei den reaktionskinetischen Untersuchungen berücksichtigt werden. Dementsprechend wurde der Konzentrationsverlauf aller drei Systeme als Funktion der Fangzeit aufgezeichnet. Abb. 7.11 zeigt das Ergebnis dieser Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen. Zum Analysieren dieser Messungen war es notwendig, alle beobachteten Reaktionen zu berücksichtigen. Hierzu wurden als Basis folgende Reaktionsgleichungen verwendet:



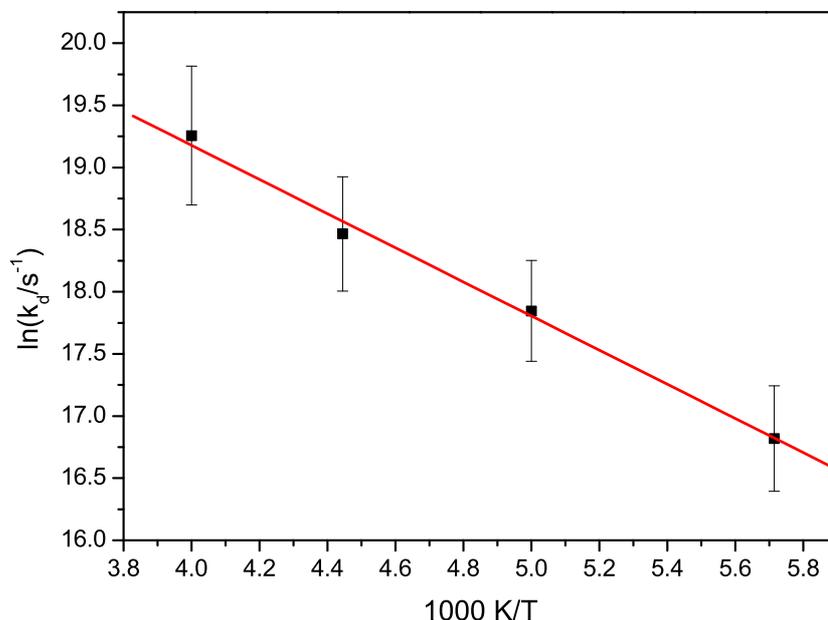


Abbildung 7.9: Dargestellt ist die Arrheniusauftragung ($\ln(k_d)$ gegen $1/T$) für die Reaktion von $V_6O_{15}^{2-}$ mit SO_2 . Die sich ergebende Gerade (rot) besitzt eine etwa doppelt so große Steigung wie beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$.

Das sich aus diesen Gleichungen ergebende differentielle Geschwindigkeitsgesetz ist nicht mehr ohne weiteres analytisch lösbar. Deshalb wurden die unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des bereits für die Heliumadsorption an VO^+ verwendeten selbst entwickelten Programms ermittelt. Neben den Konstanten für die Bildung der SO_2 Adsorbate wurden auch diejenigen für die Bildung von $[V_8O_{20} \cdot H_2O]^-$ ermittelt. Da die Konzentration des Wassers jedoch unbekannt war, wird auf diese Reaktion in den folgenden Ausführungen nicht eingegangen.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ zeigen das gleiche Bild wie es bereits bei den anderen beiden Systemen beobachtet wurde (vgl. Tabelle 7.5). So nimmt die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion mit steigender Temperatur ab. Die Rückreaktion nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Bildungsreaktion entspricht dem inversen Lindemann–Mechanismus. Die Energie für die Dissoziation wird durch Stöße mit dem Helium auf den Komplex übertragen. Somit ist die Hinreaktion termolekular und die Rückreaktion bimolekular. Diese Überlegungen führen zum gleichen Reaktionsmechanismus, wie er bereits bei $V_4O_{10}^-$ und

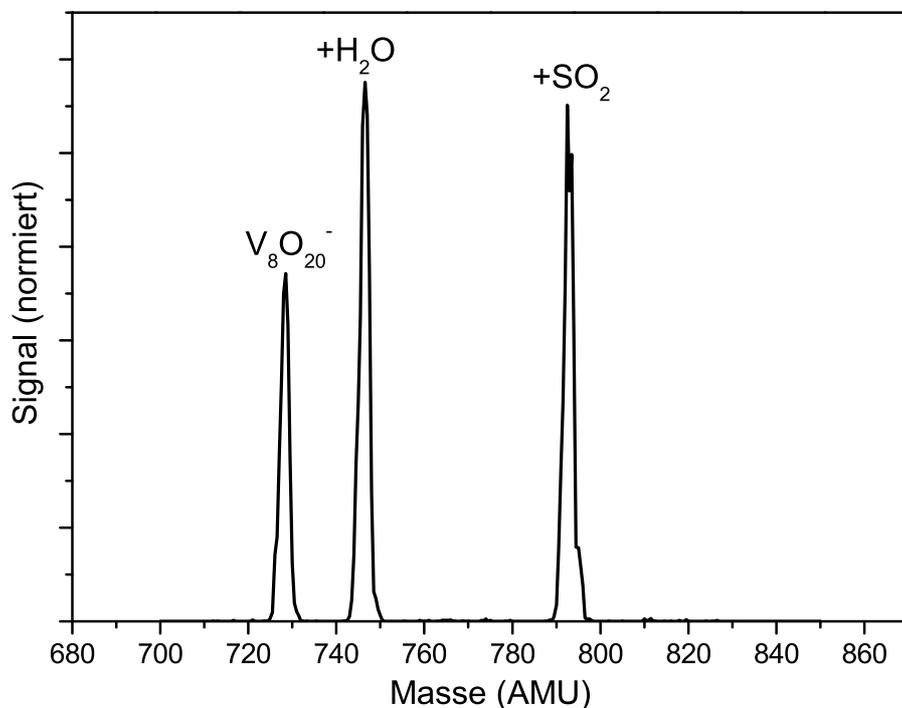
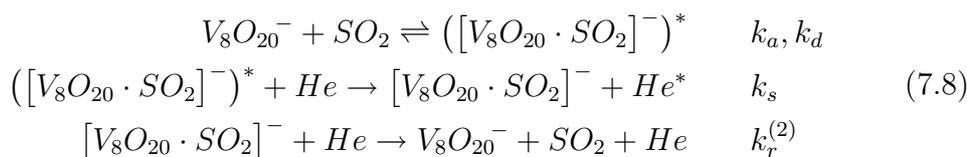


Abbildung 7.10: Das bei 175 K aufgenommene Massenspektrum zeigt, dass sich nicht nur $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ Komplexe bilden, sondern auch Wasser adsorbiert wird. Die Fangzeit betrug 1 s und die Füllzeit 200 ms.

$V_6O_{15}^-$ angegeben wurde.



Nach der Langevin–Theorie hat beim vorliegenden System die Geschwindigkeitskonstante der Stabilisierungsreaktion einen Wert von $k_s = 5.25 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Für die Langevinkonstante der Bildung von $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ wurde ein Wert von $k_L = 5.89 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die hieraus mit Gleichung (2.22) berechneten Konstanten $k_a(T)$ wurden dann zusammen mit k_s und $k_h^{(3)}$ zum Berechnen von k_d nach Gleichung (7.3) verwendet. Die ermittelten Werte für k_d sind in Tabelle 7.6 angegeben.

Die sich aus den Konstanten k_d ergebenden Lebensdauern des aktivierten Komplexes liegen zwischen 0.02 ns und 0.8 ns. Diese Werte liegen unter denen von $V_4O_{10}^-$ und $V_6O_{15}^-$. Die Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskon-

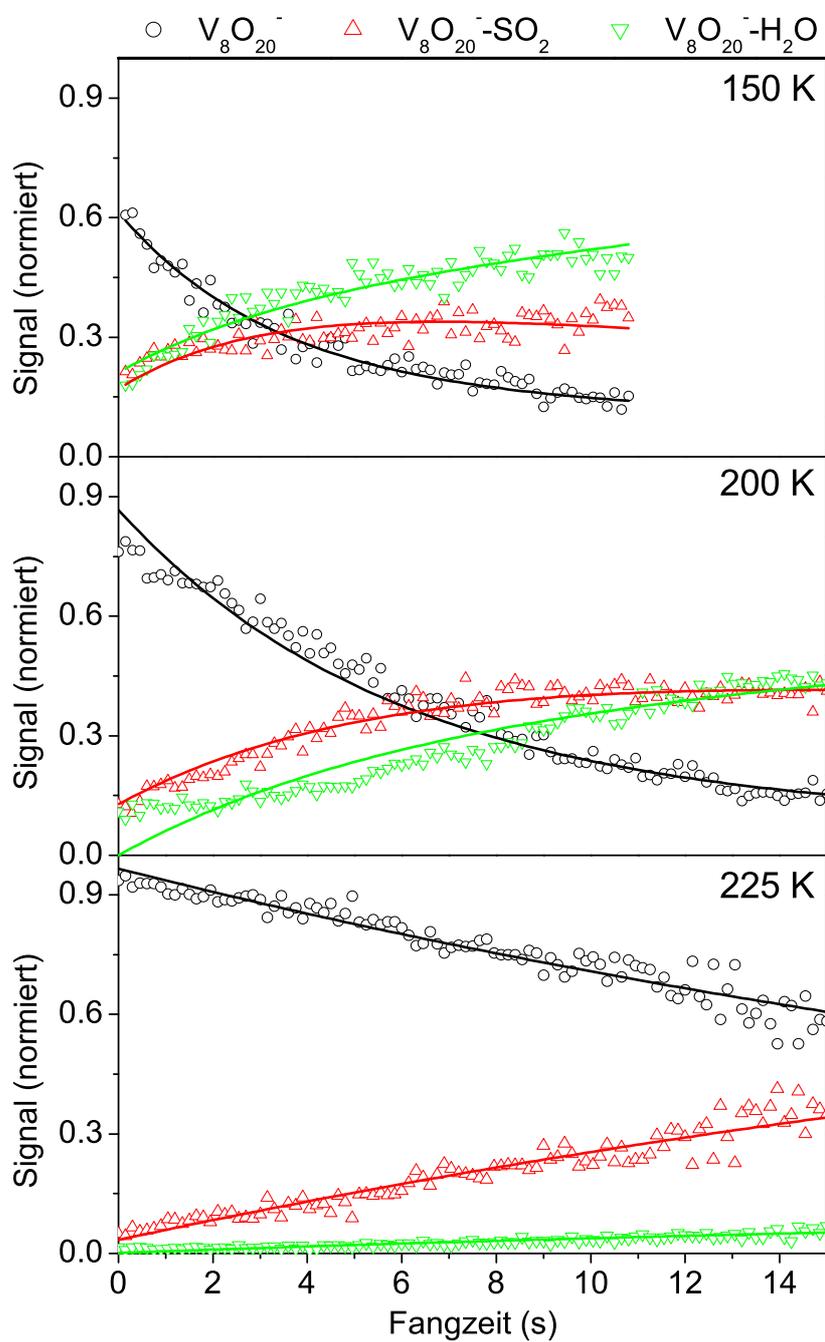


Abbildung 7.11: Messungen zur Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit SO_2 und Wasser. Die experimentellen Daten sind durch Kreise ($V_8O_{20}^-$), Dreiecke ($[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$, Wasserkomplex) dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen den Reaktionsverlauf aus dem theoretischen Modell dar.

T (K)	$p SO_2$ (Pa) $\times 10^{-3}$	$p He$ (Pa)	$k_h^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_r^{(1)}$ (s^{-1}) $\times 10^{-1}$	$k_h^{(3)}$ ($cm^6 s^{-1}$) $\times 10^{-29}$	$k_r^{(2)}$ ($cm^3 s^{-1}$) $\times 10^{-17}$
150	0.3 ± 0.1	3.1(9)	1.4 ± 0.6	0.8 ± 0.1	61 ± 25	5.4 ± 0.7
175	4 ± 2	3.6(9)	1.9 ± 0.6	(a)	8 ± 3	(a)
200	4 ± 2	4.1(4)	0.8 ± 0.3	0.3 ± 0.1	4 ± 2	2.0 ± 0.7
225	4 ± 2	4.4(3)	0.3 ± 0.1	(a)	1.3 ± 0.5	(a)

Tabelle 7.5: Zusammenstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit SO_2 . (a): Hier konnte keine Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion ermittelt werden.

	Temperatur			
	150 K	175 K	200 K	225 K
$k_d (10^9 s^{-1})$	1.3 ± 0.6	9 ± 3	21 ± 7	53 ± 17

Tabelle 7.6: Die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten k_d für die Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit SO_2 .

stanten k_d ist in Abb. 7.12 abgebildet. Die sich durch lineare Optimierung ergebende Gerade ist rot eingezeichnet. Ihre Steigung stimmt mit der beim $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ Komplex beobachteten Steigung überein.

7.2.5 Diskussion

Alle drei untersuchten Reaktionen folgen dem gleichen Mechanismus. Dieser entspricht der Adsorption des Schwefeldioxides an das Vanadiumoxid. Die Reaktion verläuft hierbei entsprechend der Langevin-Theorie über zwei Schritte. Der erste Schritt besteht in der Adsorption des Schwefeldioxides unter Bildung eines angeregten Komplexes. Die Lebensdauer dieses Komplexes liegt bei allen drei Systemen in der Größenordnung von Nanosekunden. Hierbei haben die angeregten Komplexe des $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ die kleinste Lebensdauer. Die bei den vorliegenden Temperaturen und Drücken zu erwartende Zeitspanne zwischen zwei Komplex- und Heliumstößen liegt im Bereich von Mikrosekunden. Folglich findet in der Zeit zwischen Bildung und Stabilisierung des Komplexes in der Regel kein Stoß statt. Die im zweiten Schritt stattfindende Stabilisierung des aktivierten Komplexes erfolgt daher zuerst nur durch intravibrationelle Umverteilung der Energie. Erst nach Ablauf von Mikrosekunden gibt der entstandene Komplex die überschüssige Energie durch inelastische Stöße mit Helium an die Umgebung ab. Bei allen drei Reaktionen wurde auch eine Rückreaktion beobachtet, bei der der sta-

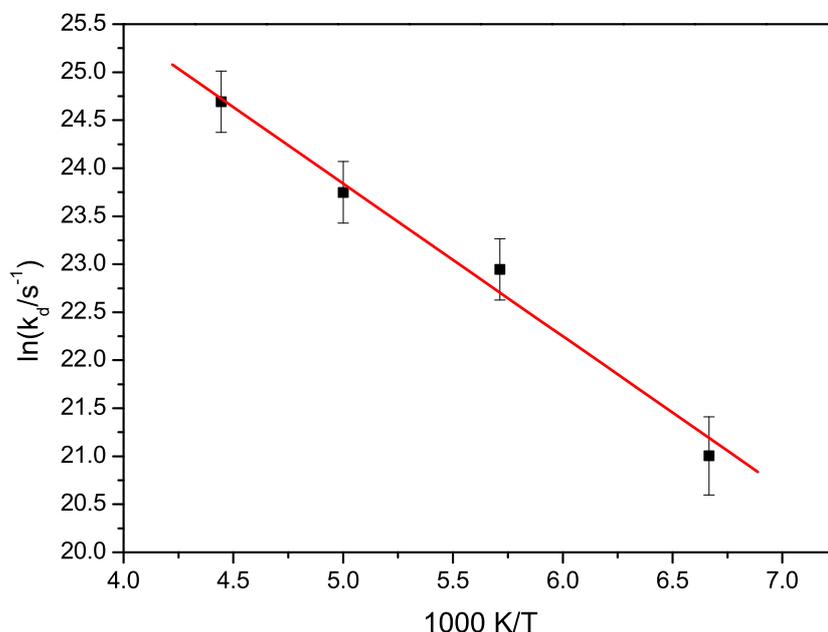


Abbildung 7.12: Dargestellt ist der Arrheniusplot ($\ln(k_d)$ gegen $1/T$). Die Steigung der sich aus dem linearen Fit (rote Linie) ergebenden Geraden entspricht der beim $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ ermittelten Steigung.

bilisierte Komplex wieder zerfällt. Die hierzu nötige Energie wird wiederum durch Stöße mit dem Helium aufgenommen.

Die durch Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_d erhaltenen Geraden haben beim $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ und $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ die gleiche Steigung. Diese ist etwa doppelt so groß wie die Steigung der entsprechenden Geraden beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass das Schwefeldioxid stärker an $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ als an $V_4O_{10}^-$ gebunden wird. Hier ist eine Gemeinsamkeit zu den Ergebnissen zur Infrarotspektroskopie an $V_4O_{10}^-$, $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ vorhanden. Beim $V_4O_{10}^-$ ist das d -Elektron vollständig delokalisiert. Bei den anderen beiden Anionen hingegen ist das d -Elektron an einem der Vanadiumatome lokalisiert. Diese sind auch die beiden, an denen das Schwefeldioxid stärker gebunden wird. Folglich führt das lokalisierte Elektron zu einer stärkern Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Dipol des SO_2 als im Fall der vollständigen Delokalisierung. Diese Beobachtung bedeutet jedoch auch, dass die Reaktion zwischen den Vanadiumoxid–Anionen und SO_2 allein durch die Ladung verursacht wird.

Wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben, steht der aktivierte Komplex nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Er ist vibrationell heißer. Deshalb kann

kein absoluter Wert für die Bindungsenergie des Komplexes aus dem Arrheniusplot gewonnen werden. Hierzu muss die RRKM Theorie angewendet werden. Um mit Hilfe der RRKM Theorie die Bindungsenergie der Komplexe zu erhalten, werden neben der internen Energie des Komplexes auch die Frequenzen der Vibrationsmoden und die Energie des Übergangszustandes benötigt. Der einzige hier ausreichend bestimmte Parameter ist die interne Energie des aktivierten Komplexes. Diese setzt sich aus der gesuchten Bindungsenergie E_0 , der Vibrationsenergie der Cluster vor der Reaktion (E_{vib}) und der in interne Energie konvertierten Energie E_{frei} zusammen [115]. Die Frequenzen der Vibrationsmoden können durch Infrarotspektroskopie ermittelt werden. Durch Strukturberechnungen und Vergleich mit den Infrarotspektren kann anschließend die Struktur des Komplexes und damit auch die Energie des Übergangszustandes ermittelt werden. Die Zusammenfassung aller drei Methoden (Reaktionskinetik, Infrarotspektroskopie und quantenchemische Rechnungen) kann dann zu einem geschlossenem Bild der vorliegenden Reaktion führen. Daher wurden die Schwingungsspektren der entstehenden Komplexe mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ermittelt. Dies geschah durch Kopplung der reaktionskinetischen Methoden mit der IRMPD Spektroskopie. Auf diese Experimente wird im Folgendem eingegangen.

7.3 IRMPD Spektroskopie an $[(V_2O_5)_n \cdot SO_2]^-$ Komplexen.

7.3.1 Experimentelle Durchführung

Zur Durchführung der IRMPD Experimente an $[(V_2O_5)_n \cdot SO_2]^-$ ($n = 2, 3, 4$) wurde die Ionenfalle bei 125 Kelvin betrieben. Die Füllzeit der Falle betrug 150 *ms*.

Um eine ausreichende Konzentration der zu spektroskopierenden Komplexe zu erhalten, wurde neben der verringerten Temperatur auch die Konzentration des durch den Massenflussregler einströmenden Reaktivgases vergrößert. Die Wechselwirkung der entstehenden Komplexe mit dem FELIX Laserstrahl fand nach Ablauf einer Reaktionszeit von 200 *ms* statt. Der experimentelle Aufbau zur IRMPD Spektroskopie entsprach dem bei der Spektroskopie an $(V_2O_5^-)_n$ Komplexen verwendeten (Abschnitt 7.1.1) Aufbau.

Als Hauptfragmentationskanal wurde bei allen Komplexen die Abspaltung von SO_2 beobachtet. Die Infrarotspektren wurden durch Aufzeichnen der Fragment-Ionenkonzentration als Funktion der FELIX Wellenlänge im Bereich zwischen 6 μm und 16 μm gemessen. Messungen mit kleiner Schrittweite und längerer Mittelung wurden anschließend im Bereich beobachte-

ter Infrarotaktivität durchgeführt. Das Mutterionensignal ($[(V_2O_5)_n \cdot SO_2]^-$) wurde zeitgleich mit weniger Mittelung aufgenommen. Hierdurch wurde die Stabilität des Mutterionensignals während der Messung überwacht.

7.3.2 IRMPD Spektroskopie an $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$

Unter Einwirkung der FELIX–Laserstrahlung wurden im Massenspektrum neben dem $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ vier weitere Anionen beobachtet. Diese sind $V_3O_8^-$, $[V_3O_8 \cdot SO_2]^-$, $[V_3O_8 \cdot (SO_2)_2]^-$ und $V_4O_{10}^-$. Hierbei war das Signal des $V_4O_{10}^-$ das stärkste, gefolgt vom Mutter–Ion $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$. Die Signalstärken der $[V_3O_8 \cdot (SO_2)_n]^-$ ($n = 0, 1, 2$) betragen weniger als 3% des $V_4O_{10}^-$ Signals. Im IRMPD Spektrum des $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ sind diese drei Ionen nur bei einer Photonenenergie von 1000 cm^{-1} vorhanden. Das Signal des $V_4O_{10}^-$ Fragmentes hingegen offenbart ein viel komplexeres Spektrum. Diese Beobachtung ist in Abb. 7.13 dargestellt. Die intensivste Bande befindet sich bei 1002 cm^{-1} . Im Mutterionensignal und im Signal des Fragmentes besitzt diese Bande zusätzlich bei 1011 cm^{-1} eine schwach ausgeprägte Schulter. Bei höheren Energien befinden sich zwei Banden. Diese sind bei 1029 und 1046 cm^{-1} zentriert. Ihre Breiten betragen 7 cm^{-1} und 9 cm^{-1} . Dies entspricht in etwa der spektralen Breite eines Felixpulses bei dieser Energie ($\sim 9\text{ cm}^{-1}$). Im Bereich zwischen 700 und 950 cm^{-1} befinden sich fünf weitere Absorptionsbanden. Die Banden bei 825 , 871 und 901 cm^{-1} haben Halbwertsbreiten von 25 , 21 beziehungsweise 19 cm^{-1} . Sie sind somit zwischen zwei und dreimal breiter als der Laserpuls. Die beiden verbleibenden Banden bei 799 und 741 cm^{-1} entsprechen in ihrer Halbwertsbreite wieder der spektralen Breite eines FELIX Pulses. Die geringe Zunahme des Fragmentionensignals bei 771 und 659 cm^{-1} kann keiner Bande zugeordnet werden, da zeitgleich das Mutterionensignal anstieg. Die Zunahme des Fragmentensignals ist daher auf von der Quelle ausgehende Schwankungen des Ionensignals zurückzuführen.

Im Gegensatz zum $V_4O_{10}^-$ Fragment nimmt das Signal der $[V_3O_8 \cdot (SO_2)_n]^-$ ($n = 0, 1, 2$) Ionen nur einmal bei 1000 cm^{-1} zu. Bei gleicher Wellenzahl ist auch das Signal des $V_4O_{10}^-$ Fragmentes erhöht. Vergleicht man diese Bande mit dem Infrarotspektrum des $V_4O_{10}^-$ (Abb. 7.1) so fällt auf, dass auch hier eine Bande in diesem Bereich vorhanden ist. Weiterhin ist diese Bande die einzige, welche im Infrarotspektrum des $V_4O_{10}^-$ und des $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ vorhanden ist. Betrachtet man die beim $V_4O_{10}^-$ beobachteten Fragmentationskanäle, so ist festzustellen, dass $V_3O_8^-$ das Hauptfragment des $V_4O_{10}^-$ ist. Daher ist davon auszugehen, dass das $V_3O_8^-$ durch sequentielle Infrarotdissoziation entsteht. Hierbei zerfällt das $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ zuerst zu $V_4O_{10}^-$. Dieses wird jedoch während des Makropulses weiter resonant ange-

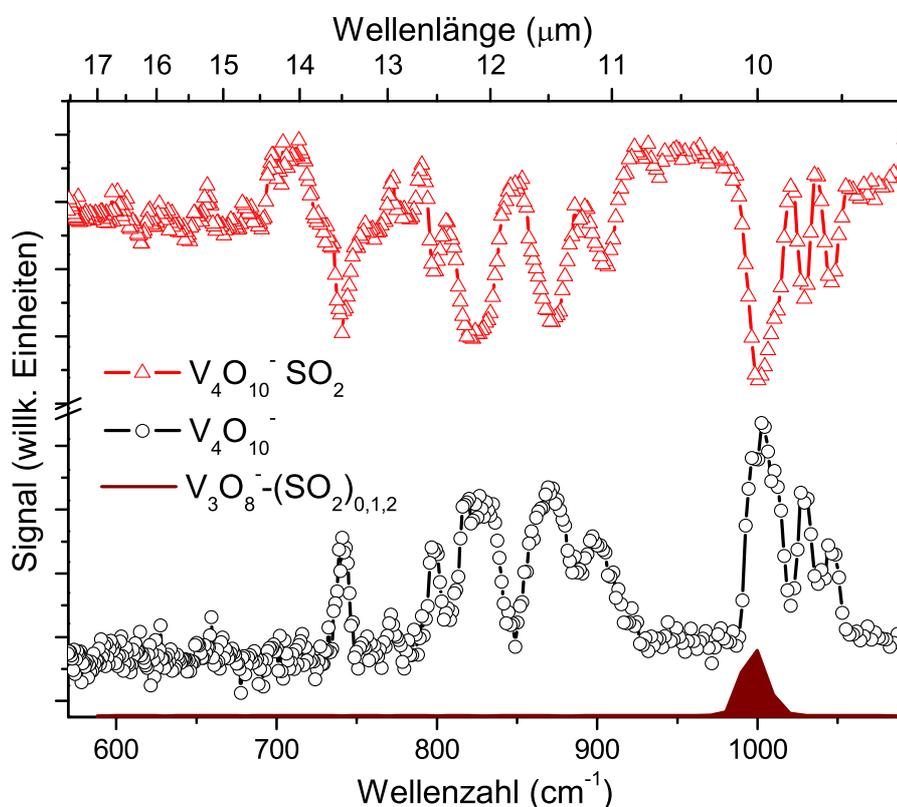


Abbildung 7.13: IRMPD Spektrum des $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$. Es wurde durch Aufzeichnen von $V_4O_{10}^-$ (schwarz) als Funktion der Wellenlänge ermittelt. Des Weiteren wird die Dissoziation des $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ (rot) als Funktion der Photonenenergie gezeigt. Zusätzlich ist das Signal der $[V_3O_8 \cdot SO_2]^-$ Systeme abgebildet (ausgefüllt). Diese zeigen nur einmal eine Zunahme bei $\sim 1000\text{cm}^{-1}$.

regt und zerfällt zu $V_3O_8^-$. In den Bereichen von 700 und 950cm^{-1} und 1020 und 1100cm^{-1} in denen das $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ fragmentiert (vgl. Abb. 7.13) ist keine Mode des $V_4O_{10}^-$ resonant mit der Laserstrahlung und kann deswegen nicht weiter zerfallen. Der einzige weitere Absorptionsbereich des $V_4O_{10}^-$ liegt bei Photonenenergien unter 700cm^{-1} . Bei diesen Wellenzahlen, zerfällt das $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ jedoch nicht, so dass kein $V_4O_{10}^-$ vorhanden ist.

Von den drei Moden des SO_2 (519cm^{-1} , 1151cm^{-1} und 1361cm^{-1}) liegt nur die mittlere (1151cm^{-1}) im experimentell untersuchten Bereich. Diese liegt in dem Bereich in welchem sich die Vanadylmoden befinden.

Vergleicht man Abb. 7.13 mit den quantenchemischen Rechnungen zur IRMPD Spektroskopie an $V_4O_{10}^-$ (Abb. 7.2), so ähnelt das gemessene Spektrum dem, mit dem B3LYP Funktional berechneten Infrarotspektrum des

$V_4O_{10}^-$. Dieses entspricht einem lokalisierten d -Elektron im $V_4O_{10}^-$. Es besteht somit die Möglichkeit, dass durch die SO_2 Absorption das im $V_4O_{10}^-$ ursprünglich delokalisierte d -Elektron teilweise lokalisiert wird. Diese Lokalisierung hat, wie bei den größeren Anionen beschrieben, Einfluss auf die $V-O$ Bindungslängen, was die beobachteten Banden im Bereich unter 1000 cm^{-1} beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ erklärt. Weiterhin kann die SO_2 Adsorption Einfluss auf die Bindungslänge einer oder mehrerer Vanadylbindungen haben. In Folge dieses Prozesses, würde die im $V_4O_{10}^-$ vorhandene Entartung der Vanadylschwingungen aufgehoben werden. Zusätzlich handelt es sich bei der energetisch am höchsten liegenden Bande höchst wahrscheinlich um die rot verschobene 1151 cm^{-1} Schwefeldioxidmode.

7.3.3 IRMPD Spektroskopie an $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$

Bei der Wechselwirkung des $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ mit der IR-Strahlung wurden vier Fragment-Ionen beobachtet, $V_3O_8^-$, $V_4O_{10}^-$, $V_5O_{13}^-$ und $V_6O_{15}^-$. Neben diesen Fragmenten konnte für $V_3O_8^-$ die Anlagerung von Schwefeldioxid beobachtet werden. Das intensivste Fragment war $V_6O_{15}^-$. Das Ionensignal der anderen Fragmente lag zwischen 1% ($V_5O_{13}^-$) und 6% ($V_4O_{10}^-$) des $V_6O_{15}^-$ Signals. Die Übersichtsmessungen mit allen Fragmenten zeigte, dass alle Fragmente ein ähnliches Spektrum haben. In Abb. 7.14 sind die Spektren aufgetragen. Gezeigt wird das Signal des Mutter-Ions ($[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$) und das der Fragmente $V_6O_{15}^-$ und $V_4O_{10}^-$ als Funktion der Felix-Wellenlänge.

Im Vergleich zum $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ besitzt das Spektrum des $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ nur drei Banden. Von 635 bis 980 cm^{-1} erstreckt sich ein sehr intensiver Absorptionsbereich. Er scheint eine Substruktur zu besitzen, die jedoch nicht weiter aufgelöst werden konnte. Bei 1006 cm^{-1} befindet sich das Maximum eines zweiten Absorptionsbereiches. Die Höhe dieser Bande entspricht in etwa der des ersten Absorptionsbereiches. Weiterhin besitzt diese Bande bei 1025 cm^{-1} eine ausgeprägte Schulter. Bei 1073 cm^{-1} befindet sich die dritte Bande. Sie ist sehr schwach und hebt sich kaum vom Hintergrund ab, erscheint aber im Signal des Mutter-Ions und beim Fragment $V_6O_{15}^-$.

Im Spektrum des $V_4O_{10}^-$ Fragmentes erscheint die 1073 cm^{-1} Bande nicht. Die Intensität der anderen Moden stimmt nicht mit dem des Mutter-Ions und des $V_6O_{15}^-$ Fragments überein. Vielmehr entspricht das mit dem $V_4O_{10}^-$ Fragment gemessene Spektrum dem des reinen $V_6O_{15}^-$ (vgl. Abb. 7.1). Das gleiche gilt für die verbleibenden, nicht gezeigten Fragmente. Aus diesen Beobachtungen kann geschlussfolgert werden, dass die kleinen Fragmente durch Infrarotdissoziation des $V_6O_{15}^-$ Fragmentes entstehen. Da mit den kleinen Fragmenten das IRMPD Spektrum des reinen $V_6O_{15}^-$ reproduziert wurde,

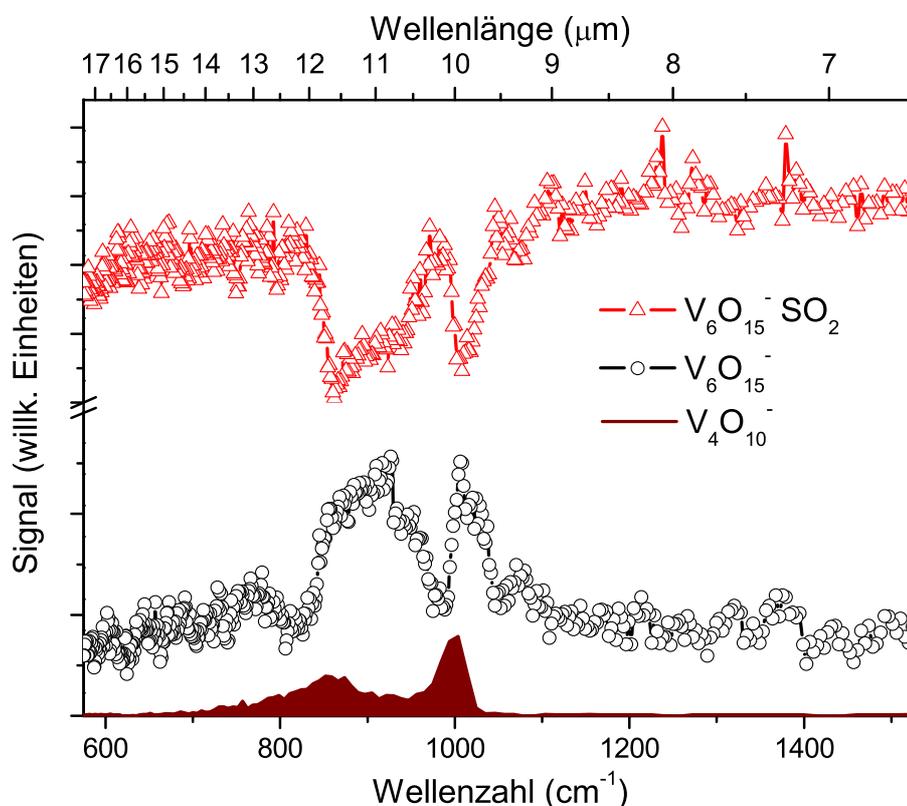


Abbildung 7.14: IRMPD Spektrum des $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$. Es wurde durch aufzeichnen der Bildung von $V_6O_{15}^-$ (schwarz) als Funktion der Felixwellenlänge ermittelt. Des weiteren wird die Dissoziation des $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ (rot) als Funktion der Photonenenergie gezeigt. Beide Spektren wurden durch Mittelwertbildung aus drei Einzelmessungen erzeugt. Das ausgefüllte Spektrum entspricht dem des $V_4O_{10}^-$ Fragmentes. Die FELIX Schrittweite betrug $0.02 \mu m$.

kann weiterhin festgestellt werden, dass das $V_6O_{15}^-$ Fragment die gleiche Struktur wie das reine $V_6O_{15}^-$ hat.

Die im Signal des Mutter-Ions und beim $V_6O_{15}^-$ Fragment beobachtete schwache Bande bei 1073 cm^{-1} ist eine rot verschobene Schwefeldioxidmode (1151 cm^{-1}). Die bei 1361 cm^{-1} liegende Schwefeldioxidmode korreliert mit einer leichten Signalzunahme im experimentellen Spektrum in diesem Bereich. Die Signalzunahme liegt jedoch in der Größenordnung des Rauschens. Die beim $V_6O_{15}^-$ Fragment beobachtete Schulter bei 1025 cm^{-1} wird wahrscheinlich ebenfalls indirekt durch das Schwefeldioxid verursacht, indem es die Entartung der Vanadylmoden aufhebt.

7.3.4 IRMPD Spektroskopie an $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$

Beim $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ wurden $V_4O_{10}^-$ und $V_8O_{20}^-$ als Photofragmente beobachtet. IRMPD Messungen am Mutter-Ion unter Verwendung des $V_4O_{10}^-$ Signals ergab Spektren, welche dem des $V_8O_{20}^-$ entsprachen. Da die mit dem $V_8O_{20}^-$ Signal gemessenen Spektren ein sehr schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis aufwiesen, ist in Abb. 7.15 nur das Signal des Mutter-Ions ($V_8O_{20}^- \cdot SO_2$) als Funktion der Laserwellenlänge abgebildet. Das Spektrum ist durch einen ein-

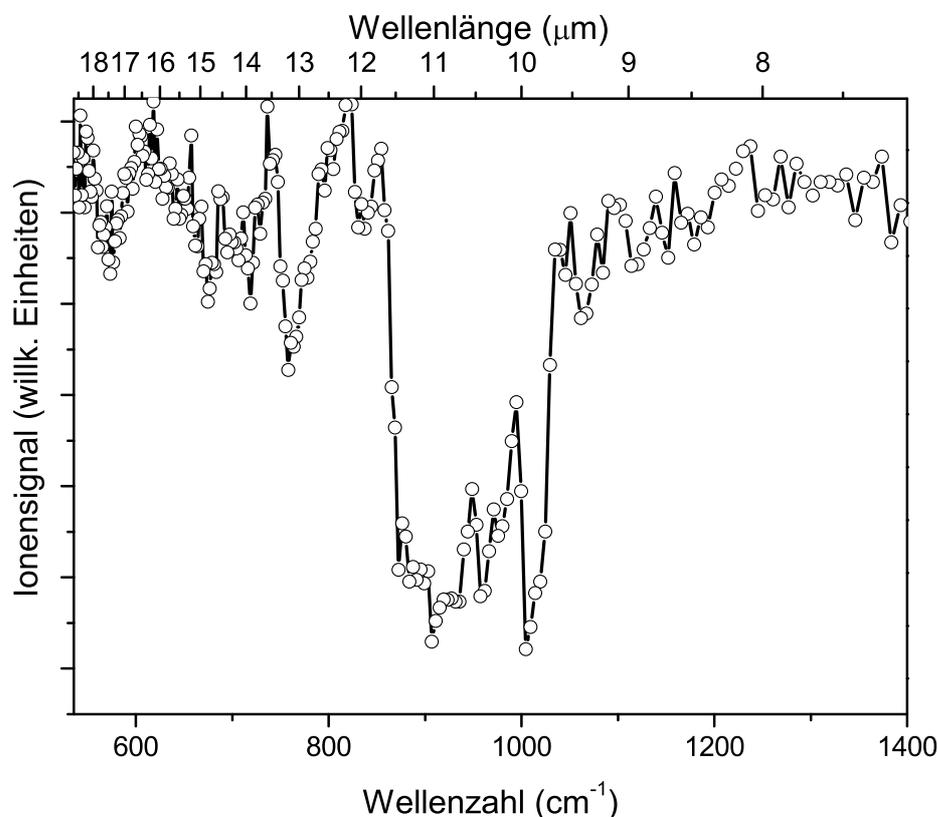


Abbildung 7.15: IRMPD Spektrum des $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$. Es wurde durch aufzeichnen der Photodissoziation von $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ als Funktion der Felixwellenlänge ermittelt. Das abgebildete Spektrum wurde durch Mittelwertbildung aus fünf Einzelmessungen erzeugt. Die FELIX Schrittweite betrug $0.1 \mu m$.

zigen von 850 bis 1035 cm^{-1} reichenden Absorptionsbereich gekennzeichnet. In diesem Bereich lässt sich eindeutig eine Bande bei 1004 cm^{-1} identifizieren. Ihre Position stimmt nahezu mit der intensiven $V=O$ Bande des $V_8O_{20}^-$ (vgl. Abb. 7.1) überein. Weiterhin ist auch der niederenergetische Teil des Absorp-

tionsbereiches von nahezu gleicher relativer Intensität wie beim $V_8O_{20}^-$. Das Signal bei 758 cm^{-1} wurde nur bei einer Messung beobachtet und konnte bei keiner nachfolgenden Messung reproduziert werden.

Um den niederenergetischen Teil des Absorptionsbereiches beim $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ besser aufzulösen, wurden Messungen mit einer Schrittweite von 0.05 cm^{-1} bei -3 db Laserabschwächung durchgeführt. Aus den Ergebnissen mehrerer Messungen wurde dann der Mittelwert gebildet. Das so ermittelte Spektrum ist in Abb. 7.16 dargestellt. Es lassen sich neben der Bande

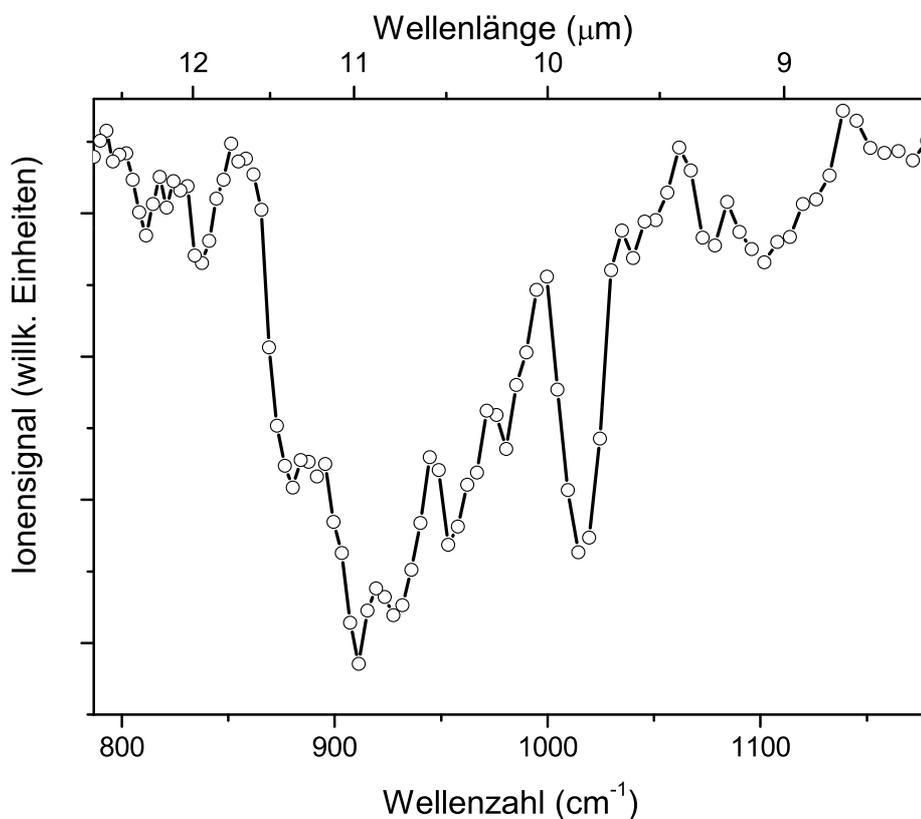


Abbildung 7.16: Detailmessung im Bereich stärkster Absorption bei -3 db Laserabschwächung. Das Spektrum wurden durch Mittelwertbildung aus sechs Einzelmessungen erzeugt. Die FELIX Schrittweite betrug $0.05\text{ }\mu\text{m}$.

im Vanadylbereich fünf weitere Banden und eine Schulter identifizieren. Die Banden befinden sich bei $880, 911, 928, 953$ und 981 cm^{-1} . Der intensivste Peak ist der bei 911 cm^{-1} . Der zweitintensivste Peak bei 928 cm^{-1} besitzt bei 965 cm^{-1} eine Schulter. Alle diese Banden liegen im Bereich der $V-O$ und $V=O$ Schwingungen. Abgesehen davon, dass im Bereich unter 1000 cm^{-1} im

vorliegendem Fall eine Substruktur aufgelöst wurde, entspricht das beobachtete $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ Spektrum im Wesentlichen dem des reinen $V_8O_{20}^-$. Auch hier wurde, wie bei $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$, eine sehr schwache Bande bei $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bei dieser kann es sich wiederum um eine der Schwefeldioxidmoden handeln. Die bei 1361 cm^{-1} zu erwartende zweite Schwefeldioxidmode wurde beim $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ jedoch nicht beobachtet. Als Grund hierfür ist das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis in den gemessenen Spektren anzusehen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse zur Reaktion mit Schwefeldioxid, ist es jedoch auch möglich, dass die dort angmerkte schlechte Kopplung zwischen SO_2^- und V_8O_{20} -Moden bewirkt, dass eine IR-Anregung des SO_2 nur in geringem Maße zur Dissoziation des $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ Komplexes führt.

7.3.5 Diskussion

Die IRMPD Messungen an den drei Vanadiumoxid– SO_2 Komplexen ergaben ein differenziertes Bild. So wurde beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ eine signifikante Änderung des Infrarotspektrums im Vergleich zum $V_4O_{10}^-$ beobachtet. Als Ursache hierfür ist eine teilweise Lokalisierung des ursprünglich vollständig delokalisierten d -Elektrons durch die SO_2 Adsorption zu sehen. Bei den beiden anderen Anionen wurde im Vergleich hierzu nur eine geringe Änderung des IR-Spektrums festgestellt. Im Vergleich zu den Beobachtungen beim $V_4O_{10}^- \cdot SO_2$ ist dieses Ergebnis zu erwarten, da bei den großen Anionen das d -Elektron bereits lokalisiert ist.

Die beobachteten Fragmentationskanäle weisen bei allen drei Systemen darauf hin, dass die geometrische Struktur des jeweiligen Anions durch die Schwefeldioxidadsorption nur gering beeinflusst wird. Dies deutet auf eine schwache Bindung des SO_2 am Vanadiumoxid hin. Besonders die Signalverläufe der kleinen Fragmente weisen bei allen drei Ionen in diese Richtung. So reproduzierten diese beim $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ und $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ das bereits bekannte Spektrum des $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$. Auch die Struktur des $V_3O_8^-$ Fragmentsignals beim $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ ist so erklärbar.

Bemerkenswert ist, dass die beobachteten Schwefeldioxidmoden überraschend schwach sind. Eine qualitative Erklärung hierfür beruht auf der Annahme einer sehr schwachen Kopplung der Schwefeldioxidmoden an die Dissoziationsmode. Dies führt dazu, dass der Cluster nach der IR-Anregung nicht dissoziiert, sondern durch Stöße mit den Heliumatomen deaktiviert wird.