



SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN  
ZUR  
STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON  
VANADIUMOXID-CLUSTERN

Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation  
von

Mathias Brümmer

Berlin, 2007

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von  
Prof. Dr. Ludger Wöste an der Freien Universität Berlin.

Berlin, im Juli 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf

Datum der Disputation: 24. Oktober 2007

Für meine Eltern und Nicole



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>5</b>
2.1	Reaktionskinetik . . . . .	5
2.2	Molekulare Reaktionsdynamik . . . . .	7
2.2.1	Einfache Modelle reaktiver Stöße . . . . .	8
2.2.2	Die Langevin Theorie . . . . .	10
2.2.3	Der inverse Lindemann Mechanismus . . . . .	11
2.2.4	RRK und RRKM–Theorie . . . . .	13
2.3	Infrarotspektroskopie . . . . .	16
2.3.1	Infrarot Photodissoziation . . . . .	19
2.3.2	Die Botenatom–Methode . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
3.1	Allgemeines . . . . .	23
3.2	Clustererzeugung . . . . .	25
3.3	Radiofrequenz Multipole . . . . .	27
3.3.1	Das effektive Potenzial . . . . .	29
3.3.2	Thermalisieren, Kollimieren und Speichern von Ionen in Multipolen . . . . .	33
3.4	Der Freie Elektronenlaser . . . . .	35
3.4.1	FELIX . . . . .	38
3.5	Der Ablauf der IR–Experimente . . . . .	40
3.6	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Monovanadiumoxid–Kationen</b>	<b>45</b>
4.1	Bildungsdynamik von $VO^+ \cdot He_n$ Komplexen . . . . .	45
4.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	47
4.1.2	Ergebnisse und Interpretation . . . . .	48
4.1.3	Schlussfolgerungen . . . . .	51
4.2	IRPD–Spektroskopie . . . . .	52

4.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	52
4.2.2	$VO^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	53
4.2.3	$VO_2^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	55
4.2.4	$VO_3^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	56
4.2.5	Diskussion . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Divanadiumoxid–Kationen</b>	<b>61</b>
5.1	IRPD–Spektroskopie . . . . .	61
5.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	61
5.1.2	$V_2O_2^+$ , Ergebnisse und Interpretation . . . . .	62
5.1.3	$V_2O_3^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	63
5.1.4	$V_2O_4^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	64
5.1.5	$V_2O_5^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	67
5.1.6	$V_2O_6^+$ : Ergebnisse und Interpretation . . . . .	68
5.1.7	Diskussion . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Trivanadiumoxid–Kationen</b>	<b>75</b>
6.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	75
6.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	75
6.1.2	$V_3O_6^+$ : Ergebnisse . . . . .	76
6.1.3	$V_3O_7^+$ : Ergebnisse . . . . .	80
6.1.4	$V_3O_8^+$ : Ergebnisse . . . . .	84
6.2	Diskussion . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Vanadiumoxid–Anionen</b>	<b>91</b>
7.1	IRMPD–Spektroskopie an $(V_2O_5)_n^-$ . . . . .	92
7.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	92
7.1.2	Ergebnisse . . . . .	92
7.1.3	Auswertung und Interpretation . . . . .	93
7.2	Reaktion von $(V_2O_5)_n^-$ mit $SO_2$ . . . . .	97
7.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	97
7.2.2	Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit Schwefeldioxid . . . . .	98
7.2.3	Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit Schwefeldioxid . . . . .	103
7.2.4	Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit Schwefeldioxid . . . . .	105
7.2.5	Diskussion . . . . .	109
7.3	IRMPD Spektroskopie an $[(V_2O_5)_n \cdot SO_2]^-$ Komplexen. . . . .	111
7.3.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	111
7.3.2	IRMPD Spektroskopie an $[V_4O_{10} \cdot SO_2]^-$ . . . . .	112
7.3.3	IRMPD Spektroskopie an $[V_6O_{15} \cdot SO_2]^-$ . . . . .	114
7.3.4	IRMPD Spektroskopie an $[V_8O_{20} \cdot SO_2]^-$ . . . . .	116
7.3.5	Diskussion . . . . .	118

<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>A Dampfdruckkurve des Schwefeldioxides</b>	<b>131</b>
<b>B Transmissionkurven von KBr und ZnSe</b>	<b>133</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>137</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>141</b>
<b>Danksagung</b>	<b>145</b>





# Tabellenverzeichnis

3.1	Skalierungsfaktoren . . . . .	43
4.1	$VO^+$ - Heliumkomplexe: Unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	50
4.2	Die Rotationskonstanten von $VO^+ \cdot X$ ( $X = H_2, He, Ar$ ). . . . .	55
4.3	$VO_y^+$ : Zuordnung der Moden . . . . .	59
5.1	$V_2O_y^+$ : Zuordnung der Moden . . . . .	71
6.1	$V_3O_7^+$ : Zusammenstellung Theorie Experiment . . . . .	84
6.2	$V_3O_8^+$ : Zusammenstellung Theorie Experiment . . . . .	88
7.1	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $V_4O_{10}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	101
7.2	Geschwindigkeitskonstanten $k_d$ bei der Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	102
7.3	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $V_6O_{15}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	105
7.4	Geschwindigkeitskonstanten $k_d$ bei der Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	105
7.5	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $V_8O_{20}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	109
7.6	Geschwindigkeitskonstanten $k_d$ bei der Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	109
A.1	Antoineparameter für Schwefeldioxid . . . . .	131



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Parameter beim einfachsten Reaktionsmodell . . . . .	8
2.2	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Stoßgaskonzentration	13
2.3	Darstellung des IRMPD Mechanismus . . . . .	20
3.1	Schematische Darstellung des Tandem Massenspektrometers .	24
3.2	Schematische Darstellung der Laserverdampfungsquelle . . . . .	25
3.3	Massenspektrum von Vanadiumoxid–Anionen . . . . .	27
3.4	Ionentrajektorien im Hexadekapol . . . . .	31
3.5	Effektive Potenziale $V^*$ . . . . .	33
3.6	Fangen von Ionen mit dem RF–Multipol. . . . .	34
3.7	FEL: schematische Darstellung . . . . .	37
3.8	FEL: Lichtverstärkung als Funktion des Detuning . . . . .	39
3.9	FELIX: schematische Darstellung . . . . .	39
3.10	Die FELIX Pulsstruktur . . . . .	41
3.11	Ablauf der IRMPD/IRPD Messung . . . . .	42
4.1	Massenspektrum mit $VO^+ \cdot He_n$ Komplexen . . . . .	46
4.2	Konzentration der $VO^+$ –Heliumkomplexe als Funktion der Reaktionszeit. . . . .	49
4.3	Simulationen zur Komplexneubildung nach IR Dissoziation . .	52
4.4	$VO^+$ Spektren . . . . .	54
4.5	$VO_2^+$ : Theorie vs. Experiment . . . . .	56
4.6	$VO_3^+$ : Theorie vs. Experiment . . . . .	57
5.1	$V_2O_2^+$ : Theorie und Experiment . . . . .	63
5.2	Charakteristische Ringmoden des $V_2O_2^+$ . . . . .	64
5.3	$V_2O_3^+$ : Theorie und Experiment . . . . .	65
5.4	$V_2O_4^+$ : Theorie und Experiment . . . . .	66
5.5	$V_2O_5^+$ : experimentelles und theoretische Spektren . . . . .	67
5.6	$V_2O_6^+$ : experimentelles und theoretische Spektren . . . . .	69
5.7	Badgerplot der Bindungslängen gegen die Vibrationsfrequenz.	73

6.1	Experimentelles IRPD Spektrum des $V_3O_6^+$ . . . . .	77
6.2	$V_3O_6^+$ Isomere . . . . .	78
6.3	$V_3O_6^+$ : Vergleich Experiment Theorie . . . . .	79
6.4	$V_3O_7^+$ Übersichtsspektrum . . . . .	81
6.5	$V_3O_7^+$ : Detailmessungen mit 0, -10 und -13 dB . . . . .	82
6.6	$V_3O_7^+$ : Vergleich Theorie Experiment . . . . .	83
6.7	$V_3O_8^+$ Übersichtsspektrum . . . . .	85
6.8	$V_3O_8^+$ Detailmessungen . . . . .	86
6.9	$V_3O_8^+$ Vergleich Theorie Experiment . . . . .	87
7.1	IRMPD Spektren von $V_4O_{10}^-$ , $V_6O_{15}^-$ und $V_8O_{20}^-$ . . . . .	93
7.2	Struktur der Vanadiumoxid Anionen . . . . .	94
7.3	Gegenüberstellung Experiment Theorie bei $(V_2O_5^-)_n$ ( $n =$ 2, 3, 4) . . . . .	95
7.4	Vergleich Gasphasenspektrum mit EELS Spektrum der neu- tralen Oberfläche . . . . .	96
7.5	Massenspektrum von $V_4O_{10}^-$ zur Reaktion mit Schwefeldioxid. . . . .	98
7.6	reaktionskinetische Messungen zur Reaktion von $V_4O_{10}^-$ und $SO_2$ . . . . .	99
7.7	Reaktion von $V_4O_{10}^-$ mit $SO_2$ : Arrheniusauftragung der Ge- schwindigkeitskonstanten . . . . .	102
7.8	reaktionskinetische Messungen zur Reaktion von $V_6O_{15}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	104
7.9	Reaktion $V_6O_{15}^-$ mit $SO_2$ : Arrheniusplot der Geschwindig- keitskonstanten . . . . .	106
7.10	Massenspektrum zur Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	107
7.11	Reaktionskinetische Messungen zur Reaktion von $V_8O_{20}^-$ mit $SO_2$ . . . . .	108
7.12	Reaktion $V_8O_{20}^-$ mit $SO_2$ : Arrheniusplot der Geschwindig- keitskonstanten . . . . .	110
7.13	IRMPD Spektrum des $(V_4O_{10} \cdot SO_2)^-$ . . . . .	113
7.14	IRMPD Spektrum des $(V_6O_{15} \cdot SO_2)^-$ . . . . .	115
7.15	IRMPD Spektrum des $(V_8O_{20} \cdot SO_2)^-$ . . . . .	116
7.16	Detailmessung am $(V_8O_{20} \cdot SO_2)^-$ . . . . .	117
A.1	Dampfdruckkurve des Schwefeldioxides . . . . .	132
B.1	Transmissionskurve des KBr. . . . .	134
B.2	Transmissionskurve des ZnSe. . . . .	135

# Abkürzungsverzeichnis

<i>AMU</i> .....	Atomic Mass Units
<i>CID</i> .....	Collision Induced Dissociation
<i>CKS</i> .....	Chemical Kinetics Simulator
<i>DFT</i> .....	Dichtefunktionaltheorie
<i>EM</i> .....	elektromagnetisch
<i>FEL</i> .....	Freier Elektronen Laser
<i>FELIX</i> .....	Freier Elektronen Laser für Infrarot Experimente
<i>FIR</i> .....	Fernes Infrarot
<i>FWHM</i> .....	Full-width-half-maximum
<i>GALib</i> .....	Genetic Algorithm Library
<i>HREELS</i> .....	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
<i>IR</i> .....	Infrarot
<i>IRMPD</i> .....	Infrarot Multi Photon Dissoziation
<i>IVR</i> .....	intramolecular vibrational redistribution
<i>LINAC</i> .....	Linearbeschleuniger
<i>RF</i> .....	Radiofrequenz
<i>RRK</i> .....	Rice-Rampsperger-Kassel-Theorie
<i>RRKM</i> .....	Rice-Rampsperger-Kassel-Markus-Theorie
<i>SONO</i> .....	singly-occupied natural orbital
<i>SRC</i> .....	Selektive Katalytische Reduktion
<i>TTL</i> .....	Transistor Transistor Logik

