

**GAS PHASE INFRARED PHOTODISSOCIATION
SPECTROSCOPY OF MASS SELECTED CLUSTER IONS:
STRONG HYDROGEN BONDS AND VANADIUM
OXIDES**

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von
Eva Cristina Kaposta
aus Arad

Berlin, Juli 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste (Freie Universität Berlin)
2. Gutachter: Prof. Dr. Vlasta Bonačič-Koutecký (Humboldt Universität zu Berlin)

Datum der Disputation: 31. Oktober 2005

To my family and to Bogdan

Abbreviations

CASSCF	complete active space self consistent field
CASPT2	complete active space second order perturbation theory
DFT	density functional theory
FEL	free electron laser
FELIX	Free Electron Laser for Infrared eXperiments
FOM	Fundamenteel Onderzoek der Materie (Foundation for Fundamental Research on Matter)
IR	infrared
IRPD	infrared photodissociation
IVR	internal vibrational redistribution
MR	multi-reference
PES	potential energy surface
RF	radio frequency
VPD	vibrational predissociation

Abstract

The results reported in this thesis were obtained in the framework of the Research Training Group # 788 "Hydrogen Bonding and Hydrogen Transfer" as well as of the Sonderforschungsbereich SFB 546 "Structure, Dynamics and Reactivity of Aggregates of Transition Metal Oxides".

The infrared spectroscopy of gas phase mass-selected strongly hydrogen bonded ions and vanadium oxide cluster cations was investigated for the first time in the range between 500 and 2000 cm^{-1} at the Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX) facility. Hydrogen bonds play an important role in chemistry and biology, governing different phenomena, starting from the properties of water to the secondary structure of proteins and DNA, whereas, the vanadium oxides are known for their catalytic behavior. Knowledge of their equilibrium geometries, vibrational frequencies and dissociation energies allows for an improved description of their molecular properties and catalytic mechanism. Previous measurements of the IR spectra of gas phase ions were hindered by the lack of intense, tunable infrared lasers necessary due to the existing low ion densities. This situation has changed by the development of free electron lasers. Moreover, the mass selection of both reactants as well as products increases the selectivity of the infrared spectroscopy, facilitating the assignment of the infrared frequencies. Hence, we combine for the first time an ion guiding tandem mass spectrometer with an intense, tunable infrared free electron laser which allows to measure infrared spectra of gas phase ions with increased selectivity and sensitivity.

The hydrogen dihalides $BrHBr^-$ and $BrHI^-$ are good model systems for the study of strong hydrogen bonds. Their IR spectra show strong mode couplings evidenced by intense combination bands and Fermi resonances, which indicate the complete breakdown of the harmonic approximation. Based on gas phase IR spectra and high level quantum calculations on $BrHI^-$, earlier assignments of the IR bands based on matrix experiments are revised. The IR spectra of the protonated and deprotonated water clusters show broad bands caused by the large amplitude motions of the H -atom on a flat potential energy surface. A tentative assignment of their IR spectra based on more recent experiments and simulations is presented. Furthermore, the structure of several vanadium oxide cluster cations was probed by IR spectroscopy. In combination with DFT studies, two characteristic regions are found, namely, $V-O-V$ stretches below 900 cm^{-1} and $V=O$ stretches at frequencies above 900 cm^{-1} . Additionally, high level calculations were performed on $VO^+ \cdot He$ and $VO^+ \cdot Ar$ in order to investigate the influence of rare gas atoms on the structure and IR spectrum of VO^+ . The calculations predict a bent structure and surprisingly high dissociation energies.

Kurzfassung

Die in dieser Arbeit diskutierten Resultate wurden im Rahmen des Graduiertenkollegs # 788 "Wasserstoffbrücken und Wasserstofftransfer" und des Sonderforschungsbereiches 546 "Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten" gewonnen.

Erstmals wurde im Wellenlängenbereich von 500 bis 2000 cm^{-1} Infrarotspektroskopie an massenselektierten, stark wasserstoffgebundenen Ionen und Vanadiumoxidclusterkationen in der Gasphase durchgeführt. Die Experimente fanden an dem Freien Elektronenlaser FELIX (Free Electron Laser for Infrared eXperiments) statt. Wasserstoffbindungen spielen in der Chemie und Biologie bei der Steuerung vieler unterschiedlicher Phänomene eine Rolle, angefangen von Wassereigenschaften bis hin zu Sekundärstrukturen von Proteinen und der DNA. Vanadiumoxide dagegen sind durch ihr katalytisches Verhalten bekannt. In der Vergangenheit wurde die Infrarotspektroskopie an Gasphasenionen durch das Fehlen von leistungsstarken, durchstimmbaren Infrarotlaser - benötigt wegen der geringen Dichte der Ionen - beschränkt. Massenselektion der Edukte wie auch Produkte steigert die Selektivität der Infrarotspektroskopie und vereinfacht die Zuordnung. Daher kombinierten wir erstmals ein Tandemmassenspektrometer mit einem leistungsstarken, durchstimmbaren Freien Elektronenlaser, welches uns ermöglichte, Infrarotspektroskopie an Gasphasenionen mit höherer Selektivität und Empfindlichkeit durchzuführen.

Die Wasserstoffdihalogenide $BrHBr^-$ und $BrHI^-$ sind gute Modellsysteme für die Untersuchung von starken Wasserstoffbindungen. Deren IR-Spektren zeigen starke Modenkopplungen die durch intensive Kombinationsbande und Fermiresonanzen erkennbar sind. Dies deutet auf ein Versagen der harmonischen Näherung hin. Basierend auf Gasphaseninfrarotspektren und quantenmechanischen Rechnungen an $BrHI^-$ konnten frühere Zuordnungen der aus Matrixexperimenten gewonnenen Infrarotspektren revidiert werden. Die in den Infrarotspektren der protonierten und deprotonierten Wassercluster zu sehenden breiten Absorptionsbanden werden durch die hohe Amplitudenbewegung des Wasserstoffatoms auf einer flachen Energiepotentialfläche hervorgerufen. Ein vollständiges Verständnis ihrer Infrarotspektren benötigt eine bessere Beschreibung der Energiepotentialflächen und zudem die Miteinbeziehung der Kopplung aller Freiheitsgrade. Die Strukturen mehrerer Vanadiumoxidclusterkationen wurde durch Infrarotspektroskopie aufgeklärt. In Verbindung mit DFT-Rechnungen wurden zwei charakteristische Regionen gefunden: die $V-O-V$ Schwingungen unter 900 cm^{-1} und die $V=O$ Schwingungen oberhalb von 900 cm^{-1} . Des Weiteren wurden Rechnungen an $VO^+ \cdot He$ und $VO^+ \cdot Ar$ zur Untersuchung des Einflusses von

Edelgasatomen auf Struktur und IR-Spektrum von VO^+ durchgeführt. Die Rechnungen sagen eine nicht-lineare Struktur und überraschend hohe Dissoziationsenergien vorher.

Contents

1	Introduction	1
2	Experimental Setup	9
2.1	Ion Sources	9
2.1.1	Electro-Spray Source	9
2.1.2	Laser Vaporization Source	12
2.1.3	Electron Impact Source	13
2.2	The Ion Guiding Tandem Mass Spectrometer	16
2.2.1	The Radio Frequency (RF) Guiding Decapole and the Hexadecapole Ion Trap	18
2.3	The Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX)	22
2.3.1	Radiation characteristics and FELIX design	22
2.4	The Measurement Procedure	27
3	Theoretical Models	29
3.1	Introduction to Infrared Spectroscopy	29
3.2	Theoretical Treatment of Molecular Vibrations	29
3.2.1	Interaction with Light	34
3.3	Excitation Mechanisms	37
3.3.1	Infrared Photodissociation Spectroscopy (IRPD)	37
4	Strong Hydrogen Bonds - Hydrogen Dihalides	41
4.1	Gas Phase Infrared Spectroscopy of Symmetric Hydrogen Dihalide Anions as a Function of Size: The Effect of Solvation on Hydrogen-Bonding in $\text{Br}(\text{HBr})_{1,2,3}^-$ clusters.	42
4.1.1	Experiment	43
4.1.2	BrHBr^-	43
4.1.3	$\text{Br}(\text{HBr})_{2,3}^- / \text{Br}(\text{DBr})_2^-$	53
4.1.4	Conclusions	61
4.2	Investigating the Vibrational Structure of Gas Phase Asymmetric Dihalogen Hydride Anions with Infrared Spectroscopy	63
4.2.1	Experiment	64
4.2.2	Predissociation Spectra	64
4.2.3	Multiphoton Dissociation Spectra	69
4.2.4	Conclusions	73

5	Strong Hydrogen Bonds - Protonated Water Clusters and the Hydroxide Monohydrate Anion	75
5.1	Gas Phase IRMPD Spectra of Protonated Water Clusters	75
5.1.1	Experiment	76
5.1.2	H_5O_2^+ / $\text{D}_x\text{H}_{5-x}\text{O}_2^+$ ($x = 1 \cdots 5$) Cations	76
5.1.3	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	86
5.1.4	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	94
5.2	Gas Phase Infrared Spectrum of the Hydroxide Monohydrate Anion $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})$	98
6	Vanadium Oxide Cations	105
6.1	Quantum computational results on VO^+ and $\text{VO}^+\cdot\text{R}$ ($\text{R} = \text{He}, \text{Ar}$)	105
6.1.1	Introduction and Motivation	106
6.1.2	Methods and Basis Sets	106
6.1.3	The Vanadium Monoxide Cation VO^+	109
6.1.4	Quantum Computational Results for the $\text{VO}^+\cdot\text{R}$ ($\text{R} = \text{He}, \text{Ar}$) Complexes	110
6.1.5	Conclusions	116
6.2	Vanadium Oxide Cations	117
6.2.1	Introduction and Motivation	117
6.2.2	Experiment	118
6.2.3	IRMPD Spectra of V_4O_n^+ ($n = 10, 12$) Cations	118
6.2.4	IRMPD Spectra of V_3O_8^+ Cations	124
6.2.5	IRMPD spectra of V_6O_n^+ ($n = 13, 15$) Cations	127
6.2.6	Conclusions	129
7	Summary and Outlook	131
	List of Figures	137
	Bibliography	141
A	E-gun Power Supply Circuit Diagram	153
B	Transmission Efficiency of the KBr and ZnSe Optics	157
C	IRMPD Spectra of V_2O_3^+ and V_3O_2^+	161
C.1	V_2O_3^+	162
C.2	V_3O_2^+	164
	Acknowledgements	167
	Danksagung	169
	List of Publications	171
	Lebenslauf	173