

# Kapitel 4

## Monovanadiumoxid–Kationen

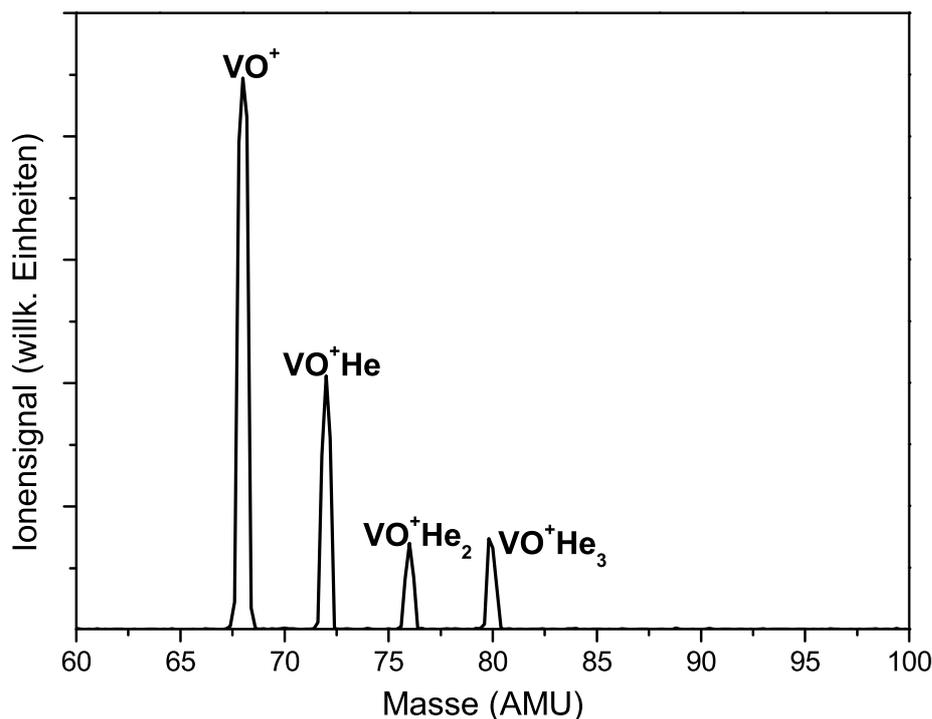
Monovanadiumoxid–Kationen sind Prototypen für kleine Cluster–Ionen, deren Infrarotspektrum mit Hilfe der Botenatom–Methode gemessen werden kann. Zu Beginn der Experimente war  $VO^+$  der einzige  $V_xO_y$  Cluster, dessen Infrarotspektrum und elektronischer Grundzustand bekannt war. Dieses System konnte daher zum Abschätzen der Genauigkeit der Botenatom–Methode und des Einflusses verschiedener Edelgasadsorbate auf das Infrarotspektrum dienen. Die  $VO^+$  Cluster wurden ebenfalls als Modellsystem gewählt, um die Komplexbildungsdynamik und dessen Einfluss auf die IRPD–Spektroskopie in Vorbereitung auf IR–Experimente an Vanadiumoxid–Ionen zu untersuchen. Diese für die vorliegende Arbeit essentiellen Ergebnisse werden im ersten Teil dieses Kapitels präsentiert.

Weiterhin stellen die Monovanadiumoxid–Kationen im Rahmen dieser Dissertation die ersten Systeme dar, deren Infrarotspektren zum Bewerten der quantenmechanischen Rechnungen verwendet wurden. Diese im zweiten Teil des Kapitels vorgestellten Ergebnisse wurden vor allem zur Bestimmung der Skalierungsfaktoren zur Korrektur von mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechneter Schwingungsfrequenzen verwendet.

### 4.1 Bildungsdynamik von $VO^+ \cdot He_n$ Komplexen

Wie im Abschnitt 3.3.2 beschrieben, werden die in die Ionenfalle eintretenden Ionen sehr schnell auf die Umgebungstemperatur abgekühlt. Mit Hilfe eines Kryostaten kann diese bis auf  $15\text{ K}$  reduziert werden. Erste, bei dieser Temperatur aufgenommene Massenspektren, haben bereits bei Fangzeiten von  $50\text{ ms}$  die Bildung der für die geplanten IR–Experimente notwendigen Vanadiumoxid–Helium Komplexe aufgezeigt. In Abb. 4.1 ist ein solches Mas-

senspektrum abgebildet. Zur Aufnahme dieses Spektrums wurden  $VO^+$  Ionen im Massenfilter  $Q_1$  selektiert und dann für  $50\text{ ms}$  bei  $15\text{ K}$  eingefangen. Anschließend wurde die Ionenfalle entleert und die Ionen mit dem Massenfilter  $Q_3$  massenselektiv nachgewiesen. Bemerkenswerterweise entstand während



**Abbildung 4.1:** Massenspektrum von  $VO^+ \cdot He_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ), aufgenommen nach einer Fangzeit von  $50\text{ ms}$  bei einer Fallentemperatur von  $15\text{ K}$ . Der Heliumdruck in der Falle betrug  $0.0126\text{ mbar}$ .

des Fangens nicht nur  $VO^+ \cdot He$ , sondern auch Adsorbatkomplexe mit zwei und drei Heliumatomen. Selbst das  $VO^+ \cdot He_3$  Signal erreichte nach  $50\text{ ms}$  Fangzeit, ebenso wie  $VO^+ \cdot He_2$ ,  $16\%$  des Mutterionensignals. Das  $VO^+ \cdot He$  Signal erreichte  $46\%$  des  $VO^+$  Signals. Insgesamt bildeten  $52\%$  der  $VO^+$  Ionen Edelgaskomplexe.

Aufgrund dieses Ergebnisses stellte sich in Hinblick auf IRPD-Experimente die Frage, inwieweit die Komplexneubildung nach einem IR-Puls die durch ihn verursachte Komplexdissoziation wieder aufhebt. Deshalb wurde die Bildungsdynamik der Komplexe eingehender untersucht. Auf diese Untersuchungen wird im Folgenden am Beispiel des  $VO^+$  eingegangen.

### 4.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Bildungsdynamik der Vanadiumoxid–Heliumkomplexe wurde mit Hilfe reaktionskinetischer Untersuchungen bei konstanter Temperatur und variablem Druck untersucht. Der Heliumdruck in der Ionenfalle wurde im Bereich von  $1.0 Pa$  bis  $1.9 Pa$  bei  $15 K$  variiert. Dies ist der Druckbereich, in dem effektives Fangen der Vanadiumoxid–Ionen über größere Zeiträume ( $\geq 10 s$ ) möglich ist. Der Ionenverlust während des Fangens betrug in der Regel ca.  $10 \%$  nach  $10 s$  Speicherzeit.

Vor den reaktionskinetischen Messungen wurde die Füllzeit zum Erreichen der Fallenkapazität bestimmt. Dies geschah durch schrittweises Vergrößern der Füllzeit bei konstanter Speicher- und Extraktionszeit. Die Fallenkapazität ist erreicht, wenn das gemessene Gesamtionensignal mit steigender Füllzeit nicht mehr zunimmt. Für  $VO^+$  wurde eine notwendige Füllzeit von  $300 ms$  ermittelt. Die Extraktionszeit wurde analog zur Füllzeit bestimmt. Sie betrug  $50 ms$ . Anschließend wurden die reaktionskinetischen Experimente unter Verwendung der ermittelten Füll- und Extraktionszeit durchgeführt. Bei diesen wird die Speicherzeit schrittweise vergrößert. Die durch vorher gemessene Massenspektren bestimmten Reaktionsprodukte werden nach jedem Zeitschritt massenselektiv detektiert und damit der Konzentrationsverlauf von Edukt- und Produkt–Ionen als Funktion der Fangzeit ermittelt.

Zum Auswerten wurde das jeweilige gemessene Ionensignal  $c_j(t)$  nach Gleichung (4.1) auf das Gesamtionensignal normiert.

$$\hat{c}_j(t) = \frac{c_j(t)}{\sum_{i=1}^n c_i(t)} \quad (4.1)$$

Hierdurch wird der während des Fangens auftretende Ionenverlust kompensiert, wobei angenommen wird, dass keine neutralen Reaktionsprodukte entstehen.

Entsprechend des sich ergebenden Konzentrationsverlaufs wurden dann verschiedene, mögliche Reaktionsmechanismen aufgestellt. Diese wurden mit einem selbst entwickelten C++ Programm überprüft. Das Programm ermittelt aus einem vorgeschlagenem Reaktionsmechanismus das zugehörige differentielle Geschwindigkeitsgesetz. Anschließend wird dieses mit einem eingebetteten Runge–Kutta Verfahren integriert [74]. Dieses verwendet den von J. R. Cash und A. H. Karp für Runge–Kutta vierter und fünfter Ordnung eingeführten Parametersatz [75] zur adaptiven Schrittweitenkontrolle [76]. Mit Hilfe eines genetischen Algorithmus aus der GALib (Genetic Algorithm Library) Bibliothek (von Matthew Wall, Massachusetts Institute for Technology) [77] werden die Geschwindigkeitskonstanten durch Minimieren von  $\chi^2$  ermittelt. Das Maß für die Konvergenz des genetischen Algorithmus war ein

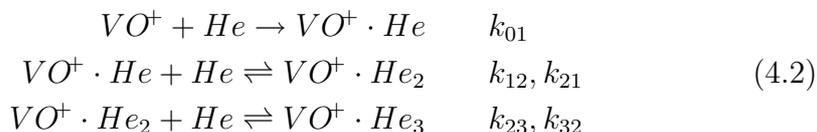
Wert  $< 1 \cdot 10^{-3}$  für die Standardabweichung der Population der besten 100 Individuen. Zur Kontrolle wurde mit dem CKS (Chemical Kinetics Simulator) Programm von IBM [78] der Reaktionsmechanismus unter Verwendung der ermittelten Konstanten molekularkinetisch simuliert und mit dem Experiment verglichen. Für den Fall, dass zwei Reaktionsmechanismen sich als gleichwertig zeigten, wurde entsprechend der Benson-Regel [79,80] der einfachere als zutreffend angesehen. Weiteres Kriterium war, dass im vorliegenden Fall allen Kinetiken der gleiche Reaktionsmechanismus zugrunde liegen musste.

### 4.1.2 Ergebnisse und Interpretation

In Abb. 4.2 ist der sich ergebende Konzentrationsverlauf des  $VO^+$  und seiner Heliumkomplexe am Beispiel der Messung bei einem Heliumdruck von  $1.01 Pa$  abgebildet. Die Konzentration des ständig nachströmenden Heliums ist um mehrere Größenordnungen höher als die der Ionen. Folglich kann die Heliumkonzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden. Deshalb entspricht der in Abb. 4.2 abgebildete Reaktionsverlauf einer Reaktion pseudo erster Ordnung. Aus dem Reaktionsverlauf können stellvertretend für alle gemessenen  $VO^+$ -Helium Kinetiken folgende Aussagen getroffen werden:

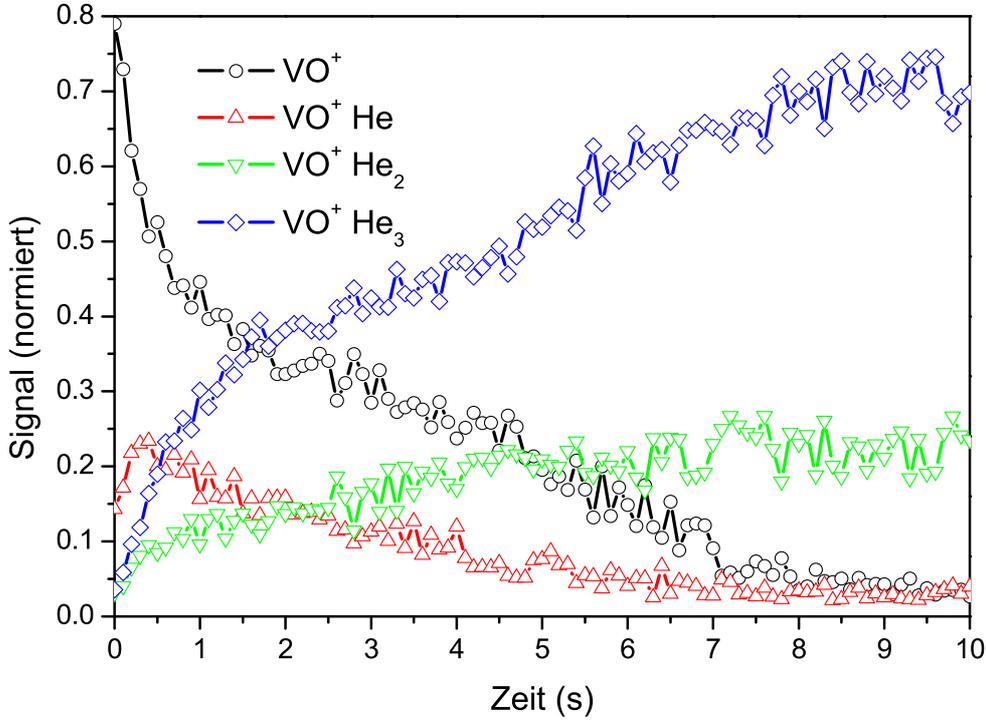
- $VO^+$  wird nach endlicher Reaktionszeit vollständig aufgebraucht.
- $VO^+ \cdot He$  ist ein Zwischenprodukt.
- $VO^+ \cdot He_2$  und  $VO^+ \cdot He_3$  sind die Endprodukte.

Folgendes Reaktionsschema hat die höchste Übereinstimmung mit allen gemessenen Kinetiken:



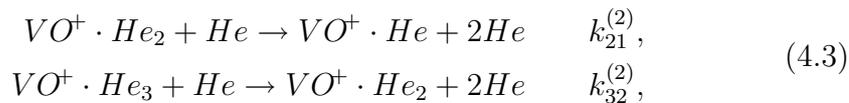
Die hieraus für die verschiedenen Heliumdrücke ermittelten unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Der genetische Algorithmus stellt keine Informationen zur Unsicherheit der berechneten Geschwindigkeitskonstanten bereit. Daher wurde diese mit Hilfe der CKS Software abgeschätzt. Trotz einer Unsicherheit von  $\sim 20\%$  lassen sich Schlussfolgerungen aus den ermittelten Werten ziehen. So nehmen



**Abbildung 4.2:** Konzentration des  $VO^+$  und seiner Heliumkomplexe als Funktion der Fangzeit. Der Heliumdruck betrug  $1.01 \text{ Pa}$  bei  $15 \text{ K}$  Fallentemperatur.  $VO^+$  wird während der Reaktion nahezu vollständig aufgebraucht.  $VO^+ \cdot He$  hat sein Maximum bei  $400 \text{ ms}$  und ist Zwischenprodukt.  $VO^+ \cdot He_{2,3}$  sind die Endprodukte der Reaktion.

mit steigendem Druck alle Geschwindigkeitskonstanten zu. Dies weist darauf hin, dass das Reaktionsschema (4.2) nicht den vollständigen Reaktionsmechanismus erfasst. Insbesondere nimmt die Konstante  $k_{32}$  linear mit dem Druck zu. Ab  $1.23 \text{ Pa}$  gilt diese Beobachtung auch für  $k_{21}$ . Die Stoßhäufigkeit ist proportional zum Druck. Aus diesem Grund kann die lineare Zunahme von  $k_{21}$  und  $k_{32}$  durch die Annahme einer durch Heliumstöße hervorgerufene Rückreaktion gedeutet werden. Die Zerfallsreaktionen sind somit bimolekular und  $k_{21}$ ,  $k_{32}$  müssen durch die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{21}^{(2)} = k_{21}/[He]$  und  $k_{32}^{(2)} = k_{32}/[He]$  ersetzt werden. Damit werden im Reaktionsschema (4.2) die Rückreaktionen zu

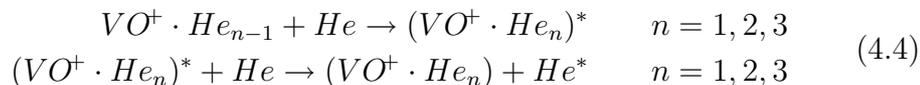


erweitert.

Heliumdruck (Pa)	$k_{01}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{12}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{21}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{23}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{32}$ ( $s^{-1}$ )
$1.01 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.05$	$0.9 \pm 0.2$	0	$8 \pm 2$	$3.0 \pm 0.6$
$1.23 \pm 0.04$	$0.35 \pm 0.07$	$1.0 \pm 0.2$	0	$10 \pm 2$	$5 \pm 1$
$1.68 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.5$	$0.39 \pm 0.08$	$13 \pm 3$	$8 \pm 2$
$1.87 \pm 0.06$	$0.9 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.7$	$0.6 \pm 0.1$	$16 \pm 3$	$10 \pm 2$

**Tabelle 4.1:** Die ermittelten unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die  $VO^+$  - Heliumkomplexbildung

Die Werte für  $k_{01}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{23}$  sind mit Proportionalität zum Quadrat des Heliumdruckes verträglich. Diese Beobachtung deckt sich mit dem inversen Lindemann Mechanismus. Nach diesem entsteht durch eine erste Kollision ein angeregter  $VO^+$ -Edelgaskomplex, welcher dann durch einen weiteren Stoß stabilisiert wird. Im Niedrigdrucklimit ist nach Gleichung (2.29) Proportionalität zum Stoßgas zu erwarten. Im vorliegenden Fall ist Helium Reaktionspartner und Stoßpartner. Dies führt nach Gleichung (2.29) zu Proportionalität zu  $[He]^2$ . Insgesamt sind damit in die Bildung der  $VO^+ \cdot He_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Komplexe drei Reaktanden eingebunden. Die Komplexbildung ist termolekular nach folgendem Schema:



Gleichungen (4.3) und (4.4) entsprechen dem Reaktionsmechanismus für die Bildung von  $VO^+ \cdot He_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Komplexen. Dieser stimmt mit dem von Kobayashi und Mitarbeiter [81,82] ermittelten Mechanismus für die Komplexbildung zwischen zweiatomigen Ionen ( $N_2^+$ ,  $CO^+$ ,  $O_2^+$ ) und Helium überein. Aufgrund der viel niedrigeren Temperaturen von  $4.4 K$  konnte Kobayashi abweichend vom vorliegenden Experiment bei  $2 Pa$  Heliumdruck, die Anlagerung von bis zu 13 Heliumatomen beobachten. Bemerkenswert für die vorliegenden Experimente zur Adsorption von Helium an  $VO^+$  ist, dass für die Bildung von  $VO^+ \cdot He$  keine Rückreaktion beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Bindungsenergie hier so groß ist, dass Heliumstöße bei 15 Kelvin nicht zur Dissoziation führen. Im Zusammenhang hierzu wurde von C. Kaposta [83] die Bindungsstärke der  $VO^+ \cdot He$  Komplexe berechnet. Der ermittelte Wert für die Dissoziationsenergie von  $VO^+ \cdot He$  beträgt  $0.1 eV$ . Diese liegt Größenordnungen über den bei 15 Kelvin zu erwartenden Stoßenergien, welche in der Größenordnung von  $1 meV$  liegen. Die stoßinduzierte Dissoziation von  $VO^+ \cdot He$  bleibt auch bei hohen Heliumdrücken unwahrscheinlich. Die  $VO^+ \cdot He_3$  Komplexe sind im Gegensatz hierzu sehr schwach gebunden,

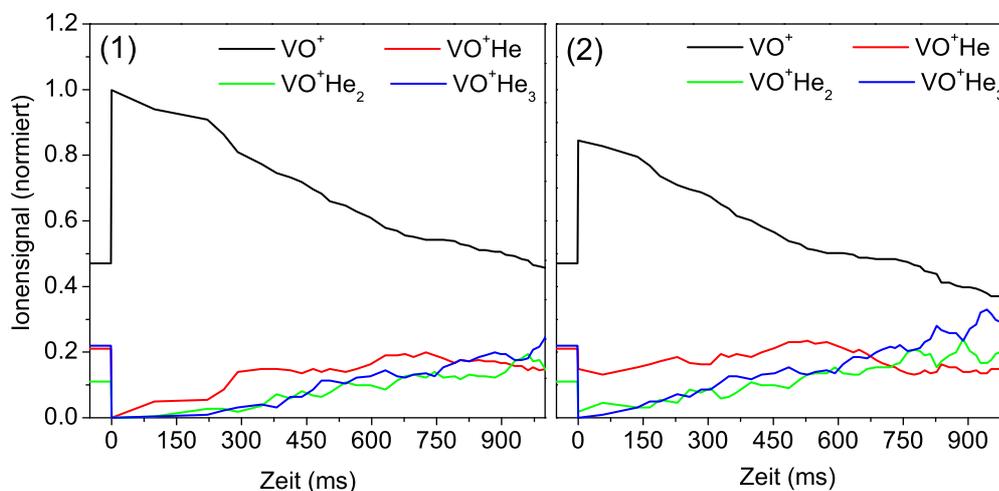
was durch die hohe Geschwindigkeit der Rückreaktion deutlich wird. Das  $VO^+ \cdot He_2$  liegt zwischen diesen beiden Extremen. Die Bindungsstärke ist so groß, dass bei kleinen Drücken keine Rückreaktion nachgewiesen wurde. Erst bei Drücken über  $1.23 Pa$  wird diese signifikant.

### 4.1.3 Schlussfolgerungen

Mit steigender Komplexgröße nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktion zu. Bei IRPD-Experimenten ist somit zu erwarten, dass die größeren Komplexe bei IR-Anregung sehr schnell zu kleineren  $VO^+$ -Helium Komplexen und  $VO^+$  zerfallen. In Folge dieses Prozesses ist es möglich, dass beispielsweise die Dissoziation des  $VO^+ \cdot He$  durch den Zerfall von  $VO^+ \cdot He_{2,3}$  maskiert wird. Seine gemessene Abnahme ist dann geringer, als aufgrund der Laserleistung zu erwarten wäre.

Um die Auswirkung der Komplexneubildung nach der Infrarotdissoziation abzuschätzen, wurde diese mit CKS simuliert. Hierzu wurden die für einen Heliumdruck von  $1.87 Pa$  ermittelten Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Diese entsprechen der maximal erreichten Komplexbildungsgeschwindigkeit und stellen die zu erwartende Obergrenze für die Komplexneubildung dar. Es wurde angenommen, dass der resonante Laserpuls gleich nach dem Füllen, zum Zeitpunkt  $t = 0$ , mit den Ionen wechselwirkt. In Abb. 4.3 sind zwei der so simulierten Kinetiken abgebildet. Im ersten Fall (Konzentrationsverlauf (1) in Abb. 4.3) wurde angenommen, dass alle Komplexe vollständig dissoziieren. Im zweiten Fall (Konzentrationsverlauf (2) in Abb. 4.3) wurde angenommen, dass das  $VO^+ \cdot He$  nur auf 70% und das  $VO^+ \cdot He_2$  auf 20% abfällt. Für  $VO^+ \cdot He_3$  wurde in diesen beiden Fällen davon ausgegangen, dass es aufgrund der schwachen Bindung komplett zerfällt. Aus den simulierten Kinetiken ist ersichtlich, dass die Komplexneubildung im Vergleich zur Extraktionszeit ( $50 ms$ ) vernachlässigt werden kann. Weiterhin wird offensichtlich, dass die große Anzahl von Komplexen in Abb. 4.1 nicht durch die Kinetik gefangener Ionen zu erklären ist. Vielmehr scheint hier die experimentell nicht zugängliche Dynamik während des Füllens der Falle die entscheidende Rolle zu spielen. Weiterhin ist anzumerken, dass die durch Infrarotdissoziation entstehenden Fragmente vibrationell angeregt sind. Deshalb ist eine noch geringere Komplexneubildungsrate als hier simuliert zu erwarten. Diese ist somit bei Durchführung von IRPD Experimenten vernachlässigbar.

Diese Ergebnisse können auf größere Vanadiumoxid Kationen übertragen werden. Denn die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente haben hier gezeigt, dass mit steigender Clustergröße die Bildungsgeschwindigkeit der  $V_xO_y^+$ -Edelgaskomplexe in der Regel abnimmt. Somit fällt die Komplexneubildung nach der Photodissoziation hier noch geringer aus und



**Abbildung 4.3:** Simulationen zur Komplexneubildung nachdem zum Zeitpunkt  $t=0$  IR-Dissoziation stattgefunden hat. (1) Komplexbildung nach vollständiger Dissoziation. (2) Komplexbildung nach 30%  $VO^+ \cdot He$ , 80%  $VO^+ \cdot He_2$  und 100%  $VO^+ \cdot He_3$  Dissoziation.

ist hier ebenfalls als vernachlässigbar anzusehen.

## 4.2 IRPD–Spektroskopie

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der IRPD Spektroskopie an Monovanadiumoxid Kationen unter Verwendung der  $VO_x^+ \cdot He_n$  Komplexe eingegangen.

### 4.2.1 Experimentelle Durchführung

Der *Nd:YAG* Laser der Laserverdampfungsquelle wurde bei einer Frequenz von 20 Hz betrieben. Das vom Laser erzeugte Plasma wurde durch einen Gaspuls, bestehend aus 0,5% Sauerstoff und 99,5% Helium, gekreuzt. Die im Quadrupol  $Q_1$  massenselektierten Cluster wurden in der mit 0,01 mbar gefüllten Ionenfalle eingefangen, gespeichert und auf eine Temperatur von  $\sim 20$  K gebracht. Auch bei dieser Temperatur bilden sich durch termolekulare Reaktion  $VO_n^+$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Edelgaskomplexe. Jedoch ist die Bildung der Adsorbatkomplexe zugunsten von  $VO^+ \cdot He$  verschoben.

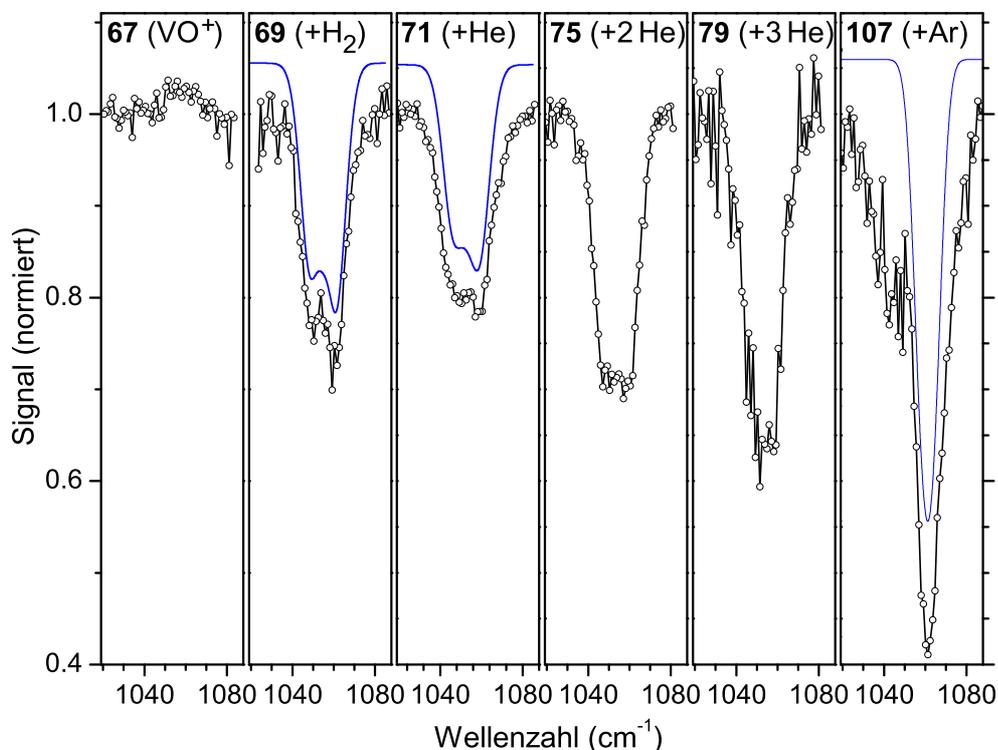
Abweichend zu den reaktionskinetischen Untersuchungen wurde zum Kollimieren des Clusterstrahls in  $Q_0$  Argon verwendet. Aus diesem Grund entstehen neben den beschriebenen Heliumadsorbatkomplexen auch Vanadiumoxid–Argon Komplexe. Zusätzliche  $VO^+ \cdot H_2$  Ionen sind auf die

kurze Ausheiz- und Pumpzeit bis zum Beginn der IR–Experimente zurückzuführen.

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe der Botenatom–Methode gemessen. Übersichtsspektren wurden von  $6\ \mu\text{m}$  bis  $16\ \mu\text{m}$  mit einer Schrittweite von  $0,1\ \mu\text{m}$  aufgenommen. Detaillierte Messungen wurden dann mit kleineren Schrittweiten und längerer Mittelung im Bereich von IR–Aktivität durchgeführt. Der Laserstrahl wurde durch ein *ZnSe*–Fenster aus dem FELIX–Vakuumsystem herausgeführt. Danach wurde er durch eine *KBr*–Linse mit  $50\ \text{cm}$  Brennweite und ein  $5\ \text{mm}$  dickes *KBr*–Fenster in die Ionenfalle fokussiert. Die Transmission des *KBr* ist im gewählten Messbereich nahezu wellenlängenunabhängig (siehe Anhang). Beim *ZnSe* nimmt die Transmission hingegen bei größeren Wellenlängen ab. Die transmittierte Laserleistung nahm entsprechend ab. Die Messgenauigkeit der Laserfrequenz beträgt ca. 1% der zentralen Wellenlänge. Die Genauigkeit der relativen durch FELIX verursachten Dissoziation ist auf Grund der nichtmonotonen Schwankungen der Strahlintensität und Bandbreite nicht genau bestimmbar. Aus diesem Grund wurden die gemessenen Spektren um keine dieser Einflussfaktoren korrigiert. Vielmehr wird aufgrund der Transmissionseigenschaften von *KBr* und *ZnSe* angenommen, dass die relativen Intensitäten im Bereich von  $1200\ \text{cm}^{-1}$  bis  $700\ \text{cm}^{-1}$  höchstens um 10% und im Bereich unter  $700\ \text{cm}^{-1}$  um einen größeren Betrag variieren können.

### 4.2.2 $VO^+$ : Ergebnisse und Interpretation

Das IRPD Spektrum von  $VO^+$  wurde durch Messen der Photodissoziation der in der Falle gebildeten  $VO^+ \cdot X$  ( $X = H_2, He_n, Ar$ ) Komplexe gemessen. Die einzelnen Spektren sind in Abb. 4.4 dargestellt. Bei der Resonanzwellenlänge nahm die Komplexkonzentration zwischen 20% ( $VO^+ \cdot He$ ) bis 60% ( $VO^+ \cdot Ar$ ) ab. Die für die  $VO^+ \cdot He_n$  und  $VO^+ \cdot H_2$  gemessene Absorptionsbande befindet sich bei  $1053 \pm 5\ \text{cm}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit den *ab initio* Rechnungen an  $VO^+$  von Pykavy und van Wüllen ( $1058\ \text{cm}^{-1}$ ) [84] und den für den  $^3\Sigma^-$  Grundzustand für reines  $VO^+$  durch Photoelektronenspektroskopie gemessenen Werten ( $1060 \pm 40\ \text{cm}^{-1}$ ) [85] überein. Bei den  $VO^+ \cdot He_n$  und  $VO^+ \cdot H_2$  Clustern liegt die relative Verschiebung der Absorptionsbande bei  $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$ . Dies zeigt, dass der Einfluss der leichten Liganden auf die Vibrationsfrequenz des  $VO^+$  vernachlässigbar ist. Abweichend hierzu wurde beim  $VO^+ \cdot Ar$  eine Bandenverschiebung von  $+10\ \text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande beträgt beim  $VO^+ \cdot He$  etwa  $27\ \text{cm}^{-1}$  und ist dreimal größer als die Laserbandbreite von  $\sim 9\ \text{cm}^{-1}$  bei dieser Wellenlänge. Bei  $VO^+ \cdot He$  und  $VO^+ \cdot H_2$  kann zusätzlich ein Doppelminimum beobachtet werden. Ursache hierfür ist die aufgelöste Struktur des Rotati-



**Abbildung 4.4:** IR(M)PD Spektren, gemessen durch Aufzeichnen der Ionensignale von  $VO^+$  (67 AMU) und  $VO^+ \cdot X$  ( $X = H_2, He, He_2, He_3, Ar$ ) als Funktion der Wellenlänge. Abgebildet ist der Bereich der Vanadylschwingung des  $^3\Sigma^-$  Grundzustandes. Die durchgezogenen blauen Linien entsprechen den simulierten Rotations-Schwingungsspektren bei 57 K. Diese sind zur besseren Unterscheidung von den experimentellen Spektren versetzt aufgetragen.

onsschwingungsspektrums.

Auf Grundlage vorhandener Strukturberechnungen [83] wurde das Rotationsschwingungsspektrum von  $VO^+ \cdot He$  und  $VO^+ \cdot Ar$  berechnet. Hierzu wurde das Programm Pgopher [86] von der Universität Bristol verwendet. In die Berechnung sind die ermittelte Symmetriegruppe ( $C_s$ ) der Komplexe und die berechneten Rotationskonstanten eingegangen. Diese sind in Tabelle 4.2 angegeben. Mit der Konturfit-Routine des Pgopher Programms wurde das berechnete dem experimentellen Spektrum angepasst. Die sich hieraus ergebende Rotationstemperatur beträgt 57 K. Die ermittelte Halbwertsbreite der den Rotationszweigen überlagerten Gaussverteilung beträgt  $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt mit der FELIX Bandbreite bei dieser Wellenlänge überein.

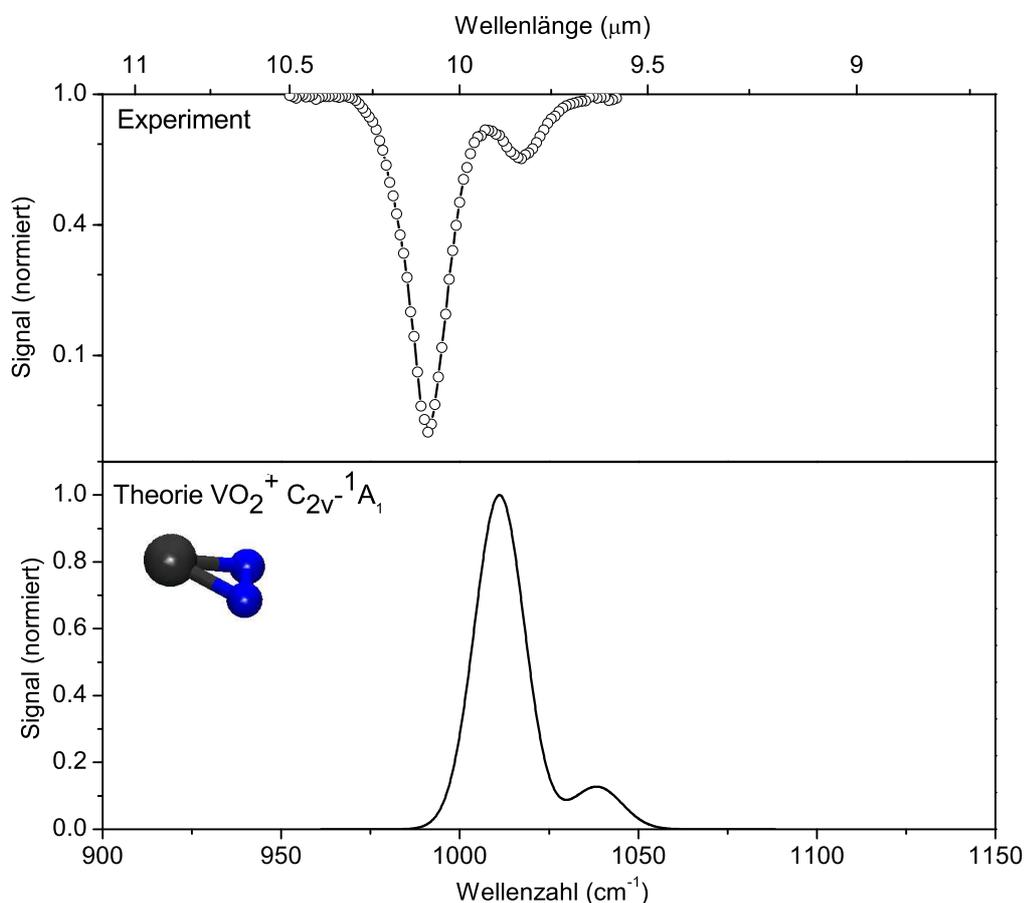
Komplex	Rotationskonstante ( $cm^{-1}$ )		
	$A$	$B$	$C$
$VO^+ \cdot He$	2.1526	0.3557	0.3001
$VO^+ \cdot Ar$	1.0931	0.0787	0.0734
$VO^+ \cdot H_2$	2.166	0.357	0.308

**Tabelle 4.2:** Die sich aus den Strukturberechnungen ergebenden Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  für  $VO^+ \cdot He$  und  $VO^+ \cdot Ar$ . Sie wurden zum Berechnen des Rotationsspektrums verwendet. Die Rotationskonstanten des  $VO^+ \cdot H_2$  wurden mit Hilfe der mit  $VO^+ \cdot He$  und  $VO^+ \cdot Ar$  ermittelten Rotationstemperatur abgeschätzt. Hierbei wurde das  $H_2$  Molekül als Punktmasse betrachtet und ein nichtlineares  $VO^+ \cdot H_2$  Molekül angenommen.

Das Rotationsspektrum des  $VO^+ \cdot H_2$  wurde unter Annahme gleicher Symmetrie, Rotationstemperatur und Halbwertsbreite berechnet. Die hierdurch ermittelten Rotationskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 4.2 angegeben. Die durchgeführten Berechnungen korrigieren die in [87] angegebene Rotationstemperatur von 70 K. Hier wurde aufgrund fehlender Strukturinformation  $C_\infty$  Symmetrie angenommen.

### 4.2.3 $VO_2^+$ : Ergebnisse und Interpretation

Das IRPD Spektrum des  $VO_2^+ \cdot He_2$  ist in der oberen Hälfte von Abb. 4.5 dargestellt. Da die  $VO_2^+ \cdot He$  Dissoziation komplett vom Zerfall der größeren Komplexe maskiert war, wurde das abgebildete Spektrum durch Aufzeichnen der  $VO_2^+ \cdot He_2$  Dissoziation gemessen. Das Spektrum zeigt zwei Banden. Diese befinden sich bei  $990\text{ cm}^{-1}$  und  $1017\text{ cm}^{-1}$ . Das Intensitätsverhältnis der Banden beträgt 3 : 1. Die Beste Übereinstimmung wurde mit den in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer durchgeführten B3LYP/TZVP Rechnungen gefunden (Abb. 4.5, unten). Nach diesen hat  $VO_2^+$   $C_{2v}$  Symmetrie und beide Sauerstoffatome sind jeweils über eine Vanadylobindung ( $V = O$ ) mit dem Vanadiumatom verbunden. Der ermittelte elektronische Zustand ist  $^1A_1$ . Dieser stimmt mit dem von Harvey *et al.* vorgeschlagenem Grundzustand des  $VO_2^+$  überein [89]. Das Verhältnis der Intensitäten und die relative Position der Banden stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Die Position der Banden ist im Vergleich zum experimentellen Spektrum jedoch um  $21\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Den Rechnungen entsprechend, wurde die bei  $990\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Bande der antisymmetrischen Streckschwingung und die Bande bei  $1017\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Streckschwingung der Vanadylobindungen zugeordnet. Die Biegeschwingung wurde bei  $445\text{ cm}^{-1}$  vorausge-



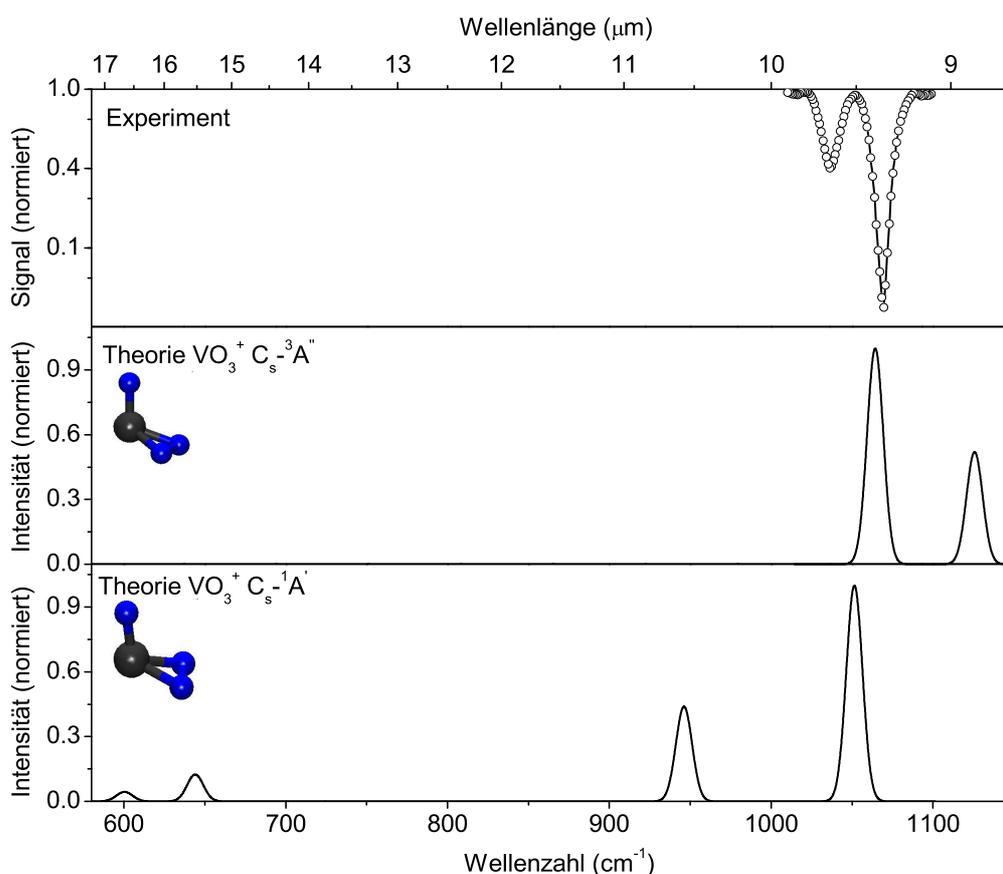
**Abbildung 4.5:** Das  $VO_2^+$  IRPD-Spektrum, Theorie und Experiment. Oben das gemessene IRPD Spektrum des  $VO_2^+ \cdot He_2$ . Aufgezeichnet wurde die Abnahme des  $VO_2^+ \cdot He_2$  als Funktion der Wellenlänge. Unten: das berechnete Spektrum des  $VO_2^+ \ ^1A_1$  Zustandes [88].

sagt. Sie liegt außerhalb des experimentell zugänglichen Wellenlängenbereiches. Der energetisch am niedrigsten liegende Tripletzustand  $^3A''$  [24] liegt  $156 \text{ kJ/mol}$  über dem  $^1A_1$  Zustand. Für sein Infrarotspektrum sind Frequenzen von  $1171 \text{ cm}^{-1}$  und  $669 \text{ cm}^{-1}$  berechnet worden. Diese stimmen nicht mit den beobachteten Daten überein.

#### 4.2.4 $VO_3^+$ : Ergebnisse und Interpretation

Das in Abb. 4.6 dargestellte IRPD Spektrum des  $VO_3^+ \cdot He_2$  wurde durch Infrarotdissoziation des  $VO_3^+ \cdot He_2$  gemessen. Es zeigt zwei Banden, welche bei etwas höherer Energie als die des  $VO_2^+$  liegen. Die intensivere befindet

sich bei  $1069\text{ cm}^{-1}$ . Die zweite Bande liegt bei  $1037\text{ cm}^{-1}$  und ist etwa halb so intensiv wie die erste. Im Bereich zwischen  $600$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  wurden keine zusätzlichen Banden beobachtet. Nach den B3LYP Rechnungen hat  $\text{VO}_3^+$   $C_s$  Symmetrie [88]. Der vorhergesagte elektronische Zustand ist der offenschalige  ${}^3A''$  Zustand. Bei diesem bilden zwei Sauerstoffatome eine Oxovanadium(V)- $\eta^2$ -Superoxid Struktur. Das dritte Sauerstoffatom ist wieder durch eine  $V = O$  Doppelbindung mit dem Vanadium verbunden. Dieses Ergebnis stimmt mit älteren Untersuchungen von Koyanagi *et al.* überein [26].



**Abbildung 4.6:** Das  $\text{VO}_3^+$  IRPD-Spektrum, Theorie und Experiment. Oben das gemessene Infrarotspektrum des  $\text{VO}_3^+ \cdot \text{He}_2$  Komplexes. Mitte: Das berechnete Spektrum des  $\text{VO}_3^+ {}^3A''$  Zustandes. Unten: das berechnete Spektrum des  $\text{VO}_3^+ {}^1A'$  Zustandes [88].

Der  ${}^1A'$  Singlettzustand, welcher ursprünglich von Calatayud *et al.* [24] als Grundzustand des  $\text{VO}_3^+$  postuliert wurde, liegt  $57.9\text{ kJ/mol}$  über dem  ${}^3A''$  Zustand. Beide Systeme haben eine sehr ähnliche Struktur (vgl. Abb. 4.6). Sie unterscheiden sich jedoch stark in ihren Infrarotspektren. Das  ${}^1A'$  System

hat größere  $O-O$  und kleinere  $OV-O_2$  Bindungslängen. Dadurch ist hier im Vergleich zum  ${}^3A''$  die  $O-O$  Streckschwingung stärker rotverschoben. Diese Mode befindet sich beim  ${}^1A'$  bei  $1051\text{ cm}^{-1}$ , beim  ${}^3A''$  jedoch bei  $1126\text{ cm}^{-1}$ .

Des weiteren befinden sich, entgegen dem experimentellen Ergebnis, im Spektrum des  ${}^1A'$  Zustandes Moden bei geringen Photonenenergien. Somit findet sich für den  ${}^3A''$  Zustand bessere Übereinstimmung zum Experiment. Eine eindeutige Zuordnung der Moden kann jedoch nicht gemacht werden. Der Grund hierfür ist die nicht mit dem Experiment übereinstimmende Intensitätsreihenfolge der Moden.

#### 4.2.5 Diskussion

Monovanadiumoxide stellen ein Modellsystem für Moleküle dar, deren Infrarotspektren mit IRMPD oder anderen Methoden schwer zugänglich sind [87]. Es wurde festgestellt, dass der Einfluss leichter Liganden wie Helium einen sehr geringen Einfluss auf das Infrarotspektrum haben. Dies ist ein wichtiges Ergebnis für die vorliegende Arbeit, denn es zeigt, dass die Infrarotspektren der Vanadiumoxid–Kationen durch Verwendung von Helium als Botenatom nicht verfälscht werden.

Im Gegensatz zu Helium ist der Einfluss von Argon nicht vernachlässigbar. Hier wurde im Fall von  $VO^+ \cdot Ar$  eine um  $+10\text{ cm}^{-1}$  verschobene Absorptionsbande beobachtet. Diese starke Verschiebung konnte von den durchgeführten Rechnungen nicht reproduziert werden. Der Ursprung der experimentell zusätzlich beobachteten Bande bei  $1045\text{ cm}^{-1}$  konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Eine mögliche Ursache ist die ungewöhnlich hohe Bindungsenergie des Argons von  $0.44\text{ eV}$  im  $VO^+ \cdot Ar$  Komplex [83]. Demnach sind bei resonanter IR–Anregung der Vanadylbindung mindestens vier Photonen zur Dissoziation dieses Komplexes nötig. Daher kann diese Bande durch multiphotonische Prozesse verursacht sein.

Die Infrarotexperimente ergaben übereinstimmende Ergebnisse mit den bekannten, durch Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Werten [85]. Im Vergleich zu diesen konnte für  $VO^+$  ein viel genauerer Wert für die Schwingungsfrequenz ermittelt werden. In Kombination mit DFT–Rechnungen [90] wurde die Struktur und der elektronische Zustand eindeutig bestimmt. Die in diesem Kapitel getroffenen Zuordnungen sind nochmals in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Weiterhin wurde mit Hilfe des  $VO^+$  Infrarotspektrums die Rotationstemperatur des Clusters ermittelt. Diese liegt über der gemessenen Falltemperatur, welche  $20\text{ K}$  betrug. Als Ursache hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten. Beispielsweise ist eine unterschiedliche Temperatur von Helium und Sensor möglich. Die Temperatursensoren befinden sich an der Abschirmung

System	$\nu_E$	Zustand	$\nu_b$	Symmetrie	Typ	$\nu_s$	$\Delta\nu$
$VO^+ \cdot He$	1053	$^3\Sigma^-$	1125	$a_1$	Vanadyl	1032	+21
$VO_2^+ \cdot He_2$	1017	$^1A_1$	1133	$a_1$	Vanadyl	1038	-21
	990		1103	$b_1$	Vanadyl	1011	-21
$VO_3^+ \cdot He_2$	1069 <sup>a</sup>	$^3A''$	1228	$a'$	Oxo	1126 <sup>b</sup>	
	1037 <sup>a</sup>		1161	$a'$	Vanadyl	1064	

<sup>a</sup> Nicht zugeordnete Banden

<sup>b</sup> Mit dem Vanadyl Skalierungsfaktor skaliert

**Tabelle 4.3:** Experimentelle ( $\nu_E$ ), berechnete ( $\nu_b$ ), skalierte Vibrationsfrequenzen ( $\nu_s$ ). Weiterhin ist die Frequenzdifferenz ( $\Delta\nu = \nu_E - \nu_s$ ) zwischen Theorie und Experiment beim  $VO_n^+$  ( $n = 1, 2, 3$ ) angegeben.

der Ionenfalle und am Kühlfinger des Kryostaten. Die gemessene Temperatur entspricht somit der Temperatur der Metallteile. Das Helium wird über Teflonleitungen in das Falleninnere geleitet. Das ständig nachströmende Helium hat ursprünglich Raumtemperatur und wird über einige Windungen um den Kühlfinger und in der Falle abgekühlt. Es besteht die Möglichkeit, dass die Aufenthaltsdauer des Heliums im kalten Fallenbereich bei 20 K nicht ausreicht, um als mittlere Temperatur die der Fallenwände zu erreichen. Da die gebaute Ionenfalle nur eine Näherung zum idealen Hexadekapoll darstellt, kann auch das Aufheizen der Ionen durch das RF-Feld nicht völlig ausgeschlossen werden. Weiterhin wechselwirkt der Laserstrahl nicht nur mit den Komplexen, welche sich im Gleichgewicht mit der Umgebungstemperatur befinden. Auch Komplexe, die nach Abschluss des Füllvorganges noch nicht vollständig thermalisiert sind, sowie neu gebildete, angeregte Vanadiumoxid–Helium Komplexe wechselwirken mit dem Laserpuls. Dadurch kann ebenfalls eine höhere mittlere Clustertemperatur verursacht werden.

Aufgrund des Unterschiedes zwischen der vom Temperatursensor gemessenen und der Rotationstemperatur sollte eine zusätzliche Temperaturmessung in Erwägung gezogen werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Temperatur über eine chemische Reaktion zu messen [91, 92]. Zu diesem Zweck gibt es Modellreaktionen deren thermodynamischen Daten sehr genau bekannt sind. Beispiele hierfür sind die Reaktion  $Ar^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + Ar$  [91] und die Reaktion von Methan mit  $O_2^+$  [92]. Auf Grundlage dieser lässt sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur bestimmen. Hieraus erhält man dann die Temperatur, bei der die Modellreaktion verläuft.

