

Kapitel 6

Trivanadiumoxid–Kationen

Die einzigen zu Beginn dieser Arbeit für Trivanadiumoxid–Kationen vorliegenden Strukturvorschläge basierten auf CID (Collision Induced Dissociation) Experimente. Diese von Bell *et. al* [18] durchgeführten Experimente führten zu Strukturvorhersagen, die im Widerspruch zu später vorgenommenen theoretischen Studien von Calatayud *et. al* [25] stehen. Erste in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte IRMPD–Experimente an Trivanadium–Kationen zeichneten sich durch schwer interpretierbare Spektren aus [101], auf deren Grundlage eine Zuordnung zur Struktur nicht möglich war. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die Infrarotexperimente an $V_3O_x^+$ ($x = 6, 7, 8$) unter Verwendung der Botenatom–Methode nochmals durchgeführt. Durch diese Experimente sollte die Struktur der $V_3O_x^+$ ($x = 6, 7, 8$) Ionen aufgeklärt und die Widersprüche zwischen den Experimenten von Bell *et. al* und den Studien von Calatayud aufgelöst werden. Auf die Ergebnisse dieser Arbeiten wird in diesem Kapitel eingegangen.

6.1 Infrarotspektroskopie

6.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Vanadiumoxid–Kationen wurden mit der Laserverdampfungsquelle erzeugt. Die Pulsfrequenz betrug 20 Hz. Das He–Sauerstoffgemisch zur Erzeugung der Oxid–Ionen bestand aus 1% Sauerstoff und 99% Helium. Der Dekapol war zum Kollimieren des Ionenstrahls mit Argon gefüllt. Die Falltemperatur betrug 20 K. Die Infrarotspektren wurden mit der Botenatom–Methode gemessen. Übersichtsspektren wurden im Bereich von 6 μm bis 16 μm mit einer Schrittweite von 0.1 μm aufgenommen. Detaillierte Messungen wurden anschließend im Bereich von IR–Aktivität mit kleinerer Schrittweite und grö-

ßerer Mittelung aufgenommen.

Der Laserstrahl des FELIX wurde über eine *ZnSe* Optik, bestehend aus zwei Fenstern und einer 50 cm Linse in das Experiment geführt. Die FELIX Makropulsenergie betrug 50 – 60 mJ und die Laserbandbreite war < 1% der zentralen Wellenlänge.

6.1.2 $V_3O_6^+$: Ergebnisse

Entgegen dem allgemeinen Trend, nachdem die Bildung von Adsorbatkomplexen mit steigender Clustergröße abnimmt, ist $V_3O_6^+$ außerordentlich reaktiv. So wurde hier neben den Helium- und Argon-Adsorbatkomplexen auch Ionen beobachtet, die auf Reaktionen mit den Restgaskomponenten (N_2 , O_2 , H_2O) zurückzuführen sind.

Der Versuch, die relative Konzentration der Reaktionsprodukte durch Ändern des Heliumdruckes zu beeinflussen, schlug fehl. Ebenso konnte die Menge der Komplex-Ionen nicht durch Justage der Falltemperatur gesteuert werden. Insbesondere die Konzentration der Adsorbate in denen die Restgase involviert waren, wurde hierdurch nicht beeinflusst.

Das Dissoziationssignal der $V_3O_6^+ \cdot He_n$ Komplexe konnte nicht zum aufzeichnen des Infrarotspektrums verwendet werden. Dieses wurde vollständig vom Zerfall größerer Komplexe überlagert. Gleiches gilt für das $V_3O_6^+ \cdot Ar$ System. Deshalb musste auf den größten observierten Edelgaskomplex mit signifikanter Signalstärke zurückgegriffen werden. Dieses ist $V_3O_6^+ \cdot Ar_2$. Das mit diesem Komplex durch IRPD-Spektroskopie gemessene Spektrum ist in Abb. 6.1 dargestellt.

Da dieser Komplex bei Resonanz und voller Intensität vollständig dissoziierte, musste der Laserstrahl auf -5 dB ($\sim 32\%$) abgeschwächt werden. Das so gemessene Spektrum beinhaltet insgesamt 8 Banden. Diese teilen sich in drei Gruppen auf. Die erste liegt im Bereich über 1000 cm^{-1} . Hier befindet sich bei 1044 cm^{-1} die intensivste Bande und eine schwächere bei 1030 cm^{-1} . Im zweiten Absorptionsbereich (740 cm^{-1} bis 905 cm^{-1}) befinden sich vier Banden. Diese sind bei 755 cm^{-1} , 830 cm^{-1} und 858 cm^{-1} zentriert. Die Bande bei 755 cm^{-1} besitzt eine Substruktur, die aus drei Schultern mit einem Abstand von $\Delta\bar{\nu} = 11$ cm^{-1} besteht. Die Bande bei mittlerer Energie (830 cm^{-1}) wird von einer schwach ausgeprägten Bande (816 cm^{-1}) begleitet. Im verbleibenden Bereich (< 700 cm^{-1}) befinden sich drei Banden. Diese befinden sich bei 621 cm^{-1} , 656 cm^{-1} und 647 cm^{-1} .

Die zu diesem System durchgeführten Strukturberechnungen (B3LYP), führten zu vier stabilen Isomeren [90]. Sie sind in Abb. 6.2 dargestellt. Das stabilste Isomer ist kettenförmig mit C_2 Symmetrie und befindet sich elektronisch im 3B Zustand. Das nächst höhere stabile Isomer (C_s , $^3A''$) liegt

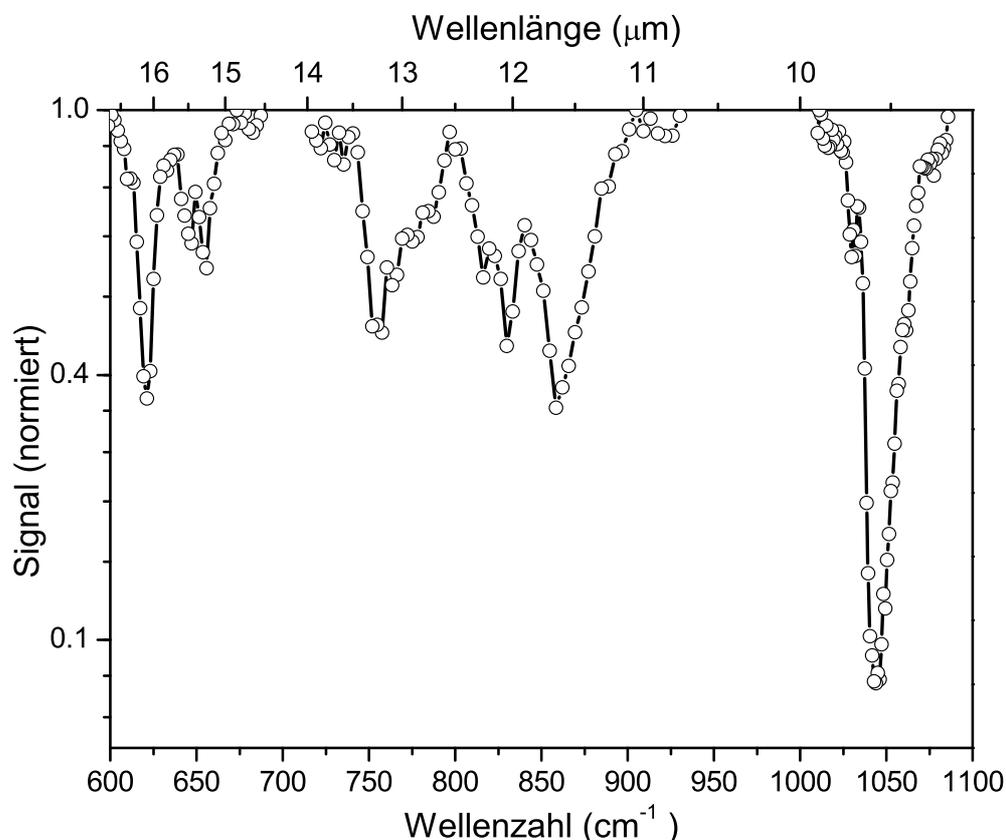


Abbildung 6.1: Die mit -5dB gemessene Infrarotdissoziation des $\text{V}_3\text{O}_6^+ \cdot \text{Ar}_2$. Es zeigt drei Absorptionsbereiche. Diese liegen bei $> 1000\text{ cm}^{-1}$, 740 cm^{-1} bis 905 cm^{-1} und 621 cm^{-1} bis 656 cm^{-1} .

31.8 kJ/mol über dem C_2 Isomer. Des Weiteren wurden zwei ringförmige Strukturen mit drei exozyklischen Vanadygruppen gefunden. Diese haben ebenfalls C_s Symmetrie und befinden sich im ${}^3A''$ Zustand. Beim energetisch niedriger liegenden Ringisomer zeigen zwei der drei Vanadygruppen in die gleiche Richtung. Es liegt 48.1 kJ/mol über dem stabilsten System. Beim zweiten, welches bei 61.9 kJ/mol liegt, zeigen alle drei Vanadygruppen in die gleiche Richtung.

Von diesen Isomeren kommt das IR-Spektrum des stabilsten Isomers ($C_2 - {}^3B$) dem experimentell beobachteten am nächsten (vgl. Abb. 6.3). Dieses zeigt eine ähnliche Verteilung der Moden wie sie im Experiment beobachtet wurde. Die vorausgesagte Anzahl der Moden (8) stimmt mit der beobachteten Anzahl überein. Diese liegen teilweise dicht beieinander, so dass sie im berechneten Spektrum als eine Bande erscheinen. Dies betrifft zum einen die symmetrische (1036 cm^{-1}) und antisymmetrische (1032 cm^{-1})

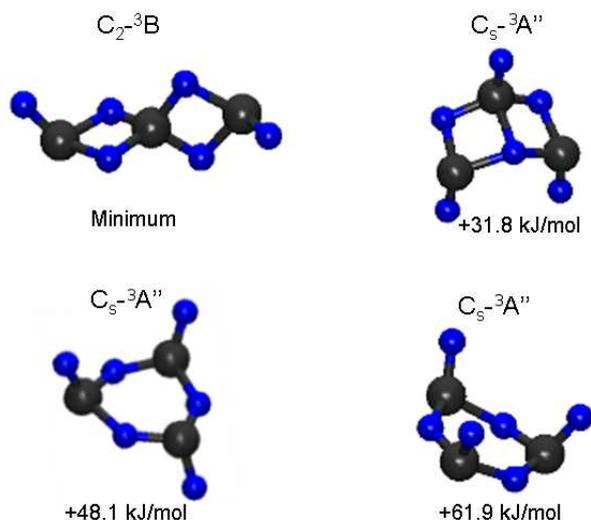


Abbildung 6.2: Berechneten $V_3O_6^+$ Isomere mit ihren Energien, bezogen auf die Minimumstruktur [90].

Kombination der Vanadylmoden. Zum anderen sind dies vier Schwingungen der die Kette bildenden $V-O-V-O$ Ringe. Diese Moden liegen bei 768 cm^{-1} , 767 cm^{-1} und 634 cm^{-1} , 629 cm^{-1} . Folglich werden im theoretischen Spektrum nur fünf Banden vorausgesagt. Dies entspricht nicht dem experimentellen Ergebnis. Auch die relativen Intensitäten entsprechen nicht den experimentell beobachteten.

Aus den vorangehenden Experimenten an $VO^+ \cdot Ar$ ist jedoch bekannt, dass Argon im Gegensatz zu Helium die Clusterstruktur und somit das Infrarotspektrum beeinflussen kann. Deshalb wurden zur weiteren Interpretation auch Struktur und Infrarotspektrum des sich durch Anlagern von Argon an das $C_2 - ^3B$ Isomer ergebenden Komplexes berechnet. Es wurden Rechnungen zum $V_3O_6^+ \cdot Ar$ und zum $V_3O_6^+ \cdot Ar_2$ durchgeführt. Die Bindungsenergien sind mit 28.3 kJ/mol für das erste und 21.3 kJ/mol für das zweite Argonatom relativ hoch. In Folge dieser hohen Bindungsenergie sind mindestens zwei und im Bereich unter $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ drei Photonen notwendig, um die Dissoziationsschwelle zu erreichen.

Durch die Adsorption der Argonatome werden auch $V-O$ Bindungslängen des dem Argon am nächsten liegenden Ringes beeinflusst. Aufgrund dieses Einflusses rücken die im reinen $V_3O_6^+$ nahezu entarteten Ringmoden weiter auseinander und erscheinen im Spektrum als getrennte Banden. Die sich so ergebenden Infrarotspektren werden in Abb. 6.3 unten gezeigt. Diese unterstützen die Zuordnung des experimentellen Spektrums zum kettenförmigen, energetisch günstigsten Isomer.

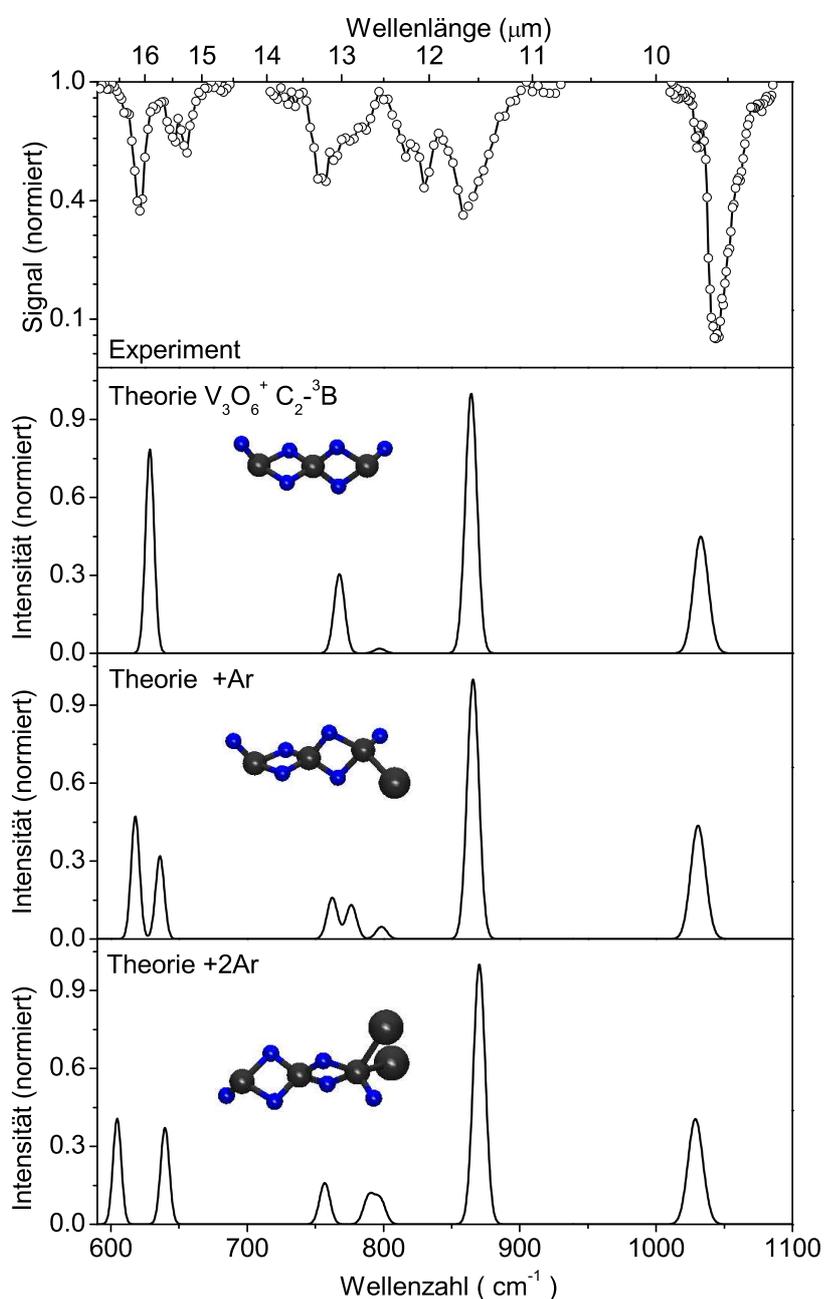


Abbildung 6.3: $V_3O_6^+$: Gegenüberstellung des experimentellen Spektrums (oben) mit der Theorie. Die berechneten Spektren sind die des stabilsten Isomers [102]. Direkt unter dem experimentellen Spektrum befindet sich das Infrarotspektrum des reinen Clusters. Darunter werden die sich nach Adsorption von einem (mittig) und zwei (unten) Argonatomem ergebenden Infrarotspektren dieses Clusters gezeigt [90].

Verbleibende Unterschiede können eventuell durch genauere Rechnungen geklärt werden. Beispielsweise bleibt die Vanadylbindung ($V=O$) nach den Vorliegenden Rechnungen weitgehend unverändert. Diesem Ergebnis widerspricht die experimentelle Beobachtung von zwei Banden in der Region der Vanadylschwingungsmoden ($> 1000\text{ cm}^{-1}$). Es ist daher naheliegend, dass auch die den Argonatomen am nächsten liegende Vanadylbindung beeinflusst wird. Folglich ist dann zu erwarten, dass auch die symmetrische und antisymmetrische Kombination der beiden $V=O$ Moden weiter auseinanderrücken.

Weiterhin kann das vorliegen multiphotonischer Anregung zusätzliche Banden hervorrufen. Dies betrifft im Wesentlichen den Bereich unter 900 cm^{-1} . So könnten die bei der 755 cm^{-1} Bande beobachteten äquidistanten Schultern Kombinationsmoden sein. Gleiches gilt im Bereich unter 700 cm^{-1} . Hier treten, abweichend vom berechneten Spektrum, drei Banden auf. Die abweichenden relativen Intensitäten können auf die relativ hohen Bindungsenergien zurückzuführen sein.

6.1.3 $V_3O_7^+$: Ergebnisse

Beim $V_3O_7^+$ wurden ausschließlich $V_3O_7^+ \cdot Ar$ Komplexe mit ausreichender Intensität gebildet. Das IRPD-Spektrum wurde durch Aufzeichnen des $V_3O_7^+ \cdot Ar$ Signals als Funktion der Wellenlänge gewonnen. Aufgrund der starken IR-Dissoziation des $V_3O_7^+ \cdot Ar$ Komplexes musste das Spektrum teilweise mit abgeschwächtem Laserstrahl aufgenommen werden. Es wurden Messungen mit -0 dB , -5 dB ($\sim 32\%$), -10 dB ($\sim 10\%$) und -13 dB ($\sim 5\%$) durchgeführt. Abb. 6.4 zeigt das mit -5 dB aufgenommene Übersichtsspektrum des Clusters.

Im Spektrum befinden sich zwei Absorptionsbereiche. Der erste liegt zwischen 700 cm^{-1} und 850 cm^{-1} . Der zweite befindet sich zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . Im ersten Bereich ($700\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$) befinden sich drei Banden. Ihre Zentren liegen bei 732 cm^{-1} , 773 cm^{-1} und 832 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der Bande bei 832 cm^{-1} ist etwas größer ($\sim 27\text{ cm}^{-1}$) als die der anderen beiden ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 19\text{ cm}^{-1}$). Ebenfalls drei Banden sind im zweiten Bereich ($1000\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$) vorhanden. Diese überlappen miteinander und bilden einen breiten Absorptionsbereich mit drei Maxima. Messungen mit -10 dB und -13 dB konnten die drei Absorptionsbanden weiter auflösen. Ihre Maxima (vgl. Abb. 6.5 links) befinden sich bei 1031 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} . Eine weitere sehr schwache Bande wurde durch Messungen ohne Abschwächung des Laserstrahls (0 dB) aufgelöst. Sie befindet sich bei 590 cm^{-1} und ist in Abb. 6.5 rechts dargestellt.

Zur Interpretation wurden B3LYP/TZVP Rechnungen an zwei verschiedenen energetisch niedrig liegenden $V_3O_7^+$ Isomeren durchgeführt [90]. Die

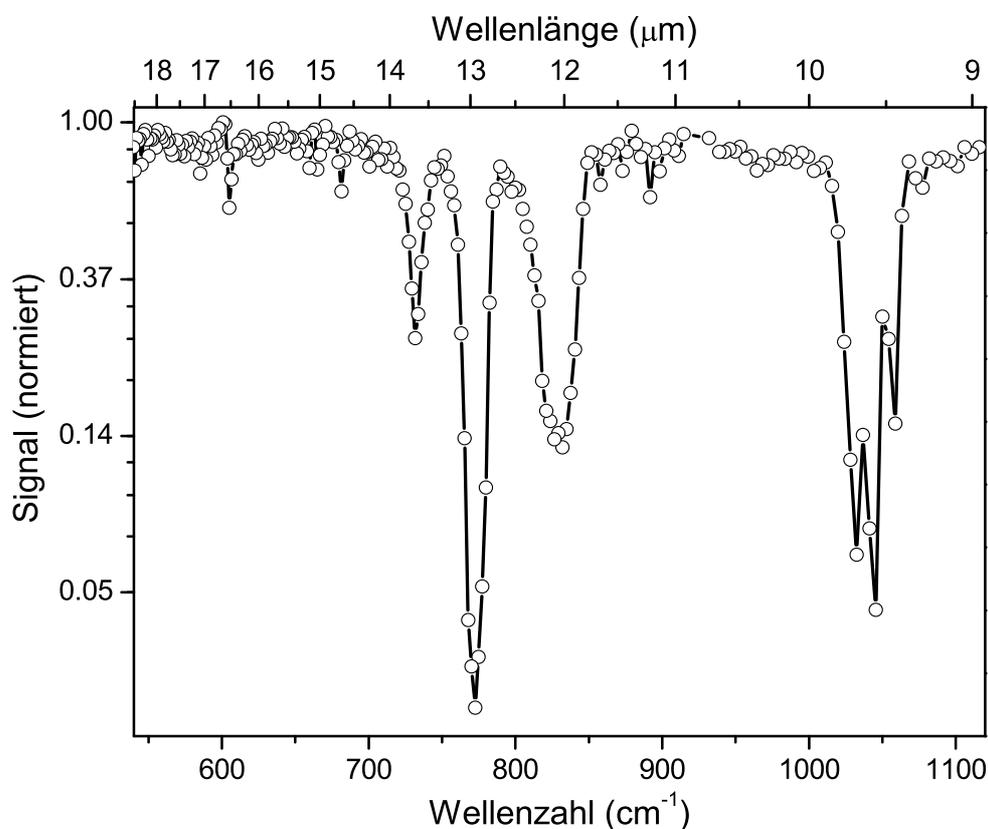


Abbildung 6.4: $V_3O_7^+ \cdot Ar$ IRPD Spektrum: Das Spektrum wurde mit einer Schrittweite von $0.1 \mu m$ bei $-5 dB$ Laserabschwächung aufgenommen. Gezeigt ist die Abnahme des $V_3O_7^+ \cdot Ar$ als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 540 bis $1120 cm^{-1}$.

Infrarotspektren beider Systeme sind zusammen mit dem experimentellen Spektrum in Abb. 6.6 aufgezeigt.

Beste Übereinstimmung wurde für das Isomer mit Ringstruktur und C_s Symmetrie gefunden. Bei diesem handelt es sich nicht um das stabilste Isomer. Es liegt energetisch $17.4 kJ/mol$ über dem stabilsten käfigförmigen Isomer mit C_{3v} Symmetrie.

Da die Probleme der Argonadsorption bekannt waren, wurden auch Rechnungen an den zugehörigen Argonkomplexen durchgeführt. Im Gegensatz zu $V_3O_6^+$ hat die Adsorption von Argon hier keinen großen Einfluss auf die Infrarotspektren. Die Adsorption des Argons hat jedoch signifikanten Einfluss auf die Bindungsenergie der beiden Isomere. Durch die Adsorption von Argon wird das C_s Isomer stark stabilisiert. In Folge dieser Stabilisierung ist das C_s System nach Argonadsorption das stabilere der beiden Isomere.

Das ringförmige C_s Isomer ist ein geschlossenschaliges System. Die

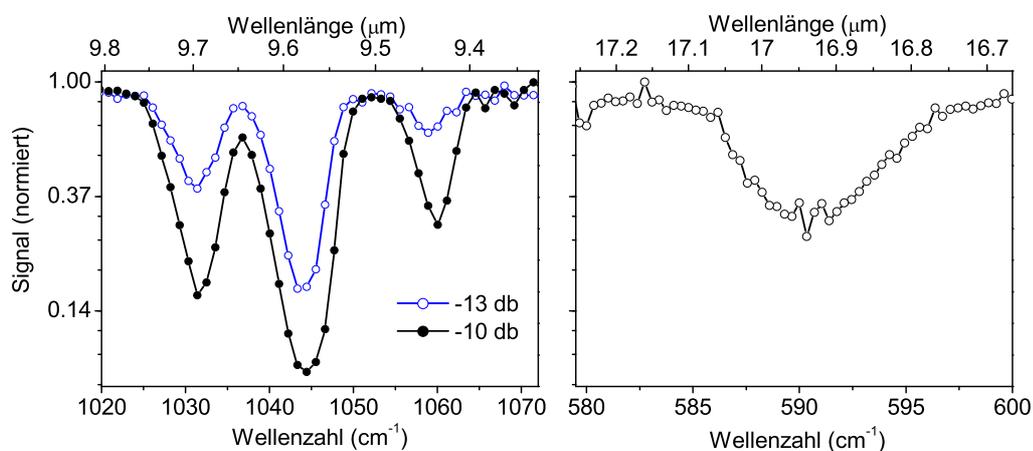


Abbildung 6.5: $V_3O_7^+$ Detailmessungen mit $0.01\ \mu\text{m}$ Schrittweite. Links: Messung im Bereich von 1020 bis 1070 cm^{-1} bei -10 und -13 dB . Das -10 dB Spektrum wurde durch Mittelung dreier Einzelspektren gewonnen. Rechts: Messung bei 0 dB von 580 bis 600 cm^{-1} .

Sauerstoff- und Vanadiumatome besitzen formal die gleiche Oxidationszahl (V^{+5} und O^{-2}) wie im neutralen $(V_2O_5)_n$ Systemen [102]. Alle drei Vanadiumatome sind mit einer Vanadylnbindung abgeschlossen. Zwei der Vanadiumatome bilden zusammen mit vier Sauerstoffatomen einen V_2O_4 Ring mit den $V = O$ Bindungen in *cis* Position (vgl. auch Abschnitt 5.1.4). Das verbleibende $V = O$ ist über zwei Sauerstoffatome mit dem V_2O_4 Ring verbunden.

Das Isomer hat zwischen 600 und 1200 cm^{-1} acht Moden. Drei Vanadylschwingungsmoden befinden sich bei 1030 , 1035 und 1056 cm^{-1} (alle drei Moden sind skaliert). Hierbei handelt es sich um die symmetrische (1056 cm^{-1}) und antisymmetrische (1035 cm^{-1}) Kombinationsschwingung der beiden am V_2O_4 Ring befindlichen Vanadylnbindungen und der Streckerschwingung der verbleibenden $V = O$ Bindung (1030 cm^{-1}).

Das berechnete Intensitätsmuster entspricht dem experimentell beobachteten. Die antisymmetrische Kombinationsschwingung ist die intensivste und die symmetrische Kombinationsmode die schwächste der drei Moden. Entsprechend können die experimentell über 1000 cm^{-1} beobachteten Banden der symmetrischen (1060 cm^{-1}) und antisymmetrischen (1044 cm^{-1}) Kombinationsschwingung und der $V = O$ Streckerschwingung (1032 cm^{-1}) zugeordnet werden.

Die verbleibenden Moden sind $V - O - V$ Schwingungsmoden und Ringmoden. Die symmetrische Kombinationsschwingung der das äußere $V = O$ mit dem $V - O - V - O$ Ring verbindenden Sauerstoffatome liegt bei 853 cm^{-1} und wird der im experimentellen Spektrum bei 832 cm^{-1} befindlichen Bande

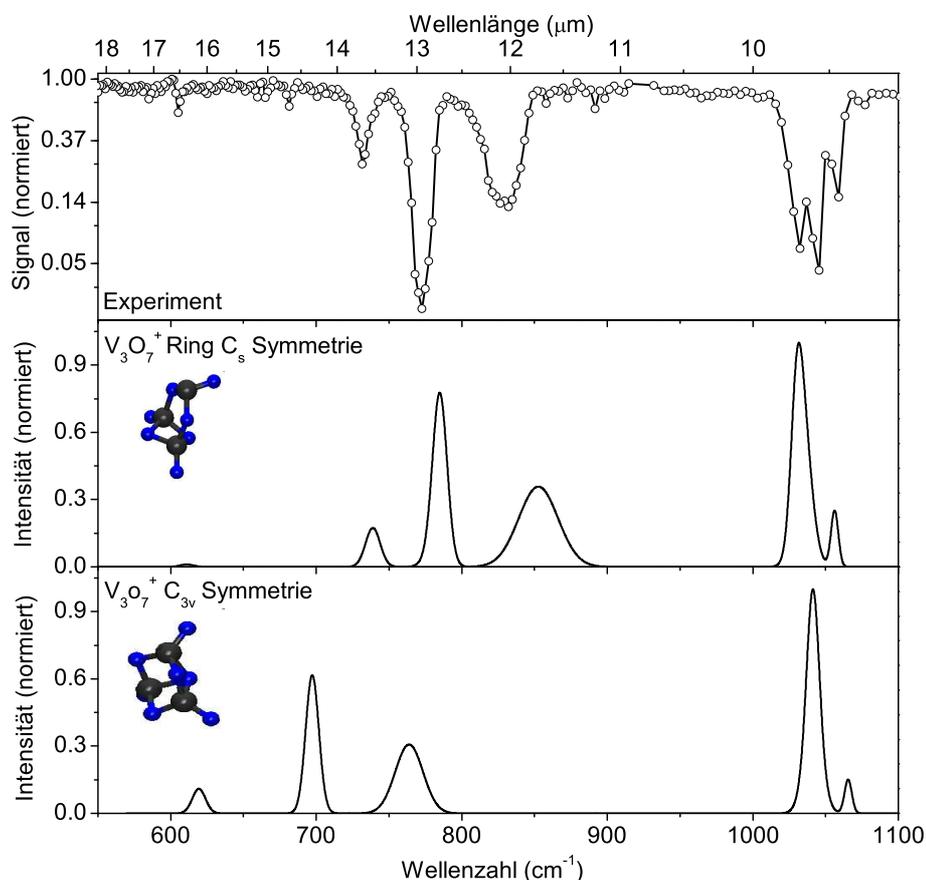


Abbildung 6.6: $V_3O_7^+$ IR-Spektren. Oben: experimentelles IRPD Spektrum von $V_3O_7^+ \cdot Ar$. Mitte: Berechnete Spektren der $V_3O_7^+$ Ringstruktur mit C_s Symmetrie. Unten: Theoretisch stabilstes Isomer mit C_{3v} Symmetrie [102].

zugeordnet. Die antisymmetrische Kombination dieser Schwingungsmoden koppelt mit einer Ringmode (vgl. Abb. 5.2) und liegt bei 785 cm^{-1} .

Zusammen mit der durch die Atemmode des $V-O-V-O$ Ringes verursachten Bande (776 cm^{-1}) bilden sie die im experimentellen Spektrum bei 773 cm^{-1} beobachtete Bande. Die im experimentellen Spektrum bei 732 cm^{-1} beobachtete Bande kann wiederum einer der Ringmoden (739 cm^{-1}) zugeordnet werden. Bei der verbleibenden Bande bei 590 cm^{-1} handelt es sich wiederum um die Kombination einer Ringmode mit einer Kombinationsschwingung der das äußere Vanadyl mit dem Ring verbindenden Sauerstoffatome. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 nochmals zusammen mit den theoretischen Werten und den Zuordnungen aufgezeigt.

ν_E	ν_b	Symmetrie	Typ	ν_s	$\Delta\nu$
590	621	a''	Ring, $V - O - V$	611	-21
732	752	a'	Ring	739	-7
	789	a'	Ring	776	
773					
	798	a''	Ring, $V - O - V$	785	
832	867	a'	$V - O - V$	853	-21
1031	1124	a'	Vanadyl	1030	1
1044	1129	a''	Vanadyl	1035	9
1060	1152	a'	Vanadyl	1056	4

Tabelle 6.1: Experimentelle (ν_E), berechnete (ν_b) und skalierte Vibrationsfrequenzen (ν_s) sowie die Frequenzdifferenz ($\Delta\nu = \nu_E - \nu_s$) zwischen Theorie und Experiment beim $V_3O_7^+$

6.1.4 $V_3O_8^+$: Ergebnisse

In Abb. 6.7 ist das IRPD-Spektrum des $V_3O_8^+$ dargestellt. Es wurde analog zum $V_3O_7^+$ Spektrum mit der Botenatom-Methode unter Verwendung des $V_3O_8^+ \cdot Ar$ Komplexes gewonnen. Detailmessungen wurden mit Schrittweiten von 0.01 cm^{-1} bei -0 dB , -3 dB , -5 dB und -8 dB durchgeführt.

Das Infrarotspektrum des $V_3O_8^+$ beinhaltet eine große Anzahl von Banden, die sich auf die Bereiche $< 900 \text{ cm}^{-1}$ und $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ verteilen. Die stärkste Signalabnahme des $V_3O_8^+ \cdot Ar$ Komplexes trat zwischen 1040 und 1080 cm^{-1} auf.

In Abb. 6.8 rechts sind Detailmessungen dieser Bande bei -5 dB und -8 dB abgebildet. Das bereits im Übersichtsspektrum vorhandene Doppelmaximum wurde hierdurch genauer vermessen. Es kann zwei Banden, welche bei 1037 und 1045 cm^{-1} zentriert sind, zugeordnet werden. Die dritte in diesem Bereich befindliche Bande liegt bei 1065 cm^{-1} . Ihre Intensität ist gering und beinhaltet im Übersichtsspektrum nur zwei Punkte.

Der zweite Absorptionsbereich ($< 900 \text{ cm}^{-1}$) wird von einer bei 802 cm^{-1} befindlichen Bande dominiert. Diese hat mit $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ die größte Halbwertsbreite aller beobachteten Moden (Abb. 6.8 Mitte). Weiterhin wird sie, wie aus Abb. 6.7 ersichtlich, bei 766 cm^{-1} von einer sehr schwachen, sich kaum vom Hintergrund abhebenden Bande begleitet. Bei etwas größerer Photonenenergie (860 cm^{-1}) befindet sich ein weiterer schwächerer Absorptionsbereich.

Zwischen 700 und 760 cm^{-1} konnten durch hochauflösende Messungen zwei weitere Banden bei 725 cm^{-1} und 741 cm^{-1} aufgelöst werden (Abb. 6.8 links). Die in 6.7 verbleibenden niederenergetischen Moden befinden sich bei 600 und 650 cm^{-1} . Durch an ihnen mit einer Schrittweite von 0.01 cm^{-1} bei

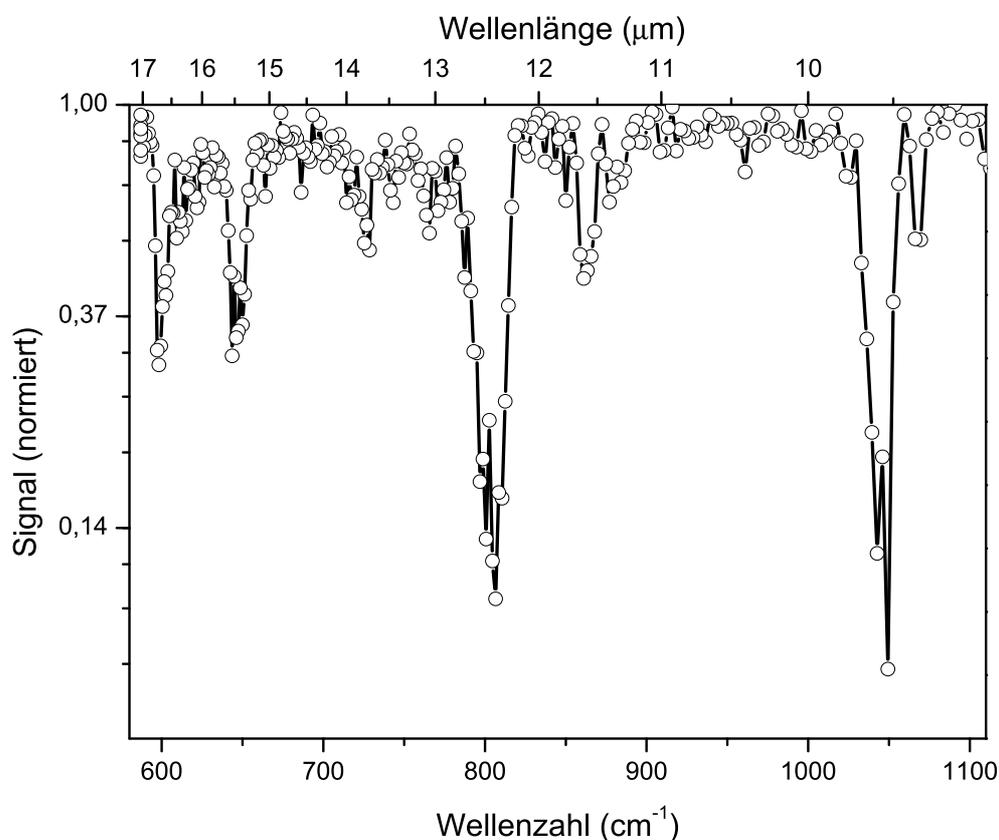


Abbildung 6.7: $V_3O_8^+$ Spektrum, aufgenommen mit $0.1 \mu m$ Schrittweite im Bereich von 580 bis 1110 cm^{-1} .

$-3dB$ durchgeführten Messungen konnte keine Substruktur ermittelt werden.

Das energetisch am tiefsten liegende $V_3O_8^+$ Isomer besitzt C_{2v} Symmetrie. Es ist ein geschlossenschaliges System und befindet sich im Singlettzustand. Seine Struktur ähnelt dem des $V_3O_7^+$ C_S Isomers (Abb. 6.6 mittig). Die beim $V_3O_7^+$ am vom V_2O_4 Ring entfernte Vanadylbindung ist hier durch eine Superoxogruppe ersetzt. Diese steht senkrecht zur Ringebene. Der diesem Isomer entsprechende Tripletzustand (3A_2) liegt 2.7 kJ/mol über dem Singlettzustand.

Der größte Unterschied zwischen dem Triplet- und Singlettzustand besteht im $O-O$ und $V-O$ Bindungsabständen an der Superoxogruppe. Beim Singlett betragen diese 142 pm ($O-O$) und 176 pm ($V-O$), beim Triplet hingegen 131 pm ($O-O$) und 193 pm ($V-O$). Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Position der $O-O$ Schwingungsmode. So befindet sich diese beim energetisch niedrigsten Isomer bei 1025 cm^{-1} (unskaliert), beim

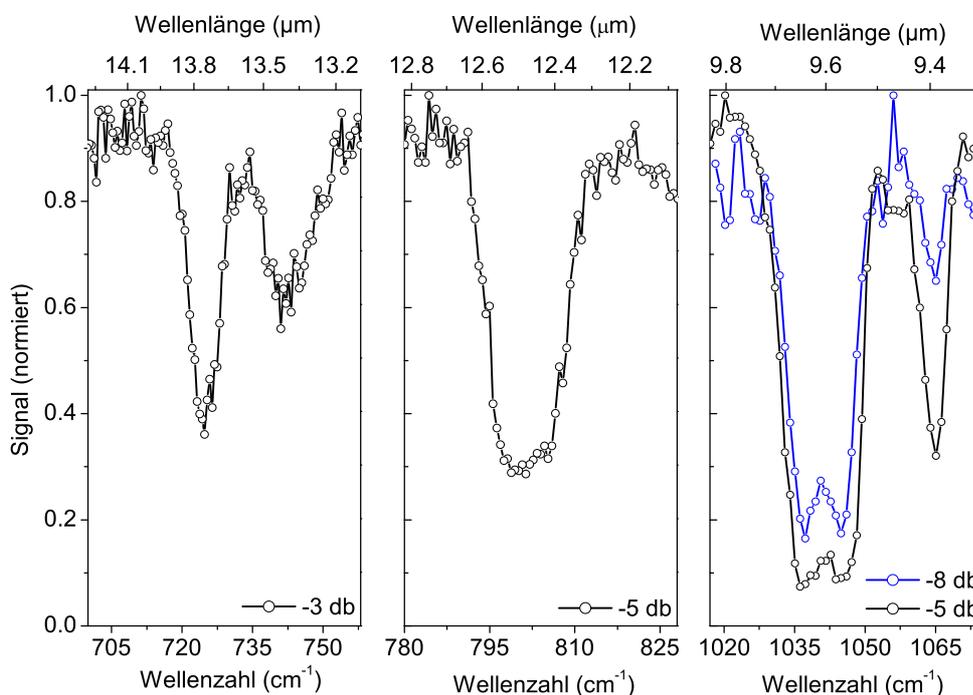


Abbildung 6.8: $V_3O_8^+$ Detailmessungen, aufgenommen mit $0.01 \mu\text{m}$ Schrittweite bei -3 , -5 und -8 dB . Rechts: Die drei zwischen 1000 und 1070 cm^{-1} befindlichen Banden. Mitte: Die breiteste, den niederenergetischen Bereich ($< 900 \text{ cm}^{-1}$) dominierende Bande. Links: Die zwischen 700 und 760 cm^{-1} beobachteten Banden.

Tripletts hingegen bei 1217 cm^{-1} (unskaliert). In Abb. 6.9 sind die skalierten Infrarotspektren dieser beiden Systeme zusammen mit dem experimentellen $V_3O_8^+ \cdot Ar$ Spektrum abgebildet. Zur Skalierung wurden drei Faktoren verwendet. Zum einen sind es die bereits verwendeten für Vanadyl- ($0,9167$) und $V-O-V$ -Moden ($0,9832$) und zum anderen der in [103] verwendete Faktor für $O-O$ Schwingungen von 0.97 .

Das Spektrum des Triplettszustandes hat im experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich sieben Moden und eine kleine Schulter bei 777 cm^{-1} . Im Bereich über 1000 cm^{-1} sind im Gegensatz zum experimentellen Spektrum nur zwei Moden vorhanden. Die fehlende Mode ist die $O-O$ Streckschwingung ($\nu_{\text{skaliert}} = 1181 \text{ cm}^{-1}$), welche außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches liegt. Des Weiteren fehlen die beiden experimentell zwischen 700 und 760 cm^{-1} beobachteten Banden völlig. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass das beobachtete System nicht dem 3A_2 System entspricht.

Gute Übereinstimmung wurde in Bezug auf die Bandenposition für das energetisch günstigste System gefunden. Sein Infrarotspektrum ist in Abb. 6.9

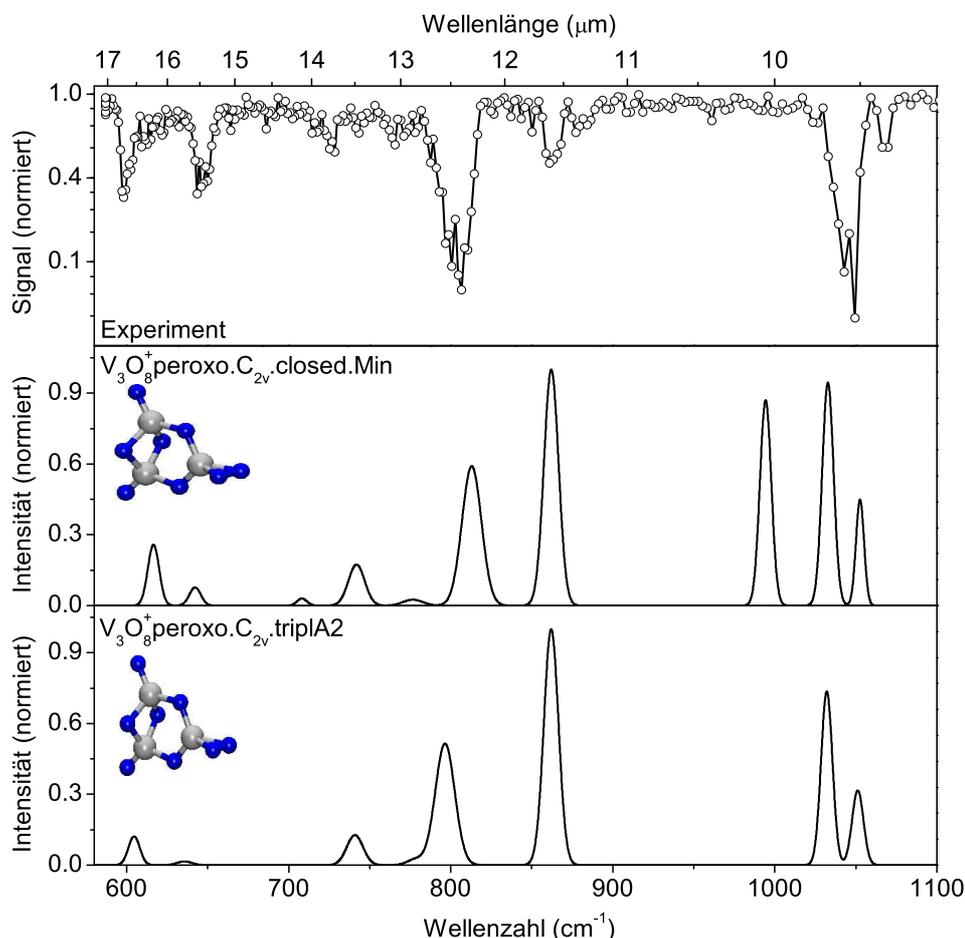


Abbildung 6.9: $V_3O_8^+$ Spektren. Oben: experimentelles Spektrum. Mitte: energetisch günstigstes $V_3O_8^+$ System mit C_{2v} Symmetrie. Unten: Spektrum des entsprechenden Tripletzustandes [90].

mittig abgebildet. Dieses Spektrum besitzt wie das experimentelle 10 Moden zwischen 600 und 1150 cm^{-1} . Im hochenergetischen Bereich sind drei Moden vorhanden. Diese sind die $O - O$ Schwingungsmode ($\nu_{skaliert} = 994\text{ cm}^{-1}$), die symmetrische ($\nu_{skaliert} = 1058\text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrische ($\nu_{skaliert} = 1039\text{ cm}^{-1}$) Kombinationsmode der beiden Vanadylgruppen. Die relativen Peakpositionen und -intensitäten dieser drei Moden sind den beobachteten ähnlich. Somit kann die im Experiment bei 1037 cm^{-1} auftretende Bande der $O - O$ Mode, die Bande bei 1045 cm^{-1} der antisymmetrischen Kombinationschwingung und die Bande bei 1065 cm^{-1} der symmetrischen Kombinationschwingung der Vanadylbindungen zugeordnet werden.

Die Mode bei 862 cm^{-1} liegt an nahezu gleicher Position (860 cm^{-1}) wie

eine der beobachteten Banden. Ihre relativen Intensitäten weichen jedoch stark voneinander ab. So ist die entsprechende berechnete Mode die intensivste. Die experimentelle ist hingegen eine der schwächeren Banden.

Die Mode bei $\nu_{skaliert} = 813 \text{ cm}^{-1}$ entspricht in Intensität und Position gut dem experimentellen Wert (803 cm^{-1}). Die diese Mode bei $\nu_{skaliert} = 777 \text{ cm}^{-1}$ begleitende $V-O-V-O$ Ringmode kann der experimentellen Mode bei 766 cm^{-1} zugeordnet werden, da ihre Abstände und relativen Intensitäten nahezu gleich sind.

Für die vier verbleibenden Moden findet sich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die relativen Intensitäten weichen jedoch auch hier von den experimentellen ab. So sind im experimentellen Spektrum die Banden bei 600 und 650 cm^{-1} nahezu gleich intensiv. Im berechneten Spektrum ist die Mode bei $\nu_{skaliert} = 617 \text{ cm}^{-1}$ 3.4 mal intensiver als diejenige bei $\nu_{skaliert} = 642 \text{ cm}^{-1}$. Bei den beiden Moden zwischen 700 und 750 cm^{-1} sind die Intensitäten in Experiment und Theorie vertauscht.

Alle 10 Moden mit den hier getroffenen Zuordnungen sind nochmals in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

ν_E	ν_b	Symmetrie	Typ	ν_s	$\Delta\nu$
600	627	a_1	$O-O, V-O-V, \text{ Ring}$	617	-17
650	653	b_1	$V-O-V, \text{ Ring}$	642	-8
725	720	b_2	$V-O$	708	17
741	755	b_2	Ring	742	-1
766	790	a_1	Ring	777	-11
803	827	b_1	$V-O-V$	813	-10
860	877	a_1	$V-O-V$	862	-2
1037	1025	a_1	$O-O$	994	43
1045	1133	b_1	Vanadyl	1039	6
1065	1154	a_1	Vanadyl	1058	7

Tabelle 6.2: Experimentelle (ν_E), berechnete (ν_b) und skalierte Vibrationsfrequenzen (ν_s) sowie die Frequenzdifferenz ($\Delta\nu = \nu_E - \nu_s$) zwischen Theorie und Experiment beim $V_3O_8^+$

Obwohl das Singlettsystem mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt, bleiben einige Unsicherheiten. Diese sind in erster Linie in den teilweise nicht zutreffenden Intensitäten anzusiedeln. Im Zweifelsfall wurde bei den $V-O-V$ und Ringmoden jedoch die Peakposition als entscheidend angesehen. Weiterhin ist zu erwarten, dass das Argonatom auch bei diesem System einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat. Deshalb können die verbleibenden Unsicherheiten durch Rechnungen an den entsprechenden Ar-

gonsystem wahrscheinlich aufgeklärt werden.

Weiterhin bleibt die Position der $O-O$ Schwingung unsicher, da sich der genutzte Skalierungsfaktor auf $O-O$ Schwingungen in Kupferoxiden bezieht. Hier sind in der Bindung jedoch Vanadiumatome involviert, was Einfluss auf den Skalierungsfaktor haben kann. Dieser soll die für das B3LYP Funktional bekannte systematische Überschätzung der Schwingungsfrequenzen ausgleichen. Abschließende Sicherheit kann daher nur gewonnen werden, indem der Skalierungsfaktor für das vorliegende System bestimmt wird.

6.2 Diskussion

Durch die Verwendung der Botenatom-Methode in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen [90] konnte die Struktur von $V_3O_x^+$ ($x = 6, 7, 8$) aufgeklärt werden. Die Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass die auf CID Experimente basierenden Strukturzuordnungen von Bell *et al.* [18] nicht zutreffend sind.

Das $V_3O_7^+$ und $V_3O_8^+$ besitzen die gleiche Grundstruktur. Bei dieser handelt es sich um einem V_3O_6 Käfig. Das zusätzliche Sauerstoff beim $V_3O_7^+$ bildet hier eine zusätzliche Vanadylbindung. Beim $V_3O_8^+$ bindet das zweite Sauerstoffatom an das gleiche Vanadiumatom wie beim $V_3O_7^+$, wodurch eine Peroxogruppe gebildet wird. Das $V_3O_6^+$ weicht von dieser Systematik ab. Hier ist eine Kette, bestehend aus $V-O-V-O$ Ringen, das wesentliche Strukturmerkmal.

Die bereits beim VO^+ beobachteten Komplikationen bei Verwendung von Argon als Botenatom wurden bei den Trivanadiumoxid-Kationen verstärkt beobachtet. Es zeigt sich, dass eine pauschale Abschätzung des Argoneinflusses auf das IR-Spektrum nicht möglich ist. Vielmehr ist eine individuelle Betrachtung jedes Systems notwendig. Hierzu gehören vor allem genaue quantenchemische Rechnungen, welche das Adsorbatatom mit in die Rechnungen einbeziehen. Hierdurch wird auch die Grenze der Botenatom-Methode verdeutlicht. Sobald die Wechselwirkung zwischen dem Botenatom und dem zu spektroskopierenden System zu groß wird, sind signifikante Veränderungen in Struktur, Stabilität und IR-Spektrum zu erwarten. Daher sollte, wenn es möglich ist, Helium als Botenatom bevorzugt werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5 zeigen, dass der Einfluss des Heliums auf die Vanadiumoxid-Ionen schwach genug ist, um hier signifikante Verfälschung der IR-Spektren zu vermeiden.

