



Doctoral Thesis

## Single- and double-resonance spectroscopy of formaldehyde by four-wave mixing and multiphoton ionization

**Author(s):**

Meisinger, Margarete

**Publication Date:**

2009

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005937468> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH N° 18262

**SINGLE- AND DOUBLE-RESONANCE SPECTROSCOPY OF  
FORMALDEHYDE BY FOUR-WAVE MIXING AND MULTIPHOTON  
IONIZATION**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
**MARGARETE MEISINGER**  
Mag. rer. nat., Leopold-Franzens-Universität Innsbruck

23.11.1978

citizen of  
Austria

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner  
Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner  
Dr. Peter P. Radi, co-examiner

2009

# Abstract

This thesis examines the application of several linear and nonlinear single- and double-resonance techniques to study the spectroscopy and photodissociation dynamics of gaseous formaldehyde. Because formaldehyde is an intermediate in the oxidation cycle of hydrocarbons, the understanding of its energy level structure is important in the field of combustion research as well as in atmospheric chemistry. Being composed of only four atoms, formaldehyde is the smallest molecule of the aldehyde family and has therefore been the subject of many experimental and theoretical studies. However, many questions have remained open. For instance, the molecular channel of the dissociative decomposition, which leads to the products CO and H<sub>2</sub>, has been studied extensively and is mostly understood, but only recently the attention has been drawn to the radical dissociation channel. Moreover, the presence of formaldehyde in interstellar space encourages further analysis of higher-lying states, where rotationally resolved data is scarce.

For these investigations sensitive high-resolution laser-spectroscopic techniques are required, which ideally yield quantitative information about quantum state populations. Furthermore, a state-selective technique which enables the acquisition of spectra exhibiting only a small number of peaks would be favorable. In this work, the use of appropriate spectroscopic techniques meeting the above-mentioned demands was required. Chemically relevant results were found for formaldehyde and additional experiments were performed on C<sub>3</sub> molecules.

The pump-probe technique photofragment excitation (PHOFEX) was applied for the analysis of the radical dissociation channel of formaldehyde, H<sub>2</sub>CO → HCO+H. The dependence of the formation of HCO in a specific quantum state on excited states from which formaldehyde dissociates was investigated by determining the quantum yields for these processes. Therefore, one requires the combination of a quantitative absorption-like technique to monitor the excitation of the parent molecule and another which allows the detection of the formed product molecules in a specific quantum state. For this purpose, degenerate four-wave mixing (DFMW) and laser-induced fluorescence (LIF) were used to determine the quantum yields of the photodissociation of H<sub>2</sub>CO to HCO. The dissociation from two vibronic levels of H<sub>2</sub>CO was investigated in this work. The  $\tilde{A}^1A_2$  2<sup>1</sup>4<sup>3</sup> level is situated slightly above the threshold for the radical dissociation channel, therefore the reaction competes with the molecular channel which is already accessible at lower energies. The  $\tilde{A}^1A_2$  2<sup>3</sup>4<sup>1</sup> level lies at the threshold for the dissociation via intersystem crossing to the triplet state. Here, the magnitude of the quantum yield was found to depend crucially on the rotational level in the excited vibronic state of formaldehyde. The results obtained for the vibronic state at the triplet threshold display a strong preference of the formation of all probed product states from two specific rotational levels of H<sub>2</sub>CO, thus indicating

that dissociation from these states occurs via the triplet state.

In addition, experiments which justify the use of DFWM as an absorption-like spectroscopic technique that enables the determination of quantum state populations were carried out. This condition is essential for the evaluation of the quantum yields in PHOFEX experiments. Therefore, the dependence of degenerate four-wave mixing on the strengths and the polarizations of the interacting electric fields was investigated and compared with two theoretical models by Abrams and Lind (R. L. Abrams and R. C. Lind, *Optics Letters*, 2:94-96, 1978), and Williams, Rahn and Zare (S. Williams and R. N. Zare and L. A. Rahn, *Journal of Chemical Physics*, 101:1072-1092, 1994). Furthermore, DFWM spectra were recorded simultaneously with cavity ring-down and laser-induced fluorescence spectra allowing the direct comparison of signal intensities. The saturation behavior of selected rovibronic transitions of the carbon trimer  $C_3$  and  $H_2CO$  was examined by recording the DFWM signal intensity at the line center as a function of the intensity of the incident fields. The application of three different configurations of the electric field polarizations for the acquisition of DFWM spectra was demonstrated to have an effect on the relative intensities of transitions with small angular momenta. From these results it can be concluded that both, the intensities of the incident fields as well as their polarizations have to be controlled when quantitative conclusions shall be drawn from the intensities in degenerate four-wave mixing spectra.

Two-color resonant four-wave mixing (TC-RFWM) was applied for the rotational characterization of the higher-lying predissociative  $\tilde{A}^1A_2$   $2^25^1$  vibrational level. The double-resonance nature of the method allows the simplification of spectra by intermediate-state labeling where one electric field is in resonance with a rovibronic transition in the same or another vibronic band of the molecule. In this experiment, rovibronic transitions in the strong  $2_0^24_0^1$  band were chosen for this purpose, while the wavenumber of the second field is scanned in the region of the  $2_0^25_0^1$  band of the  $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$  transition. The band origin ( $T_0 = 33508.88(2) \text{ cm}^{-1}$ ) and the rigid rotor rotational constants ( $A = 8.2677(53) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1.1029(18) \text{ cm}^{-1}$  and  $C = 0.9955(20) \text{ cm}^{-1}$ ) were derived. The assignment was tested by intermediate-state labeling by rovibronic transitions in the  $2_0^25_0^1$  band and recording TC-RFWM spectra of the  $2_0^24_0^1$  vibrational band. The rotational constants and the band origin were also determined and found to be consistent with the literature.

The rotational structure of the three lowest vibrational levels of the  $^1A_2(3p_x)$  Rydberg state was analyzed with double-resonance multiphoton ionization (MPI). Similar to two-color resonant four-wave mixing, by intermediate-state-labeling in the  $\tilde{A}^1A_2$   $2^14^3$  and  $\tilde{A}^1A_2$   $2^34^1$  levels, double-resonance spectra displaying only few rovibronic transitions were obtained. The wavenumbers of the band origin and the rotational constants of the  $0^0$  level were found to be  $T_0 = 67728.939(82) \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 9.006(19) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1.331(20) \text{ cm}^{-1}$  and  $C = 1.135(22) \text{ cm}^{-1}$ . A strong Coriolis interaction between the  $6^1$  and the  $4^1$  levels along the  $a$ -axis was found to enable the observation of the vibronically forbidden transitions to the  $^1A_2(3p_x)$   $6^1$  level. The Coriolis coupling constant ( $\xi_{4,6}^a = 8.86(89) \text{ cm}^{-1}$ ) and the deperturbed vibrational wavenumbers of the out-of-plane bending mode ( $\tilde{\nu}_4 = 984.92(26) \text{ cm}^{-1}$ )

and the in-plane-rocking mode ( $\tilde{\nu}_6 = 808.88(25) \text{ cm}^{-1}$ ) were also determined. In addition, the relative intensities in a double-resonance MPI spectra were found to depend on the selected transition to the intermediate state. In some cases, expected transitions in the double-resonance MPI spectra were not observed. By applying different excitation schemes or choosing appropriate electric field polarizations, all transitions required to rationalize the observed Coriolis interaction were measured.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Anwendung verschiedener linearer und nichtlinearer einfach- und doppelresonanter Methoden zur Untersuchung vibronisch angeregter Quantenzustände und des radikalen Dissoziationskanals von Formaldehyd.

Formaldehyd ist ein Zwischenprodukt im Oxidationszyklus von Kohlenwasserstoffen. Das Verständnis der Energieniveaustruktur und der Dissoziationsmechanismen ist daher auch in den Gebieten der Verbrennungsforschung und der Atmosphärenchemie von großer Wichtigkeit. Das Molekül ist der kleinste Vertreter aus der Familie der Aldehyde. Da es aus nur vier Atomen aufgebaut ist, und daher auch für die Theorie zu einem hohen Niveau greifbar ist, existieren viele theoretische und experimentelle Studien. Dennoch gibt es zahlreiche offene Fragen. Während zum Beispiel der molekulare Dissoziationsmechanismus ( $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ) schon seit längerem untersucht worden ist und als verstanden gilt, findet der Dissoziationsmechanismus, der zu radikalen Produktmolekülen führt ( $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$ ), erst seit wenigen Jahren Beachtung. Das Auffinden von Formaldehyd im interstellaren Raum macht auch das Verständnis höher angeregter Zustände interessant. Diese sind bisher nur wenig und nur vibrationsaufgelöst analysiert worden; die Rotationsstruktur ist größtenteils unbestimmt. Für diese Untersuchungen benötigt man hochauflösende empfindliche laser-spektroskopische Methoden, mit denen man idealerweise quantitative Aussagen über die Besetzung der Quantenzustände treffen kann. Zusätzlich wäre es wünschenswert, eine zustandsselektive Methode zur Aufnahme von Spektren zu höher angeregten Zuständen zur Verfügung zu haben, die durch eine geringe Anzahl von Übergängen charakterisiert sind, womit die Zuordnung dieser erleichtert wird.

In dieser Arbeit wurden verschiedene spektroskopische Techniken angewendet, die die obengenannten Forderungen im jeweiligen Experiment erfüllen:

Mit Hilfe der Photofragmentanregungsmethode (Photofragment Excitation oder PHOFEX) wurde der radikale Dissoziationskanal,  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$  studiert. Das Auftreten des Dissoziationsproduktmoleküls HCO in einem bestimmten Quantenzustand wurde in Abhängigkeit von der Anregung des Muttermoleküls  $\text{H}_2\text{CO}$  in verschiedene Rotationszustände oberhalb der Dissoziationsgrenze analysiert. Dafür wurden hier zwei vibronische Zustände untersucht,  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_2 2^14^3$  an der Schwelle zum radikalen Dissoziationskanal und  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_2 2^34^1$  an der Schwelle zur radikalen Dissoziation von Formaldehyd über den niedrigsten Tripletzustand  $\tilde{\text{a}}^3\text{A}_2$ . Um die Quantenausbeute für einen solchen Prozess zu bestimmen, benötigt man eine absorptionsartige Methode, mit der der Anregungsprozess in Formaldehyd aufgezeichnet werden kann. Zu diesem Zweck wurde das entartete Vierwellenmischen (degenerate four-wave mixing, DFWM) verwendet, wobei das Auftreten der Dissoziationsprodukte in einem bestimmten Quantenzustand mit laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) gemessen wurde. Die Quantenausbeute hängt sehr stark davon ab, in

welches Rotationsniveau im angeregten vibronischen Zustand Formaldehyd angeregt wurde. Im Speziellen ergibt sich für die Photodissoziation aus dem  $\tilde{A}^1A_2 2^34^1$  Niveau, dass alle überprüften Produktquantenzustände vornehmlich aus der Dissoziation von zwei spezifischen Rotationsniveaus resultieren, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um Dissoziation aus dem Tripletzustand handelt.

In weiteren Experimenten wurde überprüft, ob sich die nichtlineare Methode des entarteten Vierwellenmischen als absorptionsartige Methode eignet, mit der die Besetzungszahlen von Quantenzuständen bestimmt werden können, wie es bei den PHOFEX-Auswertungen benötigt wird. Daher wurde die Abhängigkeit der DFWM-Signalstärke von der Intensität der eingehenden elektrischen Felder und deren Polarisierungen untersucht und mit zwei theoretischen Modellen von Abrams und Lind (R. L. Abrams and R. C. Lind, *Optics Letters*, 2:94-96, 1978), und Williams, Rahn und Zare (S. Williams and R. N. Zare and L. A. Rahn, *Journal of Chemical Physics*, 101:1072-1092, 1994) verglichen. Zusätzlich wurden gleichzeitig Spektren mit Hilfe der entarteten Vierwellenmischmethode, laser-induzierter Fluoreszenz und Cavity Ring-down (CRD) Spektroskopie aufgenommen und verglichen. Das Sättigungsverhalten einiger Übergänge in der  $0_0^0$  Bande des  $\tilde{A}^1\Pi_u-\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  Überganges von  $C_3$  und in der  $2_0^14_0^3$  Bande des  $\tilde{A}^1A_2-\tilde{X}^1A_1$  Überganges von Formaldehyd wurde untersucht. Außerdem wurden DFWM Spektren mit drei verschiedenen Anordnungen der Polarisationsvektoren der Felder zueinander aufgenommen. Man sieht aus diesen Experimenten, dass es essentiell ist, sowohl die Polarisationsanordnung als auch die Intensität der eingehenden Laserstrahlung zu kontrollieren, um aus DFWM-Spektren quantitative Aussagen über die Besetzungszahlen treffen zu können.

Die Rotationsstruktur des prädissoziativen vibrationsangeregten  $2^25^1$  Zustandes im  $\tilde{A}^1A_2$  Niveau wurde mit zweifarbigem resonantem Vierwellenmischen (two-color resonant four-wave mixing, TC-RFWM) bestimmt. Ein Zweifarbenspektrum erhält man, indem man die Wellenzahl des ersten Feldes in Resonanz mit einem starken Übergang zum  $2^24^1$  Zustand im  $\tilde{A}^1A_2$  Niveau einstellt, während der  $2^25^1$  Zustand durch Durchstimmen der Wellenzahl des zweiten Feldes abgefragt wird. Der erste Schritt ermöglicht die Vorauswahl eines Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand, sodass nur noch wenige Übergänge in den  $2^25^1$  Zustand möglich sind, sodass das Spektrum stark vereinfacht wird und eine rasche Zuordnung möglich ist. Die Rotationskonstanten für einen starren Rotor und der Bandensprung des  $2^25^1$  Niveaus wurden bestimmt:  $T_0 = 33508.88(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 8.2667(53) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1.1029(18) \text{ cm}^{-1}$  und  $C = 0.9955(20) \text{ cm}^{-1}$ . Die Überprüfung der Zuordnung der Übergänge gelang durch die Vorauswahl von Zuständen durch Übergänge in der  $2_0^25_0^1$  Bande und der Aufnahme von Spektren zum  $2^24^1$  Niveau. Die Rotationskonstanten für den  $2^24^1$  Zustand konnten so berechnet werden und stimmen mit den Literaturwerten überein.

Die Doppelresonanz-Multiphotonionisations-Methode diente zur rotatorischen Charakterisierung der drei niedrigsten Vibrationsniveaus im  $^1A_2(3p_x)$  Rydbergzustand. Dafür wurde ein Anregungsschema gewählt, in dem im ersten Anregungsschritt ein Übergang vom elektronischen Grundzustand zum  $\tilde{A}^1A_2 2^14^3$  oder  $\tilde{A}^1A_2 2^24^1$  Niveau ausgewählt wurde. Die aus wenigen Übergängen bestehenden Doppelresonanzspektren entsprechen den

Übergängen vom vorausgewählten Rotationszustand im  $\tilde{A}^1A_2 2^14^3$  oder  $\tilde{A}^1A_2 2^24^1$  Niveau zum  $^1A_2(3p_x)$  Zustand. Der Bandenursprung und die Rotationskonstanten des  $^1A_2(3p_x) 0^0$  Niveaus konnten so bestimmt werden:  $T_0 = 67728.939(82) \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 9.006(19) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1.331(20) \text{ cm}^{-1}$  und  $C = 1.135(22) \text{ cm}^{-1}$ . Die zwei niedrigsten angeregten Vibrationsniveaus,  $^1A_2(3p_x) 6^1$  und  $^1A_2(3p_x) 4^1$ , sind durch eine starke Corioliswechselwirkung gekoppelt, die die Beobachtung der vibronisch-verbotenen Übergänge zum  $6^1$  Zustand ermöglicht. Die Wellenzahlen der beiden Normalschwingungen ( $\tilde{\nu}_6 = 808.88(25) \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_4 = 984.92(26) \text{ cm}^{-1}$  als auch die Coriolis-Kopplungskonstante ( $\xi_{4,6}^a = \text{cm}^{-1}$ ) konnten bestimmt werden und sind vergleichbar mit den entsprechenden Größen für andere elektronische Zustände.