



Doctoral Thesis

Non-adiabatic ab initio molecular dynamics and the electronically excited states of small hydrocarbon radicals

Author(s):

Hostettler, Jonas M.

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006032274> →

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 No. 18629

**Non-Adiabatic Ab Initio Molecular Dynamics
and the Electronically Excited States
of Small Hydrocarbon Radicals**

A dissertation
submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ETH ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Jonas M. Hostettler

Dipl. Chem.

born May 5, 1978

citizen of Rüschegg BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner

Prof. Dr. Martin Quack, co-examiner

Zürich, 2009

Abstract

Small hydrocarbon radicals play a key role in combustion chemistry, in hydrocarbon crackers and in certain regions of the atmosphere as well as in the interstellar space. The emergence of such radicals requires high energy environments where the energy can be transfused by heat or by light. Thermally induced processes thereby occur almost exclusively in the electronic ground state of a molecule whereas photoexcited molecules can react in different electronic states resulting in much more complex reaction mechanisms.

The subject of this thesis is the investigation of the photophysical processes, the reaction mechanisms and the kinetics of the reactions that occur upon excitation of small hydrocarbon radicals to their first electronically excited state. Furthermore, the characterization and the localization of several electronically excited states of small hydrocarbon radicals was conducted. All the work described in this thesis is based on computational simulations that were carried out in parallel to experimental investigations in our group.

In order to calculate the molecular dynamics of photoexcited molecules *ab initio*, a computer program was written which calculates the movements of the atoms during a photoreaction. Thereby it also determines in which electronic state the molecule is at any time. This program interacts with available quantum chemical software packages in order to obtain the energies, energy gradients and nonadiabatic couplings between the electronic states of the molecule under investigation.

Before we inspected the nonadiabatic molecular dynamics of the ethyl radical, C_2H_5 , we simulated the dissociation dynamics of a microcanonical ensemble of ethyl radicals in the electronic ground state with UHF and DFT potentials. The chosen ex-

citation energy of 120 kcal/mol is equal to the excitation energy of the \tilde{A} -state of the ethyl radical. We obtained rate constants for unimolecular dissociation to ethylene, C_2H_4 , and a hydrogen atom, H, in agreement with previous RRKM calculations, but for the DFT quasiclassical trajectories we observed biexponential lifetime distributions for highly energized C_2H_5 with one lifetime similar to RRKM values and one of about 5 ps. The rotational angular momentum has no significant impact on the reaction rates or the kinetic energy release.

In order to evaluate the effects of the photophysical processes on the dissociation dynamics of the ethyl radical, C_2H_5 , we then simulated the dissociation dynamics following electronic excitation to the \tilde{A} -state. Nonadiabatic dissociation dominates and produces ground state ethylene and fast hydrogen atoms with an anisotropic angular distribution. Surface hopping also generates hot ground state ethyl radicals followed ultimately by unimolecular dissociation to C_2H_4+H . The calculated excited state lifetime and the product recoil energy distribution obtained from an ensemble of trajectories are consistent with previous experiments and suggest that a strictly nonadiabatic mechanism can account for nonradiative decay. This process is in competition with adiabatic dissociation producing electronically excited state ethylene and H, a dissociation channel that has not yet been experimentally observed. The branching ratio between adiabatic and nonadiabatic dissociation pathways depends sensitively on the quality of the potential energy surfaces. At the multireference configuration interaction with singles and doubles level of theory, 15% of all trajectories dissociate adiabatically.

In order to find out whether the allyl radical, C_3H_5 , can cyclize to cyclopropyl radical, C_3H_5 , by photoexcitation, we simulated the photochemical deactivation pathways of the allyl radical following electronic excitation to the \tilde{A} -state. The electronically nonadiabatic dynamics mediated by two conical intersections produces predominantly hot ground state allyl radicals along both the disrotatory and conrotatory photochemical deactivation pathways with a near synchronous rotation of the terminal methylene groups. The electrocyclic transformation of the allyl radical to the cyclopropyl radical is a minor channel accounting for 8% of all trajectories with 98% of them following the disrotatory pathway.

High level calculations were performed in order to assign the excited states of

the allyl radical, 2-methylallyl radical, C_4H_7 , (E)-1-methylallyl radical, C_4H_7 , and (Z)-1-methylallyl radical, C_4H_7 . Whereas the higher lying 3p Rydberg states cannot be predicted with high accuracy, the two lowest excited states of π^* and 3s Rydberg character can be calculated with high precision.

Zusammenfassung

Kleine Kohlenwasserstoffradikale spielen eine Schlüsselrolle in Verbrennungsprozessen, beim "Cracken" wie auch in gewissen Bereichen der Atmosphäre und im interstellaren Raum. Das Auftreten solcher Radikale bedingt eine Hochenergieumgebung, in der die Energie entweder als Wärme oder als Licht übertragen werden kann. Dabei verlaufen thermische Reaktionen fast ausschliesslich im elektronischen Grundzustand eines Moleküls während photoangeregte Moleküle in verschiedenen elektronischen Zuständen reagieren und deshalb komplexere Reaktionsmechanismen haben.

Der Gegenstand dieser Dissertation ist die Untersuchung der photophysikalischen Prozesse, der Reaktionsmechanismen und der Kinetik, die durch die Anregung von kleinen Kohlenwasserstoffradikalen in ihren ersten elektronisch angeregten Zustand erfolgen. Darüber hinaus wurden mehrere elektronische Zustände von kleinen Kohlenwasserstoffradikalen charakterisiert und lokalisiert. Die gesamte Arbeit, die in dieser Dissertation vorgestellt wird, basiert auf Computersimulationen welche parallel zu Experimenten in unserer Gruppe durchgeführt wurden.

Um die nichtadiabatische Molekulardynamik von photoangeregten Molekülen *ab initio* zu simulieren, wurde ein Computerprogramm geschrieben, das die Bewegungen der Atome während einer Photoreaktion berechnet. Dabei wird auch bestimmt, in welchem elektronischen Zustand sich das Molekül zu jedem Zeitpunkt befindet. Dieses Programm interagiert mit einem erhältlichen quantenchemischen Computerprogrammpaket, um die Energien, Energiegradienten und die nichtadiabatische Kopplungen der elektronischen Zustände des untersuchten Moleküls zu erhalten.

Bevor wir die nichtadiabatische Molekulardynamik des Ethylradikals, C_2H_5 , untersuchten, simulierten wir die Dissoziationsdynamik eines mikrokanonischen Ensem-

bles von Ethylradikalen im elektronischen Grundzustand mit UHF und DFT Potentialen. Dabei betrug die gewählte Anregungsenergie 120 kcal/mol, was der Anregungsenergie des \tilde{A} -Zustands des Ethylradikals entspricht. Wir erhielten Reaktionsraten für die unimolekulare Dissoziation zu Ethen, C_2H_4 , und Wasserstoff, H, die mit früheren RRKM Rechnungen übereinstimmen. Allerdings beobachteten wir bei den quasiklassischen DFT Trajektorien einen biexponentiellen Zerfall. Dabei entspricht die eine Lebenszeit den RRKM Werten, während die ungewöhnlich lange Lebenszeit etwa 5 ps beträgt. Das Rotationsmoment hatte dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsraten oder die freigesetzte kinetische Energie.

Um die Effekte der photophysikalischen Prozesse auf die Dissoziationsdynamik des Ethylradikals, C_2H_5 , zu untersuchen, simulierten wir die Reaktion nach der Anregung in den \tilde{A} -Zustand. Nichtadiabatische Dissoziation dominiert und produziert Ethen im Grundzustand und schnelle Wasserstoffatome mit einer anisotropen Winkelverteilung. Sprünge vom angeregten Zustand in den Grundzustand führen zu heißen Ethylradikalen im Grundzustand, die letztendlich unimolekular zu C_2H_4 und H dissoziieren. Die berechnete Lebensdauer des angeregten Zustands und die Freisetzung kinetischer Energie des Trajektorienensembles stimmen mit früheren Experimenten überein und weisen auf einen nichtadiabatischen Mechanismus hin, womit der nichtradiative Zerfall erklärt werden kann. Dieser Prozess ist in Konkurrenz mit einer adiabatischen Dissoziation, die zu elektronisch angeregtem Ethen und Wasserstoff führt - ein Dissoziationskanal, der bisher jedoch noch nicht experimentell beobachtet wurde. Das Verzweigungsverhältnis zwischen adiabatischem und nichtadiabatischem Pfad hängt empfindlich von der Qualität der Potentialenergiefläche ab. Mit der *multireference Configuration Interaction with Singles and Doubles* Methode dissoziieren 15% aller Trajektorien adiabatisch.

Um herauszufinden, ob das Allylradikal, C_3H_5 mittels Photoanregung zum Cyclopropylradikal, C_3H_5 cyclisieren kann, simulierten wir die photochemischen Deaktivierungspfade des Allylradikals nach seiner Anregung in den \tilde{A} -Zustand. Die von zwei konischen Durchschneidungen dominierte, elektronisch nichtadiabatische Dynamik produziert hauptsächlich heiße Allylradikale im Grundzustand. Dabei folgt die Reaktion sowohl dem disrotatorischen als auch dem konrotatorischen pho-

tochemischen Pfad mit fast synchroner Rotation der terminalen Methylengruppen. Die electrocyclische Transformation des Allylradikals zum Cyclopropylradikal ist ein Nebenkanal der 8% aller Trajektorien ausmacht, wobei 98% davon dem disrotatorischen Pfad folgen.

Rechnungen auf hohem theoretischem Niveau der angeregten Zustände des Allylradikals, des 2-Methylradikals, C_4H_7 , des (E)-1-Methylallylradikals, C_4H_7 , und des (Z)-1-Methylallylradikals, C_4H_7 , wurden durchgeführt. Während die höher liegenden 3p Rydberg Zustände nicht mit hoher Genauigkeit vorausgesagt werden können, stimmen die Berechnungen der zwei tiefsten angeregten Zustände mit π^* und 3s Rydberg Charakter sehr genau mit den gemessenen Werten überein.