



Doctoral Thesis

Spectroscopy and photodissociation dynamics of allylic radicals

Author(s):

Gasser, Michael

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006333617> →

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. 19368

Spectroscopy and Photodissociation Dynamics of Allylic Radicals

A dissertation
submitted to

ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

MICHAEL GASSER
Master of Chemistry University of Bern
born August 28, 1981
citizen of Belp BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner
Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner
Dr. Andreas Bach, co-examiner

Zürich, 2010

Abstract

Small hydrocarbon radicals play an important role in high energy environments, like in combustion engines, in the higher regions of the atmosphere and in interstellar chemistry. Additionally, these radicals are important intermediates in hydrocarbon cracking, possibly the largest industrial chemical process. In fact, a large part of the chemistry of those systems is often determined by the dynamics of a few key radical species. It is thus no surprise that considerable effort is devoted to a detailed understanding of gas phase radical chemistry.

We present here the spectroscopy of the allyl radical and cation as well as the spectroscopy and photodissociation dynamics of the methylallyl radicals. Our group has a long history of experimental and theoretical work based on the investigation of the spectroscopy and dynamics of small hydrocarbon radicals, especially for the allyl radical. For all the experiments we generated a cold and clean radical beam by supersonic jet pyrolysis or photolysis of suitable precursors seeded in helium. Changing from pyrolysis to photolysis reduced the rotational temperature drastically (from ≈ 250 K down to 5.5 K) and enabled us to obtain a very accurate and detailed interpretation of the vibronic structure.

We revisited the electronic spectrum of the allyl radical in the spectral region of the 3s and 3p Rydberg states and (re)assigned the four low-lying Rydberg states in the energetic order 3s (2A_1), 3p_y (2B_2), 3p_z (2A_1) and 3p_x (2B_1) with electronic origins at 40 046 cm⁻¹, 41 556 cm⁻¹, 42 230 cm⁻¹ and $\approx 43 300$ cm⁻¹. The recent high level *ab initio* calculations by Hostettler (J. M. Hostettler, PhD thesis, ETH Zürich, 2009) at the MRCI level of theory support these assignments. The PFI-ZEKE photoelectron spectra obtained following resonant multiphoton excitation *via* several selected inter-

mediate vibrational levels resolved the ambiguities in the literature about the ionization potential of the allyl radical. The ionization potential was determined to have a value of $65\,581.3(80)\text{ cm}^{-1}$ ($8.13187(99)\text{ eV}$) and agrees well with the value obtained by Xing *et al.* (*J. Chem. Phys.* **126**(17), 171101 (2007)). In addition, we assigned with the help of *ab initio* calculations more than 30 transitions to vibrational levels in the cation.

We performed extensive high-level *ab initio* calculations on the C_4H_7 ground state potential surface to explore potential dissociation channels for photoexcited methylallyl radicals into $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$, $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3$ and $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$. The lowest energy product on this surface following hydrogen loss is 1,3-butadiene + H, which is, however, only directly accessible from the 1-methylallyl radical. For the other isomer of methylallyl, 2-methylallyl, the lowest energy CH bond fission channel involves isomerization to the methylcyclopropyl radical followed by dissociation to form methylenecyclopropane + H.

In the 1-methylallyl radical, we observed for the first time the low-lying π -state ($\tilde{\text{A}}$ -state) with the electronic origin at $23\,980\text{ cm}^{-1}$ and several vibronic bands at higher energy. From Franck-Condon calculations we assumed that we probably observed the Z-isomer. Following excitation to its $\tilde{\text{A}}$ -state, 1-methylallyl loses hydrogen and we measured a rate of $3.2(12) \times 10^7\text{ s}^{-1}$ for the appearance of the H-atom photoproduct. From the Doppler profile FWHM of 3.2 cm^{-1} it followed that 36 % of the available energy goes into kinetic energy assuming 1,3-butadiene + H as the major product.

The 2-methylallyl radical was spectroscopically investigated earlier, however, after the electronic spectrum of the allyl radical was reinterpreted, we measured the vibronic spectra of the 2-methylallyl radical in higher resolution using 1+1 REMPI and 2+2 REMPI and with the photolysis radical source to obtain a lower rotational temperature. The band of the electronic origin of the 3s state is centered at $38\,342\text{ cm}^{-1}$ and we found that the transitions carrying oscillator strength appear at around $43\,300\text{ cm}^{-1}$ and assigned the band structure to the $3p_x$ and/or $3p_z$ state. Furthermore, we assigned more than 30 vibrational levels in the 3s Rydberg state of the 2-methylallyl radical and in two of its isotopologues ($\text{C}_4\text{H}_4\text{D}_3$ and C_4D_7). In addition to the spec-

troscopic investigation, we also measured the photodissociation dynamics. Following excitation at $38\,774\text{ cm}^{-1}$, 2-methylallyl loses hydrogen with a rate of $>1 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ and $1.2(1) \times 10^7\text{ s}^{-1}$. From the Doppler FWHM of $3.70(3)\text{ cm}^{-1}$ and assuming methylenecyclopropane + H as the major product, 26 % of the excess energy appears as kinetic energy.

Zusammenfassung

Kleine Kohlenwasserstoffradikale spielen eine Schlüsselrolle in der Chemie von Hochenergieumgebungen, wie z.B. in Verbrennungsmotoren als auch in höheren Schichten der Atmosphäre und im Weltraum. Zusätzlich sind diese Radikale wichtige Zwischenprodukte beim Cracken von Kohlenwasserstoffen. Dieser Prozess ist wahrscheinlich einer der wichtigsten industriellen chemischen Prozesse überhaupt. In vielen Fällen wird die Chemie dieser Systeme von der Dynamik einiger weniger Radikale dominiert. Daher gibt es ein grosses Interesse die grundlegenden Prozesse der Gasphasenradikalchemie zu untersuchen.

Wir stellen hier die Spektroskopie des Allylradikals und des Allylkations vor, wie auch die Spektroskopie und Photodissoziationsdynamik der Methylallylradikale. Unsere Gruppe ist seit vielen Jahren auf die Untersuchung der Spektroskopie und Dynamik von kleinen Kohlenwasserstoffradikalen spezialisiert, wobei der Schwerpunkt auf dem Allylradikal liegt. Bei den vorgestellten Experimenten erhalten wir einen kalten und reinen Radikalstrom indem geeignete Vorläufermoleküle, in Helium aufgenommen, thermisch (Pyrolyse) oder durch Licht (Photolyse) zersetzt werden. Wenn die Vorläufermoleküle durch Licht anstatt thermisch zersetzt werden, erhalten wir eine drastische Reduktion der Rotationstemperatur (Abnahme von ≈ 250 K auf 5.5 K). Dies wiederum erlaubt uns eine sehr genaue und detaillierte Interpretation der Schwingungsstruktur.

Wir haben das elektronische Spektrum des Allylradikals im spektralen Bereich der 3s and 3p Rydbergzustände aufgearbeitet und die vier tiefliegenden Rydbergzustände (neu) zugeordnet. Dabei ergab sich eine energetische Abfolge von 3s (2A_1), 3p_y (2B_2), 3p_z (2A_1) und 3p_x (2B_1), wobei die elektronischen Ursprünge bei $40\,046\text{ cm}^{-1}$,

41 556 cm^{-1} , 42 230 cm^{-1} und $\approx 43\,300\text{ cm}^{-1}$ zu liegen kommen. Die neusten *ab initio* Berechnungen von Hostettler (J. M. Hostettler, Doktorarbeit, ETH Zürich, 2009) mittels der MRCI Methode bestätigen diese Zuordnungen. Das PFI-ZEKE Photoelektronenspektrum wurde nach der resonanten Mehrphotonenanregung *via* mehreren ausgewählten Schwingungsniveaus erhalten und konnte die Unklarheit in der Literatur über die Ionisierungsenergie des Allylradikals beseitigen. Der gemessene Wert der Ionisierungsenergie von 65 581.3(80) cm^{-1} (8.13187(99) eV) stimmt hervorragend mit dem Wert von Xing *et. al.* (*J. Chem. Phys.* **126**(17), 171101 (2007)) überein. Zusätzlich haben wir mit der Hilfe von *ab initio* Berechnungen mehr als 30 Übergänge zu Schwingungsniveaus im Allylkation zuordnen können.

Wir haben umfangreiche und komplexe *ab initio* Berechnungen für Strukturen von C_4H_7 auf seiner Grundzustandspotentialfläche durchgeführt und konnten mögliche Dissoziationskanäle von durch Licht angeregten Methylallylradikalen zu $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$, $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ untersuchen. Das energetisch tiefliegende Produkt auf dieser Potentialfläche ist nach Abspaltung von Wasserstoff 1,3-Butadien + H. Dieses Produkt ist allerdings nur ausgehend vom 1-Methylallylradikal direkt erreichbar. Für das andere Isomer, das 2-Methylallylradikal, ist das energetisch günstigste Produkt Methylcyclopropan + H, allerdings muss das 2-Methylallylradikal zuerst eine Isomerisierung zum Methylcyclopropanradikal durchlaufen.

Der energetisch tiefliegende π -Zustand des 1-Methylallylradikals konnte zum ersten Mal experimentell nachgewiesen werden. Der elektronische Ursprung liegt bei 23 980 cm^{-1} und diverse Schwingungsniveaus bei höherer Energie konnten ebenfalls beobachtet werden. Die Franck-Condon-Rechnungen legen nahe, dass es sich beim gemessenen Spektrum vor allem um Übergänge des Z-Isomers handeln könnte. In den $\tilde{\text{A}}$ -Zustand angeregte 1-Methylallylradikale verlieren Wasserstoffatome mit einer Rate von $3.2(12) \times 10^7\text{ s}^{-1}$. Aus der Halbwertsbreite des Dopplerprofiles von 3.2 cm^{-1} folgt, unter der Annahme dass 1,3-Butadiene das Hauptprodukt ist, dass 36 % der vorhandenen Energie in kinetische Energie des Wasserstoffatoms umgewandelt werden.

Das 2-Methylallylradikal wurde bereits früher spektroskopisch untersucht, wir haben jedoch nach der Neuinterpretation des elektronischen Spektrums des Allylradikals auch die Schwingungsspektren des 2-Methylallylradikals mittels 1+1 REMPI und 2+2 REMPI gemessen. Dabei haben wir mit der Verwendung der durch Licht angeregten Zersetzung der Vorläufermoleküle eine tiefere Rotationstemperatur erreicht und die Auflösung verbessern können. Die Bande, die den Ursprung des Spektrums kennzeichnet, liegt bei $38\,342\text{ cm}^{-1}$ und die Übergänge, welche den Grossteil der Oszillatorstärke tragen wurden bei ungefähr $43\,300\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und dem $3p_x$ und/oder $3p_z$ -Zustand zugeordnet. Weiter haben wir im 2-Methylallylradikal und in zwei zusätzlichen Isotopologen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{D}_3$ und C_4D_7) über 30 Schwingungsübergänge beobachtet und zugeordnet. Ausserdem haben wir auch die lichtinduzierte Spaltung der CH-Bindung gemessen. Das 2-Methylallylradikal verliert nach Anregung mit einer Energie von $38\,774\text{ cm}^{-1}$ Wasserstoffatome mit einer Rate von $>1 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ und $1.2(1) \times 10^7\text{ s}^{-1}$. Wenn Methylencyclopropan + H als Produkt angenommen wird und die Halbwertsbreite des Dopplerprofils $3.70(3)\text{ cm}^{-1}$ beträgt, ergibt sich dass 26 % der Überschussenergie in kinetische Energie des Wasserstoffatoms übergehen.