

Time-Resolved High-Harmonic Spectroscopy of Photochemical Reactions

Doctoral Thesis

Author(s):

Tehlar, Andres

Publication date:

2018

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000331243>

Rights / license:

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

DISS. ETH No. 25331

Time-Resolved High-Harmonic Spectroscopy of Photochemical Reactions

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANDRES DEMIAN TEHLAR

MSc Interdisciplinary Sciences
ETH Zurich

born on 21.03.1986

citizen of
Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hans Jakob Wörner, examiner
Prof. Dr. Jeremy Richardson, co-examiner

2018

ABSTRACT

The investigation of the electronic structure of molecules during chemical reactions is one of the major objectives of modern chemistry. Direct experimental observations to the change of the electronic properties of molecules whilst they react would greatly benefit the understanding of the selectivity and outcome of chemical reactions. The high-harmonic generation process, with its unique sensitivity to the electronic structure of the participating molecule and its inherently high temporal resolution, is tailored exactly towards this purpose. The aim of the work presented in this thesis is to push the understanding of the investigated photochemical reactions as well as to demonstrate the experimental possibilities of probing photo-reactions with high-harmonic generation.

An introduction to the concepts of Time-Resolved High-Harmonic Spectroscopy (TRHHS) is presented in chapter 1 and an overview of previous experimental results obtained with this technique is shown. The most important parts of the experimental setup and techniques are explained in chapter 2. Special attention is given to the method to produce ultrashort pulses (~ 30 fs) in the deep ultraviolet (UV) and to setup and align a TRHHS experiment in order to probe the dynamics during a photo-reaction.

Chapter 3 presents a detailed theoretical study on the photo-reaction of NO_2 after excitation with a laser pulse centered around 400 nm, providing insights into the background processes and driving forces during a chemical reaction. The reaction encompasses the fast initial motions of the molecule and multiple crossings of a conical intersection before wave-packet diffusion and partial dissociation sets in. The accuracy of the simulation is shown by comparing the theory to time-dependent photoelectron spectroscopy by using a semi-classical multi-dimensional reflection method to calculate the spectra. The chapter describes a model that enables the interpretation of the experimental results and also provides the first basis for more accurate modeling of the TRHHS signal of the reaction. As an additional result of this project, new extensive potential surfaces of the NO_2 -system for the lowest two neutral $^2A'$ states (both, adiabatic and diabatic), as well as each of the two lowest lying $^1A'$, $^1A''$, $^3A'$, and $^3A''$ states of the cation have been made available.

The proposed model to simulate TRHHS signals is presented in more detail in chapter 5, before it is used for comparison with experimental spectra of aligned small organic molecules (1,3-cyclohexadiene and benzene). The following chapter 6 presents the newly obtained experimental TRHHS data, starting with the photodissociation of CH_3I and CF_3I when excited at 266 nm and probed with high-harmonic generation using 800 nm, showing the sensitivity of TRHHS to their dissociation.

Chapter 7 contains new experimental results on the photo-dissociation and the conical intersection dynamics of NO_2 when generating high-harmonic spectra with 1420 nm. The experimental observations are compared to the theoretical results of chapter 3 and the previously performed experiments on this molecular system. While the results are similar to the observations in the experiments with a probe centered at 800 nm, the conical intersection dynamics show a shift in modulation of 30 fs with respect to each other.

Finally, chapter 8 focuses on the observations on the pericyclic ring-opening of 1,3-cyclohexadiene when excited with 30 fs long 266 nm pulses and probed with high-harmonic generating pulses centered at 1420 nm. This shows the potential of TRHHS to resolve photo-reactions on a very short timescale and demonstrates its extension to medium-sized molecules.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der elektronischen Struktur von Molekülen während chemischer Reaktionen ist eines der grossen Ziele der modernen Chemie. Ein direkter experimenteller Zugang zu den sich ändernden elektronischen Eigenschaften von Molekülen, während der Reaktion, würde das Verständnis von Selektivität und Ausgang von chemischen Reaktionen stark fördern. Der Prozess der Erzeugung hoher Harmonischer ist hierfür optimal geeignet, da er ausserordentlich stark von der elektronischen Struktur des beteiligten Moleküls abhängt und intrinsisch eine grosse Zeitauflösung mit sich bringt. Das Ziel der Arbeit, die in dieser Dissertation vorgestellt wird, ist es, das Verständnis der untersuchten photochemischen Reaktionen zu vertiefen und die experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung von photochemischen Reaktionen mittels Erzeugung von hohen Harmonischen aufzuzeigen.

Eine Einführung in die Konzepte der zeitaufgelösten hohen harmonischen Spektroskopie (TRHHS von time-resolved high-harmonic spectroscopy) wird in Kapitel 1 gegeben. Des Weiteren werden frühere experimentelle Ergebnisse, basierend auf dieser Technik, vorgestellt. Die wichtigsten Bestandteile des experimentellen Aufbaus und die experimentellen Techniken werden in Kapitel 2 erklärt. Speziell wird darauf eingegangen, wie man kurze (≈ 30 fs) Lichtpulse im tiefen ultravioletten (UV) Spektralbereich erzeugen kann, um zeitaufgelöste hohe Harmonische Spektroskopie-Experimente an Photoreaktionen durchführen zu können.

In Kapitel 3 wird eine theoretische Studie über die Photoreaktion von NO_2 nach einer Laseranregung bei 400 nm präsentiert. Sie gibt ein tiefgreifendes Verständnis für treibenden Kräfte und Prozesse während der chemischen Reaktion. Während der Reaktion findet zuerst eine schnelle Bewegung des Moleküls und mehrmaliges Durchqueren einer konischen Überschneidung statt, bevor das molekulare Wellenpaket zerfliesst und teilweise dissoziiert. Die Präzision der Simulation wird anhand eines Vergleichs der Theorie mit experimentellen zeitabhängigen Photoelektronenspektren aufgezeigt. Die Spektren werden mit Hilfe einer semiklassischen multidimensionalen Reflektionsmethode berechnet. Die Ergebnisse ermöglichen die Interpretation der experimentellen Resultate und stellen einen ersten Schritt in Richtung der detaillierten Simulation der zeitaufgelösten hohen harmonischen Spektroskopie an dieser Reaktion dar. Ein weiteres Ergebnis dieses Projektes ist die Berechnung neuer ausgedehnter Potentialflächen für das NO_2 -System. Sowohl die Potentialflächen der zwei energetisch tiefstliegenden $^2A'$ Zustände des neutralen Moleküls inklusive deren Diabatisierung, als auch die Potentialflächen der zwei jeweilig tiefstliegenden $^1A'$, $^1A''$, $^3A'$ und $^3A''$ Zustände des Kations wurden veröffentlicht.

Das vorgeschlagene Modell zur Berechnung des Signals von zeitaufgelöster ho-

her harmonischer Spektroskopie wird in Kapitel 5 tiefergehend besprochen, bevor die Ergebnisse mit experimentellen Spektren von ausgerichteten kleinen organischen Molekülen (1,3-Cyclohexadien und Benzol) verglichen werden. Das darauf folgende Kapitel 6 stellt neu gemessene zeitaufgelöste hohe harmonische Spektren vor. Hierzu wird die Photodissoziation von CH_3I und CF_3I nach einer Anregung bei 266 nm mit einer nachfolgenden Erzeugung von hohen Harmonischen mit 800 nm untersucht. Es zeigt sich, dass TRHHS auf die Dissoziation empfindlich ist. Kapitel 7 enthält neue TRHHS Ergebnisse für die Photodissoziation und die Dynamik an konischen Überschneidungen in NO_2 bei Erzeugung von hohen Harmonischen mit 1420 nm. Die experimentellen Beobachtungen werden mit den Resultaten aus Kapitel 3 und früheren TRHHS-Messungen an NO_2 verglichen. Während die Resultate sehr ähnlich zu den Ergebnissen von TRHHS bei 800 nm sind, weist die Modulation durch die Bewegung in der konischen Überschneidung einen Zeitversatz von 30 fs auf.

Schliesslich werden in Kapitel 8 die Ergebnisse von zeitaufgelöster hoher harmonischer Spektroskopie an der perizyklischen Ringöffnungs-Reaktion in 1,3-Cyclohexadien nach einer Anregung mit einem kurzen Puls von 30 fs bei 266 nm präsentiert. Es zeigt die Möglichkeiten von TRHHS, auch ultraschnelle Reaktionen zeitlich aufzulösen und beweist die Anwendbarkeit der Methode auf mittel-grosse Moleküle.