



Doctoral Thesis

Four-wave mixing spectroscopy of small carbon clusters

Author(s):

Sych, Yaroslav

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010153020> →

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.-No. ETH 21680

Four-Wave Mixing Spectroscopy of Small Carbon Clusters

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

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
Yaroslav Sych

M. sc., Bauman Moscow State
Technical University

born on 07.05.1983

citizen of Russian Federation

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

2014

Abstract

Molecular states can play the role of "gate-ways" through which the population flows towards thermodynamic equilibrium. After a chemical transformation takes place, the excess energy is released into the environment *via* molecular motion. Partition functions built on rotational, vibrational and electronic states allow accurate estimation of the standard enthalpy of formation for combustion modeling. Since errors in the heat of formation are translated into errors in the activation energy of equilibrium constants, poorly known thermochemical data can be a serious problem. In contrast to stable molecules where the standard enthalpy of formation is generally accessible from direct calorimetric measurements, values for radicals stem mainly from spectroscopic experiments (*vide infra*). Where such experiments are not available, *ab initio* calculations or estimations based on group additivity or hydrogen bond increments are applied. However, such estimated values must be treated cautiously, substantial uncertainty limits need to be assigned.

In this work we apply nonlinear four-wave mixing spectroscopy for the selective detection of radical species which are relevant for combustion chemistry. For example C_2 and C_3 may play a significant role in the formation of soot and polyaromatic hydrocarbons [1, 2], the formation of carbon nanostructures [3] (*e.g.* carbon nano-tubes [4], fullerenes [5]) and astro-chemistry [6–8]. In our studies several four-wave mixing energy level schemes are employed to study electronic states of different spin multiplicity relative to the ground state of the respective C_2 and C_3 molecular species. Note that in the dipole approximation it is not possible to couple two states of different spin multiplicities by a single molecule dipole operator μ_{xyz} due to the $\Delta S = 0$ selection rule. Levels that are inaccessible by optical transitions are called dark states in contrast to the dipole allowed transitions to bright states. Bright states can be detected in linear absorption spectroscopy by observation of the attenuation of the transmitted light or in emission by measuring the fluorescence from excited molecular states. Dark states may appear as weak resonances near strong transitions to bright states but are mostly not observed. However, it is important to mention that dark states can be dynamically active and play an important role in energy transfer processes governing intra- and intermolecular energy redistribution. The aim of this work is to explore advantages of the two-color resonant four-wave mixing spectroscopy (TC-RFWM) for the detection of dark states. Application of TC-RFWM spectroscopy simplifies the evaluation of perturbed spectra due to the $\Delta J = \pm 1, 0$ selection rule, where J denotes the total angular momentum, in the spectral region where the density of molecular states is high. In addition, the TC-RFWM signal is essentially background free because it appears in emission and is scattered in the well-defined "phase matched" direction.

Perturbation effects provide ways to observe dark states *via* interaction with optically accessible bright states. We perform double resonance two-color four-wave mixing measurements in the spectral range of the "Swan system" ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) of the C_2 radical. The $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ transition is observed in the emission of most hydrocarbon flames. In recent work we demonstrate that the vibrational level $d^3\Pi_g$, $v = 6$ is perturbed by the quintet $1^5\Pi_g$ state [9]. The quintet state is observed through an intensity borrowing mechanism which renders the otherwise inaccessible dark state visible by acquiring partial character of the bright state. In particular, the $1^5\Pi_g$ state gains some triplet character through spin-orbit interaction with the closely spaced $d^3\Pi_g$ state. The narrow band ($\Delta\nu = 0.02 \text{ cm}^{-1}$) PUMP lasers of the same frequency selectively excite levels of a defined angular momentum J . The signal photons are generated *via* the nonlinear polarization induced by the interaction of one PROBE and two PUMP lasers. By intermediate level labeling of a specific J -level, it is possible to record a simplified spectrum due to the stringent $\Delta J = \pm 1, 0$ selection rules. On the example of C_2 we demonstrate that the combination of the double resonance selection rules and the coherence of the four-wave mixing technique results in a favorable detection of dark states. In spite of the fact that in linear spectroscopy weak resonances can also be detected it is usually hard to assign the spectral lines to a particular dark state due to the congested nature of the recorded spectrum containing intense transitions to the bright states. A rotational analysis of measured TC-RFWM spectra revealed the five spin-levels of the dark $1^5\Pi_g$ state crossing the three spin-levels of the bright $d^3\Pi_g$ state. The presence of the dark $1^5\Pi_g$ state rationalizes the anomalous non-thermal emission observed by Fowler in 1910 [10].

The perturbation facilitated TC-RFWM (PF TC-RFWM) technique is applicable to detect the triplet manifold of the C_3 molecule exhibiting a $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ground state. Excited triplet rovibronic levels are accessed by taking advantage of the strong spin-orbit interaction in the intermediate levels. The addressed J -levels occur in the vicinity of the "Comet band" ($\tilde{A}^1\Pi_u - \tilde{X}^1\Sigma_g^+$) where the bright $\tilde{A}^1\Pi_u$ and the dark $^3\Sigma_u^-$ vibronic levels interact. Selective tuning of the PUMP lasers to the intermediate levels with substantial triplet or singlet character facilitates the observation of the respective spin multiplicity levels in the final state. A new triplet vibronic $^3\Pi_g$ state (of $^3\Delta_u$ electronic symmetry) has been detected [11]. *Ab initio* calculations for the C_3 singlet and triplet states have been performed to confirm the experimental assignments.

Zusammenfassung

Kopplungen zwischen molekularen Quantenzuständen ermöglichen Durchgänge, durch welche die Energie von einem Zustand A zu einem Zustand B, bis hin zum thermischen Gleichgewicht transferiert werden kann. Die überschüssige Energie nach einer chemischen Umwandlung wird letztlich an die Umgebung abgegeben. Die Kenntnis der Zustands-summe als Funktion von rotations-, vibrations- und elektronischen Quantenzuständen ermöglicht eine genaue Bestimmung von Standardbildungsenthalpien, welche *z.B.* zur Modellierung thermochemischer Reaktionen in der Verbrennungsforschung benötigt werden. Fehler in der Bestimmung der Reaktionsenthalpien führen zu Ungenauigkeiten in der Berechnung der Aktivitätsenergien und der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten. Fehler in der Bestimmung von Reaktionskonstanten durch ungenaue oder ungewisse thermochemische Daten sind ein grundlegendes Problem bei der Beschreibung adäquater Reaktionskinetiken. Im Gegensatz zu stabilen Molekülen, bei welchen Standardenthalpien kalorimetrisch sehr genau bestimmt werden können, ist die Bestimmung entsprechender Daten für chemische Radikale im Wesentlichen durch spektroskopische Messmethoden gegeben. Ist der spektroskopische Zugang nicht gegeben, dienen *ab initio* Rechnungen oder Abschätzungen durch Addition bekannter chemischer Gruppen und Wasserstoff als Bestimmungsgrundlage. Abgeschätzte Enthalpie Bestimmungen müssen jedoch mit Vorsicht und unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen betrachtet werden.

Zur zustandsselektiven Bestimmung verbrennungsrelevanter Radikale wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode der nicht linearen Vier-Wellen-Misch-Spektroskopie angewandt. Di-Carbon (C_2) und Tri-Carbon (C_3) Radikale spielen eine Rolle beim Aufbau von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, bei der Entstehung von Russ [1, 2], bei der Bildung von Kohlenstoff Nanostrukturen [3], (*z.B.* nano-Röhrchen[4], Fullerene [5]) und in der Astrochemie [6–8]. Zur Untersuchung elektronisch angeregter Zustände mit unterschiedlicher Spin Multiplizität wurden am Beispiel von C_2 und C_3 verschiedene Varianten der Vier-Wellen-Misch Spektroskopie angewendet. In Dipolnäherung ist der Ein-Photon-Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin Multiplizität aufgrund der Auswahlregel $\Delta S = 0$ nicht erlaubt. Zustände, die optisch nicht angeregt werden können, bezeichnet man als dunkle Zustände (dark states) währenddessen, die durch optische Anregung zugänglichen Zustände als hell (bright) beschrieben werden. Optisch helle Zustände können durch lineare Absorptionsspektroskopie oder Fluoreszenzdetektion beobachtet werden. Dunkle Zustände können indirekt durch entsprechen Kopplungen zu hellen Zuständen nachgewiesen werden. Obwohl sie schwierig zu beobachten sind, haben dunkle Zustände einen wesentlichen Einfluss auf die molekulare Dynamik und spielen eine wichtige Rolle bei Intra- und Inter-Energietransfer Prozessen. Ein Ziel dieser

Arbeit war es, die Vorteile der resonanten Zwei-Farben Vier-Wellen Mischmethode (TC-RFWM) zur Detektion dunkler Zustände zu nutzen. Die Anwendung der TC-RFWM Spektroskopie vereinfacht die Spektren gemischter Zustände und deren Auswertung in Regionen hoher spektraler Liniendichte aufgrund der $\Delta J = \pm 1, 0$ Auswahlregel. TC-RFWM ist im Wesentlichen eine hintergrundfreie Messmethode, da die Signale aufgrund des kohärenten phasenangepassten Anregungsprozesses in eine spezifische Richtung propagieren und deshalb von störenden Lichtquellen örtlich getrennt werden können.

Die Störung "heller" Zustände durch die Kopplung an dunkle Zustände ermöglicht den Nachweis der Letzteren. In dieser Arbeit wurde der spektrale Bereich des C_2 "Swan" Bandensystems ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) mittels TC-RFWM untersucht. In diesem Zusammenhang konnte die Störung des vibronischen $d^3\Pi_g$, $v = 6$ durch den $1^5\Pi_g$ Quintett Zustand nachgewiesen werden [9]. In diesem Fall erhält der $1^5\Pi_g$ Zustand teilweise Triplet Charakter aufgrund der Spin-Bahn Kopplung zum benachbarten $d^3\Pi_g$ Zustand. Am Beispiel von C_2 konnte gezeigt werden, dass die inhärente Kombination von doppel-Resonanz Spektroskopie und kohärenter Signalerzeugung in TC-RFWM einen grossen Vorteil bei der Detektion dunkler Zustände bietet. Obwohl auch mit linearen spektroskopischen Methoden schwache Übergänge zu dunklen Zuständen beobachtet werden können, ist es oftmals schwierig, aufgrund der hohen Liniendichte, die Übergänge den entsprechenden Linien zuzuordnen. Eine detaillierte Rotationsanalyse der gemessenen TC-RFWM Spektren zeigt deutliche Signaturen der fünf Spin Zustände des $1^5\Pi_g$ im Bereich des C_2 "Swan" Bandensystems. Der Einfluss des $1^5\Pi_g$ Zustands erklärt die von Fowler [10] und später auch anderen [12–14] beobachteten Anomalitäten im Emissionsspektrum von C_2 .

Im weitem Verlauf dieser Arbeit wurden die Triplet Zustände des C_3 Radikals mit Hilfe der "perturbation facilitated" TC-RFWM Methode untersucht. Hierbei konnten die C_3 Triplet Zustände vom $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ Grundzustand via diverser Zwischenzustände, aufgrund der vorliegenden Spin-Bahn Wechselwirkung, angeregt werden. Die für die Übergänge relevanten Zwischenzustände im "Comet Band" ($\tilde{A}^1\Pi_u - \tilde{X}^1\Sigma_g^+$) sind Linearkombinationen der hellen ($\tilde{A}^1\Pi_u$) und dunklen (${}^3\Sigma_u^-$) Zustände. Die gezielte Anregung von Zwischenzuständen mit unterschiedlich gewichteter Spin-Multiplizität (Verhältnis Singlett-Triplet Charakter) ermöglicht die Selektion der Endzustände. Mit dieser Methode konnte ein neuer vibronischer Triplet Zustand ${}^3\Pi_g$ nachgewiesen werden [11]. Zusätzlich durchgeführte *ab initio* Berechnungen bestätigten die experimentellen Ergebnisse.