



## Doctoral Thesis

# High-resolution photoelectron spectroscopy

**Author(s):**

Vasilatou, Konstantina

**Publication Date:**

2013

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009942715> →

**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 Nr. 20943

# High-resolution photoelectron spectroscopy

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Konstantina Vasilatou

Diploma in Chemistry, University of Athens

born 06.11.1980

citizen of Greece

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. F. Merkt, examiner

Prof. Dr. R. Signorell, co-examiner

2013

# Abstract

This thesis is concerned with the use and further development of high-resolution pulsed-field ionisation zero-kinetic-energy (PFI-ZEKE) photoelectron spectroscopy to investigate the energy level structure of molecular cations with small rotational constants. Three molecules have been selected for this purpose:  $\text{Xe}_2$  being the largest stable rare-gas dimer and propene and cyclopropene as two medium-sized asymmetric-top organic molecules exhibiting large-amplitude motions. The spectroscopic information on the ionised forms of these molecules that is available in the literature is either scarce or incomplete as a consequence of the experimental difficulties in obtaining high-resolution spectra of cations. The use of narrow-bandwidth, tunable laser sources in combination with high-resolution photoionisation and PFI-ZEKE photoelectron spectroscopy enabled the investigation of the structure and dynamics of these molecular systems with a significantly improved accuracy.

High-resolution PFI-ZEKE photoelectron spectra of  $\text{Xe}_2$  were recorded in the range between  $90000\text{ cm}^{-1}$  and  $110000\text{ cm}^{-1}$ , where the lowest electronic states of the cation are located, using a  $(1 + 1')$  resonance-enhanced two-photon excitation scheme via selected rovibrational levels of the  $\text{C } 0_u^+$  state of  $\text{Xe}_2$ . The rotational structure of several vibrational levels of the  $\text{I}(1/2u)$ ,  $\text{I}(3/2g)$ ,  $\text{I}(3/2u)$  and  $\text{II}(1/2u)$  electronic states could be observed. For the ground cationic state, even the  $\Omega$ -doubling was resolved. In the case of the  $\text{II}(1/2u)$  state, a vibrational progression was observed over a range of more than  $1000\text{ cm}^{-1}$  and extending close to the dissociation energy. In the upper energy part of this spectrum, a second overlapping vibrational progression numbering eight members was observed and was assigned to the  $\text{II}(1/2g)$  electronic state. This observation represented the first experimental proof of the bound nature of the  $\text{II}(1/2g)$  state of  $\text{Xe}_2^+$ . The analysis of the rotational structure was performed in Hund's angular momentum coupling case (c) and enabled the determination of the equilibrium internuclear distances and the dissociation energies of the  $\text{I}(1/2u)$ ,  $\text{I}(3/2g)$ ,  $\text{I}(3/2u)$  and  $\text{II}(1/2u)$  states of  $\text{Xe}_2^+$  and the corresponding adiabatic ionisation energies.

The analysis of the rotationally resolved spectra of propene and cyclopropene relied on the use of the rovibronic photoionisation symmetry selection rules in combination with the orbital ionisation model developed by S. Willitsch and F. Merkt (*Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 14 (2005)) in order to calculate the rotational intensity distribution of asymmetric top molecules. From the analysis, accurate values of the ionisation energy and a set of rotational constants of the cationic species were derived. Moreover, intensity perturbations of specific rotational transitions could be detected and accounted for.

Propene is the simplest molecule having a single methyl rotor adjacent to a carbon-carbon double bond and therefore represents an ideal system with which to study large amplitude torsional motions around neighbouring bonds and investigate their interactions. The PFI-ZEKE photoelectron spectra of the  $\tilde{X}^+ 2A'' \leftarrow \tilde{X} 1A'$  transition of  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$  (propene),  $\text{CD}_3\text{CD}_2$  and several partially deuterated isotopomers were recorded in the region of the low-frequency vibrations of the cations above their adiabatic ionisation thresholds following a one-photon excitation from the vibronic ground state of the neutral species. At low energies, the vibrational structure was assigned on the basis of the frequency shifts that resulted from deuteration of selected sites of the propene molecule. In the region up to  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  of internal energy, the spectra are dominated by two highly anharmonic progressions which were assigned to the two torsional modes of the propene cation, the methyl internal rotation and the  $\text{CH}_2$  torsion. Using a one-dimensional model for each motion, the positions of the torsional levels could be reproduced satisfactorily, leading to a semiquantitative description of the potential energy surface along each torsional coordinate. The vibrational structure in the region corresponding to excitation of the cation beyond  $500 \text{ cm}^{-1}$ , however, could only be partially analysed because of spectral congestion and strong intensity perturbations.

High-resolution PFI-ZEKE photoelectron spectra of the origin bands of propene- $h_6$  and propene- $d_6$  with a resolution of about  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  were also recorded. The analysis of the rotational structure was performed in the  $C_s$  molecular symmetry group using a rigid-rotor Hamiltonian and enabled the derivation of the rotational constants of the cationic species and the determination of the adiabatic ionisation energy with improved accuracy. An upper bound for the tunnelling splittings arising from the methyl torsion could be extracted which is in very good agreement with the predictions of the one-dimensional model describing the potential energy surface along the methyl torsional coordinate.

Until the work presented in this dissertation was performed, the spectroscopic information available on the cyclopropene radical cation was limited to that contained in He I photoelectron spectra. To better characterise the structure of this cation, high-resolution PFI-ZEKE photoelectron spectra of  $c\text{-C}_3\text{H}_4$  and several of its deuterated isotopomers were measured in the vicinity of the adiabatic ionisation threshold and extending up to  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  of internal energy. The survey spectra revealed the origin band and two excited vibrational bands at low energies. As it proved impossible to deuterate selectively specific sites of the cyclopropene molecule, every sample was a mixture of at least three isotopomers differing in the number and the positions of the D atoms. Consequently, the analysis of the isotopic shifts was challenging and could only be performed by comparison of the photoelectron with the mass-selective photoionisation spectra.

The results of the isotopic analysis combined with the predictions of *ab initio* calculations indicated that the first excited level is associated with the  $\text{CH}_2$  torsional motion, whereas the second excited level arises from a more complicated motion involving the  $\text{CH}_2$  rocking and to a lesser extent a  $\text{CH}_2$  out-of-plane bending motion. The vibrational

symmetry of these two low-lying levels of the cation was determined to be  $A_1$  from the analysis of their rotational contour. Because the only low-frequency vibrational modes are non-totally symmetric modes, the two observed bands must correspond to their first overtone, the fundamental bands being in both cases forbidden in the Franck-Condon approximation. The origin bands of the  $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$  transition of  $c\text{-C}_3\text{H}_4$ ,  $c\text{-(CH)}_2\text{CD}_2$ ,  $c\text{-CHCDCD}_2$  and  $c\text{-C}_3\text{D}_4$  were recorded at high resolution and their rotational structure was observed. The analysis of the rotational structure led to the derivation of an accurate set of molecular constants for each of the investigated isotopomers.

The PFI-ZEKE photoelectron spectrum of the  $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$  photoionising transition of  $\text{CH}_3\text{CN}$  has been recorded at low energies to complement earlier studies carried out in the group of the spin-orbit and Jahn-Teller interactions in the ground state of cations of the  $\text{CH}_3\text{X}^+$  family ( $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$ ). The investigation resulted in the determination of the adiabatic ionisation energy of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and of the spin-orbit coupling constant in the  $\tilde{X}^+$  ground state of  $\text{CH}_3\text{CN}^+$ .

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist der Anwendung und Weiterentwicklung der hochauflösenden pulsed-field ionisation zero-kinetic-energy (PFI-ZEKE) Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung molekularer Kationen mit kleinen Rotationskonstanten gewidmet. Zu diesem Zweck wurden drei Moleküle ausgewählt:  $\text{Xe}_2$  als das schwerste stabile Edelgasdimer sowie Propen und Cyclopropen als zwei organische Moleküle und asymmetrische Kreisel, die Bewegungen grosser Amplitude aufweisen. Die in der Literatur vorhandenen spektroskopischen Informationen über die Kationen dieser Moleküle sind entweder spärlich oder unvollständig, was die experimentellen Schwierigkeiten widerspiegelt, hochauflösende Spektren von Molekülkationen zu messen. Die Verwendung von schmalbandigen, abstimmbaren Laserlichtquellen zusammen mit hochauflösender Photoionisations- und PFI-ZEKE Photoelektronenspektroskopie erlaubte die Untersuchung der Struktur und Dynamik dieser molekularen Systeme mit einer wesentlich höheren Genauigkeit.

Hochaufgelöste PFI-ZEKE Spektren von  $\text{Xe}_2$  wurden im Bereich zwischen  $90000\text{ cm}^{-1}$  und  $110000\text{ cm}^{-1}$  gemessen, wo die tiefsten elektronischen Zustände des Kations liegen. Die Messungen wurden mittels einer  $(1 + 1')$  resonanzverstärkten Zweiphotonenanregung durch ausgewählte rovibronische Niveaus des  $\text{C } 0_u^+$  Zustands durchgeführt. Die Rotationsstruktur verschiedener vibratorischer Niveaus der  $\text{I}(1/2u)$ ,  $\text{I}(3/2g)$ ,  $\text{I}(3/2u)$  und  $\text{II}(1/2u)$  elektronischen Zustände konnte beobachtet werden. Bei dem kationischen Grundzustand konnte sogar die  $\Omega$ -Aufspaltung aufgelöst werden. Bei dem  $\text{II}(1/2u)$  Zustand wurde eine Schwingungsprogression beobachtet, die sich über einen Bereich von mehr als  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis zu der Dissoziationsenergie erstreckte. Bei höherer Energie wurde eine zweite überlappende Schwingungsprogression von acht Mitgliedern beobachtet und dem  $\text{II}(1/2g)$  elektronischen Zustand zugeordnet. Diese Beobachtung ist der erste experimentelle Beweis, dass der  $\text{II}(1/2g)$  elektronische Zustand von  $\text{Xe}_2^+$  gebunden ist. Die Analyse der Rotationsstruktur wurde im Hundschen Drehimpulskopplungsfall (c) durchgeführt und erlaubte die Bestimmung der internuklearen Gleichgewichtsabstände der  $\text{I}(1/2u)$ ,  $\text{I}(3/2g)$ ,  $\text{I}(3/2u)$  und  $\text{II}(1/2u)$  elektronischen Zustände von  $\text{Xe}_2^+$  und der entsprechenden adiabatischen Ionisationsenergien.

Die Analyse der rotationsaufgelösten Spektren von Propen und Cyclopropen beruhte auf der Bestimmung der rovibronischen Photoionisationsauswahlregeln und der Verwendung des Orbitalisationsmodells (S. Willitsch und F. Merkt, *Int. J. Mass Spektrom.* **245**, 14 (2005)), mit dem die Intensitätsverteilung von in den Photoelektronenspektren asymmetrischer Kreisel-moleküle berechnet werden kann. Durch die Analyse der experimentellen Daten konnten genauere Werte der adiabatischen Ionisationsenergien und der

Rotationskonstanten der Kationen bestimmt werden. Zudem konnten Intensitätsstörungen spezifischer Rotationsübergänge identifiziert und erklärt werden.

Propen ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ) ist das einfachste Molekül, das über eine an eine C=C Doppelbindung angrenzende Methylgruppe verfügt, und stellt daher ein ideales System dar, mit dem Torsionsbewegungen grosser Amplitude um benachbarte Bindungen sowie deren Wechselwirkungen untersucht werden können. Einphotonenanregung vom vibronischen Grundzustand der  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2$  Moleküle und mehrerer partiell deuterierten Isotopomere ermöglichte die Messung der PFI-ZEKE Photoelektronenspektren des  $\tilde{X}^+{}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$  Übergangs im Bereich der tieffrequenten Schwingungen grosser Amplitude. Bei niedrigen Energien konnte die Vibrationsstruktur dank der durch Deuterierung ausgewählter Stellen des Moleküls verursachten Frequenzverschiebungen vollständig analysiert werden. Im Bereich bis  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  interner Energie des Kations wurden die Spektren von zwei stark anharmonischen Progressionen dominiert, die den zwei Torsionsmoden des Kations, nämlich der internen Rotation der Methylgruppe und der  $\text{CH}_2$ -Torsionsbewegung der  $\text{CH}_2$  Gruppe, zugeordnet wurden. Mittels eines eindimensionalen Modells für jede Bewegung konnten die Positionen der Torsionsniveaus befriedigend reproduziert werden, was zu einer semiquantitativen Beschreibung der Potentialenergiefläche entlang der jeweiligen Torsionskoordinaten geführt hat. Die Vibrationsstruktur im Bereich höherer Energien konnte aufgrund spektraler Überlagerungen und starker Intensitätsstörungen nur teilweise analysiert werden.

Hochaufgelöste PFI-ZEKE Photoelektronenspektren der  $0_0^0$  Banden von Propen- $h_6$  und Propen- $d_6$  mit einer Auflösung von ungefähr  $0.15\text{ cm}^{-1}$  wurden ebenfalls gemessen. Die Analyse der Rotationsstruktur wurde in der  $C_s(M)$  Gruppe mit Anwendung ausgeführt und erlaubte die Bestimmung der Rotationskonstanten und der adiabatischen Ionisationsenergie. Eine obere Grenze für die aus der Methyltorsion stammenden Tunnelaufspaltungen konnte hergeleitet werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen des eindimensionalen Modells zur Beschreibung der Potentialenergiefläche entlang der Methyltorsionskoordinate.

Die am Anfang dieser Dissertation vorhandenen spektroskopischen Informationen über das Cyclopropen-Radikalkation waren auf die im He I Photoelektronenspektrum beinhalteten Informationen beschränkt. Um die Struktur des Kations besser beschreiben zu können, wurden hochaufgelöste PFI-ZEKE Photoelektronenspektren von  $c\text{-C}_3\text{H}_4$  und mehreren seiner deuterierten Isotopomere in der Nähe der adiabatischen Ionisationsschwelle und bis  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  interner Energie gemessen. In den Übersichtsspektren wurden neben der  $0_0^0$  Bande zwei weitere Banden beobachtet. Da es sich als unmöglich erwies, bestimmte Stellen des Moleküls selektiv zu deuterieren, war jede Probe eine Mischung von mindestens drei Isotopomeren, die sich in der Anzahl und in der Anordnung der D Atome unterschieden. Aus diesem Grund stellte die Analyse der Isotopverschiebungen eine Herausforderung dar und konnte nur durch Vergleich der Photoelektronenspektren mit den massenselektiven Photoionisationsspektren durchgeführt werden.

Die Resultate der Isotopenanalyse zusammen mit *ab initio* Berechnungen deuteten an, dass die erste angeregte Bande der CH<sub>2</sub>-Torsionsmode entspricht, während die zweite angeregte Bande aus einer komplexeren Bewegung entsteht, die hauptsächlich aus einer CH<sub>2</sub>-‘Rocking-’ und nebensächlich aus einer CH-Deformationsschwingung aus der Ebene besteht. Die Schwingungssymmetrie der angeregten Schwingungszustände des Kations wurde durch Analyse der Rotationsstruktur der Spektren als A<sub>1</sub> bestimmt. Da die tief-frequenten Moden nicht totalsymmetrisch sind, müssen die zwei Banden Obertöne sein. Die Fundamentalbanden sind in beiden Fällen im Rahmen der Franck-Condon-Näherung verboten. Die 0<sub>0</sub><sup>0</sup> Banden des  $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$  Übergangs von c-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, c-(CH)<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>, c-CHCDCD<sub>2</sub> und c-C<sub>3</sub>D<sub>4</sub> wurden bei höherer Auflösung gemessen und ihre Rotationsstruktur konnte beobachtet werden. Die Analyse der Rotationsstruktur erlaubte die Bestimmung der Molekularkonstanten aller untersuchten Isotopomere.

Das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum des  $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$  Übergangs von CH<sub>3</sub>CN wurde aufgenommen, um vorangegangenen Untersuchungen zur Spin-Bahn und Jahn-Teller Wechselwirkung im Grundzustand der CH<sub>3</sub>X<sup>+</sup> Kationen (X=F, Cl, Br, I) zu vervollständigen. Die Untersuchung führte zur Bestimmung der adiabatischen Ionisationsenergie des CH<sub>3</sub>CN Moleküls und der Spin-Bahn Kopplungskonstante im  $\tilde{X}^+$  Grundzustand des CH<sub>3</sub>CN<sup>+</sup> Kations.