

对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱

李鑫 赵岩 靳颖辉 王晓锐 余谢秋 武媚 韩昱行 杨勇刚 李昌勇 贾锁堂

One color resonance two-photon ionization spectra of *p*-methoxybenzonitrile

Li Xin Zhao Yan Jin Ying-Hui Wang Xiao-Rui Yu Xie-Qiu Wu Mei Han Yu-Xing Yang Yong-Gang
Li Chang-Yong Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 093301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.093301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低强度周期量级脉冲驱动排列分子的非次序双电离

[Nonsequential double ionization of aligned molecules by few-cycle laser pulses at low intensity](#)

物理学报.2016, 65(8): 083301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.083301>

分子双电离对激光偏振性的依赖关系

[Laser polarization dependence of double ionization of molecules](#)

物理学报.2014, 63(2): 023303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023303>

高激发态原子的相干效应

[Coherence effect of high excited state atoms](#)

物理学报.2012, 61(19): 193302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.193302>

氦原子非次序双电离对正交双色场强度比的依赖关系

[Dependence of nonsequential double ionization of He on intensity ratio of orthogonal two-color field](#)

物理学报.2012, 61(9): 093303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093303>

不同分子取向向下氢分子非次序双电离对核间距的依赖关系

[Internuclear-distance dependence of nonsequential double ionization of H₂ in different alignments](#)

物理学报.2011, 60(4): 043301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.043301>

对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱*

李鑫¹⁾ 赵岩¹⁾ 靳颖辉¹⁾ 王晓锐²⁾ 余谢秋²⁾ 武媚²⁾ 韩昱行²⁾
杨勇刚¹⁾ 李昌勇^{1)†} 贾锁堂¹⁾

1)(量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西大学激光光谱研究所, 太原 030006)

2)(山西大学物理电子工程学院, 太原 030006)

(2016年12月16日收到; 2017年1月22日收到修改稿)

对甲氧基苯甲腈是一种重要的化学化工原料, 本文采用超声分子束技术和共振多光子电离方法获得了其对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱, 基态 S_0 到电子激发态 S_1 的 $0 \leftarrow 0$ 跃迁被确定为 $(35549 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, 结合含时密度泛函理论计算结果对观察到的光谱进行了振动模式标识和描述. 实验发现呼吸振动模非常易于激活, 其基频和二次泛频光谱很强, 三次泛频也可明确标识, 观察到大量呼吸振动与其他正则模的结合振动, 这是对甲氧基苯甲腈不同于常见的多原子分子的一个重要特性. 这些结果为研究对甲氧基苯甲腈的里德堡态、动力学和零动能光谱等提供了重要的参考数据.

关键词: 对甲氧基苯甲腈, 共振多光子电离, 振动模式, 基频和泛频

PACS: 33.80.Rv, 33.20.Lg, 33.20.Tp, 33.15.Ta

DOI: 10.7498/aps.66.093301

1 引言

对甲氧基苯甲腈 (*p*-methoxybenzotrile, PMOB) 又称大茴香腈, 具有浓郁、持久的山植子和香美兰香气, 是一种优质的香料; PMOB 也是一种重要的化学化工原料, 常用于调配日用化学品、皂用和烟用香精; 也可用于合成对甲氧基苯甲酰胺、对甲氧基苯甲酸等重要的医药和染料中间体, 在医药、农药和光电材料等领域有重要的应用. 苯的对位腈类衍生物和对位醚类衍生物, 譬如对氨基苯甲腈^[1]、对羟基苯甲腈^[2]、对甲苯甲醚^[3]、对羟基苯甲醚^[4]等分子的多光子电离光谱已经有报道. PMOB 的理论和实验研究已经有文献进行了报道. Lui 和 McGlynn^[5] 研究了 PMOB 分子在溶液中的吸收和发射谱; Bocharov 等^[6] 采用红外、拉曼和核磁共振技术研究了溶液中的 PMOB 分子

与 OH 构成的复合物的形成机理和特性. 由于这些实验工作在溶液中进行, 实验结果不仅受到多普勒效应而且受到溶剂效应的影响, 所以无法获得精确的 PMOB 分子激发能和高分辨率的振动光谱. Fleming 等^[7] 理论研究了甲氧基苯甲腈的表面增强的拉曼光谱, 讨论了分子结构、频率移动、谱带强度和力常数等相关特性. 共振多光子电离光谱^[8] 具有高灵敏度和高分辨率等特点, 结合超声分子束技术可以消除多普勒加宽, 并且避免了固体和液体中其他分子与样品分子之间较强的相互作用对光谱的影响. 飞行时间质谱技术可以分辨不同质荷比的离子信号, 消除了杂质的影响, 是研究原子和分子光谱的重要技术之一^[9-13]. 通常情况下, 苯腈类衍生物不易挥发, 具有很低的饱和蒸气压, 这给气相分子的实验研究带来一些困难. 就我们所知, 有关 PMOB 的精确的激发能和振动光谱数据还未见文献报道. 本文采用超声分子束、共

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB921603)、国家自然科学基金 (批准号: 61378039, 61575115, 11434007)、长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT13076) 和量子光学与光量子器件国家重点实验室建设 (批准号: 2015012001-20) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn

振多光子电离和飞行时间质谱技术获得了PMOB电子激发态 S_1 在 $0\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的高分辨率振动光谱;测得PMOB分子 S_1 态的精确激发能为 $(35549 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$.进行了含时密度泛函理论计算,获得了PMOB激发态的结构、能量和振动频率;根据理论计算结果对实验观察到的振动能级进行了标识和描述.实验发现了较强的呼吸振动基频和二次泛频光谱,可明确标识三次泛频,观察到了大量呼吸振动与其他基频的结合振动.这些成果为PMOB的相关研究和应用提供了重要的参考资料.

2 实验与计算方法

实验装置如图1所示,主要由三部分组成:真空系统、激光光源系统、控制和数据采集系统.真空系统包含束源气室、电离室、自由飞行区及排气系统.电离室安装有离子透镜,用于离子的聚焦和加速;离子透镜、微通道板(microchannel plate, MCP, 山西长城微光器材股份有限公司,直径 25 mm)探测器和自由飞行区构成飞行时间质谱仪^[14–16],不同质荷比的离子到达MCP的时间不同,从而能够区分不同质荷比的离子.束源气室用于产生超声分子束^[17],PMOB固态样品由Macklin公司生产,纯度为98%.将固体样品加热到 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以获得足够的蒸气压,用2个大气压的氩气作为载气通过脉冲阀(general valve)直径 0.5 mm 的小

孔喷射到束源真空室中绝热膨胀形成超声分子束.束源室容积约 30 L ,实验中其压强维持在约 $6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,形成的分子束温度约为几个开尔文.脉冲阀的开关频率为 10 Hz ,每次开启的时间为 $190\text{ }\mu\text{s}$.在脉冲阀轴线下游 12 mm 处安装一个直径为 1 mm 的撇取器,用于准直分子束,分子通过撇取器小孔进入电离室.电离室中离子透镜由7片直径 80 mm 的中间带孔的环状电极依次排列组成,其中心与脉冲阀和撇取器的小孔中心共线.电极1接地;电极2和电极3分别接入 500 V 和 400 V 的脉冲高压,电极4接地,这些电极主要用来加速离子;电极5和电极6接入 50 V 的恒定电压,电极7接地,这三个电极起聚焦和准直离子束的作用.离子经过电离室后,通过一个长度约为 400 mm 的自由飞行区域,然后到达MCP探测器.MCP产生的信号通常在毫伏量级,为了提高信噪比,通过单光子计数器(SR430)来收集MCP的信号实现累加计数.

激光光源是YAG激光抽运的染料激光器.YAG激光器由Quantel公司生产,型号为Q-smart850,其三倍频后产生约 6 ns 脉宽的 355 nm 激光用于抽运Sirah PreciseScan染料激光器,选用Coumarin 540A染料,染料激光基频光再经过二倍频模块(WS-auto, SHG-250)后产生 $260\text{--}285\text{ nm}$ 的激光输出,激光的线宽小于 0.1 cm^{-1} ,能量约 $800\text{ }\mu\text{J}$.采用波长计(HighFinesse WS-7)校准激光波长.

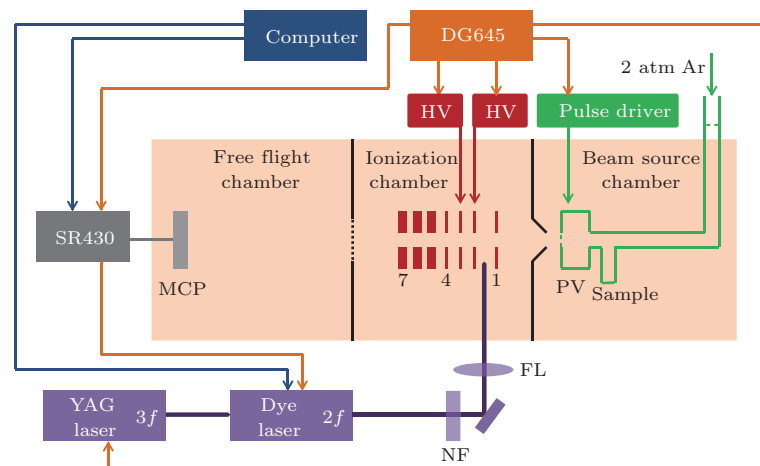


图1 (网刊彩色)实验装置,其中, DG645, 延时脉冲发生器; HV, 脉冲高压电源; SR430, 计数器; MCP, 微通道板; PV, 脉冲阀; $2f$, 倍频; $3f$, 3倍频; NF, 中性密度衰减片; FL, 聚焦镜

Fig. 1. (color online) Experimental setup. DG645, digital delay generator; HV, high voltage; SR430, counter; MCP, microchannel plate; PV, pulse valve; $2f$, doubled frequency; $3f$, tripled frequency; NF, neutral density filter; FL, focusing lens.

通过延时脉冲发生器 (Stanford Research Systems, DG645) 来控制脉冲阀、YAG 激光器的氙灯和 Q 开关、染料激光器、脉冲高压发生器和 SR430 的时序。YAG 激光器的氙灯和 Q 开关相对于脉冲阀开启时间分别延迟 168 μs 和 488 μs , 此时样品分子束与激光垂直交汇于电极 1 与电极 2 之间, 当光子能量与分子激发态振动能级共振时, 基态分子吸收一个光子到达激发态, 激发态分子再从同一光脉冲吸收另一个等频率的光子而电离; Q 开关打开 22 μs 后离子束到达 2, 3 电极之间, 这时施加 50 μs 的方形高压脉冲加速离子, 使其达到 MCP 探测器。

实验室自行编写的 labview 程序控制整个实验系统, 染料激光器以 0.04 nm 的步长扫描波长, 在每步波长 SR430 累加 300 次离子信号, 并将信号传输、存储于电脑中。

采用 Gaussian 09 程序包 [18] 执行分子结构优化、能量和振动频率的计算。对于激发态的计算采用时间相关密度泛函理论 TD B3PW91 的方法, 采用基组 6-311++G** 进行计算, 作为对比同时执行了 Hartree-Fock 方法 CIS/6-311++G** 级别的计算。为了修正理论计算基组的不完整性、未考虑电子相关和振动非谐性引起的误差, 计算的振动频率往往需要乘以合适的校正因子才能与实验结

果较好地符合。通常情况下, 苯的衍生物分子的呼吸振动模易于激活, 并容易标识, 所以通过比较呼吸振动模的理论值和实验值获得上述两种计算方法的校正因子分别为 0.962 和 0.947。

3 实验结果与光谱标识

图 2 给出了 PMOB 基态 S_0 到电子激发态 S_1 跃迁 ($S_1 \leftarrow S_0$) 的单色共振双光子电离 (one color resonance two photon ionization, 1C-R2PI) 光谱。由于使用染料激光器作为激发光源, 激光强度随波长的变化幅度较大, 我们采用分段扫描和能量数据修正的方法来保证不同波长激光强度近似相等。PMOB 只有一种稳定的旋转异构体, 它的电子基态 S_0 到激发态 S_1 的 $0 \leftarrow 0$ 跃迁 (band origin) 出现在 $(35549 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ 。对于苯的衍生物而言 $S_1 \leftarrow S_0$ 的跃迁主要受 $\pi^* \leftarrow \pi$ 电子跃迁作用的影响, 从而导致了苯环的膨胀 [19]。这就激活了环上的许多振动模。PMOB 共有 45 种振动模式, 其中 3 种属于氰基的振动、12 种属于甲氧基的振动、30 种属于环的振动。根据理论计算结果对实验观察到的光谱进行了尽可能精确的振动模式标识或描述。

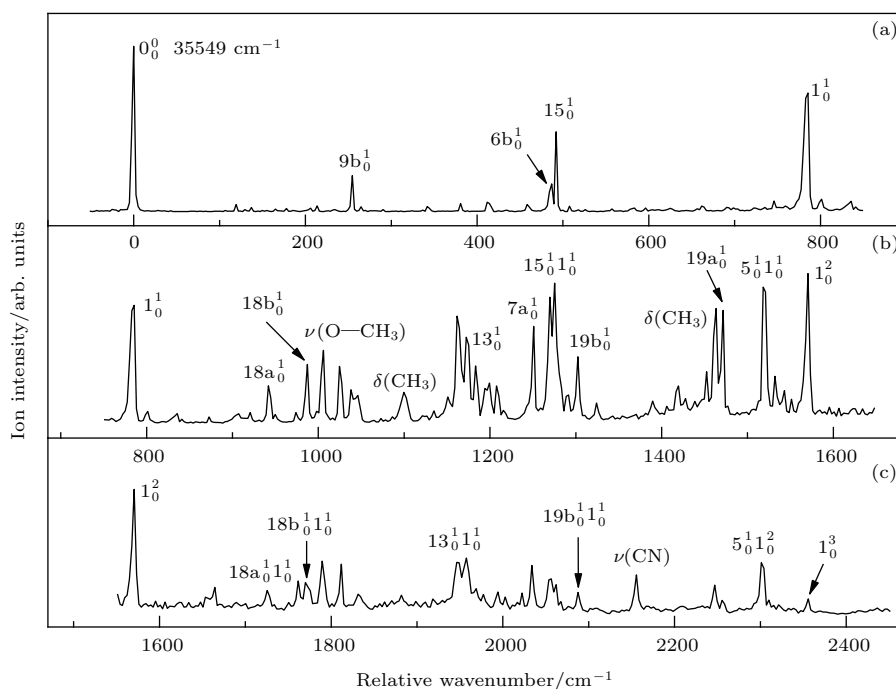


图 2 PMOB 的 1C-R2PI 光谱, 精确的电子基态到激发态的 $0 \leftarrow 0$ 跃迁能确定为 $(35549 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$
 Fig. 2. 1C-R2PI spectra of PMOB. The band origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition is found to be $(35549 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$.

表 1 观察到的 PMOB 激发态的振动光谱及其光谱标识和描述
Table 1. The observed bands of PMOB in the 1C-R2PI spectra and assignments.

能量/cm ⁻¹	相对强度	振动波数/cm ⁻¹	Ref.[20]	计算/cm ⁻¹		光谱标识和近似描述 ^c
				TD ^a	CIS ^b	
35549	100	0				0 ₀ ⁰
35804	22	255		244	249	9b ₀ ¹ , ring β(CH)
35891	3	342		343	366	6a ₀ ¹ , ring β(CCC)
35930	5	381		362		γ(C—CN)
36036	17	487		466	488	6b ₀ ¹ , ring β(CCC)
36041	48	492		475	494	15 ₀ ¹ , ring β(CH)
36174	2	625		649	638	10a ₀ ¹ , ring γ(CH)
36211	3	662		658		12 ₀ ¹ , ν(C—CN)
36295	6	746		695	741	5 ₀ ¹ , ring γ(CCC)
36334	72	785	808	785	785	1 ₀ ¹ , breathing
36491	23	942		949		18a ₀ ¹ , ring β(CH)
36536	36	987		987		18 b ₀ ¹ , ring β(CH)
36555	45	1006		1009		ν(O—CH ₃)
36574	35	1025				6a ₀ ¹ 1 ₀ ¹
36587	21	1038				9b ₀ ¹ 1 ₀ ¹
36649	19	1100		1100		δ(CH ₃)
36711	65	1162				γ(C—CN) 1 ₀ ¹
36721	52	1172		1170		13 ₀ ¹ , ν(C—CN)
36800	59	1251		1257	1270	7a ₀ ¹ , ν(C—OCH ₃)
36819	77	1270				6b ₀ ¹ 1 ₀ ¹
36824	85	1275				15 ₀ ¹ 1 ₀ ¹
36851	41	1302		1331		19b ₀ ¹ , ring β(CCC)
36969	23	1420				10a ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37001	32	1452	1446	1420		δ(CH ₃)
37012	70	1463	1462	1430		δ(CH ₃)
37021	69	1472		1438		19a ₀ ¹ , ring β(CCC)
37067	80	1518				5 ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37120	91	1571		1570	1570	1 ₀ ²
37213	20	1664				15 ₀ ¹ 13 ₀ ¹
37274	18	1725				18a ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37319	24	1770				18 b ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37339	39	1790				ν(O—CH ₃) 1 ₀ ¹
37361	37	1812				6a ₀ ¹ 1 ₀ ²
37498	38	1949				γ(C—CN) 1 ₀ ²
37507	41	1958				13 ₀ ¹ , 1 ₀ ¹
37583	36	2034				7a ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37605	26	2056				6b ₀ ¹ 1 ₀ ²
37611	22	2062				15 ₀ ¹ 1 ₀ ²
37636	16	2087				19b ₀ ¹ 1 ₀ ¹
37705	29	2156	2220	2162	2178	ν(CN)
37796	22	2247				δ(CH ₃) 1 ₀ ¹
37850	38	2301				5 ₀ ¹ 1 ₀ ²
37905	12	2356		2355	2355	1 ₀ ³

^a 通过 TD B3PW91/6-311++G(d, p) 计算获得并且乘以校正因子 0.962; ^b 通过 CIS/6-311++G(d, p) 计算获得并且乘以校正因子 0.947; ^c β, 平面内的弯曲; γ, 面外弯曲振动; δ, 甲基的弯曲振动; ν, 伸缩振动. ^a the results obtained from the TD B3PW91/6-311++G(d, p) calculation (scaled by 0.962); ^b the results obtained from CIS/6-311++G(d, p) calculation (scaled by 0.947); ^c β, in-plane bending; γ, out-of-plane bending; δ, methyl bending; ν, stretching.

本文采用 Varsanyi 和 Szoke 发明的方法^[20,21]标识和描述分子的正则振动模,这也是最常用的方法之一.表 1 列出了 PMOB 分子 1C-R2PI 光谱中出现的各谱带对应的单光子能量、信号相对强度、激发态振动能量、TD 和 CIS 方法计算的振动频率以及光谱标识和描述.作为对比,也给出了已有文献报道的一些振动频率.在 0—800 cm^{-1} 范围内出现了 5 个明显的谱带, $0 \leftarrow 0$ 带跃迁信号最强,其他 4 个谱峰出现在 255, 487, 492 和 785 cm^{-1} 处,分别被归属为 $9b_0^1$, $6b_0^1$, 15_0^1 和 1_0^1 跃迁. 9b 和 15 振动模为环上 CH 在平面内的摆动, 6b 是环上 C 原子在环平面内沿着 CH 键方向的运动, 振动模 1 是环结构的整体性收缩, 通常称为“呼吸振动”.

由图 2(b) 可以看出 800—1600 cm^{-1} 出现的谱带较多且信号较强, 我们把出现在 942, 987, 1172, 1251, 1302 和 1472 cm^{-1} 的谱带归属为跃迁 $18a_0^1$, $18b_0^1$, 13_0^1 , $7a_0^1$, $19b_0^1$ 和 $19a_0^1$, 激发态的这些振动都是环上原子在平面内的运动, 振动模 13 和 7a 分别伴随着轻微的 C—CN 键和 C—OCH₃ 键的伸缩振动. 出现在 1025, 1038, 1270, 1275, 1420, 1518 和 1571 cm^{-1} 处的谱带分别被归属为 $6a_0^1 1_0^1$, $9b_0^1 1_0^1$, $6b_0^1 1_0^1$, $15_0^1 1_0^1$, $10a_0^1 1_0^1$, $5_0^1 1_0^1$ 和 1_0^2 跃迁, 这些激发态都是环的呼吸振动模 1 与其他基模的结合振动或振动模 1 的二次泛频. 在 1162 cm^{-1} 处的谱带被归属为跃迁 $\gamma(\text{C—CN}) 1_0^1$, 相应的激发态振动模式为 C—CN 在垂直于平面内的弯曲振动与呼吸振动的

结合. 1006 cm^{-1} 处的谱带对应于激发态 O—CH₃ 键的伸缩振动 $\nu(\text{O—CH}_3)$, 同时伴随着苯环上 CH 在平面内的摆动. 在 1100, 1452 和 1463 cm^{-1} 处谱带对应于激发态甲基中 CH 不同形式的扭转运动.

图 2(c) 展示了 1600—2400 cm^{-1} 范围内 1C-R2PI 光谱, 与图 2(b) 对比可以发现 1600—2400 cm^{-1} 范围内的谱带与 800—1600 cm^{-1} 中谱带位置几乎一一对应. 除了出现在 1664 和 2156 cm^{-1} 处的谱带分别被归属为结合振动 $15_0^1 13_0^1$ 和 $\nu(\text{CN})$ 运动外, 其他的谱带均归属于图 2(b) 中激活振动模与呼吸振动模 1 的结合振动. 我们理论计算的结果在 1600—3000 cm^{-1} 范围内除了 2162 cm^{-1} 处的 CN 伸缩振动 $\nu(\text{CN})$ 外, 也没有发现其他的正则振动模, 这与我们的实验结果及光谱标识一致.

从图 2 可以看出, 呼吸振动模的基频和二次泛频信号都很强, 也观察到了三次泛频, 许多结合振动的信号很强, 这些特点很少在其他苯类衍生物光谱中出现. 这可能是由于 PMOB 分子基态到激发态呼吸振动模的 Franck-Condon 因子较大, 非常易于激活, 从而观察到泛频和大量结合振动谱带. 这些振动谱带的非谐性效应不明显, 可能是由于呼吸振动的非谐性系数较小, 在低次(如二、三次)泛频中没有表现出非谐性. 基模之间相互影响较小, 导致结合振动频率非常接近于相关基频之和.

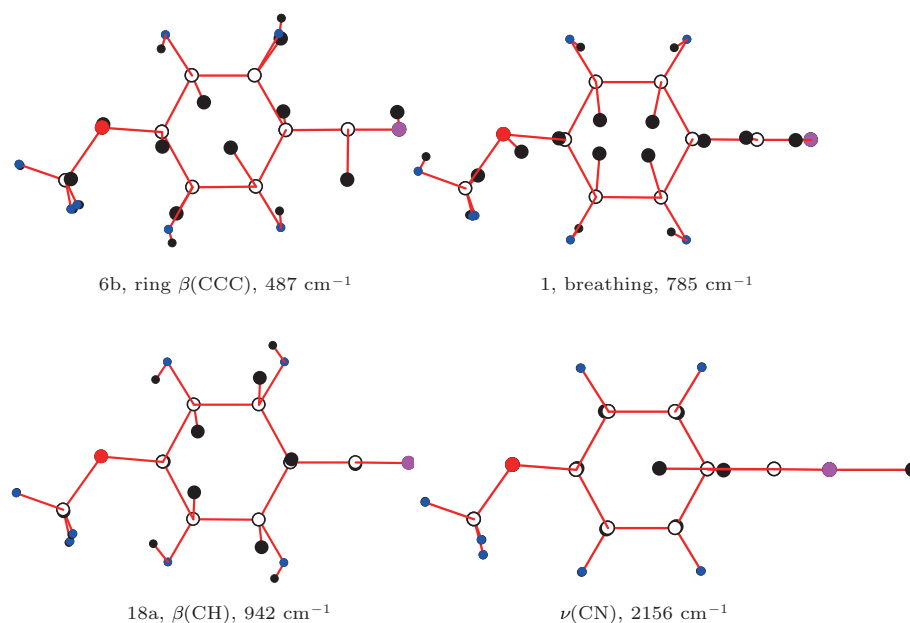


图 3 (网刊彩色) 实验观察到的较强的 4 种振动模

Fig. 3. (color online) Four experimentally observed intense vibration modes.

图3给出了实验中观察到的PMOB激发态易于激活的4种振动模式. 图中小点代表H原子, 空心圆表示C原子的初始位置, 实心黑点代表原子运动到最大距离的位置, 空心圆与相等大小黑点之间连线为C原子的运动路径.

4 总 结

采用超声分子束和飞行时间质谱技术获得了PMOB的单色共振双光子电离光谱. 运用含时密度泛函理论进行了PMOB激发态的结构优化, 并进一步计算了振动频率. 根据计算结果对观察到的光谱进行了振动模式标识. PMOB精确的第一激发能被确定为 $(35549 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 发现在 $0\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ 范围电子激发态的振动模9b, 6b, 15和1易于激活; $800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现了较多、较强的谱带; $1600\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ 范围的大部分谱带与 $800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围的谱带有对应关系, 即除了1664和2156 cm^{-1} 谱带, 其余的谱带都是 $800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 中对应的振动模与呼吸振动模的结合振动. 呼吸振动模的基频、二次泛频信号很强, 三次泛频也可明确标识. 这些结果对相关基础科学研究和应用科学研究具有重要参考价值.

参考文献

- [1] Huang L C L, Lin J L, Tzeng W B 2000 *Chem. Phys.* **261** 449
- [2] Li C Y, Pradhan M, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 506
- [3] Huang J G, Li C Y, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **414** 276
- [4] Li C Y, Su H, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 99
- [5] Lui Y H, McGlynn S P 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **55** 163
- [6] Bocharov V N, Bureiko S F, Golubev N S, Shajakhmedov S S 1998 *J. Mol. Struct.* **444** 57
- [7] Fleminga G D, Golsioa I, Aracena A, Celis F, Vera L, Koch R, Campos-Vallette M 2008 *Spectrochim. Acta A* **71** 1074
- [8] Liu H, Li M, Xie X G, Wu C, Deng Y K, Wu C Y, Gong Q H, Liu Y Q 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 063301
- [9] Zhang J F, Lu H, Zuo W L, Xu H F, Jin M X, Ding D J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 113301
- [10] Chen Z, Tong Q N, Zhang C C, Hu Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 043303
- [11] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [12] Posthumus J 2001 *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields* (New York: Cambridge University Press) pp84–112
- [13] Yao G X, Wang X L, Du C M, Li H M, Zhang X Y, Zheng X F, Ji X H, Cui Z F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2210 (in Chinese) [姚关心, 王小丽, 杜传梅, 李慧敏, 张先焱, 郑贤锋, 季学韩, 崔执凤 2006 物理学报 **55** 2210]
- [14] Zhang Q, Li X, Zhao Y, Yang Y G, Li C Y, Jia S T 2016 *Acta Sin. Quan. Opt.* **22** 115 (in Chinese) [张庆, 李鑫, 赵岩, 杨勇刚, 李昌勇, 贾锁堂 2016 量子光学学报 **22** 115]
- [15] Tzeng W B, Lin J L 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 8612
- [16] Wang Y, Yao Z, Feng C L, Liu J H, Ding H B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 013301 (in Chinese) [王燕, 姚志, 冯春雷, 刘佳宏, 丁洪斌 2012 物理学报 **61** 013301]
- [17] Song K, Hayes J M 1989 *J. Mol. Spectrosc.* **134** 82
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, et al. 2009 *Gaussian 09* (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
- [19] Li C Y, Lin J L, Tzeng W B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 044311
- [20] Varsanyi G, Szoke S 1969 *Vibrational spectra of Benzene Derivatives* (New York and London: Academic Press) p129
- [21] Varsanyi G 1974 *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives* (New York: Halsted Press) p185

One color resonance two-photon ionization spectra of *p*-methoxybenzonitrile*

Li Xin¹⁾ Zhao Yan¹⁾ Jin Ying-Hui¹⁾ Wang Xiao-Rui²⁾ Yu Xie-Qiu²⁾ Wu Mei²⁾
Han Yu-Xing²⁾ Yang Yong-Gang¹⁾ Li Chang-Yong^{1)†} Jia Suo-Tang¹⁾

1) (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optic Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 16 December 2016; revised manuscript received 22 January 2017)

Abstract

p-methoxybenzonitrile is an important chemical and industrial material which has been widely used in many fields, such as medicine, chemistry, photoelectron, etc. In this paper, we use the technologies of supersonic molecular beam, resonance enhanced multiphoton ionization and time-of-flight mass spectrometer to obtain the high-resolution one color resonance two-photon ionization spectra of *p*-methoxybenzonitrile in a vibrational wavenumber range of 0–2400 cm⁻¹. In order to analyze the experimental results, the theoretical calculations are performed. The molecular structure, energy, and vibration frequencies at the electronic excited state S₁ are computed with time-dependent density functional theory at the level of B3PW91/6-311 g++**. According to the calculated results, the observed bands are assigned by the method of Varsanyi and Szoke. The band origin of the S₁ ← S₀ electronic transition of *p*-methoxybenzonitrile is determined to be (35549 ± 2) cm⁻¹. A lot of vibrational bands of the electronic excited state S₁ are observed. The results show that the vibrational modes of 9b, 6b, 15 and 1 are very easy to activate in a wavenumber range of 0–800 cm⁻¹. There are also a lot of intense bands in a wavenumber range of 800–1600 cm⁻¹. In addition to the fundamental vibrations, many combined vibrations between breathing and other fundamental vibrations are found. Several vibrations in this range are located at OCH₃ and CN group. Most of the bands in a range of 1600–2400 cm⁻¹ correspond to ones in the range of 800–1600 cm⁻¹. Except for the bands appearing at 1664 and 2156 cm⁻¹, which are assigned to 15₀¹13₀¹ and ν(CN) (CN stretching) respectively, the remaining bands in the range of 1600–2400 cm⁻¹ are assigned as the combined vibrations between the breathing and the corresponding modes in the range of 800–1600 cm⁻¹, i.e., the combined vibrations between the breathing overtone and other fundamental modes. Our theoretical calculations show that except for CN stretching vibration at 2162 cm⁻¹, there is no fundamental frequency in a range of 1600–3000 cm⁻¹, which is consistent with our experimental result and assignment. The fundamental of the breathing vibration 1¹ and its second overtone vibration 1² are very strong. The third overtone frequency 1³ can be identified unambiguously. This is an important characteristic of *p*-methoxybenzonitrile, which is different from that of the usual polyatomic molecule. These results provide important reference for future researches on Rydberg states, chemical kinetics and zero kinetic energy spectroscopy of *p*-methoxybenzonitrile.

Keywords: *p*-methoxybenzonitrile, resonance enhanced multi-photon ionization, vibration mode, fundamental and overtone frequency

PACS: 33.80.Rv, 33.20.Lg, 33.20.Tp, 33.15.Ta

DOI: 10.7498/aps.66.093301

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61378039, 61575115, 11434007), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (Grant No. IRT13076), and the Construction of State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, China (Grant No. 2015012001-20).

† Corresponding author. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn