



邻羟基苯腈的双色共振增强多光子电离光谱及Franck-Condon模拟

李娜 李淑贤 王林 王慧慧 杨勇刚 赵建明 李昌勇

**Two-color resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy of o-hydroxybenzotrile and Franck-Condon simulation**

Li Na Li Shu-Xian Wang Lin Wang Hui-Hui Yang Yong-Gang Zhao Jian-Ming Li Chang-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 023301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211659

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211659>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

双色双光子阿秒干涉光谱的程函近似模型

An eikonal approximation model for two-color two-photon attosecond interferometric spectrum

物理学报. 2021, 70(11): 113202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201785>

同向旋转双色圆偏场中非次序双电离的频率比依赖

Frequency-ratio-dependent ultrafast dynamics in nonsequential double ionization by co-rotating two-color circularly polarized laser fields

物理学报. 2021, 70(24): 243201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211112>

铯原子激发态双色偏振光谱

Investigation of the two-color polarization spectroscopy between the excited states based on cesium atoms

物理学报. 2019, 68(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181872>

利用双色激光场下阈上电离谱鉴别两种不同分子构型

Identifying two different configurations of the by the direct above-threshold ionization spectrum in two-color laser field

物理学报. 2020, 69(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200013>

超冷铯( $60D_{5/2}$ )<sub>2</sub> Rydberg分子的双色光缔合光谱

Two-color photoassociation spectra of ultra-cold Cs ( $60D_{5/2}$ )<sub>2</sub> Rydberg molecule

物理学报. 2018, 67(23): 233201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181743>

表面等离激元“热点”的可控激发及近场增强光谱学

Surface plasmon resonance “hot spots” and near-field enhanced spectroscopy at interfaces

物理学报. 2019, 68(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190305>

# 邻羟基苯腈的双色共振增强多光子电离 光谱及 Franck-Condon 模拟\*

李娜<sup>1)</sup> 李淑贤<sup>1)</sup> 王林<sup>1)</sup> 王慧慧<sup>1)2)</sup>  
杨勇刚<sup>1)2)</sup> 赵建明<sup>1)2)</sup> 李昌勇<sup>1)2)†</sup>

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

2) (山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2021 年 9 月 7 日收到; 2021 年 9 月 22 日收到修改稿)

在自制直线式飞行时间质谱仪上进行了双色共振增强双光子电离实验, 获得了振动分辨的邻羟基苯腈的共振增强多光子电离 (resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI) 光谱, 结合高精度密度泛函理论计算和 Franck-Condon 光谱模拟, 详细分析了光谱特征, 发现了大量基频、泛频和组合振动, 并进行了光谱归属. 大部分苯环的基频振动归属为环在平面内的畸变或平面内的摇摆, 这与分子激发过程中苯环的扩张有关. 理论和实验结果都表明, REMPI 光谱的低频段信号强, 背景低, 谱带少, 分辨率好. 随着振动频率的增加, 信号向相反的方向变化. 这是由于低频段光谱主要来自于低频的基频振动、少量泛频的贡献. 随着振动频率增加, 泛频和各种模的组合振动逐渐增多, 导致了高频区谱带稠密, 分辨率变差. 高阶振动和多模的组合振动通常有较低的 Franck-Condon 因子, 因此信号随频率增大逐渐变弱, 信噪比变差.

**关键词:** 邻羟基苯腈, 双色共振增强多光子电离, 光谱模拟, 振动光谱

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211659

## 1 引言

羟基苯腈是重要的医药中间体, 也用作液晶面板材料. 氰基是典型的吸电子基团, 是相关研究的热点课题. 对羟基苯腈的基态、激发态和离子基态的电子跃迁、振动频率、荧光光谱等已经有许多研究报道<sup>[1-6]</sup>, 邻羟基苯腈 (o-cyanophenol, OCP) 的基态和激发态也有一些报道. Zehnacker-Rentien 小组<sup>[7,8]</sup>报道了邻羟基苯腈和水分子、间羟基苯腈、甲醇形成团簇的荧光激发谱和散射谱, 主要目的是研究氢键在形成团簇方面所起作用, 也报道了单体

低频范围的荧光激发谱和散射荧光谱. Lahmani 等<sup>[9,10]</sup>研究了邻羟基苯腈与乙醇和乙腈形成的团簇的荧光激发谱, 邻羟基苯腈与乙酸、甲酰胺及氨分子形成的团簇的荧光发射谱, 以及邻羟基苯腈二聚物的荧光激发谱和散射谱. Kopec 等<sup>[11]</sup>研究了邻羟基苯腈二聚物的基态到第二电子激发态的共振双光子电离光谱, 给出了振动频率达到  $750\text{ cm}^{-1}$  的光谱分析. Kleinermanns 小组<sup>[12]</sup>主要通过荧光散射谱研究了邻羟基苯腈电子基态的振动特性, 获得了荧光激发谱, 给出了 4 个激发态低频振动能级的模式指认, 详细研究了这些态向基态跃迁的散射谱, 未对激发态其他能级做更详细分析讨论.

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61835007)、国家自然科学基金 (批准号: 11904215, 61575115)、长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT\_17R70)、高等学校学科创新引智基地 (111 计划) (批准号: D18001) 和山西省“1331 工程”重点学科建设计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn

分子激发态的振动特性除了采用荧光激发谱方法进行测量外,还可采用共振增强多光子电离(resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI)方法进行探测.相对于荧光谱,探测离子的REMPI光谱具有质量分辨的优势,能排除杂质影响.氰基具有较强吸电子能力,氰基的取代往往使分子的电离能相对于母体增加许多,以至于使基态 $S_0$ 到第一电子激发态 $S_1$ 的跃迁能小于激发态 $S_1$ 到离子基态 $D_0$ 的跃迁能,导致单色的共振双光子电离机制无法用来测量期望的REMPI光谱.我们在自行设计研制的直线式飞行时间质谱仪上进行了双色REMPI实验,获得了OCP激发态的电子振动谱.对于包含原子较多的分子,譬如苯的衍生物包含了十几个以上的原子,其振动模式较多,光谱的指认相对复杂和繁琐,而且易于出错.根据量子化学理论计算和分子光谱模拟,可以有效帮助分析实验测量的分子振动谱.本文报道了羟基苯腈单体的共振增强多光子电离光谱及其振动模式分析,并进行理论计算和光谱模拟,详细分析和指认了实验观察到的OCP分子激发态振动谱.

## 2 实验方法

实验系统可参考文献[13–16],本文仅简单介绍与本实验相关的细节.灰白色粉末状邻羟基苯腈样品从Macklin公司购买,纯度为95%,未进行进一步提纯.样品加热到约150 °C以便产生足够的气相分子数密度,2.5 atm (1 atm =  $1.01 \times 10^5$  Pa)的氮气作为载气夹带着样品分子通过脉冲阀(美国通用电气公司,出射孔径为0.5 mm)绝热膨胀进入束源室形成超声分子束,经过20 mm距离后通过Skimmer的1 mm直径小孔准直后进入电离室.束源室和电离室分别由两台分子泵(FF-200/1300,北京中科科仪股份有限公司)抽真空,共用一台机械泵(RVP-12, 14 L/s,北京中科科仪股份有限公司)作为前级泵.束源室和电离室的静态真空压力分别约为 $10^{-6}$ 和 $10^{-7}$  Pa,工作气压分别约为 $4 \times 10^{-4}$ 和 $1.5 \times 10^{-6}$  Pa.

两套YAG泵浦的染料激光系统作为双色REMPI光谱的光源.一套Q-smart 850 (Quantel) YAG激光倍频产生532 nm激光后泵浦Sirah CBR-D-24(配备两块2400 L/mm光栅)染料激光器,染料激光再经过二倍频后作为激发光激发分子到达激发态,扫描激光波长,可以与电子激发态不同振动

能级共振.染料选用Pyrromethene 597,波长扫描范围为283.00–294.50 nm,扫描步长为0.01 nm.另一套Q-smart 850 (Quantel) YAG激光三倍频产生355 nm激光后泵浦Sirah PrecisionScan-D(配备1800 L/mm和3000 L/mm两块分光光栅)染料激光器,染料激光再二倍频产生电离激光,选用Coumarin 503染料作为激光介质.遮挡激发激光,调谐电离激光的波长使其自身产生的单色双光子离子信号最弱,选择的电离光波长为249.68 nm.两束激光在同一直线上但方向相反,都与分子束垂直.采用WS7-60UV-I波长计(high finesse)校准染料激光波长.

一台延时脉冲发生器(DG645含8个延时通道, SRS)用来控制整个实验系统的相对时序.两束激光同时激发分子束,当激发光波长与激发态振动能级共振时,大量基态分子布居到激发态,激发态的分子再吸收一个249.68 nm的电离光子被电离.离子飞行进入加速区后开启+143 V/cm(脉宽为50  $\mu$ s)脉冲加速电压,经过离子透镜加速和聚焦后进入长度约48 cm的自由飞行区,不同荷质比的离子到达微通道板探测器(山西长城微光设备有限公司,直径为25 mm)的时间不同,实现了质量分辨,排除了杂质干扰.两片微通道板叠加以便放大离子信号.信号接入SR430计数器,累加300次后传输到计算机实现数据记录和采集.整个系统的工作频率为10 Hz.

## 3 理论计算

计算工作采用GAUSSIAN 09<sup>[17]</sup>软件完成.电子基态和激发态的结构优化、能量和振动频率计算采用密度泛函理论的B3LYP方法,选择基组6-311++G(d, p)和aug-cc-PVTZ进行计算.计算的振动频率乘以一个因子(见表1)进行数据修正,近似校正组合误差,这些误差源于基组的不完整、振动非谐性和未考虑电子的相关性.为了选择合适波长的电离激光,需要估算电离能的大小.采用G4和CBS-QB3方法分别计算了OCP的电离能,为实验工作选择合适的激光染料提供了参考.

Franck-Condon光谱模拟基于密度泛函理论计算结果进行,包含了电子跃迁偶极矩的泰勒级数展开的一阶近似(HT修正)<sup>[18]</sup>.光谱线宽FWHM根据REMPI实验测量的谱线宽度设置为 $4.6 \text{ cm}^{-1}$ .具体计算方法可参阅相关参考文献[18, 19].

表 1 双色 REMPI 测量的电子振动跃迁能、振动频率和相对强度、密度泛函理论 (B3LYP/6-311++G(d, p)) 计算的激发态振动频率 (修正因子为 0.971) 及光谱归属 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 1. Measured electronic vibration transition energy, vibration frequency, and relative intensity by two-color REMPI, excited state vibration frequency calculated by density functional theory of B3LYP/6-311++G(d, p) level (scaler factor: 0.971), and spectral assignment (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

跃迁能	测量频率	相对强度	计算频率	归属 <sup>a</sup>	跃迁能	测量频率	相对强度	计算频率	归属 <sup>a</sup>
33973	0	100		$0_0^0$	34715	742	20		$9b_0^2$
34102	129	80	131	$15_0^1$	34751	778	5		$6b_0^1 10a_0^1 \gamma \text{CN}_0^1$
34152	179	17		$\gamma \text{CN}_0^2$	34781	808	18		$9b_0^1 15_0^2 \gamma \text{CN}_0^2$
34231	258	23		$15_0^2$	34787	814	39		$9b_0^1 6b_0^1 / 1_0^1 15_0^1$
34243	270	17		$\gamma \text{CN}_0^3$	34795	822	10		$10a_0^3 \gamma \text{CN}_0^1$
34279	306	4		$15_0^1 \gamma \text{CN}_0^2$	34803	830	37	827	$12_0^1$
34306	333	9		$10a_0^1 \gamma \text{CN}_0^1$	34844	871	14		$9b_0^2 15_0^1$
34344	371	64	371	$9b_0^1$	34859	886	20		$6b_0^2$
34361	388	3		$15_0^3$	34916	943	34		$6b_0^1 9b_0^1 15_0^1 / 1_0^1 15_0^2$
34370	397	2		$15_0^1 \gamma \text{CN}_0^3$	34935	961	72		$12b_0^1 15_0^1 / 9b_0^1 \beta \text{CN}_0^1$
34397	424	7		$10a_0^1 \gamma \text{CN}_0^2$	34981	1008	13		$6b_0^1 15_0^1$
34416	443	42	443	$6b_0^1$	35024	1051	35		$1_0^1 9b_0^1$
34436	463	3		$10a_0^1 15_0^1 \gamma \text{CN}_0^1$	35062	1089	33		$12_0^1 15_0^2 / 6b_0^1 9b_0^1 15_0^2$
34464	491	8		$10a_0^2$	35094	1121	32		$1_0^1 6b_0^1$
34473	500	30		$9b_0^1 15_0^1$	35130	1156	34		$4_0^1 6b_0^1 15_0^1$
34485	512	5		$10a_0^1 \gamma \text{CN}_0^3$	35174	1201	19	1204	$13_0^1$
34494	521	5	520	$6a_0^1$	35201	1227	29		$6b_0^1 10a_0^1 \gamma \text{CN}_0^1$
34523	549	5		$9b_0^1 \gamma \text{CN}_0^2$	35230	1257	27		$6b_0^2 9b_0^1$
34545	572	25		$6b_0^1 15_0^1$	35247	1274	43		$12_0^1 6b_0^1$
34557	582	8	586	$\beta \text{CN}_0^1$	35292	1319	29		$6b_0^3$
34594	621	7		$6b_0^1 \gamma \text{CN}_0^2$	35298	1325	24		$13_0^1 15_0^1$
34603	630	14		$9b_0^1 15_0^2$	35306	1333	21		$18b_0^1 6b_0^1$
34651	679	51	679	$1_0^1$	35328	1355	12		$6b_0^1 16b_0^2$
34675	702	7		$6b_0^1 15_0^2$					

注: <sup>a</sup>  $\beta$ , 平面内的摇摆;  $\gamma$ , 垂直于环平面的振动.

## 4 结果与讨论

### 4.1 基态分子结构

两种不同基组的密度泛函理论 (B3LYP/6-311++G(d, p) 和 B3LYP/aug-cc-pvtz) 计算表明, 基态的 OCP 分子包含顺式 (cis) 和反式 (trans) 两个稳定构型, 顺式构型的零点能量比反式低约  $800 \text{ cm}^{-1}$ , 说明顺式构型更稳定. 目前研究报道的能够在超声分子束中共存的分子旋转异构物的能量差 (理论值) 都小于  $300 \text{ cm}^{-1}$  [20–25]. 因此该分子在超声分子束中只可能包含 cis 构型异构物. 这个结论与文献 [7, 12] 报道的结果一致.

许多邻位取代的苯分子, 由于空间阻塞效应, 顺式构型比反式构型能量高, 在超声分子束中只有

反式构型存在. 譬如, 邻甲氧基苯腈 [13]、邻氟苯甲醚 [26]、邻氯苯甲醚 [27]、邻氟苯乙烯 [28]、邻二甲氧基苯 [29]、邻甲基苯甲醚 [30] 等. 对于邻羟基苯腈, 顺式构型比反式低, 可能是由于分子内形成了氢键引起的, 即在分子内产生了一个弱的由羟基指向氰基的相互作用 [12]. 计算的 CCN 键角小于  $180^\circ$  支持这一猜想. 采用密度泛函理论的 B3LYP/aug-cc-pvtz 计算了苯酚、苯腈和顺式-邻羟基苯腈的基态稳定构型如图 1 所示. 结果显示苯腈的 CCN 键角为  $180.0^\circ$ , 苯酚的 COH 键角为  $109.8^\circ$ , 而顺式-邻羟基苯腈的 CCN 键角为  $175.9^\circ$ , COH 键角为  $110.8^\circ$ , 比苯酚的键角略微扩张, 很明显氰基 CN 向着羟基 OH 稍稍倾斜或弯曲, 说明在分子内形成了弱的氢键  $\text{CN}\cdots\text{HO}$  相互作用导致顺式构型更稳定.

## 4.2 双色共振多光子电离光谱及理论模拟

邻羟基苯腈包含 14 个原子, 正则振动共 36 个, 其中以苯环为主的振动 30 个, 羟基和氰基上的振动各 3 个. 采用 Wilson 符号近似描述和归属各个振动模<sup>[31]</sup>. 根据 Franck-Condon 原理, 只有两个态波函数重叠积分较大的跃迁才可能在实验中观察到. 光谱振动频率的归属依据密度泛函理论计算、包含跃迁偶极矩泰勒展开式一级近似的 Franck-Condon 模拟光谱、理论光谱和测量光谱的相似性和线宽特征、以及参考类似分子的归属结果等进行.

图 2(a) 所示为共振多光子电离光谱, 光谱特征表现出低频范围谱带较少, 光谱信噪比高, 分辨

率高, 信号背景接近于 0. 随着振动频率的增大, 谱带变得稠密, 光谱分辨变差, 信号总体呈降低趋势, 背景渐渐抬升. 这些特征与图 2(b), (c) 的模拟光谱一致. 根据模拟光谱容易解释这些特征. 低频段观察到的光谱主要来源于基频振动和少量低频的泛频, 理论上可能的振动频率就比较少, 所以光谱稀疏, 分辨率较高. 高频段包含了基频、泛频和大量组合振动, 理论上可能的振动频率多, 频率越高的区域谱带越多, 所以谱带多而密, 分辨较差, 背景也渐渐抬升. 在高频区的背景其实是由弱的谱带形成的, 这在模拟光谱中能够明显看出 (见补充材料图 S1). 通常基频谱带相应跃迁 Franck-Condon

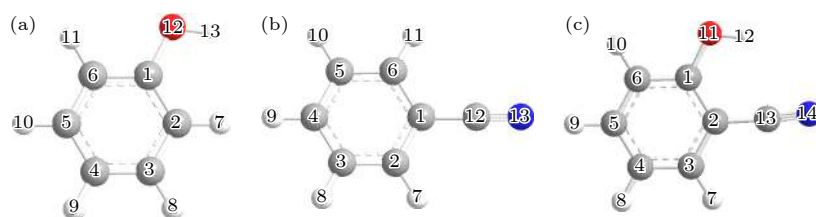


图 1 苯酚 (a)、苯腈 (b) 和顺式邻羟基苯腈 (c) 的稳定构型. 优化结构时采用的原子编号标于原子上

Fig. 1. Stable configurations of phenol (a), benzonitrile (b), and *cis*-ortho-hydroxybenzonitrile (c). The atom labels used in the structure optimization are marked on the atoms.

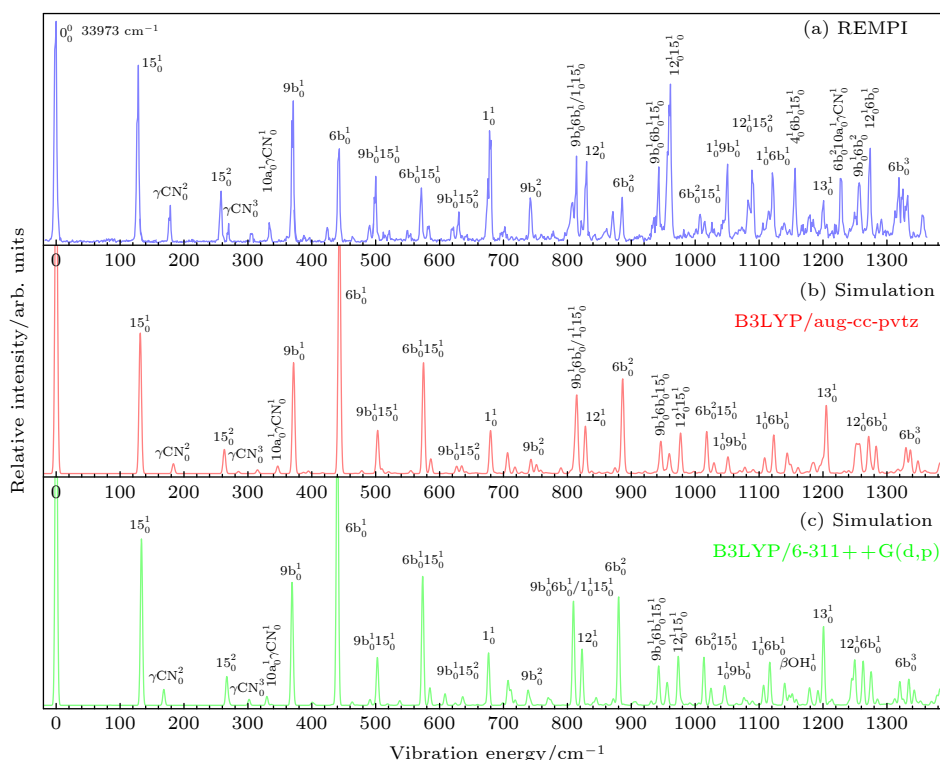


图 2 邻羟基苯腈的双色共振多光子电离光谱 (a), 及其 B3LYP/aug-cc-pvtz 理论 (b) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 理论 (c) 的 Franck-Condon 模拟

Fig. 2. Two-color resonance enhanced multiphoton ionization spectrum of *o*-hydroxybenzonitrile (a), and its Franck-Condon simulations based on B3LYP/aug-cc-pvtz level (b) and B3LYP/6-311++G(d, p) level (c).

因子较高次泛频和组合振动大, 因此信号总体趋势是随着振动频率的提高而降低. 这些特征在大范围的模拟光谱 (见补充材料图 S1) 中显得更加明显.

光谱最强的带出现在频率低端的  $33973\text{ cm}^{-1}$ , 归属为激发态  $S_1$  的带源 (band origin)  $S_10^0$ , 较强的振动出现在  $129$  和  $371\text{ cm}^{-1}$ , 分别归属为环上 CH 的摇摆振动  $15^1$  和  $9b^1$ ; 频率为  $443, 521, 679, 830$  和  $1201\text{ cm}^{-1}$  的振动分别归属为环的畸变或伸缩振动模  $6b^1, 6a^1, 1^1, 12^1, 13^1$ . 在  $491\text{ cm}^{-1}$  处观察到一个弱的谱带, 归属为垂直于环平面的振动  $10a^1$ . 取代基 CN 垂直于环平面的振动模  $\gamma\text{CN}$  的二次泛频出现在  $179\text{ cm}^{-1}$ . 观察到的其他谱带归属为基模的泛频振动、几个基模的组合或几个基模和泛频的组合振动. 所有观察到的振动频率、相对强度、计算的频率及光谱归属一并列于表 1 中. 实验观察到的几个较强谱带的振动模式见图 3.

光谱的归属是一件相对繁重而复杂的工作, 理论模拟为光谱归属提供了重要参考. 图 2(a) 中实验测量的  $179\text{ cm}^{-1}$  谱带, 如果没有拟合光谱参考, 其归属将是非常困难的. 理论计算的基频振动频率都离该频率较远, 实验也没有观察到  $90\text{ cm}^{-1}$  附近有基频振动谱. 但图 2(b), (c) 两种理论模拟的光谱在该频率附近都出现谱带, 并都指出这个谱带是理论计算的按频率值升序排列的第一个振动频率的二次泛频, 这个频率的基频也没有出现在模拟光谱

上, 基于这些理论和实验光谱的类似性, 将该振动频率归属为第一个振动模, 即氰基垂直于环平面的运动  $\gamma\text{CN}$  的二次泛频  $\gamma\text{CN}_0^2$ . 通常情况基频振动谱强于泛频振动, 但如果两个电子态的平衡核间距变化较大, 导致基频振动波函数与初态的重叠积分很小或者甚至为 0, 则基频信号很弱或观察不到. 但如果泛频振动波函数与电子基态零点振动波函数积分不为零或者甚至还较大, 就出现泛频信号比基频强, 甚至观察不到基频的情况 [32]. 已报道的对氟苯腈的呼吸振动模的二次泛频  $1^2$  强度就较其基频  $1^1$  信号强数倍 [33].

在高频范围, 由于谱带稠密, 有些振动带频率间隔距离较小, 以至于实验光谱线宽覆盖它们的间隔, 只观察到一个共同的谱峰. 模拟光谱对这类谱带的归属问题也提供了很大帮助. 如图 2(a) 中  $814\text{ cm}^{-1}$  的谱带是组合振动  $9b_0^1 6b_0^1$  和  $1_0^1 15_0^1$  共同贡献形成的, 理论计算提示前者对该光谱的贡献更大一些. 如图 4 所示, 已经用竖直线高度给出了各自对光谱贡献的相对大小. 类似地,  $943, 961, 1089\text{ cm}^{-1}$  的谱带也都归属于两个组合谱带共同贡献形成, 如表 1 所示, 它们分别表示为  $6b_0^1 9b_0^1 15_0^1 / 1_0^1 15_0^2$ ,  $12b_0^1 15_0^1 / 9b_0^1 \beta\text{CN}_0^1$  和  $12_0^1 15_0^2 / 6b_0^1 9b_0^1 15_0^2$ , 其中斜杠前面的组合振动贡献较大, 后面的贡献较小, 从图 4 可以看出各个振动模对光谱贡献的相对大小.

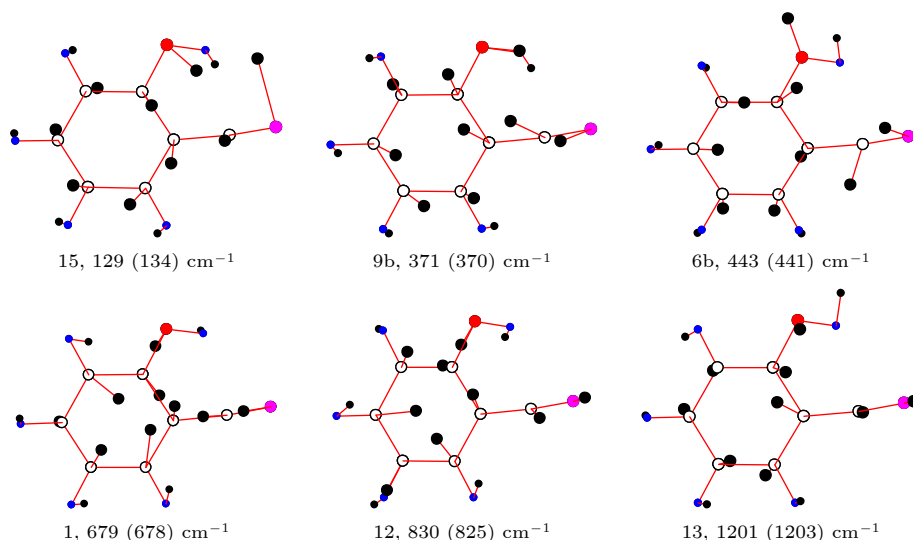


图 3 实验发现的激发态  $S_1$  较强的振动模及其频率, 括号内数字是理论计算的频率. 实心黑色圆点代表各原子振动到达的最远点, 空心圆圈代表 C 原子平衡点, H 原子用小点表示, 平衡点的 O 和 N 分别用红色和粉色表示

Fig. 3. Strong vibration modes of the excited state  $S_1$  and their vibration frequencies found in the experiment. The numbers in parentheses are the theoretically calculated frequencies. The solid black dot represents the biggest displacement, the open circle represents the equilibrium point of the C atom. The H atom is represented by a small dot, and the O and N of the equilibrium point are represented by red and pink dots, respectively.

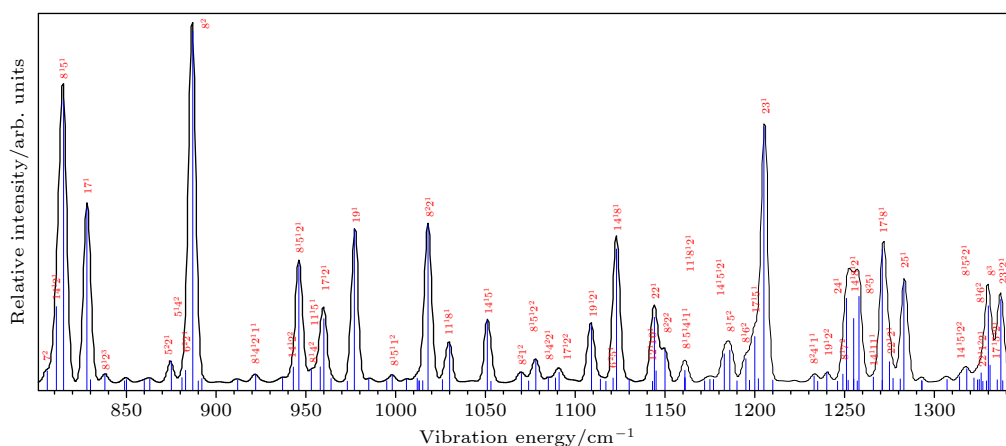


图 4 基于 B3 LYP/aug-cc-pvtz 计算的 Franck-Condon 光谱及其谱带的归属, 蓝色竖线代表振动模, 线的高度代表了振动模的强度. 大的红色数字代表了计算的所有振动频率按升序排定的序号, 上标数字代表了振动模的泛频次数

Fig. 4. Franck-Condon simulation and the assignment of its bands calculated based on B3 LYP/aug-cc-pvtz. The blue vertical line represents the vibration mode, and its height represents the strength of the vibration mode. The big red number represents the sequence number of all calculated vibration frequencies in ascending order, and the superscript number represents the vibrational quantum number of overtone.

### 4.3 电子态跃迁和分子结构

在  $S_1 \leftarrow S_0$  的电子态跃迁过程中, 电子从 HOMO 轨道激发到 LUMO 轨道, 力场的改变导致分子在结构方面有一些微小变化. 对于苯衍生物分子,  $S_1 \leftarrow S_0$  跃迁通常包括苯环的扩张, 即环面积和直径

表 2 B3LYP/aug-cc-pvtz 理论计算的邻羟基苯腈的电子基态  $S_0$  和激发态  $S_1$  的键长和键角

Table 2. Bond lengths and bond angles of o-hydroxybenzoinitrile in  $S_0$  and  $S_1$  states calculated with B3LYP/aug-cc-pvtz level.

	$S_1$	$S_0$	$\Delta(S_1-S_0)$
键长/Å			
C1—C2	1.454	1.407	0.047
C2—C3	1.411	1.401	0.010
C3—C4	1.419	1.382	0.037
C4—C5	1.399	1.395	0.004
C5—C6	1.414	1.385	0.029
C6—C1	1.399	1.393	0.006
C1—O11	1.333	1.352	-0.019
O11—H12	0.976	0.967	0.009
C2—C13	1.395	1.424	-0.029
C13—N14	1.171	1.154	0.017
C4—H8	1.082	1.080	0.002
C3—H7	1.079	1.081	-0.002
C6—H10	1.080	1.080	0
C5—H9	1.078	1.081	-0.003
键角/(°)			
C1—O11—H12	109.995	110.823	-0.828
C2—C13—N14	174.683	175.853	-1.170

变大. 表 2 给出了 DFT 理论 B3LYP/aug-cc-pvtz 计算的基态和激发态的分子结构数据. 分子中各原子的编号见图 1. 从表 2 可见, 苯环的 6 个键长在分子激发过程中都变大, 特别是 C1—C2, C3—C4, C5—C6 键增大明显, 而 C2—C3, C4—C5, C6—C1 只是稍微增大, 增大程度比前 3 个键约低 1 个数量级, 环上 CH 键的键长变化都相对不大. 电子跃迁中苯环的扩张导致大量环平面内的振动基模被激活, 这与实验观察结果一致, 观察到环上的基模振动除过 1 个垂直于平面的振动模 10a 以外, 其余都归属为环平面内的畸变振动.

## 5 总结

采用双色共振多光子电离技术测量了邻羟基苯腈的共振双光子电离光谱, 获得的振动光谱频率达到  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . 光谱呈现出低频段信噪比高, 背景低, 谱带稀疏, 分辨率高; 而高频段信号渐弱, 背景逐渐升高, 谱带稠密, 分辨率较差的特征. 为了正确归属观察到的谱带, 采用高精度密度泛函理论计算了分子基态和激发态的结构、能量和振动频率, 并在该计算结果基础上进行了 Franck-Condon 光谱模拟, 模拟光谱的主要特征与测量光谱一致, 为光谱归属提供了重要参考.

观察到了邻羟基苯腈电子激发态的大量基频、泛频、及组合振动, 并基于理论计算、模拟光谱等对其进行了归属. 邻羟基苯腈的电子态跃迁  $S_1 \leftarrow S_0$

导致了苯环的扩张, 理论计算表明环上 6 个 C—C 键都变长. 这个结构方面改变导致电子激发态  $S_1$  的大量平面内的畸变振动模被激活, 实验只观察到一个垂直于平面的环的基频振动, 其余环的振动都归属为平面内的畸变.

## 参考文献

- [1] Roth W, Imhof P, Kleinermanns K 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 1806
- [2] Li C, Pradhan M, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 506
- [3] Küpper J, Schmitt M, Kleinermanns K 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4634
- [4] Jacoby C, Böhm M, Vu C, Ratzner C, Schmitt M 2006 *ChemPhysChem* **7** 448
- [5] Georgieva M K, Angelova P N, Binev I G 2004 *J. Mol. Struct.* **692** 23
- [6] Biswas N, Wategaonkar S, Watanabe T, Ebata T, Mikami N 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 61
- [7] Broquier M, Lahmani F, Zehnacker-Rentien A, Brenner V, Millié P, Peremans A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 6841
- [8] Le Barbu-Debus K, Broquier M, Lahmani F, Zehnacker-Rentien A 2005 *Mol. Phys.* **103** 1655
- [9] Lahmani F, Zehnacker-Rentien A, Broquier M 2002 *J. Photoch. Photobio. A* **154** 41
- [10] Lahmani F, Broquier M, Zehnacker-Rentien A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **354** 337
- [11] Kopec S, Ottiger P, Leutwyler S, Köppel H 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 84308
- [12] Imhof P, Kleinermanns K 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 8922
- [13] Zhao Y, Jin Y, Li C, Jia S 2019 *J. Mol. Spectrosc.* **363** 111182
- [14] Hao J, Duan C, Yang Y, Li C, Jia S 2020 *J. Mol. Spectrosc.* **369** 111258
- [15] Duan C Y, Li N, Zhao Y, Li C Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 53301 (in Chinese) [段春洪, 李娜, 赵岩, 李昌勇 2021 物理学报 **70** 53301]
- [16] Li X, Zhao Y, Jin Y H, Wang X R, Yu X Q, Wu M, Han Y X, Yang Y G, Li C Y, Jia S T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 93301 (in Chinese) [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 2017 物理学报 **66** 93301]
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, et al. 2009 *Gaussian 09* (Pittsburgh: Gaussian Inc. )
- [18] Santoro F, Lami A, Improta R, Bloino J, Barone V 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 224311
- [19] Guo M, He R, Dai Y, Shen W, Li M, Zhu C, Lin S H. 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 144313
- [20] Li C, Lin J L, Tzeng W B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 44311
- [21] Ullrich S, Geppert W D, Dessent C E H, Müller-Dethlefs K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 11864
- [22] Schneider M, Wilke M, Hebestreit M L, Ruiz-Santoyo J A, Álvarez-Valtierra L, Yi J T, Meerts W L, Pratt D W, Schmitt M 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 21364
- [23] Qin C, Tzeng S Y, Zhang B, Tzeng W B 2014 *Acta Phys-Chim. Sin.* **30** 1416
- [24] Huang H C, Shiung K S, Jin B Y, Tzeng W B 2013 *Chem. Phys.* **425** 114
- [25] Xu Y, Tzeng S Y, Shivatare V, Takahashi K, Zhang B, Tzeng W B 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124314
- [26] Isozaki T, Sakeda K, Suzuki T, Ichimura T 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 214308
- [27] Huang H C, Jin B Y, Tzeng W B 2012 *J. Photoch. and Photobio. A* **243** 73
- [28] Wu P Y, Tzeng S Y, Hsu Y C, Tzeng W B 2017 *J. Mol. Spectrosc.* **332** 3
- [29] Yang S C, Huang S W, Tzeng W B 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 11144
- [30] Qin C, Tzeng S Y, Zhang B, Tzeng W B 2019 *J. Mol. Spectrosc.* **355** 26
- [31] Wilson E B 1934 *Phys. Rev. A* **45** 706
- [32] Hollas J M 2004 *Modern Spectroscopy* (WEST SUSSEX: J. Wiley & Sons) p249
- [33] Zhao Y, Jin Y, Hao J, Yang Y, Li C, Jia S 2018 *Chem. Phys. Lett.* **711** 127

# Two-color resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy of o-hydroxybenzotrile and Franck-Condon simulation\*

Li Na<sup>1)</sup> Li Shu-Xian<sup>1)</sup> Wang Lin<sup>1)</sup> Wang Hui-Hui<sup>1)2)</sup>  
Yang Yong-Gang<sup>1)2)</sup> Zhao Jian-Ming<sup>1)2)</sup> Li Chang-Yong<sup>1)2)</sup>†

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

2) (*Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

( Received 7 September 2021; revised manuscript received 22 September 2021 )

## Abstract

The cyano group is a typical electron-withdrawing group, which has aroused the interest of relevant researchers. Many papers reported the dispersed fluorescence spectra of o-hydroxybenzotrile, its dimers, and complexes with small molecules, aiming to study the intermolecule hydrogen bond and the vibration features of the electronic ground state. There are also reports on using fluorescence excitation spectra to study excited state vibrations, but no report on the systematical analyzing of the vibration features of excited state spectra. Compared with fluorescence spectroscopy, resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy detects ions to obtain excited state energy level data, which has mass-resolution capability, and eliminates the interference of impurities with different charge-to-mass ratios. The strong electron-withdrawing ability of cyano group results in higher ionization energy for molecules containing cyano groups. Many REMPI experiments on benzotrile derivatives require two-color lasers. In this paper, two-color resonance enhanced two-photon ionization experiment is performed by using a home-made linear time-of-flight mass spectrometer, and the vibration-resolved REMPI spectrum of o-hydroxybenzotrile is obtained for the first time. Combining the high-precision density functional theory calculations with the Franck-Condon spectral simulations, the spectral characteristics are analyzed in detail, and a large number of fundamental, overtone and combined vibrations are found. The spectral assignment is carried out as accurately as possible. Most of the fundamental vibrations located at ring are assigned to the in-plane distortion or swing of the ring, which is related to the expansion of the ring during the molecular excitation. Theoretical and experimental results show that the low-frequency signal of REMPI spectrum is strong, the background is low, the band is less, and the resolution is good. As the vibration frequency increases, the signal changes in the worse direction. This is because the low-frequency spectrum mainly comes from the low-frequency fundamental vibrations and a little contribution from overtones. As the vibration frequency increases, the contributions from overtone and combined vibrations gradually increase, resulting in dense bands and low resolution. Theoretical calculations show that the high-order vibration and combination of multi-mode vibrations usually have a lower Franck-Condon factor, so the signal gradually becomes weak as the frequency increases, and the signal-to-noise ratio becomes worse.

**Keywords:** o-hydroxybenzotrile, two-color resonance enhanced multiphoton ionization, spectral simulation, vibrational spectroscopy

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211659

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the Key Program of the National Natural Science of China (Grant No. 61835007), the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 11904215, 61575115), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT\_17R70), the 111 Project (Grant No. D18001), and the Fund for Shanxi "1331 Project" Key Subjects Construction, China.

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