



对氯苯腈的双色共振双光子电离和质量分辨阈值电离光谱

赵岩 李娜 党思远 杨国全 李昌勇

Two-color resonance enhanced two-photon ionization and mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-chlorobenzonitrile

Zhao Yan Li Na Dang Si-Yuan Yang Guo-Quan Li Chang-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 103301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220089

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220089>

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

邻羟基苯腈的双色共振增强多光子电离光谱及Franck-Condon模拟

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

物理学报. 2022, 71(2): 023301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211659>

等离子体屏蔽效应对Ar¹⁶⁺基态和激发态能级的影响

Influence of plasma shielding effect on ground state and excited state energies of Ar¹⁶⁺

物理学报. 2019, 68(2): 023102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181915>

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>

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>

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>

Ar原子和K⁺离子序列双光双电离光电子角分布的非偶极效应

Non-dipole effects on angular distribution of photoelectrons in sequential two-photon double ionization of Ar atom and K⁺ ion

物理学报. 2022, 71(6): 063201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211905>

对氯苯腈的双色共振双光子电离和质量分辨阈值电离光谱*

赵岩^{1)2)†} 李娜²⁾ 党思远¹⁾ 杨国全¹⁾ 李昌勇^{2)3)‡}

1) (晋中学院, 物理与电子工程系, 晋中 030619)

2) (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)

3) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2022 年 1 月 13 日收到; 2022 年 1 月 28 日收到修改稿)

本文利用双色共振双光子电离和质量分辨阈值电离光谱技术, 研究了对氯苯腈分子第一电子激发态 S_1 和离子基态 D_0 的振动特征, 确定了对氯苯腈分子 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的激发能为 $35818 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, 精确的绝热电离能为 $76846 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素有相同的激发能和电离能以及相似的振动特征. 采用高精度密度泛函方法, 计算了对氯苯腈分子在中性基态 S_0 、第一电子激发态 S_1 、离子基态 D_0 的结构参数和振动频率, 分析了电子激发和电离过程中对氯苯腈分子结构和振动频率的变化, 并对激发态和离子基态的振动光谱进行了归属, 振动光谱上的活性振动大多数是苯环平面内的弯曲振动. 通过比较对氯苯酚、对氯苯胺、对氯苯甲醚、对氯苯腈与苯酚、苯胺、苯甲醚、苯腈分子的跃迁能, 分析了取代基 Cl 原子与苯环之间的相互作用及其对分子跃迁能的影响.

关键词: 对氯苯腈, 第一电子激发态, 离子基态, 振动光谱

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220089

1 引言

苯及其衍生物分子一直是激光光谱实验和理论研究的重点, 用于分析分子的光物理和光化学性质, 例如激发态分子内电荷转移^[1,2]、光解离动力学^[3,4]、氢键相互作用^[5,6]、光异构^[7,8]等. 近年来, 为了深入研究苯及其衍生物分子的物理化学性质, 采用激光诱导荧光、共振增强多光子电离、时间分辨瞬态吸收、时间分辨光电成像、质量分辨阈值电离光谱技术获得了大量苯衍生物分子激发态和离子态

的光谱^[9–13]. 对氯苯腈 (*p*-chlorobenzonitrile) 是苯腈分子上与氰基 (CN) 对位的氢原子被氯原子取代形成的苯衍生物分子. Findley 等^[14]通过光电子能谱技术, 测量了对氯苯腈分子的光电离曲线, 由于光电子能谱的分辨率较差, 获得的分子电离能不精确, 并且无法观察到离子态的振动光谱. Masao 等^[15]利用微波光谱技术测量了对氯苯腈分子的转动常数. 2014 年, Rocha 等^[16]研究了邻氯苯腈、间氯苯腈、对氯苯腈分子多聚体中分子间的相互作用. 2015 年, Trivedi 等^[17]测量了对氯苯腈分子的红外光谱和紫外可见光谱, 分析了对氯苯腈分子的物理

* 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)、教育部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计划 (批准号: D18001)、山西省高等学校科技创新计划 (批准号: 2020L0582, 2020L0599)、山西省基础研究计划 (批准号: 20210302124542)、博士科研启动费 (批准号: 2019012) 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: zhaoy@jzxy.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn

性质和热学性质, 评估对氯苯腈分子用于生物场治疗的可能性. 但是, 对氯苯腈分子在第一电子激发态 S_1 和离子基态 D_0 的振动光谱还尚未有文献报道.

在本文中, 采用共振双光子电离和质量分辨阈值电离光谱技术, 通过高分辨的飞行时间质谱, 分别测量了对氯苯腈 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素分子的激发态和离子基态光谱. 实验确定了对氯苯腈分子 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁的激发能和精确的绝热电离能, 并对振动光谱进行了振动模式归属, 讨论了电子跃迁引起的分子结构变化.

2 实验方法与理论计算

实验装置主要由真空系统、激光系统和信号采集系统组成^[11,18,19]. 对氯苯腈样品由 Sigma-Aldrich 公司生产, 纯度为 99%, 常温下对氯苯腈分子是白色晶状固体, 将样品装入样品池中, 加热到约 140 °C 以产生足够高的蒸汽压. 使用 2 bar (1 bar = 10^5 Pa) 的氦气作为载气, 携带样品分子经过一个脉冲阀 (General valve, 直径 0.5 mm) 进入真空系统的束源室, 绝热膨胀产生超声分子束. 超声分子束经过直径为 1 mm 的撇取器进入电离室, 与激光束相互作用发生电离. 在实验过程中, 脉冲阀的打开时间为 150 μs , 重复频率为 10 Hz, 束源室与电离室的真空度分别为 1.2×10^{-4} Pa 和 1.5×10^{-6} Pa.

采用双色共振双光子电离 (two-color resonance enhanced two-photon ionization, 2C-R2PI) 光谱技术测量对氯苯腈分子的第一电子激发态光谱, 第一束激发光激发对氯苯腈分子跃迁到第一电子激发态, 然后激发态的分子吸收第二束电离光电离, 通过固定电离光的波长, 扫描激发光的波长获得分子激发态的光谱, 激发光的波长范围为 270—279.5 nm, 电离光的波长固定在 240 nm. 实验中, 两束激光都是采用 Nd:YAG 激光器 (Quantel Q-smart 850) 泵浦染料激光器后, 经过 BBO 晶体二倍频产生的, 使用波长计 (HighFinesse WS-7) 校准两束激光的波长. 通过透镜将激发光和电离光松散聚焦到电离室的中心位置, 与分子束相互作用, 对氯苯腈分子电离后产生的离子信号在离子透镜直流电场的作用下, 通过自由飞行区加速到达微通道板 MCP 探测器上.

采用质量分辨阈值电离 (mass analyzed threshold ionization, MATI) 光谱技术测量对氯苯腈分子的离子基态光谱, 首先, 固定第一束激发光

的波长, 将对氯苯腈分子激发到第一电子激发态的某一振动能级; 然后, 扫描第二束电离光的波长, 将分子激发到长寿命的高里德堡态, 大约 200 ns 后, 采用 -0.5 V/cm 的脉冲回拉电场除去直接电离和自电离的离子, 约 20 μs 后, 施加 140 V/cm 的脉冲电场使中性的高里德堡态分子电离, 产生的阈值离子在高压电场的作用下被 MCP 探测器收集, 通过多通道计数器 (Stanford Research Systems, SR430) 记录飞行时间质谱. 实验过程中, 采用脉冲延迟发生器 (Stanford Research Systems, DG645) 控制激光的出光时间、脉冲电场的开启时间、信号的采集时间等.

为了分析对氯苯腈分子在第一电子激发态和离子基态的光谱, 使用 Gaussian 09 软件^[20] 对对氯苯腈分子进行了结构优化和振动频率计算. 对于第一电子激发态 S_1 , 采用含时密度泛函理论 TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法, 对于分子基态 S_0 和离子基态 D_0 , 采用密度泛函理论 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法. 由于振动频率计算忽略了振动非谐性以及基组不完备性, 理论振动频率值略高于实验频率值, 因此采用合适的校正因子对计算的振动频率进行统一校正^[21].

3 实验结果

3.1 对氯苯腈的飞行时间质谱图

由于氯原子存在两种同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl , 对氯苯腈分子也存在两种同位素 $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^{35}\text{Cl}$ 和 $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^{37}\text{Cl}$. 为了获得高分辨率的飞行时间质谱图, 区分对氯苯腈分子中两种同位素的振动光谱, 多通道计数器 SR430 的时间分辨率设置为 5 ns. 图 1 显示了双色共振双光子电离光谱实验中测量的对氯苯腈分子的飞行时间质谱, 质谱图中两个峰分别对应于

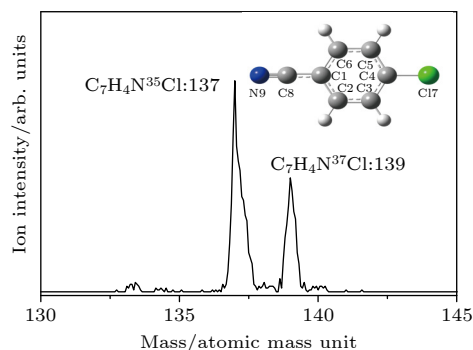


图 1 对氯苯腈分子的飞行时间质谱图

Fig. 1. TOF mass spectrum of *p*-chlorobenzonitrile.

对氯苯腈分子 ^{35}Cl 同位素 (m/z : 137) 和 ^{37}Cl 同位素 (m/z : 139) 的离子信号, 表明该飞行时间质谱仪能够对对氯苯腈分子中 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素的激发态和离子态光谱进行选择测量。

3.2 对氯苯腈分子第一电子激发态 S_1 的振动光谱

采用双色共振双光子电离光谱技术, 测量了对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素在 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的 0_0^0 带附近的激发态振动光谱, 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 从两个光谱图中可以看出, 最强的谱峰分别是对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的 0_0^0 带, 相对应的激发能都是 $35818 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, 与 Maiti 等 [22] 利用紫外可见吸收光谱技术测量对氯苯腈分子在乙醇溶液中的激发能 35640 cm^{-1} 接近. 通过 B3LYP/aug-cc-pVDZ、TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法计算了对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素在中性基态 S_0 和第一电子激发态 S_1 的零点能, 计算得到两种同位素激发能的差值仅为 0.2 cm^{-1} , 小于 2 cm^{-1} 的实验测量误差, 表明实验上对氯苯腈分子两种同位素具有相同的激发能. 对于实验测量的光谱精度, 根据激光线宽、多普勒加宽和其他实验条件可能带来的误差等因素, 并参考了已报道的同类实验研究工作确定为 2 cm^{-1} . 在其他氯取代的苯衍生物分子中, 对氯苯胺、对氯苯酚、氯苯分子 [23,24] 的 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素也具有相同的激发能。

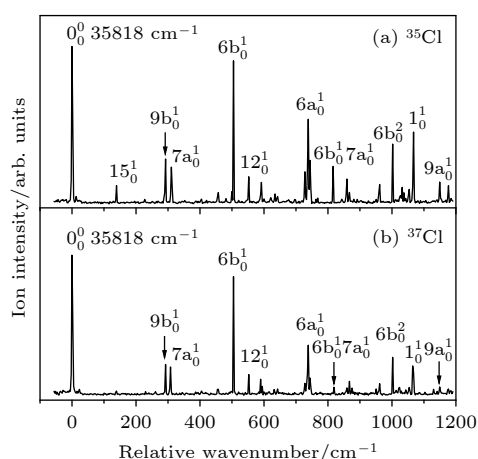


图 2 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 同位素 (a) 和 ^{37}Cl 同位素 (b) 的 2C-R2PI 光谱, 横坐标是相对 0_0^0 带能量的偏移值

Fig. 2. 2C-R2PI spectra of the ^{35}Cl (a) and ^{37}Cl (b) isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile. The spectrum is shifted by 35818 cm^{-1} (the origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition).

对氯苯腈分子有 33 个简正振动模式, 其中苯环的振动模式 30 个, 氰基的振动模式 3 个. 根据 Franck-Condon 原理, 在这些振动模式中, 实验中只能观测到振动重叠积分比较大的电子振动跃迁. 对于苯衍生物分子, 在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的电子激发过程中, 主要涉及苯环上 π 轨道电子的激发 [25], 引起了与苯环相关的正则振动. 依据 TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法计算的振动频率以及之前文献报道的对氯苯胺 [23]、对氯苯酚 [24]、对氯苯甲醚 [26] 分子激发态振动光谱的归属, 我们指认了对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素的振动光谱, 结果如表 1 所列, 其中, 振动模式的描述和命名采用 Wilson 标记法 [27] 和 Varsanyi 规则 [28]. 在振动光谱图中, 0_0^0 带的右侧是对氯苯腈分子激发态 S_1 的活性振动峰. 其中, 对氯苯腈 ^{35}Cl 同位素振动频率为 504 cm^{-1} , 552 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} 与对氯苯腈 ^{37}Cl 同

表 1 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素激发态 S_1 的振动频率及光谱归属 (单位: cm^{-1})

Table 1. The measured vibrational frequencies and assignments for the S_1 state of ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile (unit: cm^{-1}).

^{35}Cl		^{37}Cl		光谱归属 ^b
实验值 ^a	理论值 ^a	实验值 ^a	理论值 ^a	
0		0		0_0^0
139	141	139	141	15_0^1 , $\beta(\text{C}-\text{CN})$
292	291	292	291	$9b_0^1$, $\beta(\text{C}-\text{Cl})$
310	300	309	300	$7a_0^1$, $\beta(\text{CCC})$, $\nu(\text{C}-\text{Cl})$
457	454	457	454	$16b_0^1$, $\gamma(\text{CCC})$
504	495	504	495	$6b_0^1$, $\beta(\text{CCC})$
552	567	552	567	12_0^1 , $\beta(\text{CCC})$
592	597	590	597	$\beta(\text{C}-\text{CN})$
739	747	739	746	$6a_0^1$, $\beta(\text{CCC})$
816		818		$6b_0^1 7a_0^1$
859		859		$12_0^1 7a_0^1$
867		867		$6a_0^1 15_0^1$
962	970	962	970	$18a_0^1$, $\beta(\text{CH})$
1002		1002		$6b_0^2$
1054		1054		$6a_0^1 7a_0^1$
1067	1055	1066	1055	1_0^1 , breathing
1149	1147	1149	1147	$9a_0^1$, $\beta(\text{CH})$
1176	1187	1176	1187	13_0^1 , $\nu(\text{C}-\text{CN})$

^a 实验值是相对于对氯苯腈分子激发能(35818 cm^{-1})的偏移, 理论值是TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ方法计算的振动频率(校正因子0.984)

^b ν , 伸缩振动; β , 苯环平面内的弯曲振动; γ , 垂直于苯环平面的弯曲振动

位素振动频率为 504 cm^{-1} , 552 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} 的振动峰分别归属为 $6b_0^1$, 12_0^1 , $6a_0^1$, 1_0^1 电子振动跃迁, 这四个振动模式主要涉及苯环平面内的 CCC 弯曲运动. 对氯苯腈 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素的氰基在苯环平面内振动 $\beta(\text{C-CN})$ 的频率分别为 592 cm^{-1} 和 590 cm^{-1} . 频率为 139 cm^{-1} , 292 cm^{-1} , 310 cm^{-1} (^{35}Cl 同位素) 和 139 cm^{-1} , 292 cm^{-1} , 309 cm^{-1} (^{37}Cl 同位素) 的振动峰分别归属为振动模式 15 , $9b$, $7a$, 包含了与取代基有关的 C-CN 弯曲、C-Cl 弯曲和 C-Cl 伸缩振动. 频率为 1002 cm^{-1} 的振动峰归属为对氯苯腈分子 $6b$ 振动模式的二次谐波振动 $6b^2$.

3.3 对氯苯腈分子离子基态 D_0 的振动光谱

Findley 等^[14] 通过光电子能谱技术, 测量对氯苯腈分子的电离能约为 9.50 eV , 由于光电子能谱的分辨率较差, 获得的电离能不够精确. 为了获得对氯苯腈分子精确的绝热电离能, 进行了光电离效率实验和质量分辨阈值电离 (MATI) 实验. 通过光电离效率曲线的上升沿位置, 确定对氯苯腈分子的大致电离能 $\text{IE}(\text{ionization energy})$ 为 $(76846 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$. 而在 MATI 光谱实验中, 采用弱回拉脉冲电场除去直接电离的离子, 仅探测高里德堡态分子场电离的阈值离子信号, 在电离位置处产生一个尖峰, 得到一个更精确的电离能. 图 3 为经过对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素中间态 S_10^0 (35818 cm^{-1}) 的 MATI 光谱, 光谱中最强的谱峰对应于对氯苯腈分子离子态的 0^+ 带. 考虑实验中回拉脉冲电场的 Stark 效应引起分子电离能降低, 降低的大小可以通过公式 $\Delta E = 4\sqrt{F}$ 修正 (F 为电场强度, 单位 V/cm), 得到对氯苯腈 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素电离能都为 $76846 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ($9.52766 \pm 0.0006\text{ eV}$), 与光电离效率实验的测量值一致. 通过 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法计算了对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素在离子基态 D_0 的零点能, 得到两种同位素电离能的差值仅为 0.2 cm^{-1} , 小于 5 cm^{-1} 的实验测量误差, 表明实验上对氯苯腈分子两种同位素具有相同的电离能.

MATI 光谱实验也给出了对氯苯腈分子离子基态 D_0 的活性振动信息, 如图 3 所示, 对氯苯腈分子的两种同位素具有相同的振动特征. 基于 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法计算的振动频率以及

对氯苯酚^[24]、对氯苯甲醚^[29] 分子的离子态光谱, 我们指认了对氯苯腈分子离子态的振动光谱, 表 2 列出了光谱归属的结果. 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 同位素以中间态 S_10^0 的 MATI 光谱中如图 3(a) 所示, 振动频率位于 601 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} 的振动峰分别对应于苯环平面内的弯曲振动模式 12 , $6a$, 1 ; 振动频率位于 1388 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} 的振动峰分别对应于苯环平面内的伸缩振动模式 $8b$, $8a$; 振动频率位于 346 cm^{-1} , 691 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} 的强振动峰分别归属为与取代基 C-Cl 伸缩振动有关的振动 $7a^1$ 以及它的二次谐波振动 $7a^2$ 和三次谐波振动 $7a^3$. 对氯苯腈分子 ^{37}Cl 同位素以中间态 S_10^0 的 MATI 光谱如图 3(b) 所示, 振动频率位于 343 cm^{-1} , 681 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} 和 1227 cm^{-1} 的振动峰分别对应于振动 $7a^1$, $7a^2$, $6a^1$, $7a^3$, 1^1 和 13^1 .

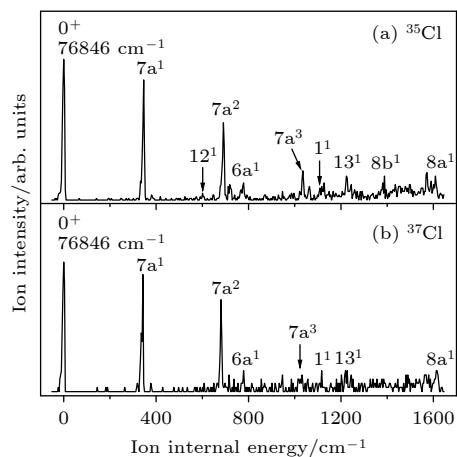


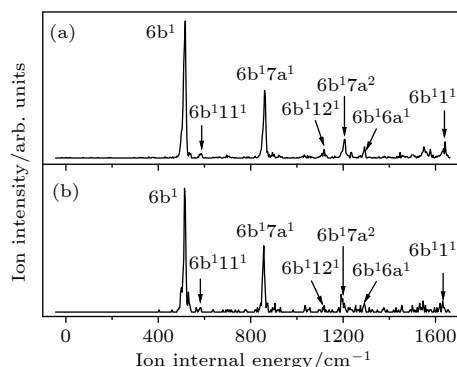
图 3 经过对氯苯腈分子 ^{35}Cl 同位素中间态 S_10^0 (a) 和 ^{37}Cl 同位素中间态 S_10^0 (b) 的 MATI 光谱, 横坐标是相对对氯苯腈分子电离能的偏移值

Fig. 3. MATI spectra of the ^{35}Cl (a) and ^{37}Cl (b) isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile via the S_10^0 intermediate state.

图 4(a) 展示了对氯苯腈 ^{35}Cl 同位素经过中间态 S_16b^1 的 MATI 光谱, 最强振动峰 517 cm^{-1} 归属为振动模式 $6b$, 表明离子态最强的振动模式与 S_1 中间态相同, 满足倾向规则 $\Delta v = 0$, 类似的特征在对氯苯酚、对氯苯甲醚^[29,30] 的 MATI 光谱中也可以观测到. 因此, MATI 光谱上的大多数振动峰可以指认为 $6b$ 与其它模的组合振动. 振动频率为 860 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} 和 1641 cm^{-1} 较强的振动峰分别归属为振动模式 $6b$ 和其它模式的组合振动 $6b^17a^1$, $6b^112^1$, $6b^17a^2$,

表 2 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素离子基态 D_0 的振动频率及光谱归属^a(单位: cm^{-1})Table 2. The measured vibrational frequencies and assignments in the MATI spectra for the D_0 state of ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile^a (unit: cm^{-1}).

³⁵ Cl			³⁷ Cl			光谱归属 ^b
S ₁ 中间态		理论值 ^a	S ₁ 中间态		理论值 ^a	
S ₁ 0 ⁰	S ₁ 6b ¹		S ₁ 0 ⁰	S ₁ 6b ¹		
0						
346		347	343		344	7a ¹ , β(CCC) , ν (C—Cl)
	517	528		514	529	6b ¹ , β(CCC)
	587			584		6b ¹ 11 ¹
601		598				12 ¹ , β(CCC)
691		693	681		687	7a ²
719		731	715		734	4 ¹ , γ(C—CN)
778		772	778		775	6a ¹ , β(CCC)
	860			857		6b ¹ 7a ¹
947			947			7a ¹ 12 ¹
	1032					6b ²
1035		1040	1031		1031	7a ³
1063						7a ¹ 4 ¹
1110		1093	1116		1096	1 ¹ , breathing
1127	1118			1118		6b ¹ 12 ¹
	1205			1191		6b ¹ 7a ²
1223		1223	1227		1228	13 ¹ , ν(C—CN)
	1236					6b ¹ 4 ¹
	1292			1292		6b ¹ 6a ¹
1388		1390				8b ¹ , ν(CC)
	1549			1545		6b ¹ 7a ³
1572	1577	1569	1570			7a ¹ 13 ¹
1608		1614	1612		1621	8a ¹ , ν(CC)
	1641			1631		6b ¹ 1 ¹

^a实验值是相对于对氯苯腈分子电离能(76846 cm^{-1})的偏移, 理论值是B3LYP/aug-cc-pVDZ方法计算的振动频率(校正因子0.981)^b ν , 伸缩振动; β , 苯环平面内的弯曲振动; γ , 垂直于苯环平面的弯曲振动图 4 经过对氯苯腈分子 ^{35}Cl 同位素中间态 S_16b^1 (a) 和 ^{37}Cl 同位素中间态 S_16b^1 (b) 的 MATI 光谱, 横坐标是相对对氯苯腈分子电离能的偏移值Fig. 4. MATI spectra of the ^{35}Cl (a) and ^{37}Cl (b) isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile via the S_16b^1 intermediate state.

$6b^{16}a^1$ 和 $6b^{11}1^1$. 图 4(b) 为对氯苯腈分子 ^{37}Cl 同位素经过中间态 S_16b^1 的 MATI 光谱, 振动光谱特征与 ^{35}Cl 同位素的 MATI 光谱相似.

4 讨 论

4.1 对氯苯腈分子结构和振动频率

在 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子激发和 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中, 对氯苯腈分子结构会发生相应的变化. 通过 B3LYP/aug-cc-pVDZ 和 TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法优化了对氯苯腈分子在中性基态 S_0 、第一电子激发态 S_1 和离子基态 D_0 的分子结构, 表 3 列出了理论计算和晶体衍射实验^[31] 的结构参数, 分子

结构中的原子编号如图 1 所示. 比较对氯苯腈分子基态 S_0 理论计算的键长、键角, 与实验值非常吻合, 表明分子结构优化采用的方法是合理的. 计算结果中, C_8-N_9 的键长比实验值大 0.053 Å, 这个误差主要源于对氯苯腈晶体分子间氰基与氯原子的相互作用^[31]. 比较基态 S_0 与激发态 S_1 的分子结构, 在电子激发过程中, 对氯苯腈分子苯环上所有六个 C-C 键的键长增大, 键角 $C_3C_4C_5$ 和 $C_6C_1C_2$ 增大, 表明苯环发生了扩张, 而苯环与氰基和氯原子之间的 C_1-C_8 键和 C_4-Cl_7 键的键长减小. 根据 TDDFT 计算, 对氯苯腈分子第一电子激发态 S_1 具有 $\pi\pi^*$ 特征, $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁主要源于 LUMO $\leftarrow$ HOMO 的贡献, 分子的电子密度发生了变化, 苯环的电子密度增加, 而取代基氰基和氯原子电子密度减小, 从而引起了相应的激发态分子结构变化. 同时, 在分子激发态振动光谱中, 大多数的活性振动模式 9b, 7a, 6b, 6a, 1 与苯环和取代基的振动有关, 恰好与激发态分子结构变化相对

应. 在对氯苯酚^[24]、对氯苯甲醚^[26]、对氟苯腈^[32] 分子中, 也发现了相似的结构变化.

在对氯苯腈分子的 MATI 光谱中, 存在一个 $\Delta v = 0$ 的振动特征, 说明电离过程中分子整体结构变化相对较小, 即离子基态的分子结构与激发态的分子结构相似. 根据自然布居分析计算, 对氯苯腈分子 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中, 苯环上失去一个 π^* 电子, 苯环与取代基氰基和氯原子的电子密度减小, 因此, C_2-C_3 , C_5-C_6 和 C_4-Cl_7 键的键长缩短 (见表 3), 表明整个苯环结构发生了小的收缩, 与激发态 S_1 结构比较, 离子基态 D_0 苯环整体结构变化仅为 1%. 对于对氯苯腈 ^{35}Cl 同位素, 离子基态 D_0 时, 振动模式 7a, 6b, 6a, 1 的振动频率分别为 346 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 778 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} , 激发态 S_1 时, 振动频率分别为 310 cm^{-1} , 504 cm^{-1} , 739 cm^{-1} 和 1067 cm^{-1} , 这些苯环平面内 $\beta(\text{CCC})$ 弯曲振动在离子基态的振动频率明显高于激发态的振动频率. 同样在对氯苯腈 ^{37}Cl 同位素中, 离子基态 $\beta(\text{CCC})$ 弯曲振动的振动频率也出现明显的蓝移, 表明离子基态时, 苯环上化学键的强度大于激发态的强度.

在激发态 S_1 时, 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素相同振动模式的振动频率基本相同, 说明氯原子的同位素效应对激发态的振动影响很小. 这是由于同位素所含电荷相同、电荷分布和静电力场分布非常接近, 它们质量数相差非常小引起的. 但是, 在电离过程中, C_4-Cl_7 键的键长从激发态的 1.733 Å 减小到离子态的 1.695 Å, 进一步缩短, 表明苯环与氯原子的相互作用变大, 引起了两种同位素离子基态振动的频率差异增大. 在离子基态时, 对氯苯腈分子两种同位素振动模式 7a, 6b, 1, 13 的振动频率差异为 3—6 cm^{-1} .

4.2 对氯苯腈分子激发能和电离能

苯衍生物分子中, 苯环与取代基的相互作用有共轭效应 (π 轨道) 和诱导效应 (σ 键), 这两种相互作用引起了苯衍生物分子电子态的能量降低. 对于一个从低能级到高能级的电子跃迁, 当末态电子态能量降低的大小高于初态电子态能量降低的大小时, 跃迁能发生红移, 反之, 跃迁能蓝移^[25]. 表 4 列出了苯酚、苯甲醚、苯胺、苯腈及其衍生物分子的跃迁能^[23,29–30,33–38]. 对甲基苯腈、对氨基苯腈分子的激发能 E_1 相对苯腈的激发能 E_1 发生了红移; 同样, 对氯苯酚、对氯苯甲醚、对氯苯胺、对氯苯腈分

表 3 对氯苯腈分子在电子基态、激发态和离子基态的基本结构参数

Table 3. Geometrical parameters of *p*-chlorobenzonitrile in its electronic ground, first excited and cationic ground states.

结构参数	Exp. ^a	S_0^b	S_1^c	D_0^b	$\Delta(S_1-S_0)$	$\Delta(D_0-S_1)$
键长/Å						
C_1-C_2	1.397	1.406	1.432	1.433	0.026	0.008
C_2-C_3	1.384	1.393	1.429	1.373	0.036	-0.056
C_3-C_4	1.387	1.397	1.418	1.429	0.021	0.011
C_4-C_5	1.380	1.397	1.418	1.429	0.021	0.011
C_5-C_6	1.382	1.393	1.429	1.373	0.036	-0.056
C_6-C_1	1.386	1.406	1.432	1.433	0.026	0.001
C_4-Cl_7	1.745	1.755	1.733	1.695	-0.022	-0.038
C_1-C_8	1.454	1.436	1.414	1.413	-0.023	-0.001
C_8-N_9	1.110	1.163	1.171	1.170	0.008	-0.001
键角/°						
$C_1C_2C_3$	119.1	120.2	119.5	119.6	-0.7	0.1
$C_2C_3C_4$	119.4	119.2	118.7	118.9	-0.5	0.2
$C_3C_4C_5$	121.7	121.4	122.7	121.9	1.3	-0.8
$C_4C_5C_6$	118.8	119.2	118.7	118.9	-0.5	0.2
$C_5C_6C_1$	120.2	120.2	119.5	119.6	-0.7	0.1
$C_6C_1C_2$	120.6	119.8	120.8	121.0	1.0	0.2

^a对氯苯腈分子的晶体结构参数^[31]

^bB3LYP/aug-cc-pVDZ方法理论计算的结构参数

^cTD-B3LYP/aug-cc-pVDZ方法理论计算的结构参数

表 4 苯酚、苯甲醚、苯胺、苯腈及其衍生物分子的跃迁能 (单位: cm^{-1})^a
 Table 4. The transition energies (cm^{-1}) of phenol, anisole, aniline, benzonitrile and their derivatives.^a.

Molecule	$E_1(S_1 \leftarrow S_0)$	ΔE_1	$E_2(D_0 \leftarrow S_1)$	ΔE_2	IE	ΔIE
苯酚 ^[33]	36, 349	0	32, 276	0	68, 625	0
对氯苯酚 ^[30]	34, 813	-1537	33, 291	1015	68, 104	-521
苯甲醚 ^[34]	36, 383	0	30, 016	0	66, 399	0
对氯苯甲醚 ^[29]	34, 859	-1524	31, 253	1237	66, 112	-287
苯胺 ^[35]	34, 029	0	28, 242	0	62, 271	0
对氯苯胺 ^[23]	32, 573	-1456	29, 837	1593	62, 410	139
苯腈 ^[36]	36, 518	0	41, 972	0	78, 490	0
对氯苯腈	35, 818	-700	41, 028	-944	76, 846	-1644
对甲基苯腈 ^[37]	36, 222	-296	38, 933	-3039	75, 155	-2845
对氨基苯腈 ^[38]	33, 481	-3037	33, 012	-8960	66, 493	-11997

^a ΔE_1 , ΔE_2 , 和 ΔIE 是衍生物分子 E_1 , E_2 跃迁能和 IE 电离能相对苯酚、苯甲醚、苯胺、苯腈 E_1 , E_2 , IE 能量的差值

子的激发能 E_1 相对苯酚、苯甲醚、苯胺、苯腈的激发能 E_1 分别红移了 1537 cm^{-1} , 1524 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} , 说明 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子激发过程中, 取代基 Cl 原子、甲基 CH_3 、氨基 NH_2 与苯环的共轭相互作用增强, 主要是因为电子跃迁后苯环扩张, 苯环上 π 轨道电子与取代基的重叠增加引起的.

对于 $D_0 \leftarrow S_1$ 跃迁能 E_2 , 对氯苯酚、对氯苯甲醚、对氯苯胺的跃迁能 E_2 相对苯酚、苯甲醚、苯胺的跃迁能 E_2 发生了蓝移. 在 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中分子失去一个 π^* 电子, 跃迁能 E_2 的蓝移说明了取代基 Cl 原子表现出吸电子的作用, 引起苯环周围电子密度的减小. 而对氯苯腈、对甲基苯腈、对氨基苯腈的跃迁能 E_2 相对苯腈的跃迁能 E_2 发生了红移, 表明取代基 Cl 原子与甲基 CH_3 、氨基 NH_2 具有相同的供电子作用, 引起了苯环周围电子密度的增加. 因此, 不同的苯衍生物分子中, 取代基 Cl 原子表现出了两种不同的电子诱导作用, 这主要是由于受到苯衍生物分子中其他取代基的影响. 在对氯苯酚、对氯苯甲醚、对氯苯胺分子中, 另一个取代基羟基 OH、甲氧基 OCH_3 、氨基 NH_2 表现出供电子属性, 而在对氯苯腈分子中, 另一个取代基氰基 CN 表现出比 Cl 原子更强的吸电子能力, 引起苯环与 Cl 原子电子密度的减小, 从而诱导了 Cl 原子供电子作用. 在对氯苯酚、对氯苯甲醚、对氯苯腈分子中^[29,32,39], 取代基 F 原子也表现出了类似的电子诱导作用.

5 结 论

本文利用双色共振双光子电离和质量分辨阈

值电离光谱技术, 测量了对氯苯腈分子第一电子激发态 S_1 和离子基态 D_0 的振动光谱, 确定了对氯苯腈分子 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的激发能为 $35818 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, 精确的绝热电离能为 $76846 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($9.52766 \pm 0.0006 \text{ eV}$). 对氯苯腈分子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两种同位素有相同的激发能和电离能以及相似的振动特征, 第一电子激发态 S_1 和离子基态 D_0 的活性振动大多数是苯环平面内的弯曲振动. 在 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子激发过程中, 苯环的电子密度增加, 苯环发生了扩张, 取代基 Cl 原子与苯环的共轭相互作用增强; 在 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中, 苯环上失去一个 π^* 电子, 分子整体结构发生了小的收缩. 对氯苯腈的跃迁能 E_2 相对苯腈的跃迁能 E_2 发生了红移, 取代基 Cl 原子表现出供电子作用, 引起了苯环周围电子密度的增加.

参考文献

- [1] Lee J K, Fujiwara T, Kofron W G, Zgierski M Z, Lim E C 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164512
- [2] Perveaux A, Castro P J, Lauvergnat D, Reguero M, Lasorne B 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1316
- [3] Livingstone R A, Thompson J O, Iljina M, Donaldson R J, Sussman B J, Paterson M J, Townsend D 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 184304
- [4] King G A, Devine A L, Nix M G, Kelly D E, Ashfold M N 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6417
- [5] Miyazaki M, Sakata Y, Schlutz M, Dopfer O, Fujii M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 24746
- [6] Aschaffenburg D J, Moog R S 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 12736
- [7] Chang C, Lu Y, Wang T, Diao E W 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 10109
- [8] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [9] Schneider M, Wilke M, Hebestreit M L, Ruiz-Santoyo J A,

- Alvarez-Valtierra L, Yi J T, Meerts W L, Pratt D W, Schmitt M 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 21364
- [10] 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** 093301 (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** 093301]
- [11] Zhao Y, Jin Y H, Li C Y, Jia S T 2019 *J. Mol. Spectrosc.* **363** 111182
- [12] Corrales M E, Shternin P S, Rubio L L, De N R, Vasyutinskii O S, Bañares L 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4458
- [13] Tzeng S Y, Shivatare V S, Tzeng W B 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 5969
- [14] Findley A M, Bernstorff S, Köhler A M, Saile V, Findley G L 1987 *Phys. Scr.* **35** 633
- [15] Onda M, Saegusa N, Yamaguchi I 1986 *J. Mol. Struct.* **145** 185
- [16] Rocha I M, Galvão T L, Ribeiro da Silva M D, Ribeiro da Silva M A 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 1502
- [17] Trivedi M K, Branton A, Trivedi D, Nayak G, Singh R, Jana S 2015 *J. Chem. Sci.* **3** 84
- [18] Zhao Y, Jin Y H, Hao J Y, Yang Y G, Wang L R, Li C Y, Jia S T 2019 *Spectrochim. Acta, Part A* **207** 328
- [19] Duan C Y, Li N, Zhao Y, Li C Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 053301 (in Chinese) [段春洪, 李娜, 赵岩, 李昌勇 2021 物理学报 **70** 053301]
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas Ö, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J 2009 Gaussian 09 (Wallingford CT: Gaussian Inc.)
- [21] Merrick J P, Moran D, Radom L 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11683
- [22] Maiti A K, Sarkar S K, Kastha G S 1985 *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **95** 409
- [23] Lin J L, Tzeng W B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4109
- [24] Huang J H, Huang K L, Liu S Q, Luo Q, Tzeng W B 2008 *J. Photochem. Photobiol., A* **193** 245
- [25] Lin J L, Li C Y, Tzeng W B 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10513
- [26] Yu D, Dong C W, Cheng M, Hu L L, Du Y K, Zhu Q H, Zhang C H 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **265** 86
- [27] Wilson E B 1934 *Phys. Rev.* **45** 706
- [28] Varsanyi G 1974 *Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives* (New York: Wiley) pp185–190
- [29] Tzeng S Y, Takahashi K, Tzeng W B 2019 *Chem. Phys. Lett.* **731** 136626
- [30] Huang J, Lin J L, Tzeng W B 2006 *Chem. Phys. Lett.* **422** 271
- [31] Desiraju G R, Harlow R L 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 6757
- [32] Zhao Y, Jin Y H, Hao J Y, Yang Y, Li C Y, Jia S T 2018 *Chem. Phys. Lett.* **711** 127
- [33] Dopfer O, Müller-Dethlefs K 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8508
- [34] Pradhan M, Li C Y, Lin J L, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 100
- [35] Lin J L, Tzeng W B 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 743
- [36] Araki M, Sato S, Kimura K 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10542
- [37] Suzuki K, Ishiuchi S, Sakai M, Fujii M 2005 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142** 215
- [38] Huang L C, Lin J L, Tzeng W B 2000 *Chem. Phys.* **261** 449
- [39] Zhang B, Li C, Su H, Lin J L, Tzeng W B 2004 *Chem. Phys. Lett.* **390** 65

Two-color resonance enhanced two-photon ionization and mass analyzed threshold ionization spectroscopy of *p*-chlorobenzonitrile^{*}

Zhao Yan^{1)2)†} Li Na²⁾ Dang Si-Yuan¹⁾Yang Guo-Quan¹⁾ Li Chang-Yong^{2)3)‡}1) (*Department of Physics and Electronics Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China*)2) (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)3) (*Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 13 January 2022; revised manuscript received 28 January 2022)

Abstract

The vibrational features of *p*-chlorobenzonitrile in its first electronically excited state S_1 and cationic ground state D_0 have been investigated by two-color resonance enhanced two-photon ionization and mass analyzed threshold ionization spectroscopy. The excitation energy of $S_1 \leftarrow S_0$ and the ionization energy of ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopomers of *p*-chlorobenzonitrile are determined to be 35818 ± 2 , and $76846 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, respectively. These two isotopomers have similar vibrational features. Most of the active vibrations in the S_1 and D_0 states are related to the motions of the in-plane ring deformation. The stable structures and vibrational frequencies of *p*-chlorobenzonitrile are also calculated by the B3LYP/aug-cc-pVDZ method for the S_0 and D_0 states, and TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ method for the S_1 state. The changes in the molecular geometry are discussed in the $S_1 \leftarrow S_0$ photoexcitation process and the $D_0 \leftarrow S_1$ photoionization process. The comparisons between the transition energy of *p*-chlorophenol, *p*-chloroaniline, *p*-chloroanisole, and *p*-chlorobenzonitrile with those of phenol, anisole, aniline, and benzonitrile provide an insight into the substitution effect of Cl atom.

Keywords: *p*-chlorobenzonitrile, first electronically excited state, cationic ground state, vibrational spectrum

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220089

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the Key Program of the National Natural Science Foundation 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), the Shanxi Provincial Higher Education Science and Technology Innovation Program, China (Grants Nos. 2020L0582, 2020L0599), the Shanxi Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant No. 20210302124542), the Scientific Research Starting Foundation for Doctor, China (Grant No. 2019012), and the Fund for Shanxi “1331 Project” Key Subjects Construction, China.

† Corresponding author. E-mail: zhaoy@jzxy.edu.cn

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