

苯乙腈的单色共振增强双光子电离光谱 及其 Franck-Condon 模拟^{*}

王林¹⁾ 李淑贤¹⁾ 李军伟²⁾ 焦月春¹⁾³⁾

杨勇刚¹⁾³⁾ 赵建明¹⁾³⁾ 李昌勇^{1)3)†}

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) (忻府区气象局, 忻州 034000)

3) (山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2023 年 2 月 24 日收到; 2023 年 5 月 5 日收到修改稿)

苯乙腈广泛应用于医药、农药、染料、光电材料和喹啉衍生物的合成, 在相关领域备受关注. 本文采用超声分子束技术获得了苯乙腈的单色共振双光子电离光谱, 确定了该分子的激发能为 $(37646 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 结合密度泛函理论计算和 Franck-Condon 模拟, 详细分析了测量的振动频率, 给出了尽可能准确的光谱归属. 理论和实验结果都表明, 光谱的低频区域信号强、背景低、分辨率好, 而高频范围表现出相反特征. 许多谱带被确认, 大部分属于芳香环平面内的振动, 理论计算表明这与跃迁过程中芳香环的扩张有关.

关键词: 苯乙腈, 单色共振增强双光子电离光谱, Franck-Condon 模拟, 振动频率

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230278

1 引言

苯乙腈 (phenylacetonitrile, PAN) 中含有氰基、苯环和 α -H 等重要结构单元, 氰基易转化成氨基、酰胺基等, 苯环通过取代反应引入多种官能团, α -H 能发生缩合等反应, 从而广泛应用于医药、农药、染料、光电材料和喹啉衍生物的合成, 例如可以制备辛硫磷、青霉素、苯巴比妥等药物. 因此 PAN 是化学化工方面重要的基础原料, 用途广泛^[1,2], 吸引了很多研究人员的兴趣. 苯的腈类衍生物, 譬如对氨基苯甲腈^[3]、对羟基苯甲腈^[4]、对甲氧基苯甲腈^[5]、邻羟基苯甲腈^[6] 等分子的多光子电离光谱已经报道. Juchnovski 和 Binev^[7] 研究了 PAN 和

乙腈衍生物的氰基振动特性. Croisat 等^[8] 对 PAN 及其负碳离子的红外谱带进行理论研究和振动谱归属. 1995 年 Binev 等^[9] 对 PAN 进行理论和实验研究, 发现理论与实验 IR 频率之间具有极好的线性相关性 ($R = 0.999$). Corset 等^[10] 采用红外和拉曼光谱和密度泛函理论研究了四氢呋喃溶液中单锂和二锂化 PAN 的结构和振动光谱.

迄今 PAN 分子精确的激发能和振动光谱数据还未见文献报道. 采用超声分子束技术测量共振多光子电离 (REMPI) 光谱^[11] 极大程度消除了多普勒加宽, 具有高灵敏度和高分辨率等特点, 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^[12–16]. 本文应用单色共振双光子电离技术测

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 61835007, 12241408, 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”重点学科建设项目经费资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn

量了 PAN 分子第一电子激发态在 $0-1800\text{ cm}^{-1}$ 内的高分辨率振动光谱; 结合高精度理论计算研究了 PAN 分子激发态的结构、能量和振动频率; 根据理论计算结果对实验观察到的振动模式进行了归属. 许多芳香环平面内的振动基频以及组合振动光谱被观察到. 这些结果为进一步相关实验研究^[17]及其他相关应用提供了重要的参考资料.

2 实验与计算方法

实验细节可以参阅文献 [5, 18–20], 实验原理如图 1 所示. PAN 样品由 Macklin 公司生产, 纯度 99%, 未进一步提纯. 将样品加热到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 3.0 bar ($1\text{ bar} = 100\text{ kPa}$) 的氦气作为载气与样品分子混合, 通过出射小孔为 0.5 mm 脉冲阀喷入真空腔内, 经过绝热膨胀进入束源室形成超声分子束, 飞行 20 mm 后通过撇取器的直径为 1 mm 小孔准直后进入电离室. 在电离室分子束与激光作用, 产生多光子电离. 离子被 500 V 的电压加速后, 再通过约 48 cm 的自由飞行区到达微通道板探测器 (MCP), 离子信号传输到计数器 (SR430) 累加 300 次后由电脑实现数据采集. 整个系统的工作频率为 10 Hz .

激发光源采用 Q-smart 850 (Quantel) YAG 激光三倍频产生 355 nm 激光后泵浦 Sirah Precision-Scan-D (配备 1800 和 3000 mm^{-1} 两块分光光栅) 染料激光器系统, 染料激光再经过 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)

晶体二倍频产生紫外激光, 并垂直于分子束的飞行方向激发基态分子, 当光子能量与电子激发态振动能级共振时基态分子吸收两个同频率的光子而电离. 扫描激光波长, 获得离子强度随激发光子频率变化的二维光谱曲线. 实验分别采用 Coumarin503 和 Coumarin540A 染料, 扫描波长范围为 $253.5-265.75\text{ nm}$, 扫描步长为 0.01 nm . 用德国 HighFinesse 公司的 WS7-60UV-I 波长计对染料激光波长进行校准.

使用 Gaussian 16^[21] 软件进行理论计算. 采用密度泛函理论 B3LYP 方法和两种基组 (6-311++G (d, p) 和 aug-cc-pvtz) 计算了 PAN 基态 S_0 和激发态 S_1 的稳定结构、能量和振动频率等参数. 计算的振动频率乘以一个修正因子消除或部分消除理论方法未考虑非谐性等因素产生的误差. Franck-Condon 光谱模拟基于上述密度泛函理论计算结果进行, 包含 Duschinsky 旋转和 HT 效应 (Franck-Condon 重叠积分泰勒展开式的一阶近似).

3 实验结果与讨论

PAN 分子含有 16 个原子, 稳定的分子结构如图 2 所示. 理论计算的正则振动模式有 42 个, 其中苯环上振动 30 个, CCN 基上振动 12 个. 根据 Franck-Condon 原理, 振动重叠积分较大的跃迁在光谱中才能观察到^[22]. 超声分子束技术通过绝热膨胀使分子冷却到大约几 K 的温度, 这时几乎所有

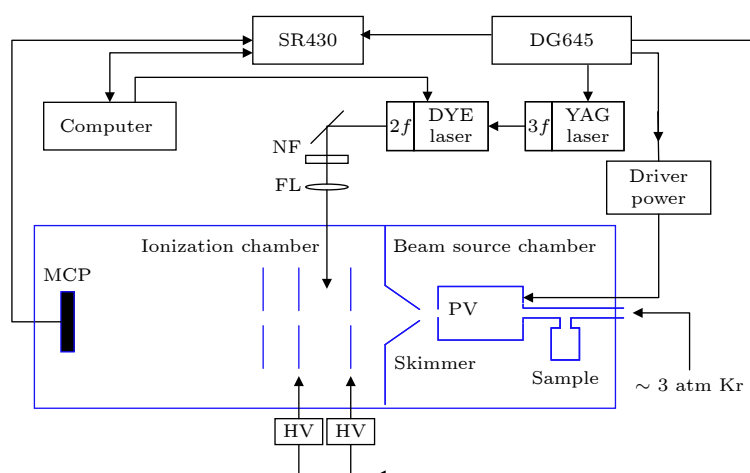


图 1 实验系统原理图 MCP, 微通道板; PV, 脉冲阀; HV, 脉冲高压电源; SR430, 计数器; DG645, 数字脉冲延时发生器; $2f$ 和 $3f$, 2 倍频和 3 倍频; NF, 中性密度衰减片; FL, 聚焦镜

Fig. 1. Experimental setup. MCP, microchannel plate; PV, pulse valve; HV, high voltage pulse power supply; SR430, counter; DG645, versatile digital delay/pulse generator; $2f$ and $3f$, doubled and tripled frequency; NF, neutral density attenuators; FL, focusing lens.

表 1 单色 REMPI 测量的电子振动跃迁能、振动频率和相对强度、密度泛函理论计算的激发态振动频率、光谱归属及文献 [8] 报道的电子基态振动频率 (单位: cm^{-1})

Table 1. Measured electronic vibration transition energies, vibration frequencies, and relative intensities by one-color REMPI, excited state vibration frequencies calculated by density functional theories, spectral assignments and the frequencies of the S_0 state measured by infrared spectroscopy^[8] (unit: cm^{-1}).

跃迁能	实验 ^{a)}	相对强度	振动频率 ^{b)}	振动频率 ^{c)}	模式归属 ^{d)}	Ir ^{e)}
37646	0	100	—	—	0_0^0 , band origin	—
37690	44	2	29	39	$\gamma\text{CH}_2^1_0$	—
37770	124	19	125	125	$\beta\text{CH}_2\text{CN}^1_0\text{CN}^1_0$	—
37920	247	1	239	249	$\beta\text{CH}_2\text{CN}^2_0\text{CN}^2_0$	—
37971	398	29	393	392	$6a^1_0$	—
38111	465	2	454	460	$16a^1_0$	—
38175	529	73	527	526	$6b^1_0$	—
38207	561	22	562	563	βCN^1_0	—
38298	652	5	652	651	$6b^1_0\beta\text{CH}_2\text{CN}^1_0$	—
38402	756	46	757	758	1^1_0	—
38477	831	3	840	836	$1^1_0\gamma\text{CH}_2^2_0$	—
38525	879	11	882	883	$1^1_0\beta\text{CH}_2\text{CN}^1_01^1_0\gamma\text{CH}_2\text{CN}^1_0$	—
38568	922	66	922	921	$\nu\text{C-CN}^1_0$	940
38598	952	29	947	948	$18a^1_0$	969
38604	958	30	946	955	$\beta\text{CN}^1_06a^1_0$	988
38617	971	18	962	966	12^1_0	1003
38690	1044	4	1047	1044	$12^1_0\gamma\text{CH}_2^2_0$	1029
38800	1154	24	1154	1156	13^1_0	1076
38812	1166	5	1155	1170	11^2_0	1157
38856	1210	3	1201	1215	$12^1_010b^2_0$	1184
38878	1232	8	1233	1234	$13^1_0\text{gCH}_2^2_013^1_0\text{gCH}_2^1_0$	1203
38913	1267	18	1254	1255	$\nu\text{C-CH}_2\text{CN}^1_0$	—
38934	1288	17	1284	1285	$1^1_06b^1_0$	—
38963	1317	12	1315	1313	$\nu\text{C-CN}^1_06a^1_0$	—
38969	1323	13	1319	1321	$1^1_0\beta\text{CN}^1_0$	1336
38998	1352	5	1347	1353	$1^1_016b^2_0$	—
39004	1358	9	1355	1358	$12^1_06a^1_0$	—
39065	1419	6	1417	1418	$18a^1_06a^1_0\text{gCH}_2^2_0$	1415
39096	1450	21	1448	1447	$\nu\text{C-CN}^1_06b^1_0$	1454
39100	1454	34	1453	1452	$9b^1_015^1_0$	—
39108	1462	12	1466	1465	$18a^1_06a^1_0\beta\text{CH}_2\text{CN}^1_0$	—
39129	1483	17	1474	1474	$18a^1_06b^1_0$	1495
39146	1500	14	1507	1504	$8b^1_0$	—
39154	1508	7	1509	1511	$18a^1_0\text{bCN}^1_0$	—
39162	1516	7	1514	1518	1^2_0	—
39182	1536	4	1536	1542	$8a^1_016b^2_0$	—
39200	1554	6	1547	1549	$13^1_06a^1_0$	1586
39217	1571	5	1546	1569	$12^1_06b^1_0\text{gCH}_2^2_0$	1602
39328	1682	23	1680	1682	$13^1_06b^1_0$	—
39347	1701	11	1704	1707	$18a^1_01^1_0$	—
39360	1714	3	1716	1719	13^1_0bCN^1_0	—
39376	1730	5	1719	1725	$12^1_01^1_0$	—

注: a) 实验振动频率是相对PAN分子的激发能(37646 cm^{-1})的偏移;

b) 理论计算的振动频率来自于B3 LYP/6-311++G(d, p)方法, 修正因子为0.9726;

c) 理论计算的振动频率来自于B3 LYP/aug-cc-pvtz方法, 修正因子为0.9719;

d) β , 平面内的摇摆; γ , 垂直于环平面的振动; ν , 伸缩振动;

e) 文献[8]采用红外光谱技术测量的电子基态的振动频率.

的 PAN 基态分子的振动频率也列于表 1 中. 然而需要说明以下 4 点: 1) 苯衍生物分子的振动模在激发态的频率通常比基态的频率稍低, 根据量子化学理论计算结果平均每个振动模低约 20 cm^{-1} ; 2) 溶剂和常温条件对分子光谱具有加宽效应, 光谱的线宽 (FWHM) 通常在几十个 cm^{-1} (本文测量的 REMPI 光谱线宽约 3 cm^{-1}), 这样的线宽可能覆盖了几个相邻振动模的频率; 3) 常温条件导致测量的红外光谱包含了热带的影响; 4) 溶剂效应可能导致光谱位移. 以上这些因素导致红外光谱测量结果具有较大不确定性.

表 1 中理论计算的振动频率采用修正因子 (见表 1) 进行校正. 光谱最强的峰位于 37646 cm^{-1} , 归属为激发态带源 (band origin) 0^0 . 较强振动带 $398, 529, 756, 952, 971, 1154\text{ cm}^{-1}$ 分别归属为跃迁 $6a_0^1, 6b_0^1, 1_0^1, 18a_0^1, 12_0^1, 13_0^1$, 其中振动模式 $6a, 6b$ 和 12 主要是苯环平面内的 CCC 弯曲振动, 而振动模式 $1, 18a$ 和 13 主要是苯环平面内的 CH 弯曲振动或 CCN 基伸缩振动. 这些都是环上的基频振动, 其中振动频率位于 756 cm^{-1} 光谱归属于振动模式 1 , 该振动表现为芳香环的扩展或收缩, 因此也叫“呼吸振动”. 对于苯的衍生物而言“呼吸振动”模通常具有较大的 Franck-Condon 因子, 因此在 REMPI 光谱上都能够被观察到. 垂直于环平面的振动 $16a$ 也被观察到, 但是非常弱, 出现在光谱的 465 cm^{-1} 处. 取代基 CH_2CN 在环平面内的弯曲振动 $\beta\text{CH}_2\text{CN}$, βCN 和在环平面内的伸缩振动 $\nu\text{C-CN}$, $\nu\text{C-CH}_2\text{CN}$ 分别出现在频率 $124, 561, 922, 1267\text{ cm}^{-1}$ 处, 且信号较强. 取代基上 CH_2 垂直于环平面的振动 γCH_2 也被观察到, 出现在光谱的低频段 44 cm^{-1} 处, 信号非常弱. 其他谱带都归属为上述基频振动的泛频或组合振动. 图 4 绘制了实验观察到的几个较强的振动模式.

从图 3 可以看出, 理论计算光谱较好地模拟了测量的 REMPI 光谱, 但有一些细节还存在明显的不同, 譬如理论计算的 $18a$ 振动带突出表现为一个较强的峰, 但实验测量的光谱处是两个强度差不多的中等强度的峰. 这是由于理论计算无法考虑所有效应, 譬如 Fermi 共振效应等. 对于 $18a$ 谱带的理论与实验的误差, 可能是由于 Fermi 共振引起的, 即理论计算的两个峰, 较强的 $18a_0^1$ (952 cm^{-1}) 和相邻的非常弱的 $\beta\text{CN}_0^1 6a_0^1$ (958 cm^{-1}) 产生了 Fermi 共振相互作用 [26,27], 导致强的振动谱变弱, 弱的振

动谱变强, 最终导致二者表现出强度差不多的中等强度的光谱峰.

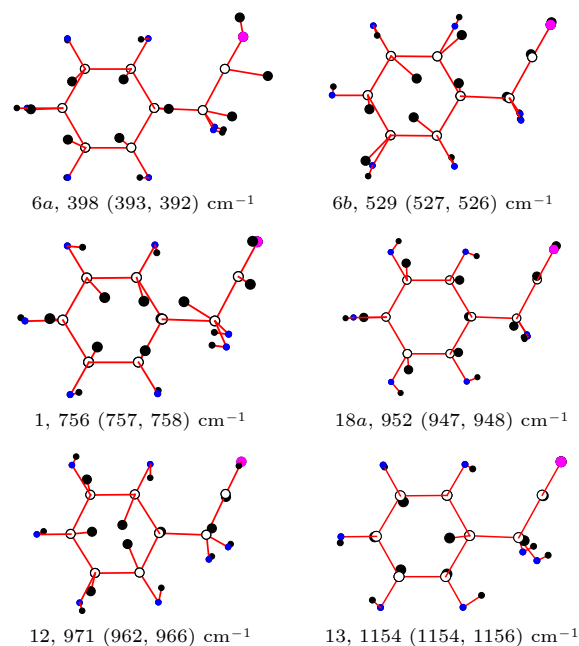


图 4 实验发现的激发态 S_1 较强的振动模及其频率, 括号内数字是理论计算的频率. 实心黑色圆点代表各原子振动到达的最远点位, 空心圆圈代表 C 原子平衡点位, H 原子用小点表示, 平衡点的 N 原子用粉色表示

Fig. 4. 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 N atom of the equilibrium point is represented by pink dot.

其实光谱的归属是一件相对复杂的工作, 理论模拟为光谱归属提供了很大帮助. 在高频范围内, 由于振动峰比较密集, 各谱带间隔距离近, 不同的振动谱带可能重叠或受到实验条件的限制导致无法分辨. 然而理论模拟可以给出每个谱带的组成成分, 或者说每个谱带由哪几个振动模构成, 甚至给出每个振动模式相对贡献的大小 [6]. 由于高频谱带的组分较多, 表 1 中只列出对谱带贡献最大的那个振动模.

为了分析电子激发过程中分子结构变化, 使用 B3LYP 方法采用两种基组 6-311G++(d, p) 和 aug-cc-pvtz 对 PAN 分子的中性电子基态 S_0 和第一电子激发态 S_1 进行结构优化计算, 结果表明两种不同基组给出近似一致的分子基态结构和激发

态结构, 表 2 列出了 B3LYP/6-311G++(d, p) 优化后的结构参数, 分子中各原子编号见图 2. 可以看到, 在 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的过程中, 苯环上所有 C—C 键变长 (苯环扩张), 而苯环与 CCN 相连的 C1—C12 键缩短, 其他键长只有微小变化. 键角 C1—C12—C15 相对于基态的键角增大, 而键角 C12—C15—N16 变小, 相似的激发态结构变化也出现在苯甲腈^[25] 分子中. 同时, 这些结构变化也激活了 PAN 分子激发态光谱中许多苯环平面内的弯曲和伸缩振动. 含时密度泛函理论 (TD-DFT) 计算表明, $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁主要来自最高占据分子轨道 (HOMO) 到最低未占据分子轨道 (LUMO) 跃迁的贡献, 对应于 $\pi^* \leftarrow \pi$ 电子跃迁. 通过分析该分子轨道的电子密度分布, 发现电子跃迁后, 苯环上的电子密度增大, 而取代基 CH_2CN 的电子密度减小, 从而可知伴随着芳香环电子密度的增大, 芳香环的面积变大.

表 2 B3LYP/6-311++G(d, p) 理论计算的 PAN 分子电子基态 S_0 和第一电子激发态 S_1 的结构参数
Table 2. Structural parameters of the electronic ground state S_0 and the first electronic excited state S_1 of the PAN molecule calculated at the level of B3LYP/6-311++G(d, p).

	S_1	S_0	$\Delta (S_1 - S_0)$
键长/Å (1 Å = 10^{-10} m)			
C1—C2	1.42782	1.39911	0.029
C2—C3	1.42328	1.39148	0.032
C3—C4	1.42189	1.39573	0.026
C4—C5	1.42347	1.39512	0.028
C5—C6	1.41949	1.39168	0.028
C6—C1	1.42844	1.39447	0.034
C1—C12	1.50237	1.52486	-0.022
C2—H7	1.08300	1.08578	-0.003
C3—H8	1.08215	1.08413	-0.002
C4—H9	1.08270	1.08396	-0.001
C5—H10	1.08163	1.08406	-0.002
C6—H11	1.08220	1.08399	-0.002
C12—H13	1.10245	1.09555	0.007
C12—H14	1.10245	1.09555	0.007
C12—C15	1.45868	1.46019	-0.002
C15—N16	1.15351	1.15280	0.001
键角/(°)			
C1—C12—C15	115.76127	115.06386	0.697
C12—C15—N16	179.02074	179.70812	-0.687

在苯的衍生物分子中, 取代基与苯环之间的相互作用包括通过 π 轨道的共轭效应和通过 σ 键的诱导效应, 这些作用会导致分子电子基态和电子激发态的能量降低^[28,29]. 如果激发态的能量降低大于基态, 则激发能红移, 反之蓝移. 已经报道的苯^[30,31]、甲苯^[32]、乙苯^[33] 及本文测量的 PAN 的激发能分别为 38086, 37476, 37586 和 37646 cm^{-1} , 可见这些苯的衍生物比苯的激发能分别降低 610, 500, 440 cm^{-1} , 说明激发态的能量降低比基态少, 这些分子的激发能随着链长的增长而升高.

4 总 结

本文报道了 PAN 的单色共振双光子电离光谱, 确定了激发能为 $(37646 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 采用密度泛函理论计算了分子的结构、能量和振动频率, 并对共振多光子电离光谱进行了 Franck-Condon 模拟. 实验结果发现低频区域信噪比高、背景低, 而高频段相反. 理论模拟给出类似的光谱特征, 揭示了高频段背景来源于密集的弱的泛频和组合振动. 结合理论计算仔细分析了实验光谱, 给出了尽可能准确的激发态光谱归属. 研究结果表明, 大部分激活的振动为芳香环平面内的弯曲或伸缩运动, 即使观察到了少数垂直于环平面的振动, 其信号强度也非常弱. 这是由于基态到激发态的跃迁属于 $\pi\pi^*$ 激发, 计算的分子结构也表明激发态的芳香环面积明显比基态扩大了, 从电子密度分布和分子结构方面考虑, 基态到激发态的跃迁都有利于激活环平面内的振动模. 理论和实验结果获得了较好的一致性.

参考文献

- [1] Wang X 2016 *M. S. Thesis* (Beijing: China University of Mining and Technology) (in Chinese) [王璇 2016 硕士学位论文 (北京: 中国矿业大学)]
- [2] Wen Q D 2015 *Ph. D. Dissertation* (Hanzhou: Zhejiang University of Technology) (in Chinese) [温俏冬 2015 博士学位论文 (杭州: 浙江工业大学)]
- [3] Huang L C L, Lin J L, Tzeng W B 2000 *Chem. Phys.* **261** 449
- [4] Li C Y, Pradhan M, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 506
- [5] 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]
- [6] Li Na, Li S X, Wang L, Wang H H, Yang Y G, Zhao J M, Li C Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 023301 (in Chinese) [李娜, 李淑贤, 王林, 王慧慧, 杨勇刚, 赵建明, 李昌勇 2022 物理学报 **71** 023301]

- [7] Juchnovski I N, Binev I G 1975 *J. Organomet. Chem.* **99** 1
- [8] Croisat D, Seyden-Penne J, Strzalko T, Wartaki L, Corset J, Froment F 1992 *J. Org. Chem.* **57** 6435
- [9] Binev I G, Tsenov J A, Velcheva E A, Juchnovski 1995 *J. Mol. Struct.* **344** 205
- [10] Corset J, Castellà-Ventura M, Froment F, Strzalko T, Wartski L 2002 *Spectrochim. Acta A* **58** 1971
- [11] 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
- [12] Zhang J F, Lu H, Zuo W L, Xu H F, Jin M X, Ding D J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 113301
- [13] Chen Z, Tong Q N, Zhang C C, Hu Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 043303
- [14] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [15] Posthumus J 2001 *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields* (New York: Cambridge University Press) p84
- [16] 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, 张先隼, 郑贤锋, 季学韩, 崔执凤 2006 物理学报 **55** 2210]
- [17] Sang T P, Sang K K, Kim M S 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 5568
- [18] Zhao Y, Jin Y H, Li C Y, Jia S T 2019 *J. Mol. Spectrosc.* **363** 111182
- [19] Hao J, Duan C, Yang Y, Li C Y, Jia S 2020 *J. Mol. Spectrosc.* **369** 111258
- [20] 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]
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2019 *Gaussian 16* (Wallingford CT: Gaussian Inc.)
- [22] Bloino J, Biczysko M, Crescenzi O, Barone V 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 244105
- [23] Wilson E B 1934 *Phys. Rev.* **45** 706
- [24] Varsanyi G, Hilger A 1974 *Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives* (New York: Wiley) p57
- [25] Kemp D J, Whalley L E, Gardner A M, Tuttle W D, Warner L G, Wright T G 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 064306
- [26] Kemp D J, Whalley L E, Tuttle W D, Gardner A M, Speake B T, Wright T G 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 12503
- [27] Helm R M, Vogel H P, Neusser H J 1997 *Chem. Phys. Lett.* **270** 285
- [28] Peng W C, Wu P Y, Tzeng S Y, Tzeng W B 2018 *Chem. Phys. Lett.* **700** 145
- [29] Zhao Y 2019 *Ph. D. Dissertation* (Taiyuan: Shanxi University) (in Chinese) [赵岩 2019 博士学位论文 (太原: 山西大学)]
- [30] Yang S C, Huang S W, Tzeng W B 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 1114
- [31] Neuhauser R G, Siglow K, Neusser H J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 896
- [32] Lu K T, Eiden G C, Weisshaar J C 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9742
- [33] Wang J, Qiu X J, Wang Y M, Zhang S, Zhang B 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 526

One-color resonance enhanced two-photon ionization spectroscopy of phenylacetonitrile and its Franck-Condon simulation^{*}

Wang Lin¹⁾ Li Shu-Xian¹⁾ Li Jun-Wei²⁾ Jiao Yue-Chun¹⁾³⁾
Yang Yong-Gang¹⁾³⁾ Zhao Jian-Ming¹⁾³⁾ Li Chang-Yong^{1)3)†}

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

2) (*Xinfu District Weather Bureau, Xinzhou 034000, China*)

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

(Received 24 February 2023; revised manuscript received 5 May 2023)

Abstract

Phenylacetonitrile (PAN) is widely used in the synthesis of medicines, pesticides, dyes, optoelectronic materials and quinoline derivatives, and has attracted much attention in related fields. In this paper, we report the one-color resonance enhanced two-photon ionization spectra of PAN obtained with ultrasonic molecular beam technique for the first time. The band origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition is determined to be $(37646 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. Density functional theory B3LYP/6-311G++(d, p) and B3LYP/aug-cc-pvtz are used to calculate the structures, energy and vibrational frequencies of the molecule. Based on these calculations Franck-Condon spectral simulations are performed. The measured vibrational frequencies are analyzed in detail. Combined with theoretical calculation, the spectral assignments are given as accurately as possible. Theoretical and experimental results are in good agreement with each other, and show that the spectrum in the low frequency region has a great signal-noise ratio and resolution, while in the high frequency region the spectrum shows opposite characteristics, revealing that the high background in high frequency region originates from dense and weak overtone and combined vibrations. Many spectral bands are found, and most of them may be assigned to the in-plane ring deformation, and theoretical calculations suggest that this is related to the expansion of the aromatic ring during the transition.

Keywords: phenylacetonitrile, one-color resonance enhanced two-photon ionization spectroscopy, Franck-Condon simulation, vibrational frequency

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230278

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61835007, 12241408, 61575115), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (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



苯乙腈的单体共振增强双光子电离光谱及其Franck-Condon模拟

王林 李淑贤 李军伟 焦月春 杨勇刚 赵建明 李昌勇

One-color resonance enhanced two-photon ionization spectroscopy of phenylacetonitrile and its Franck-Condon simulation

Wang Lin Li Shu-Xian Li Jun-Wei Jiao Yue-Chun Yang Yong-Gang Zhao Jian-Ming Li Chang-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 133301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230278

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230278>

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>

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

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

物理学报. 2022, 71(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220089>

多原子分子简正振动频率的量化计算

Quantum chemical calculation of normal vibration frequencies of polyatomic molecules

物理学报. 2022, 71(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212108>

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>

Ar原子序列双光双电离产生光电子角分布的理论计算

Theoretical calculations on photoelectron angular distribution of sequential two-photon double ionization for Ar atom

物理学报. 2020, 69(5): 053201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191814>

Ge掺杂GaN晶体双光子诱导超快载流子动力学的飞秒瞬态吸收光谱研究

Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(16): 168701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200397>