

# 甲苯酚第一激发态的共振多光子电离谱\*

潘潇宁\*\* 林美荣 刘耀明 张包铮 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

**摘 要** 测量了间位甲苯酚和甲苯酚异构体混合物能量在  $35180\sim 36002\text{ cm}^{-1}$  范围的双光子共振四光子电离谱。对第一电子激发态的振动带做了分析和归属, 并对苯分子的不同取代对振动模的影响做了比较和分析。

**关键词** 甲苯酚, 共振多光子电离谱, 振动模。

## 1 引 言

甲苯酚是芳香族有机物, 它有三种同分异构体(间位、邻位和对位甲苯酚), 研究它的基态、激发态和里德堡态, 在分子物理、同位素分离和化学反应等理论和应用中具有重要的意义。因为它既涉及同分异构体的分辨, 又因为是苯的重要衍生物, 可以从中获得有关苯分子的更多信息, 并可以和具有同样对称性的吡啶等香豆族有机物作比较。早在 1951 年 Sreeramauty 等人<sup>[1]</sup>就用摄谱的方法研究了  $258.5\sim 287.0\text{ nm}$  区域的对位甲苯酚吸收谱, 确定电子态跃迁为  ${}^1A_1\rightarrow{}^1B_1$ , 列出了部分基态振动带和第一激发态振动带的对应关系。但由于光谱分辨率低, 强度弱, 没有给出振动模式和振动对称性。直到八十年代, 激光多光子电离技术出现, Lubman 等人<sup>[2]</sup>用共振双光子电离(1+1)谱测得了气相甲苯酚三种异构体在  $274.5\sim 285\text{ nm}$  区域的电离谱, 但没有观察到振动结构。Tembreull 等人<sup>[3]</sup>用超声分子束技术得到了气相甲苯酚三种异构体在同一波段内的共振双光子(1+1)电离谱, 研究了缓冲气体和电离谱的关系, 着重于同分异构体的分辨, 没有对振动谱进行分析。

以往的工作都是通过单光子跃迁进行的, 且对电子激发态的振动结构了解甚少。甲苯酚的对位及邻位结构的分子在常温下是固态物质, 无法用电离池方法观测。本文利用双光子共振多光子电离技术, 观测了间甲苯酚和甲苯酚异构体混合物的第一电子激发态的振动结构, 对所获得的振动带作了分析和归属, 并对苯分子不同取代对振动模的影响作了比较和讨论。

## 2 实 验

一台 Quantel 公司的 YAG/Dye 激光器作为共振多光子电离谱的激励源, 染料激光的脉

\* 国家自然科学基金资助的项目。

\*\* 现在的地址: 南开大学物理系, 天津 300071

收稿日期: 1994 年 4 月 21 日; 收到修改稿日期: 1994 年 6 月 20 日

冲宽度为 7 ns, 重复率 10 Hz, 采用 Rh6G 为激光染料, 激光波长扫描范围是 555.5~568.5 nm, 单个脉冲能量约 3 mJ。样品为市售分析纯化学试剂, 经真空去气纯化。样品通过真空系统被充入电离池中, 真空系统的真空度在  $10^{-2}$  Pa 以上。电离池长 60 mm, 直径 30 mm, 两端为石英窗片, 极板为镍片, 极板间距为 10 mm。极间加偏压 +150 V。间-甲苯酚样品气压为  $4.67 \times 10^2$  Pa, 缓冲气体为高纯氩气, 气压为  $1.07 \times 10^3$  Pa。甲苯酚异构体混合物样品气压为  $2.67 \times 10^2$  Pa, 缓冲氩气气压为  $2.00 \times 10^3$  Pa。

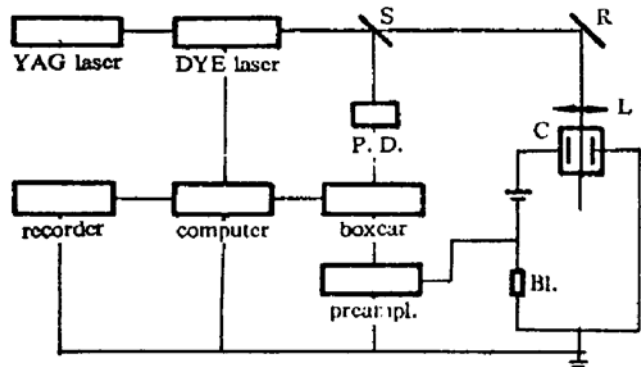


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental arrangement

实验装置如图 1 所示。染料激光由会聚透镜 L 聚焦于电离池 C 的中心, 电离信号经 PAR M115 预放大器放大后送入 PAR M162/165 Boxcar 平均器, 然后输入到计算机进行信号采集及数据处理。激光器扫描、Boxcar 的信号采集以及信号累加和处理, 都在计算机的控制之下执行。为了提高测量电离信号的信噪比, 多光子电离谱由计算机累加 6 次, 并经激光功率曲线校正后, 由一台记录仪输出。

### 3 结果和讨论

1) 实验获得的间位甲苯酚的双光子共振四光子电离 {RMPI(2+2)} 谱如图 2 所示, 甲苯酚混合物的 RMPI(2+2) 谱如图 3 所示。在本实验激光波长扫描范围内, 双光子能量范围

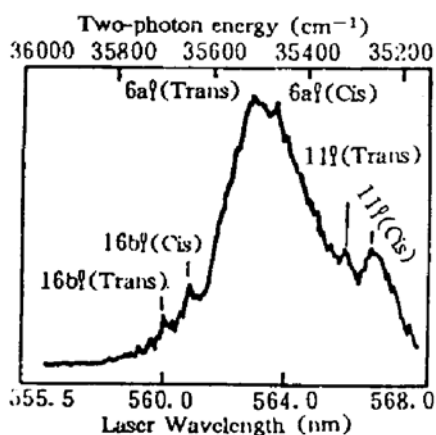


Fig. 2 RMPI(2+2) spectrum of the m-cresol. Sample pressure:  $4.67 \times 10^2$  Pa, Ar pressure:  $1.07 \times 10^3$  Pa

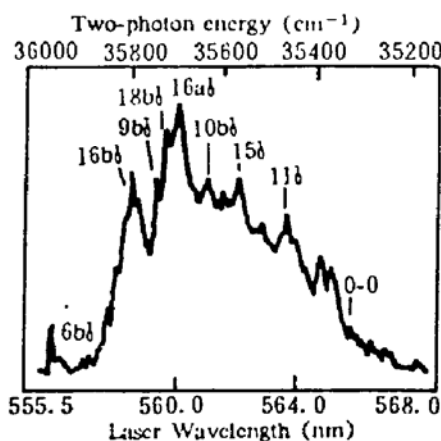


Fig. 3 RMPI(2+2) spectrum of a mixture of the cresols. Sample pressure:  $2.67 \times 10^2$  Pa, Ar pressure:  $2.00 \times 10^3$  Pa

是  $35180 \sim 36002 \text{ cm}^{-1}$ , 对应甲苯酚分子异构体混合物  $S_1(^1B_1) \leftarrow S_0(^1A_1)$  的电子态跃迁<sup>[1, 4~8]</sup>, 对位甲苯酚分子属  $C_2$  群, 根据双光子跃迁选择定则,  $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$  为电子态允许跃迁, 且所有对称性的振动跃迁皆为允许跃迁。对位甲苯酚分子  $S_1(n, \pi^*) ^1B_1$  电子态的 0~0 带位于  $35339 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[1]</sup>, 电离能是  $67410 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>。间位甲苯酚分子由于同时存在顺式和反式结构, 因而  $S_1(n, \pi^*) ^1B_1$  电子态的 0~0 带有两个, 分别位于  $35983$ 、 $36100 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[1]</sup>, 电离能分别是  $66902 \text{ cm}^{-1}$  和  $67063 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。邻位甲苯酚分子因同样的理由也有两个  $S_1(n, \pi^*) ^1B_1$  电子态的 0~0 带, 分别为  $36248 \text{ cm}^{-1}$  和  $36412 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[1]</sup>, 电离能分别是  $66849 \text{ cm}^{-1}$  和  $66758 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>。本实验中

四光子能量可使这些分子电离。在激光波长扫描范围内三光子能量都远高于  ${}^1B_2$ 、 ${}^1A_2$  和  ${}^1A_1$  电子态, 因此只存在双光子共振态  $S_0 \rightarrow S_1$  的跃迁。

2) 从图 2 可以看出, 振动带总是出现双峰结构, 这是由于如前所述间位甲苯酚分子存在两种同分异构体,  $S_0 - S_1$  跃迁有两个 0-0 带, 同一振动模分别对应于两个 0-0 带。本文将这些振动结构归属为三个振动模的热带。Oikawa 等人<sup>[10]</sup>也曾观测到这些振动带, 但未作归属。振动带的归属见表 1。

Table 1. Assignment of vibronic bands observed in the RMPI(2+2) spectrum of *m*-cresol of the  $S_1 \leftarrow S_0$  Transition

$\lambda$ nm	$2\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta_{0-0}$ cm <sup>-1</sup>	intensity	assignment	ref.
	35983	0		0-0 (cis)	[1]
567.0	35273	-710	w	11 <sub>g</sub>	
564.0	35461	-522	vs	6a <sub>g</sub>	
560.9	35657	-326	ms	16b <sub>g</sub>	
	36100	0		0-0(trans)	[1]
566.1	35329	-771	w	11 <sub>g</sub>	
563.2	35511	-589	vs	6a <sub>g</sub>	
560.0	35714	-386	ms	16b <sub>g</sub>	

Notes: 1) The name of vibronic mode from ref. [12].

2) vs-very strong, ms-middle strong, w-weak.

基电子态中间位甲苯酚分子的两个异构体的相同振动模的频率基本相同<sup>[7]</sup>。从本文的第一激发态共振电离谱结果(见表 1)表明, 基电子态中反式结构的振动模频率比顺式结构的振动模频率约高 60~100 cm<sup>-1</sup> 左右。

3) 甲苯酚的异构体混合物在上述能量范围内的 RMPI(2+2)谱如图 3 所示。谱中位于 35273 cm<sup>-1</sup>、35336 cm<sup>-1</sup>、35486 cm<sup>-1</sup>、35644 cm<sup>-1</sup> 及 35702 cm<sup>-1</sup> 五个振动带, 是对位和间位两种异构体分子的共同贡献。本文将所有归属列于表 2, 表中还给出有关基电子态振动模频率。实验结果表明,  $S_1$  态振动模频率都比基态的模频率低, 这是由于激发态存在临近效应所致<sup>[11, 12]</sup>。其中位于 35702 cm<sup>-1</sup> 和 35753 cm<sup>-1</sup> 的两个振动带, Tembreull 等人<sup>[4]</sup>将它们分别归属为 16a 和 10b 的倍频带。由表 2 中可以看出, 这两个模在基态时的频率分别为 416 cm<sup>-1</sup> 和 338 cm<sup>-1</sup>, 本文作者认为归属为 16a 和 9b 模的基频带更为妥当。

在电离谱中还观察到三个热带。根据  $S_1$  态 16a、15 和 5 三个振动模冷带与热带振动模频率, 将电离谱中热带归属为振动能级的 1→1 跃迁的三个振动带。除上述振动带, 还观测到以上这些振动模的合频带。它们的归属见表 2。

4) 为了分析取代基对振动模的影响, 选择振动模 6 进行比较分析, 其中 6a 为取代敏化振动, 6b 为环变形振动<sup>[14]</sup>。表 3 列出了苯、吡啶、苯酚、甲苯和对位甲苯酚分子的  $S_0$  态和  $S_1$  态的 6a 和 6b 振动频率。从表中可以看出, 对于基态 6a 振动模, 吡啶分子的振动频率最接近苯分子, 随取代基不同, 振动频率下降, 依次是苯酚、甲苯、对位甲苯酚。这表明由于对位甲苯酚比苯分子多了两个取代基(甲基和羟基), 因而大大地减弱了 6a 的振动, 使振动频率下降约 150 cm<sup>-1</sup>。而吡啶分子仅是 N 原子取代苯环上的 CH 基团, 对此模振动影响最小, 其它两种分子介于中间。对于 6b 环变形振动, 由于 N 对苯环上 CH 基的取代, 影响环变形振动最大,

Table 2. Assignment of vibronic bands observed in the RMPI(2+2) spectrum of a mixture of the cresols of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition

$\lambda$ nm	$2\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta_{0-0}$ $\text{cm}^{-1}$	w	assignment	p-cresol			m-cresol assignment
					$S_1$ [4]	$S_1$ [5]	$S_0$ [14]	
568.2	35199	-137	w	$5_1^+$	$5_1^+(926)$ $5_1^+(815)$ $15_1^+(236)$			
567.0	35273	-63	w	$15_1^+$				$11_1^+$ (cis)
566.6	35298	-38	w	$16a_1^+$				
566.0	35336	0	w	0-0	35329	35338		$11_1^+$ (trans)
565.3	35379	43	ms	$9b_1^+16a_1^0$				
565.0	35398	62	ms	$11_1^+6a_1^+$		53		
564.4	35436	100	w	$11_1^+16b_1^+$		97		
564.2	35448	112	w	$15_1^+6b_1^+$				
563.6	35486	150	ms	$11_1^+$			161	$6a_1^+$ (cis) $6a_1^+$ (trans)
563.2	35511							
562.9	35530	194	w	$15_1^+16b_1^+$				
562.6	35549	213	w	$16a_1^+6b_1^+$				
562.2	35575	239	ms	$15_1^+$			307	
561.7	35606	270	w	$10b_1^+16b_1^+$				
561.1	35644	308	ms	$10b_1^+$			338	$16b_1^+$ (cis)
560.2	35702	366	s	$16a_1^+$	372	372	416	$16b_1^+$ (trans)
					$16a_1^+$ (376)			
559.8	35727	391	ms	$18b_1^+$			1105	
559.4	35753	417	ms	$9b_1^+$	407	407	430	
559.2	35765	429	w	$6a_1^+$	421	422	468	
558.9	35785	449	w	$11_1^+10b_1^+$				
558.6	35803	467	s	$16b_1^+$			508	
558.0	35842	506	w	$11_1^+16a_1^+$				
557.7	35861	525	w	$15_1^+10b_1^+$				
557.2	35893	557	w	$6b_1^+$			642	
556.8	35919	583	w	$11_1^+6a_1^+$				
555.9	35978	642	w	$9b_1^+15_1^+$				

Notes: 1) The name of vibronic modes from ref. [12].

2) s-strong, ms-middle strong, w-weak.

且加强了这一振动, 所以吡啶的  $6b$  模振动频率比苯分子的增加近  $50 \text{ cm}^{-1}$ 。其次是存在两个取代基的对位甲苯酚分子, 而其它两种单取代分子对这一振动模影响较小。对于第一激发态, 不同取代基分子的  $6a$  振动模及  $6b$  振动模的振动频率都比基电子态振动频率低。

Table 3. Vibrational frequencies of the modes  $6a$  and  $6b$  of benzene and several derivatives molecules in the  $S_0$  and  $S_1$  state ( $\text{cm}^{-1}$ )

modes	$\nu_{6a}$		$\nu_{6b}$	
	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$
benzene	608 <sup>[11]</sup>	522 <sup>[15]</sup>	608 <sup>[11]</sup>	522 <sup>[15]</sup>
pyridine	603 <sup>[16]</sup>	542	654 <sup>[16]</sup>	623
pheno <sup>[14]</sup>	545	475	619	523
tolune <sup>[17]</sup>	522	456	623	528
p-cresol	468 <sup>[13]</sup>	426 <sup>[a]</sup>	642 <sup>[13]</sup>	554 <sup>[a]</sup>

[a]: This work.

## 参 考 文 献

- [1] K. Sreeramamurty, Ultra-violet absorption spectra of the cresols. *Trans. Faraday. Soc.*, 1951, 47: 1256~1261
- [2] D. M. Lubman, M. N. Kronck, Resonance-enhanced two-photon ionization spectroscopy in plasma chromatography. *Analy. Chem.*, 1983, 55(9): 1486~1492

- [3] R. Tembreall, D. M. Lubman, Use of resonant two-photon ionization with supersonic beam mass spectrometry in the discrimination of cresol isomers. *Analy. Chem.*, 1984, **56**(11): 1962
- [4] R. Tembreall, T. M. Dunn, D. M. Lubman, Excited state spectroscopy of para di-substituted benzenes in a supersonic beam using resonant two photon ionization. *Spectrosc. Chim.*, 1986, **42A**(8): 899~906
- [5] K. Song, J. M. Hayes, Supersonic jet spectra of p-alkylphenols. *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **134**(1): 82~97
- [6] T. Aota, T. Ebata, M. Ito, Rotational isomers and internal rotation of the CH<sub>3</sub> group in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and ion of o-cresol. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(9): 3519~3522
- [7] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami *et al.*, Electronic spectra and ionization potentials of rotational isomers of several disubstituted benzenes. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **116**(1): 50~54
- [8] H. Mizuro, K. Okuyama, T. Ebata *et al.*, Rotational isomers of m-cresol and internal rotation of the CH<sub>3</sub> group in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and the ion. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(22): 5589~5593
- [9] T. Kobayashi, S. Nagakura, Photoelectron spectra of substituted benzenes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, **47**(10): 2563~2572
- [10] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami *et al.*, Rotational isomers of meta-substituted phenols and β-naphthol studied by electronic spectra in supersonic free jets. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(22): 5180~5186
- [11] E. Venuti, G. Matconi, Theoretical studies on the two-photon vibronic spectra of azines; pyridine, pyrazine and pyrimidine. *Chem. Phys.*, 1988, **125**(1): 1~9
- [12] G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. Academic press, New York, 1969: 70~75
- [13] G. Varsanyi, *Assignment of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*. Academic press, New York, 1974: 119~125
- [14] H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, The 2750-Å electronic band system of phenol. *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **21**(1): 76~98
- [15] G. Muller, J. Y. Fan, W. E. Schmid *et al.*, Two-laser resonance-enhanced photoionization spectrum of benzene. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**(7): 3490~3497
- [16] В. И. БАРАНОВ, Г. Н. ТЕН, РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ПИРИДИНА. ИЗВЕСТИЯ ТСХА, выпуск, 1985, **2**: 168~173
- [17] A. Bolovinos, J. Philis, E. Pantos *et al.*, The methylbenzenes vis-a-vis benzene. *J. Mol. Spectrosc.*, 1982, **94**(1): 55~68

## Resonant Multiphoton Ionization Spectra of M-Cresol and Cresols in the First Electronic Excited State\*

Pan Xiaoning\*\* Lin Meirong Liu Yaoming

Zhang Baozheng Chen Wenju

(Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 21 April 1994; revised 20 June 1994)

**Abstract** Two-photon resonant four-photon ionization spectra of m-cresol and cresols in the vapor phase in the two-photon energy region of 35180~36002 cm<sup>-1</sup> have been observed. The vibrational bands observed in the first electronic excited state are assigned. The effects of different substituents of the benzene ring on the vibrational modes are discussed.

**Key words** cresol, resonant multiphoton ionization spectrum, vibrational mode.

\* This project is supported by the National Natural Science Foundation

\*\* Present address: Physics Department, Nankai University, Tianjin 300071