

乙酰丙酮锌激发态动态结构的共振拉曼光谱研究

魏松林, 伍贤方, 郑旭明

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 研究乙酰丙酮锌激发态动力学及反应机理对理解和控制沉积膜的成分及形态具有重要意义。运用共振拉曼技术结合密度泛函理论研究乙酰丙酮锌的激发态动力学,对乙酰丙酮锌的振动光谱进行了指认,对乙酰丙酮锌在甲醇中 285 nm 处的电子吸收带进行归属。获得了 282.4 nm 处乙酰丙酮锌在甲醇溶液中的共振拉曼光谱。结果表明,乙酰丙酮锌的激发态动态结构包含 6 个全对称振动模,起决定作用的是 ν_{11} 、 ν_{10} 、 ν_7 和 ν_6 振动模。注意到了乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铜共振拉曼光谱中 ν_4 、 ν_{10} 、 ν_{11} 振动模的相对强度变化,以及非全对称模在其激发态动力学过程中的作用。

关键词: 乙酰丙酮锌; 密度泛函理论; 共振拉曼光谱; 激发态动态结构

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

0 引言

激光辅助化学气相沉积法以挥发性配合物为先驱体,通过光解离反应实现在基底上沉积金属或金属氧化物薄膜。乙酰丙酮-金属复合物是化学气相沉积的重要先驱体^[1-3],被应用于半导体表面的金属化^[4]和金属氧化物超导膜的制备。先前的研究表明,在醇性溶剂中用 254 nm 光诱导乙酰丙酮铜的光还原,导致形成金属铜^[5-7]。反应机理涉及配体的自由基解离,产生 $L-Cu(I) \cdot -L \cdot$ 初级中间体瞬态物种,伴随氢原子提取反应。动力学研究显示该光还原反应与配体浓度无关,为照射光强的一级反应。本文利用共振拉曼光谱技术和密度泛函理论计算方法,研究乙酰丙酮锌在甲醇溶液中激发态动态结构,通过与乙酰丙酮铜的激发态动态结构的比较,考察分子对称性和中心金属离子电子组态对乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铜激发态动态结构的调控作用。

1 实验与理论计算

1.1 实验材料及仪器

>99% 乙酰丙酮锌(特纯,东京化成工业株式会社);共振拉曼光谱仪(自制);Thermo Nicolet 960 傅立叶变换拉曼光谱仪;Perkin-Elmer 1 傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 实验方法

共振拉曼光谱实验装置和实验方法:激发共振拉曼光谱的 266 nm 激光线由纳秒激光器(Spectra-Physics LAB-150-10)产生,282.4 nm 激光线由 266 nm 激光经 H_2 受激拉曼位移管产生。样品采用流动循环方式,以保证在激光照射的瞬间样品的新鲜。拉曼散射信号的搜集采用背向散射几何结构,经椭球镜(Spex f/1.4)等聚焦于单色仪(Acton Research Corporation AM-505-F 型)的入口狭缝,由光栅分光后进入 CCD 检测器(Roper Scientific SPEC-10;100/LN 型)。信号经多次累加最后得到拉曼光谱。共振拉曼光谱的振动频

率校正通过与甲醇拉曼谱带的已知频率值比较来实现。从样品溶液的共振拉曼光谱中减去纯甲醇溶剂的拉曼光谱得到乙酰丙酮锌的共振拉曼光谱。

1.3 理论计算

所有量子化学计算均由 Gaussian 03W 程序包^[8]完成。乙酰丙酮锌的几何结构和振动频率在 B3LYP/6-311++G(d, p)理论水平下得到。电子跃迁能计算 B3LYP-TD/6-311++G(d, p)。

2 结果与讨论

2.1 结构与振动光谱指认

乙酰丙酮锌分子结构属于 D_{2d} 点群,两个乙酰丙酮配体的分子平面相互垂直,其优化几何结构和某些键长参数示于图 1。图中可见,由于锌离子的络合作用,乙酰丙酮锌所示的 C—C 和 C—O 键长近似等于乙酰丙酮的 C=C/C—C 和 C—O/C=O 键长的平均值。乙酰丙酮锌的振动光谱指认尚未见文献报道。为了指认乙酰丙酮锌的共振拉曼光谱,开展了乙酰丙酮锌的振动光谱指认研究,其结果见图 2、表 1。表 1 列出了乙酰丙酮锌的傅立叶变换拉曼光谱(FT-Raman)和(FT-IR)的振动频率、B3LYP/6-311++G(d, p)计算振动频率,以及 81 个振动模的模式分析。表 1 中,理论计算频率通过与已知实验频率比较和采用回归方程进行修正,即 $B=32.29+0.95\times A$,其中 A 为校正前的 B3LYP/6-311++G(d, p)计算振动频率,B 为校正后的计算频率。表 1 表明 FT-Raman 和 FT-IR 的实验振动频率与计算结果基本一致。根据群论理论,在 81 个振动模中,拉曼活性振动模有 75 个(13 个 A_1 、7 个 B_1 、13 个 B_2 和 42 个 E),红外活性振动模 55 个(13 个 B_2 和 42 个 E),既非拉曼活性又非红外活性的振动模 6 个(A_2 不可约表述)。可见,13 个 A_1 和 7 个 B_1 振动模是拉曼光谱独有的,而 13 个 B_2 和 42 个 E 既是拉曼活性又是红外活性的。对照实验数据,理论预测的 13 个 A_1 拉曼活性振动模全部出现在 FT-Raman 光谱中,而理论预测的 7 个 B_1 拉曼活性振动模只有 1 个出现在 FT-Raman 光谱中,这为共振拉曼光谱的准确指认提供了基础。

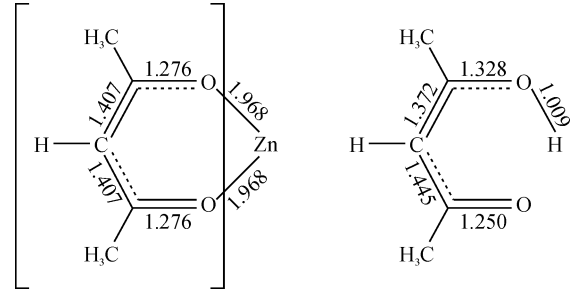


图 1 乙酰丙酮锌及乙酰丙酮的分子结构

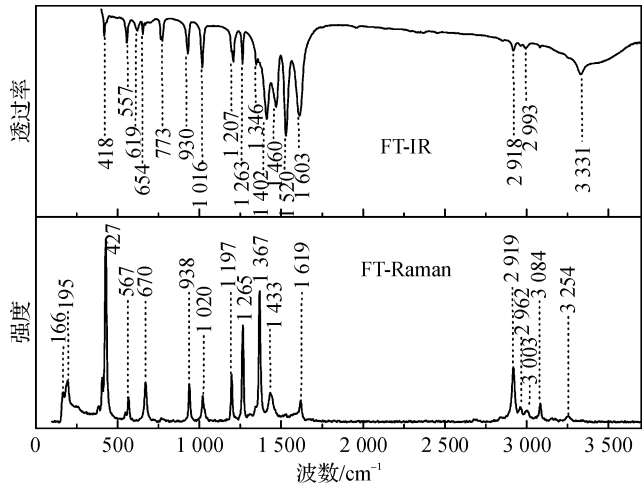


图 2 乙酰丙酮锌傅立叶变换拉曼光谱和傅立叶变换红外光谱

表 1 乙酰丙酮锌的振动光谱指认

Sym/ Modes	Calc/cm ⁻¹		实验/cm ⁻¹ IR/Raman	计算(强度) IR/Raman	振动描述
	A	B			
A_1 ν_1	3 201	3 082	0/3084(m)	0/176	C_α -H 对称伸缩振动
ν_2	3 128	3 013	0/3003(w)	0/237	C_β H ₃ 不对称伸缩振动
ν_3	3 037	2 926	0/2919(m)	0/945	C_β H ₃ 对称伸缩振动
ν_4	1 628	1 580	0/1619(m)	0/8	C_γ - C_α - C_γ 对称伸缩振动+ C_α - C_γ -O 不对称伸缩振动
ν_5	1 480	1 439	0/1433(m)	0/9	C_β H ₃ 摇摆振动
ν_6	1 398	1 360	0/1367(s)	0/25	C_β H ₃ 伞式振动
ν_7	1 283	1 251	0/1265(s)	0/31	C_γ - C_β H ₃ 不对称伸缩振动+ C_γ - C_α - C_γ 对称伸缩振动
ν_8	1 042	1 020	0/1020(m)	0/16	C_β -H ₃ 弯曲振动+ C_α - C_γ -O 面内弯曲振动

续表 1

Sym/ Modes	Calc/cm ⁻¹		实验/cm ⁻¹	计算(强度)	振动描述		
	A	B	IR/Raman	IR/Raman			
A ₁	ν_9	951	933	0/938(m)	0/23	C _{α} H 伸缩振动+C _{β} -H ₃ 弯曲振动	
	ν_{10}	673	668	0/670(m)	0/7	环的变形振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
	ν_{11}	443	448	0/427(vs)	0/24	Zn-O 对称伸缩振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
	ν_{12}	256	270	0/257(w)	0/1	环的变形振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
	ν_{13}	157	175	0/166(m)	0/1	环的呼吸振动	
A ₂	ν_{14}	3 095	2 981	0/0	0/0	C _{β} H _A H _B 不对称伸缩振动	
	ν_{15}	1 473	1 432	0/0	0/0	C _{β} H ₃ 扭曲振动	
	ν_{16}	1 058	1 036	0/0	0/0	C _{β} H _A H _B 摇摆振动	
	ν_{17}	574	573	0/0	0/0	环的面外变形振动+C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{18}	132	151	0/0	0/0	环的面外变形振动+C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{19}	89	110	0/0	0/0	C _{β} H ₃ 扭曲振动	
B ₁	ν_{20}	3 095	2 981	0/0	0/342	C _{β} H _A H _B 不对称伸缩振动	
	ν_{21}	1 473	1 432	0/0	0/8	C _{β} H ₃ 扭曲振动	
	ν_{22}	1 058	1 036	0/0	0/2	C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{23}	575	574	0/567(m)	0/5	环的面外变形振动+C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{24}	152	170	0/0	0/0	环的面外变形振动+C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{25}	90	111	0/0	0/0	C _{β} H ₃ 摇摆振动	
	ν_{26}	37	61	0/0	0/8	环的变形振动	
	B ₂	ν_{27}	3 201	3 082	3 082(vw)/0	17/0	C _{α} -H 不对称伸缩振动
ν_{28}		3 128	3 013	2 993(vw)/0	67/4	C _{β} H ₃ 不对称伸缩振动+C _{α} -H 伸缩振动	
ν_{29}		3 037	2 926	2 918(w)/0	5/48	C _{β} H ₃ 对称伸缩振动	
ν_{30}		1 605	1 558	1 603(s)/0	1228/6	C _{γ} -C _{α} -C _{γ} 对称伸缩振+C _{α} -C _{γ} -O 不对称伸缩振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
ν_{31}		1 479	1 438	1 460(m)/0	182/15	C _{β} H ₃ 摇摆振动	
ν_{32}		1 398	1 360	1 346(w)/0	5/29	C _{β} H ₃ 伞式振动	
ν_{33}		1 281	1 249	1 263(m)/0	101/14	C _{γ} -C _{α} -C _{γ} 对称伸缩振动+C _{α} -C _{γ} -C _{β} 不对称伸缩振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 对称伸缩振动	
ν_{34}		1 041	1 019	1 016(m)/0	65/0	C _{β} -H ₃ 弯曲振动+环的面内变形振动	
ν_{35}		950	933	930(m)/0	12/2	C _{α} H 伸缩振动+C _{β} -H ₃ 弯曲振动	
ν_{36}		677	672	654(w)/0	22/2	环的面内变形振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 伸缩振动	
ν_{37}		463	467	0/0	61/6	Zn-O 对称伸缩振动	
ν_{38}		283	296	0/0	31/0	Zn-O 称伸缩振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
ν_{39}		245	259	0/0	35/0	环的面内变形振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 面内弯曲振动	
E		ν_{40}	3 129	3 013	0/0	1/3	C _{β} H ₃ 不对称伸缩振动
		ν_{41}	3 129	3 013	0/0	1/3	C _{β} H ₃ 不对称伸缩振动
		ν_{42}	3 095	2 981	0/0	13/0	C _{β} H _A H _B 不对称伸缩振动
		ν_{43}	3 095	2 981	0/0	13/0	C _{β} H _A H _B 不对称伸缩振动
		ν_{44}	3 037	2 926	0/0	13/7	C _{β} H ₃ 对称伸缩振动
		ν_{45}	3 037	2 926	0/0	13/7	C _{β} H ₃ 对称伸缩振动
		ν_{46}	1 551	1 506	1 520(s)/0	419/1	C _{γ} -C _{α} -C _{γ} 对称伸缩振动+C _{α} -C _{γ} -C _{β} 不对称伸缩振动+C _{α} -H 弯曲振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 伸缩振动
		ν_{47}	1551	1506	1520(s)/0	419/1	C _{γ} -C _{α} -C _{γ} 对称伸缩振动+C _{α} -C _{γ} -C _{β} 不对称伸缩振动+C _{α} -H 弯曲振动+C _{γ} -C _{β} H ₃ 伸缩振动
		ν_{48}	1 495	1 453	0/0	43/6	C _{β} H ₃ 摇摆振动+C _{α} -H 弯曲振动+C _{α} -C _{γ} -O 伸缩振动
	ν_{49}	1 495	1 453	0/0	43/6	C _{β} H ₃ 摇摆振动+C _{α} -H 弯曲振动+C _{α} -C _{γ} -O 伸缩振动	
	ν_{50}	1 473	1 432	0/0	15/11	C _{β} H ₃ 扭曲振动	
	ν_{51}	1 473	1 432	0/0	15/11	C _{β} H ₃ 扭曲振动	

续表 1

Sym/ Modes	Calc/cm ⁻¹		实验/cm ⁻¹	计算(强度)	振动描述	
	A	B	IR/Raman	IR/Raman		
E	ν_{52}	1 434	1 395	1 402(s)/0	417/5	C _γ -C _α -C _γ 不对称伸缩振动 + C _α -C _γ -O 不对称伸缩振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{53}	1 434	1 395	1 402(s)/0	417/5	C _γ -C _α -C _γ 不对称伸缩振动 + C _α -C _γ -O 不对称伸缩振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{54}	1 397	1 359	0/0	40/1	C _β H ₃₄ 伞式振动
	ν_{55}	1 397	1 359	0/0	40/1	C _β H ₃₄ 伞式振动
	ν_{56}	1 225	1 195	1 207(m)/0	15/8	C _α -H 弯曲振动 + 环的面内变形振动
	ν_{57}	1 225	1 195	1 207(m)/0	15/8	C _α -H 弯曲振动 + 环的面内变形振动
	ν_{58}	1 044	1 022	0/0	12/0	C _β H _A H _B 摇摆振动 + 环的面内变形振动
	ν_{59}	1 044	1 022	0/0	12/0	C _β H _A H _B 摇摆振动 + 环的面内变形振动
	ν_{60}	1 038	1 017	0/0	5/0	C _β H ₃ 弯曲振动
	ν_{61}	1 038	1 017	0/0	5/0	C _β H ₃ 弯曲振动
	ν_{62}	944	927	0/0	21/0	环的面内变形振动 + C _β H ₃ 伸缩振动
	ν_{63}	944	927	0/0	21/0	环的面内变形振动 + C _β H ₃ 伸缩振动
	ν_{64}	804	793	773(m)/0	19/0	C _α -H 面外弯曲振动
	ν_{65}	804	793	773(m)/0	19/0	C _α -H 面外弯曲振动
	ν_{66}	674	669	0/0	3/0	环的面外变形振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{67}	674	669	0/0	3/0	环的面外变形振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{68}	576	575	557(m)/0	23/0	Zn-O 不对称伸缩振动 + C _γ -C _β H ₃ 面内弯曲振动
	ν_{69}	576	575	557(m)/0	23/0	Zn-O 不对称伸缩振动 + C _γ -C _β H ₃ 面内弯曲振动
	ν_{70}	414	421	418(m)/0	11/1	环的面内变形振动 + C _γ -C _β H ₃ 面内弯曲振动
	ν_{71}	414	421	418(m)/0	11/1	环的面内变形振动 + C _γ -C _β H ₃ 面内弯曲振动
	ν_{72}	268	281	0/0	5/3	Zn-O 不对称伸缩振动
	ν_{73}	268	281	0/0	5/3	Zn-O 不对称伸缩振动
	ν_{74}	163	181	0/195	0/1	C _α -H 面外弯曲振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{75}	163	181	0/195	0/1	C _α -H 面外弯曲振动 + C _β H ₃ 摇摆振动
	ν_{76}	153	170	0/0	10/0	环的面外变形振动
	ν_{77}	153	170	0/0	10/0	环的面外变形振动
	ν_{78}	81	103	0/0	1/0	C _β H ₃ 扭曲振动
	ν_{79}	81	103	0/0	1/0	C _β H ₃ 扭曲振动
	ν_{80}	34	58	0/0	2/3	环的弯曲振动
	ν_{81}	34	58	0/0	2/3	环的弯曲振动

注:A:B3LYP/6-311++G(d,p)计算振动频率,B:校正后的计算频率,s:强,m:中等强度,w:弱,vs:非常强,vw:非常弱

2.2 紫外吸收光谱

图 3 示出乙酰丙酮锌在甲醇中的紫外吸收光谱。图 3 中乙酰丙酮锌在甲醇中最大吸收波长约为 285 nm,其摩尔消光系数和振子强度分别为 $\epsilon=19\ 200\ \text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 和 $f=0.188\ 5$ 。图中标示的 282.4 nm 为共振拉曼实验所用的激发波长。表 2 列出了在 B3LYP-TD/6-311++G(d,p)计算水平下获得的乙酰丙酮锌电子跃迁能、跃迁轨道、振子强度等。表 2 可见,在 200nm 以上的紫外光谱区域中,计算获得的乙酰丙酮锌在 260 nm 附近出现 3 对简并的、振子强度较大的电子跃迁带:262 nm($f=0.1864$)、241 nm($f=0.0663$)和 272 nm($f=0.0129$),它们分别被指认为 $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$, 和 $\pi\rightarrow\pi^*$ 轨道跃迁。图 4 示出了该 3 对简并允许跃迁所涉及分子轨道 65,66, 67,68,69,70,其中轨道 65 和 66,67 和 68 分别为简并轨道。

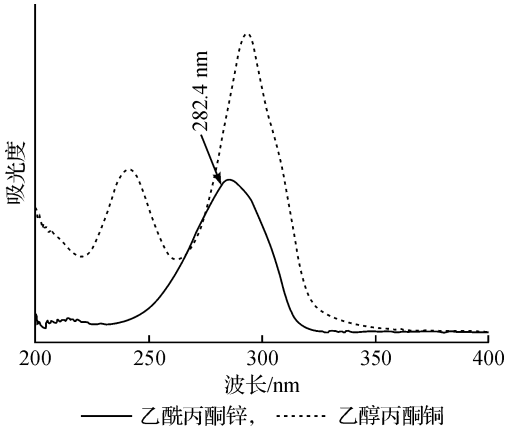


图 3 乙酰丙酮锌及乙酰丙酮铜在甲醇溶液中的紫外吸收光谱对比图

注:箭头所示的 282.4 nm 为共振拉曼实验所用的激光波长

$C_{\beta}H_3$ 伞式振动 ν_6 , $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩振动 + $C_{\alpha}-C_{\gamma}-O$ 不对称伸缩振动 ν_4 。

乙酰丙酮锌的共振拉曼光谱强度模式在不少方面与乙酰丙酮铜相似。首先,两者均出现了模式相同的 6 个全对称振动模 ν_4 、 ν_6 、 ν_7 、 ν_9 、 ν_{10} 、 ν_{11} 。其次, ν_7 、 ν_6 、 ν_9 、 $2\nu_7$ 、 $2\nu_6$ 以及它们的组合频率具有相似的共振拉曼强度模式,说明两者的激发态动态结构沿 ν_7 、 ν_6 、 ν_9 反应坐标的变化程度大致相同。然而,乙酰丙酮锌的共振拉曼强度模式与乙酰丙酮铜也存在重要差别。首先,相对于乙酰丙酮锌 6 个 Franck-Condon 活性振动模而言,乙酰丙酮铜展示 8 个活性振动模,较乙酰丙酮锌多 2 个振动模 ν_8 和 ν_{23} ,其中 ν_{23} 为非全对称模。现有研究表明,非全对称模的出现反映了波包在不同电子态间的投射运动,是不同电子激发态势能交叉的有力证据。因此,我们认为,乙酰丙酮铜在 Franck-Condon 区域发生了不同电子激发态势能面之间的交叉,而乙酰丙酮锌则没有展示这一性质。此外,还注意到了 ν_4 、 ν_{10} 、 ν_{11} 相对强度的变化。例如,乙酰丙酮铜中强度较大的 $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}/C_{\alpha}-C_{\gamma}-O$ 伸缩振动模 ν_4 和 $Cu-O$ 对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动模 ν_{11} ,在相应的乙酰丙酮锌共振拉曼光谱中它们的强度明显变弱,而在乙酰丙酮铜中强度较弱的环变形振动 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动模 ν_{10} 却在乙酰丙酮锌中变得相对较强,说明两者的激发态动态结构沿这些振动反应坐标的变化程度有所差别。同时,在乙酰丙酮铜中强度比较大的振动模 ν_{11} (主特征为 M(金属)-O 的伸缩振动),在乙酰丙酮锌中变得次要。这说明乙酰丙酮锌与乙酰丙酮铜的激发态动态结构的差别主要由这些反应坐标决定。总之,乙酰丙酮锌中起决定作用的振动模是 ν_{11} 、 ν_{10} 、 ν_7 和 ν_6 ,它们的基频、泛频及其与其它振动模的组合频占据了共振拉曼光谱强度的绝大部分,说明其激发态动态结构主要取决于 $Zn-O$ 对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动、环的变形振动 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动、 $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 不对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩和 $C_{\beta}H_3$ 伞式振动等反应坐标。而乙酰丙酮铜中 ν_{11} 、 ν_7 、 ν_6 和 ν_4 基频、泛频及其与其它振动模的组合频占据了拉曼光谱强度的绝对地位,说明其激发态动态结构主要取决于 $Cu-O$ 对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动、 $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 不对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩和 $C_{\beta}H_3$ 伞式振动等反应坐标。显然,同种配体的不同金属离子配合物因其自身几何结构的重大变化和中心离子电子组态的改变,它们的激发态的动态结构和沿不同反应坐标的结构变化受到结构和电子组态的双重调控。

表 3 乙酰丙酮锌与乙酰丙酮铜 Franck-Condon 活性振动模实验值及其描述

		FT-Raman	R. Raman	描述
乙酰丙酮锌				
A_1	ν_4	1 577 vw	1 601	$C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩振动 + $C_{\alpha}-C_{\gamma}-O$ 不对称伸缩振动
	ν_6	1 367 vs	1 362	$C_{\beta}H_3$ 伞式振动
	ν_7	1 265 vs	1 262	$C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 不对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩
	ν_9	938 m	935	$C_{\alpha}H$ 伸缩振动 + $C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
	ν_{10}	670 m	665	环的变形振动 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
	ν_{11}	427 vs	432	$Zn-O$ 对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
乙酰丙酮铜				
A_g	ν_4	1 579 w	1 597	$C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩振动 + $C_{\alpha}-C_{\gamma}-O$ 不对称伸缩振动
	ν_6	1 371 m	1 366	$C_{\beta}H_3$ 伞式振动
	ν_7	1 279 m	1 273	$C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 不对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\alpha}-C_{\gamma}$ 对称伸缩
	ν_8	1 028	1 024	$C_{\beta}H_3$ 弯曲振动 + $C_{\alpha}-C_{\gamma}-O$ 弯曲振动
	ν_9	939 m	938	$C_{\alpha}H$ 伸缩振动 + $C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
	ν_{10}	654 m	668	环的变形振动 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
	ν_{11}	449 vs	447	$Cu-O$ 对称伸缩 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动
B_1	ν_{23}		571	环的变形振动 + $C_{\gamma}-C_{\beta}H_3$ 弯曲振动

3 结 论

获得了乙酰丙酮锌的傅立叶变换拉曼光谱、红外光谱和紫外光谱,结合密度泛函理论计算首次对乙酰丙酮锌的振动光谱进行了指认,并对乙酰丙酮锌在甲醇中 285nm 处的电子吸收带进行归属,其电子跃迁特征为配体到金属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的轨道跃迁。获得了 282.4nm 处乙酰丙酮锌在甲醇溶液中的共振拉曼光谱,结果表明,在 Franck-Condon 区域内,乙酰丙酮锌的激发态动态结构主要由 6 个活性振动模组成,起决定作用的振动模是 ν_{11} 、 ν_{10} 、 ν_7 和 ν_6 。比较了乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铜激发态动态结构。乙酰丙酮铜的 ν_{11} 、 ν_7 、 ν_6 和 ν_4 基

频、泛频和它们与其它振动模的组合频占据了拉曼光谱强度的绝大部分。注意到了乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铜共振拉曼光谱中 ν_4 、 ν_{10} 、 ν_{11} 振动模的相对强度变化。还注意到,与乙酰丙酮铜的共振拉曼光谱出现了非全对称模不同,乙酰丙酮锌的共振拉曼光谱只出现全对称振动模。这种动态结构的差别说明乙酰丙酮锌在 Franck-Condon 区域不存在电子激发态势能交叉现象。笔者认为,由于分子结构的重大变化和中心金属离子电子组态的改变,相同配体不同金属离子配合物的激发态动态结构受到分子对称性结构和电子组态的双重调控。

参考文献:

- [1] Hitchman M L, Jensen K F. Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications[M]. San Diego: Academic Press, 1993.
- [2] Kodas T T, Hampden-Smith M J. The Chemistry of Metal CVD[M]. New York: Weinheim, 1994.
- [3] Kaesz H D, Williams R S, Hicks R F, et al. Deposition of transition metal and mixed metal thin films from organometallic precursors[J]. New J Chem, 1990, 14: 527-533.
- [4] Doppelt P, Baum T H. Chemical vapor deposition of copper for IC metallization: precursor chemistry and molecular structure[J]. MRS Bull, 1994, 19(8): 41-48.
- [5] Gafney H D, Lintvedt R L. Photochemical reactions of copper(II)-1,3-diketonate complexes[J]. J Am Chem Soc, 1971, 93(7): 1623-1628.
- [6] Fackler J P, Cotton F A, Barnum D W. Electronic spectra of β -diketone complexes III. α -Substituted β -diketone complexes of copper(II)[J]. Inorg Chem, 1963, 2(1): 97-101.
- [7] Fackler J P, Cotton F A. Electronic spectra of β -diketone complexes. IV. γ -substituted acetylacetonates of copper(II)[J]. Inorg Chem, 1963, 2(1): 102-106.
- [8] Foresman J B, Frisch M J. GAUSSIAN 03[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Excited State Dynamic Structure of Zinc Bisacetylacetone

WEI Song-lin, WU Xian-fang, ZHENG Xu-ming

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Study of the excited state dynamics and reaction mechanism of zinc bisacetylacetone plays essential roles in understanding and controlling the components and morphology of deposited films. In this paper, resonance Raman spectroscopy in conjunction with density functional theory computations are applied to investigate the excited state structural dynamics of zinc bisacetylacetone. The vibrational spectra in solid state, the 282.4 nm resonance Raman spectrum and the 285 nm electronic absorption band in methanol solution were assigned for zinc bisacetylacetone. The results show that the excited state structural dynamics is mostly along 6 totally symmetry vibrational modes with ν_{11} 、 ν_{10} 、 ν_7 and ν_6 being the predominant ones. The relative intensities of ν_{11} 、 ν_{10} and ν_4 in the resonance Raman spectrum of zinc bisacetylacetone is noted to be different than those of copper bisacetylacetone. The role of anti-symmetry vibrational modes in the excited state reaction dynamics of zinc bisacetylacetone and copper bisacetylacetone is explored.

Key words: zinc bisacetylacetone; resonance raman spectrum; density functional theory; excited state dynamical structure

(责任编辑: 许惠儿)