

Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen: XIV. Zum Einfluß der vibronischen Kopplung auf die S_0 - S_1 -Absorption und Fluoreszenz von ausgewählten 1,3-Diketonato-bor-komplexen im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung

Klaus Gustav* und Michael Storch

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,
Deutsche Demokratische Republik

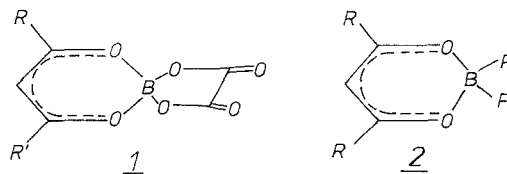
Vibronic Spectral Behaviour of Molecules: XIV. On the Influence of Vibronic Coupling Upon S_0 - S_1 Absorption and Fluorescence of Selected 1,3-Diketonato Boron Complexes Within the Scope of Herzberg-Teller Approach

Summary. Based upon completely-optimized S_0 and S_1 molecular geometries the vibrational structures of S_0 - S_1 absorption and fluorescence transitions of selected 1,3-diketonato boron complexes being differently substituted, are calculated within the Herzberg-Teller approach taking into account vibronic coupling contributions. In dependence on substituted diketone as well as on the co-ligand, the influence of vibronic coupling and the consequences of intensity borrowing on the spectral behaviour in absorption and fluorescence are found to be quite different for the studied boron complexes. Consequently, for some complexes their spectroscopic properties may be interpreted exclusively by means of the Herzberg-Teller approach. An analysis of the relevant vibrational modes is given.

Keywords. Boron complexes; Vibronic spectral behaviour; Vibronic couplings; Intensity borrowing effect; Herzberg-Teller approach.

Einleitung

Substituierte 1,3-Diketonato-borkomplexe der Zusammensetzung $(RR'-dktn)BX_2$ ($dktn$: 1,3-Diketonat; X : $1/2 C_2O_4^{2-}$, F^-) sind wegen ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften neuerdings u. a. für die Anwendung als Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe interessant [1–3]. Quantenchemische Berechnungen



des $S_p \leftarrow S_0$ -Absorptionsverhaltens mittels der konventionellen PPP – CI-Methode haben zur Charakterisierung der entsprechenden Elektronenübergänge dieser Verbindungsklasse beigetragen [4]. Kürzlich ist es auf der Basis von vollständig-optimierten S_0 -, S_1 - und T_1 -Molekülgeometrien, den dazugehörigen Schwingungsenergien und Normalgeometrien, den dazugehörigen Schwingungsenergien und Normalmodenvektoren möglich gewesen, Aussagen über charakteristische geometrische Strukturbesonderheiten in Abhängigkeit vom Substituenten R bzw. R' des Chelatliganden wie auch vom Zweitliganden X für den jeweiligen Elektronenzustand zu erhalten und darüber hinaus die schwingungsstrukturierten $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptions-, $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz- sowie $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenzspektren von ausgewählten Borkomplexen im Rahmen der Condon-Näherung weitgehend zu interpretieren [5]. Der angestellte spektroskopische Theorie-Experiment-Vergleich verdeutlichte allerdings im Fall des Benzoylacetato-boroxalats und teilweise auch beim Dibenzoylmethido-borfluorid, daß weitergehende, die vibronische Kopplung einbeziehende theoretische Untersuchungen im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung erforderlich sind, um offensichtliche Diskrepanzen bzw. spektroskopische Details abklären zu können [5]. Wegen der nach wie vor bestehenden Probleme ist es daher das Anliegen dieser Arbeit, den Einfluß der vibronischen Kopplung und damit des Intensitätsborgens auf die $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption und die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz sowohl des Benzoylacetato-boroxalats als auch des Dibenzoylmethido-borfluorids als die beiden typischen Vertreter des Strukturtyps **1** und **2** der 1,3-Diketonato-borkomplexe exemplarisch zu untersuchen und eine Analyse der in bezug auf den jeweiligen Elektronenübergang relevanten Schwingungsmoden vorzunehmen.

Berechnungsmethoden

Die benötigten vollständig-optimierten S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien der genannten Borkomplexe sowie die betreffenden Schwingungsenergien und Normalmodenvektoren [5] wurden unter Verwendung entsprechender Potentialparameter [6] mittels der konventionellen QCFF-PI-Methode [7] berechnet.

Die Berechnung des radiativen vibronischen Übergangsmomentes unter Berücksichtigung der Herzberg-Teller-Beiträge [8] innerhalb der adiabatischen Näherung

$$\begin{aligned}
 M_{tv';sv}^0 = & \bar{M}_{ts}^0 \cdot \langle \chi_{tv'} | \chi_{sv} \rangle + \sum_1 \left[\partial M_{ts}^0 / \partial Q_l + \sum_{\substack{u \\ u \neq t}} \langle \phi_t^0 | A_l | \phi_u^0 \rangle \right. \\
 & \cdot \bar{M}_{us}^0 / (E_t^0 - E_u^0) + \sum_{\substack{u \\ u \neq s}} \bar{M}_{tu}^0 \cdot \langle \phi_u^0 | A_l | \phi_s^0 \rangle / (E_s^0 - E_u^0) \left. \right] \\
 & \cdot \langle \chi_{tv'} | Q_l | \chi_{sv} \rangle \quad (1)
 \end{aligned}$$

erfolgte im Rahmen des in [9] ausführlich beschriebenen Modells, wobei die abschließliche Benutzung des ersten Terms der Condon-Näherung [10] entspricht. In dieser Näherung wird $M_{tv';sv}^0$ demzufolge lediglich durch das bei der Gleichgewichtsgeometrie existierende statische elektronische Übergangsmoment $\bar{M}_{ts}^0 = \langle \phi_t^0 | \mu(r) | \phi_s^0 \rangle$ ($\mu(r)$: elektrischer Dipol-Operator; $\phi_i^0(r, Q_0)$: statische Mehrelektronenfunktion) und das mehrdimensionale vibratorische Franck-Condon-Überlappungsintegral $\langle X_{tv'}(Q) | X_{sv}(Q) \rangle$ wiedergegeben.

Demgegenüber enthält der komplexere Herzberg-Teller-Term in Gl. (1) neben dem mehrdimensionalen vibratorischen Übergangsmoment $\langle X_{rv}(Q)|Q|X_{sv}(Q)\rangle$ vor allem weitere statische elektronische Übergangsmomente \bar{M}_{us}^0 und \bar{M}_{vu}^0 zu höheren Elektronenzuständen sowie die mit ihnen verknüpften vibronischen Kopplungsbeiträge $\langle \emptyset_l^0 | A_{ll}^0 | \emptyset_u^0 \rangle$ und $\langle \emptyset_u^0 | A_{ll}^0 | \emptyset_s^0 \rangle$ ($A_l = \partial A / \partial Q_l$; A : Matrix der Konfigurationswechselwirkung; Q_l : innere Kernkoordinate), die insgesamt für das Intensitätsborgen verantwortlich sind, und schließlich die keineswegs zu vernachlässigenden Abteilungen des dynamischen elektronischen Übergangsmomentes $\partial M_{ls}^0 / \partial Q_l$, die eine Folge der Bewegung der Atomorbitale mit den jeweiligen Atomen im Molekül sind [11].

Die Einzelheiten zur Berechnung der vibratorischen Integrale vom Franck-Condon- bzw. Herzberg-Teller-Typ und einer Erfassung des Dushinsky-Effektes [12] sind in [9, 13, 14] beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

In einer früheren theoretischen Untersuchung zum Spektralverhalten von substituierten 1,3-Diketonato-borkomplexen [5] wurde festgestellt, daß für den $S_1 \leftarrow S_0$ - wie auch den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang des Benzoylacetato-boroxalats (R : Phenyl; R' : Methyl) im Unterschied zu den anderen untersuchten Borkomplexen keinesfalls die Homo-Lumo-Konfiguration $\emptyset(11')$ dominant ist, sondern die Konfiguration $\emptyset(21')$. Stattdessen besitzt der energetisch benachbarte $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang in diesem Fall die dominante $\emptyset(11')$ -Konfiguration. Wegen der möglichen Konsequenzen dieses Befundes für die vibronische Struktur der Elektronenübergänge sind nochmals Berechnungen zur Überprüfung eines eventuellen Einflusses der Größe des CI-Basissatzes auf die Charakteristik der Elektronenzustände durchgeführt worden. Das erhaltene Ergebnis bestätigt allerdings nur für das Benzoylacetato-boroxalat eine signifikante Abhängigkeit, die zudem lediglich für deren Absorptionsübergänge zutrifft. Dieser Sachverhalt ist für den $S_1 \leftarrow S_0$ - wie auch den $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang der genannten Verbindung unter Einbeziehen von doppelt-angeregten Konfigurationen (DCI) in Tabelle 1 dargestellt, die nunmehr die Dominanz der $\emptyset(11')$ -Konfiguration und ebenso die größte Oszillatorstärke eindeutig dem längstwelligen Elektronenübergang zuweist, während der S_2 -Zustand im wesentlichen durch die dominante

Tabelle 1. Abhängigkeit der Übergangsenergien $\tilde{\nu}$, Oszillatorstärken f_{el} und der dominanten Konfigurationen (CI-Koeffizientenquadrate) von der Größe des CI-Basissatzes für den $S_1 \leftarrow S_0$ - und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang des Benzoylacetato-boroxalats

$S_p \leftarrow S_0$	SCI/DCI	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	f_{el}	$\emptyset(11')$	$\emptyset(21')$	$\emptyset(111'1')$	$\emptyset(311'1')$	$\emptyset(211'1')$
p: 1	16	–	27 484	0.1056	0.07	0.86	–	–
p: 2	16	–	28 164	0.9282	0.88	0.07	–	–
p: 1	49	–	27 238	0.5645	0.58	0.35	–	–
p: 2	49	–	27 650	0.4175	0.35	0.58	–	–
p: 1	36	136	28 450	0.8934	0.85	0.03	0.02	0.03
p: 2	36	136	29 500	0.2552	0.03	0.86		0.04

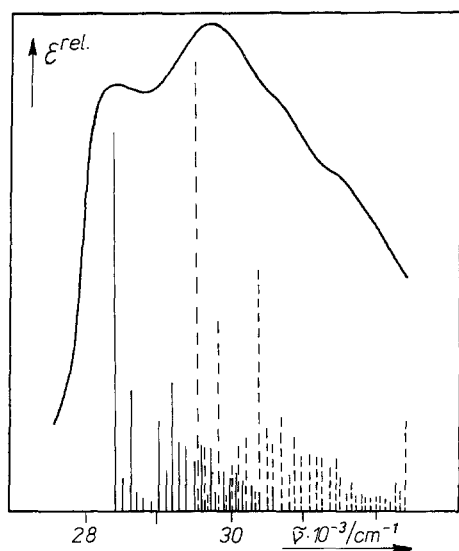


Abb. 1. Experimentelles Absorptionsspektrum des Benzoyl-acetonato-boroxalats [15] und berechnete vibronische Strukturen des $S_1 \leftarrow S_0$ - und des $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs in der Condon-Näherung (Körnung: 100 cm^{-1} ; $S_1 \leftarrow S_0$: —; $S_2 \leftarrow S_0$: - - -)

$\emptyset(21')$ -Konfiguration beschrieben wird. Andererseits ergeben die neueren Berechnungen für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzübergang des Benzoylacetono-boroxalats keine relevante Änderung der Charakteristik bei Veränderung des CI-Basissatzes, sondern bestätigen die dominante $\emptyset(21')$ -Konfiguration [5]. Es ist verständlich, daß sich dieser Unterschied zwischen der $S_0 - S_1$ -Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristik auf die Größe des entsprechenden vibronischen Übergangsmomentes dieses Borkomplexes auswirken sollte.

Infolge des geringen $S_1 - S_2$ -Energiegaps ($\Delta E_{12}^{exp.} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) stellt das experimentelle Absorptionsspektrum des Benzoylacetono-boroxalats im Gegensatz zu den $S_p \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektren der anderen substituierten 1,3-Diketonato-borokomplexe [5] eine Überlagerung der vibronischen Strukturen der $S_1 \leftarrow S_0$ - und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergänge dar. Abbildung 1 verdeutlicht, daß das wenig aufgelöste Absorptionsspektrum dieser Verbindung bereits in der Condon-Näherung durch das theoretische Strichspektrum hinreichend reproduziert wird. Die Berücksichtigung der Herzberg-Teller-Terme führt nicht zu signifikanten spektralen Änderungen im Vergleich zur Condon-Näherung, was durch die Analyse der an den betreffenden Elektronenübergängen beteiligten Schwingungsmoden belegt wird.

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, steht von den 10 relevanten Moden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs lediglich die Mode $\tilde{\nu}_{67}$ für die vibronische Kopplung mit dem S_2 -Zustand zur Verfügung ($\delta a_{12} = \langle \emptyset_1^0 | A'_{67} | \emptyset_2^0 \rangle \cdot (E_2^0 - E_1^0)^{-1} = 0.30$). Es ist interessant, daß diese Mode hauptsächlich im Oxalat-Liganden lokalisiert ist, während die charakteristischen Schwingungen der übrigen Moden weitgehend im Diketonat-Liganden auftreten bzw. im gesamten Komplex delokalisiert sind. Die stärksten Beiträge zur vibronischen Feinstruktur der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption kommen von solchen Moden, an denen Heteroatome beteiligt sind. In diesem Zusammenhang ist die Beteiligung der Moden $\tilde{\nu}_3$, $\tilde{\nu}_{10}$ und $\tilde{\nu}_{29}$ bemerkenswert, die im wesentlichen Torsionsschwingungen darstellen (Tabelle 2 a).

Beim $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang des Benzoylacetono-boroxalats treten im Prinzip die gleichen Moden hinsichtlich des Schwingungstyps wie beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang auf. Die Anzahl der aktiven Moden ist allerdings größer. Neben der Mode $\tilde{\nu}_{66}$, die beim

Tabelle 2. Charakterisierung der vibronischen Struktur der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption (a) sowie der $S_2 \leftarrow S_0$ -Absorption (b) des Benzoylacetonato-boroxalats

a) i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	$ \delta a_{12} ^a$	$ \langle \nu_i^2 0_i^0 \rangle $	$ \langle \nu_i^2 Q_{ii} 0_i^0 \rangle ^b$	Charakteristische Schwingungen
3	57	1		0.28		$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{QBOC}}$
10	259	1		0.56		$\tau_{\text{BOCQ}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{COB}}$
29	672	1		0.29		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{QBO}}, \delta_{\text{COB}}, \tau_{\text{COBQ}}$
31	726	1		0.34		$\nu_{\text{CQ}}, \delta_{\text{CCC}}$
33	811	1		0.28		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCC}}$
37	875	1		0.20		$\nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \delta_{\text{CCO}}, \tau_{\text{COBQ}}$
38	889	1		0.42		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCH}}, \nu_{\text{BQ}}, \delta_{\text{QBO}}$
40	914	1		0.33		$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCH}}$
41	969	1		0.24		$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{CCH}}$
67	1586	1	0.30		0.14	$\nu_{\text{C=O}}, \delta_{\text{QBO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{QCQ}}$
b) i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	$ \delta a_{21} ^a$	$ \langle \nu_i^2 0_i^0 \rangle $	$ \langle \nu_i^2 Q_{ii} 0_i^0 \rangle ^b$	Charakteristische Schwingungen
3	57	1		0.36		$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{QBOC}}$
7	155	1		0.30		$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{QBOC}}$
10	260	1		0.64		$\tau_{\text{BOCQ}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CQ}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COB}}$
	520	2		0.29		
21	536	1	0.15		0.10	$\delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{CQO}}, \tau_{\text{COBO}}, \tau_{\text{CCOB}}$
26	629	1		0.35		$\delta_{\text{CCC}}, \tau_{\text{CCOB}}, \tau_{\text{CCCC}} (\text{Ph})$
29	677	1		0.20		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{QBO}}, \delta_{\text{COB}}, \tau_{\text{COBQ}}$
31	710	1		0.34		$\nu_{\text{CQ}}, \delta_{\text{CCC}}$
36	852	1		0.46		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCC}}$
39	875	1		0.42		$\nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{QBO}}$
40	924	1		0.22		$\nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{CCC}}$
42	989	1		0.26		$\nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{CCH}} (\text{Me}), \tau (\text{Me})$
50	1065	1		0.34		$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{QBO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{COB}}, \tau_{\text{COBQ}}$
56	1367	1		0.20		δ_{CCH}
66	1585	1	0.28		0.17	$\nu_{\text{C=O}}, \delta_{\text{QBO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{QCQ}}$

^a δa_{ij} : dimensionslose Größe

^b Elektronischer Faktor berücksichtigt; Atome des Oxalatliganden gekennzeichnet

$S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang der Mode $\tilde{\nu}_{67}$ entspricht, induziert die Mode $\tilde{\nu}_{21}$ die vibronische Kopplung zwischen dem S_2 - und S_1 -Zustand (Tabelle 2 b). Ansonsten überwiegen auch beim $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang die zum Franck-Condon-Term beitragenden Moden. Wiederum gibt es einige Moden wie $\tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_7, \tilde{\nu}_{10}$ und $\tilde{\nu}_{26}$, die ausschließlich bzw. anteilmäßig Torsionsschwingungen enthalten.

Im Unterschied zur Absorption des Benzoylacetonato-boroxalats wird die vibronische Struktur der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz auf Grund der geringen elektronischen Oszillatorstärke $f_{\text{el}} (S_1 \rightarrow S_0) = 0.0483$ ganz entscheidend durch vibronisch induzierte Herzberg-Teller-Beiträge geprägt. Aus Abb. 2 a ist ersichtlich, daß eine Reproduktion des experimentellen Fluoreszenzspektrums durch das theoretische vibronische $S_1 \rightarrow S_0$ -Strichspektrum nur im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung ge-

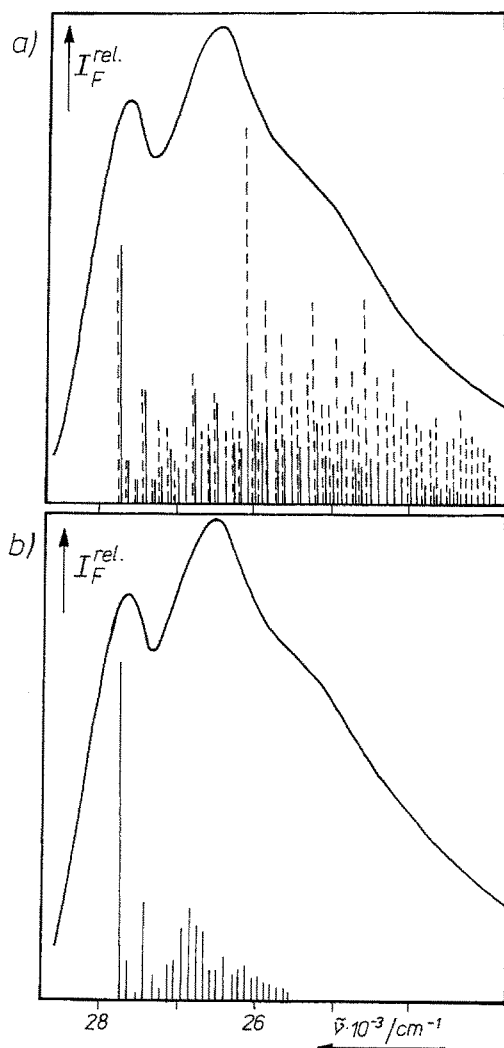


Abb. 2. Experimentelles Fluoreszenzspektrum des Benzoyl-acetonato-boroxalats [15] und berechnete vibronische Struktur des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs in der Condon- und Herzberg-Teller-Näherung [a Condon-Näherung: —; Herzberg-Teller-Näherung: - - -; dominante Konfiguration: $\emptyset(21')$; b Condon-Näherung; dominante Konfiguration: $\emptyset(11')$]

lingt, während die Strukturierung des Spektrums in der Condon-Näherung falsch wiedergegeben wird, was bereits in [5] herausgestellt wurde. Insbesondere werden die Intensitätsverhältnisse der beiden aufgelösten Banden vernünftig repräsentiert. Der erste Peak wird im wesentlichen durch den 0,0-Übergang bestimmt. Tabelle 3 verdeutlicht, daß der nachfolgende intensivste Peak bei $\tilde{\nu}_{00} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ entscheidend durch die Moden $\tilde{\nu}_{66}$ und $\tilde{\nu}_{68}$ getragen wird, die sich jedoch in der Art ihres Intensitätsbeitrags unterscheiden. Die Moden $\tilde{\nu}_{20}$, $\tilde{\nu}_{35}$ und $\tilde{\nu}_{66}$ sind für die vibronische Kopplung mit dem S_2 -Zustand verantwortlich und damit für das Intensitätsborgen wichtig. Insgesamt sind die für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzübergang relevanten 17 Moden durch charakteristische Schwingungen gekennzeichnet, die denen beim $S_1 \leftarrow S_0$ - sowie $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang des Benzoylacetono-boroxalats ähneln. Schließlich sei zum Theorie-Experiment-Vergleich der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz dieser Verbindung in Abb. 2 b noch erwähnt, daß keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum möglich ist, wenn der Fluoreszenzübergang aus einem Zustand mit der dominanten $\emptyset(11')$ -Konfiguration erfolgt. Verständlicherweise erbringen Berech-

Tabelle 3. Charakterisierung der vibronischen Struktur der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Benzoylacetato-boroxalats

i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	$ \delta a_{12} $	$ \langle 0_i v_i^0 \rangle $	$ \langle 0_i Q_i v_i^0 \rangle ^a$	Charakteristische Schwingungen ^b
2	56	1		0.37		$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{QBOC}}$
7	155	1		0.31		$\tau_{\text{OBOC}}, \tau_{\text{QBOC}}$
20	510	1	0.27		0.47	$\nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{CCO}}, \tau_{\text{COBO}}$
24	604	1		0.24		$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCO}}, \tau_{\text{QBOC}}$
26	644	1		0.34		$\nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{QBO}}, \tau_{\text{OBOC}}$
28	669	1		0.34		$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{COB}}, \tau_{\text{QBOC}}$
33	828	1		0.39		$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCC}}$
35	851	1	0.07		0.13	$\nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OBO}}, \tau_{\text{CCOB}}, \delta_{\text{COB}}, \tau_{\text{COBO}}, \tau_{\text{OCCH}}$
36	882	1		0.57		$\nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{CCH}}, \nu_{\text{CO}}$
41	977	1		0.21		$\delta_{\text{CCH}}^{\text{Me}}, \nu_{\text{CO}}, \tau(\text{Me})$
47	1057	1		0.25		$\delta_{\text{CCH}}^{\text{Me}}, \tau(\text{Me})$
53	1182	1		0.37		$\delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}$
58	1407	1		0.23		$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
66	1552	1	0.51		0.90	$\nu_{\text{C=O}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{QCO}}$
67	1576	1		0.24		$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
68	1585	1		0.61		$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
69	1604	1		0.20		$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{CCH}}$

^a Mit Berücksichtigung des elektronischen Faktors

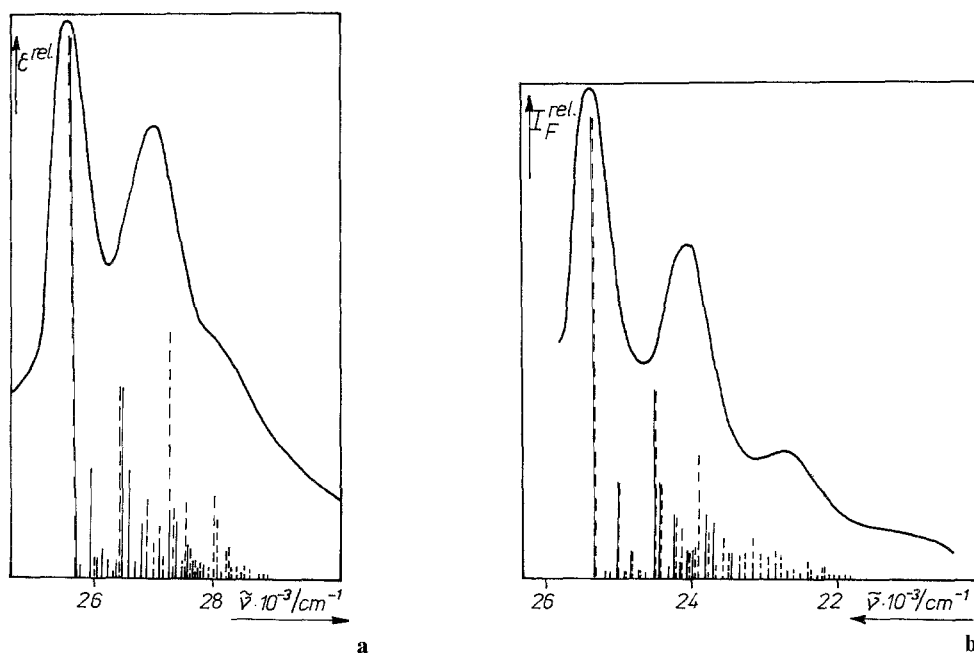
^b Atome des Oxalatliganden gekennzeichnet

Abb. 3. Experimentelles Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Dibenzoylmethido-borfluorids [15] und berechnete vibronische Strukturen der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption (a) und $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz (b) in der Condon- und Herzberg-Teller-Näherung (Condon-Näherung: —; Herzberg-Teller-Näherung: - - -)

Tabelle 4. Charakterisierung der vibronischen Struktur der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption (a) sowie der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz (b) des Dibenzoylmethido-borfluorids

a) i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	v_i	$ \delta a_{1j} $				$ \langle v_i^0 0_i^0 \rangle $	$ \langle v_i^1 Q_i 0_i^0 \rangle ^a$	Charakteristische Schwingungen
			$j: 3$	4	6	7			
1	16	2						$\tau_{\text{COBF}}, \tau_{\text{COBO}}$	
12	295	1						δ_{FBF}	
21	522	1						$\delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{BF}}$	
33	786	1						$\delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{CCC}}$	
37	829	1						$\delta_{\text{FBF}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCO}}$	
43	940	1						$\delta_{\text{FBF}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{OBO}}, \nu_{\text{BF}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{CCO}}$	
58	1180	1	1.4		1.1	1.0		0.29	δ_{CCH}
64	1394	1							δ_{CCH}
75	1584	1	4.2	0.3	3.2	2.8		0.56	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$
76	1616	1							$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$
b) i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	v_i	$ \delta a_{1j} $				$ \langle 0_i^0 v_i^0 \rangle $	$ \langle 0_i^1 Q_i v_i^0 \rangle ^a$	Charakteristische Schwingungen
			$j: 3$	4	7				
12	296	1							δ_{FBF}
21	523	1							$\nu_{\text{BF}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{FBF}}, \tau_{\text{COBF}}$
33	792	1							$\nu_{\text{BF}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{CO}}, \tau_{\text{COBF}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{OBO}}$
35	831	1							$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{FBF}}, \tau_{\text{COBF}}$
41	933	1							$\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{FBF}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BF}}, \tau_{\text{COBF}}, \delta_{\text{COB}}$
58	1180	1	1.2	0.1	0.5			0.21	δ_{CCH}
63	1354	1							$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COB}}$
72	1532	1	1.3	0.3	0.8			0.20	δ_{CCH}
75	1588	1	3.2	0.1	1.1			0.35	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$
76	1591	1							$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$

^a Elektronischer Faktor berücksichtigt

nungen in der Condon- und Herzberg-Teller-Näherung wegen der großen elektronischen Oszillatorstärke eines solchen Übergangs ($f_{\text{el.}}(S_2 \rightarrow S_0) = 0.9358$) keinen nennenswerten Unterschied, weil in diesem Fall der Beitrag des Herzberg-Teller-Terms gegenüber dem Franck-Condon-Term klein ist. Damit bestätigt der spektroskopische Theorie-Experiment-Vergleich den Befund, wonach die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Benzoylacetato-boroxalats im Gegensatz zur entsprechenden $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption durch die dominante Konfiguration $\emptyset(21')$ charakterisiert ist. Sowohl bei der Absorption als auch der Fluoreszenz der Verbindung spielt der Dushinsky-Effekt keine signifikante Rolle.

Im Fall des Dibenzoylmethido-borfluorids (R, R' : Phenyl) werden bei Anwendung der Herzberg-Teller-Näherung gegenüber der Condon-Näherung merkliche Umverteilungen der vibronischen Intensitäten für die $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption wie auch

$S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz festgestellt (Abb. 3). Bemerkenswerterweise wird für die homologe Verbindung Dibenzoylmethido-boroxalat durch die Herzberg-Teller-Näherung keine Änderung der vibronischen Struktur gefunden. Offensichtlich ist die Substitution des Oxalat-Chelatliganden durch den Fluorid-Liganden die eigentliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden diphenyl-substituierten 1,3-Diketonat-borkomplexe. Obgleich bereits in der Condon-Näherung eine akzeptable Reproduktion berechnet wird [5], ist Abb. 3 aber auch zu entnehmen, daß die Berücksichtigung der Herzberg-Teller-Terme eine weitere Verbesserung in der Übereinstimmung bewirkt. Verantwortlich für das Auftreten der vibronisch-induzierten Intensitätsbeiträge sind hauptsächlich CCH- und CCC-Deformationen sowie teilweise CC-Streckschwingungen der Moden $\tilde{\nu}_{58}$ und $\tilde{\nu}_{75}$ im Fall der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption des Dibenzoylmethido-borfluorids (Tabelle 4 a) bzw. die gleichen charakteristischen Schwingungen der Moden $\tilde{\nu}_{58}$, $\tilde{\nu}_{72}$ und $\tilde{\nu}_{75}$ für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz (Tabelle 4 b). Die vibronische Kopplung erfolgt vor allem mit dem S_3 -, S_4 - und S_7 -Zustand. Der Anteil der Ableitungen des dynamischen elektronischen Übergangsmomentes am Herzberg-Teller-Term ist in Übereinstimmung mit den anderen untersuchten Borkomplexen vernachlässigbar klein. Bei der Betrachtung der aktiven Moden der untersuchten Borkomplexe, die die vibronische Kopplung induzieren, fällt auf, daß ihre Lokalisierung für die Verbindungen des Strukturtyps 1 und 2 offensichtlich gänzlich verschieden ist. Während die vibronisch induzierenden Moden beim Strukturtyp 1, d. h. beim Dibenzoylmethido- und Benzoyl-acetonatoboroxalat, im Zweitliganden $X = 1/2 C_2O_4^-$ lokalisiert sind, ist das beim Dibenzoylmethido-borfluorid des Strukturtyps 2 nicht der Fall (Tabellen 2, 3 und 4). Vielmehr wird nun der Diketonat-Chelatligand favorisiert. In diesem Zusammenhang ist ebenso von Bedeutung, daß der jeweilige $S_0 - S_1$ -Elektronenübergang weitgehend lokalen Charakter besitzt, der durch die Lokalisation im Diketonat-Liganden gekennzeichnet ist [4, 5]. Dadurch bedingt, ergeben sich gravierende Unterschiede beim „Mechanismus“ der vibronischen Kopplung für die Borkomplexe des Strukturtyps 1 und 2. Auf Grund der quasi-tetraedrischen Symmetrie der O_2BX_2 -Struktureinheit schwingen im Fall des Strukturtyps 1 die vibronisch-induzierenden Moden des Oxalat-Liganden in einer Molekülebene, die nicht mit der dazu senkrechten Ebene des Diketonat-Liganden übereinstimmt. Dieser Umstand bewirkt im übrigen, daß die induzierenden Moden des Strukturtyps 1 – anders als beim Strukturtyp 2 – am stärksten mit dem S_2 -Zustand koppeln. Beim Benzoylacetonatoboroxalat des Strukturtyps 1 ist allerdings wegen der durch die *Me*-Substitution bedingten Symmetrie-Erniedrigung im Vergleich zum analogen diphenyl-substituierten Derivat die strenge Lokalisation teilweise aufgehoben, so daß die vibronischen Kopplungseffekte essentieller werden, was naturgemäß aber nur beim elektronisch schwach-erlaubten $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzübergang zum Tragen kommen kann (Tabelle 3, Abb. 2).

Demgegenüber verursachen die Herzberg-Teller-Terme im Fall des Dibenzoylmethido-borfluorids (Strukturtyp 2) infolge der übereinstimmenden Lokalisierung zwischen Elektronenübergang und induzierenden Moden im Diketonat-Liganden trotz der beachtlichen elektronischen Oszillatorstärke des $S_1 \leftarrow S_0$ - wie auch des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs ($f_{el.}(S_1 \leftarrow S_0) = 1.23$; $f_{el.}(S_1 \rightarrow S_0) = 1.28$) nochmals bemerkenswerte Veränderungen der vibronischen Feinstrukturen (Abb. 3), die zu einer qualitativ verbesserten Wiedergabe der experimentellen Spektren durch die theoretischen vibronischen Strichspektren führen. In diesem Zusammenhang ist er-

wähnenswert, daß mit Ausnahme der Moden $\tilde{\nu}_{72}$ und $\tilde{\nu}_{75}$ die Diagonalelemente der Dushinsky-Matrix $S_{ij} > 0.95$ sind und daher in spektroskopischer Hinsicht keine praktische Rolle spielen.

Zusammenfassend und in Erweiterung von [5] kann festgestellt werden:

1. Die untersuchten substituierten 1,3-Diketonato-borkomplexe $(RR'-dktn)BX_2$ des Strukturtyps **1** und **2** weisen in unterschiedlichem Ausmaß vibronische Kopplungseffekte auf, die meistens von spektroskopischer Bedeutung sind. Die Untersuchung zeigt, daß mit Ausnahme des bereits in der Condon-Näherung hinreichend interpretierbaren Absorptions- und Fluoreszenzspektrums des Dibenzoylmethido-boroxalats [5] für die übrigen Borkomplexe Termbesonderheiten bzw. Herzberg-Teller-Beiträge zur theoretischen Beschreibung der vibronischen Strukturen erforderlich sind.

2. Während das Absorptionsspektrum des Benzolyacetonato-boroxalats durch eine Überlagerung der vibronischen Strukturen des $S_1 \leftarrow S_0$ - und des $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs in der Condon-Näherung vernünftig reproduziert wird, gelingt die zufriedenstellende Beschreibung der elektronisch schwach-erlaubten $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz nur unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung mit dem S_2 -Zustand im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung.

3. Infolge der anderen Konstitution des Strukturtyps **2** sind im Fall des Dibenzoylmethido-borfluorids sowohl für die $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption als auch $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz vibronische Kopplungseffekte wesentlich, die mehrere Singulettzustände betreffen und bemerkenswerte Intensitätsumverteilungen im jeweiligen „mittleren“ Spektralbereich zur Folge haben.

4. Die Berücksichtigung des Duschinsky-Effektes hat keine signifikante Auswirkungen auf das vibronische Spektralverhalten der untersuchten 1,3-Diketonato-borkomplexe.

Literatur

- [1] Ilge H.-D., Birckner E., Faßler D., Kozmenko M. V., Kuzmin M. G., Hartmann H. (1986) J. Photochem. **32**: 177
- [2] Ilge H.-D., Faßler D., Hartmann H. (1984) Z. Chem. **24**: 218
- [3] Hartmann H., Hultzsch R., Ilge H.-D., Friedrich B., Hebenstreit J., Faßler D., Meinel U. Patentschrift DD 225884 A 3
- [4] Wähner P. (1987) Promotion A. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg
- [5] Gustav K., Storch M., Schreiber H. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 473
- [6] Gustav K., Storch M., Schreiber H. (1987) Wiss. Z. Fr.-Schiller-Univ. Jena **36**: 569
- [7] Warshel A., Karplus M. (1972) J. Am. Chem. Soc. **94**: 5612
- [8] Herzberg G., Teller E. (1933) Z. Phys. Chem. **21**: 410
- [9] Gustav K., Storch M., Jung Ch. (1989) Acta Phys. Polon. **A 76**: 883
- [10] Condon E. U. (1928) Phys. Rev. **32**: 858; Roche M., Jaffé H. H. (1976) Chem. Soc. Rev. **5**: 165
- [11] Warshel A., Dauber P. (1977) J. Chem. Phys. **66**: 5477
- [12] Dushinsky F. (1937) Acta Physicochim. **7**: 551
- [13] Birks J. B. (ed.) (1973) Organic Molecular Photophysics. Wiley, London New York
- [14] Doktorev E. V., Malkin I. A., Man'ko V. I. (1977) J. Mol. Spectr. **61**: 302
- [15] Ilge H.-D. (1987) Promotion B. Friedrich-Schiller-Universität Jena

Eingegangen 2. Mai 1989. Angenommen 8. Oktober 1989