

## **SUR LA SYMETRIE DES VIBRATIONS ACTIVES DANS LES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET PHOSPHORESCENCE DU CARBAZOLE, DIBENZOFURANNE, DIBENZOTHIOPHENE**

ALAIN MARTY et PIERRE VIALLET

*Laboratoire de Chimie Physique, Centre Universitaire, Avenue de Villeneuve, 66000 Perpignan (France)*

(Reçu le 24 septembre 1973; en version révisée le 18 janvier 1974)

### **Summary**

The vibrational structure of fluorescence and phosphorescence spectra of carbazole, dibenzofuran and dibenzothiophene have been studied. Spectra have been recorded under experimental conditions systematically different from those given in the literature.

In all cases, our results were consistent with those of other authors, giving good support to the idea that presence of non-totally symmetric vibrations in electronic spectra was not an artefact.

Though most of these transitions were considered as electronically allowed, for reasons which are not seen clearly now, the formalism used for electronically forbidden transitions, in connection with point group theory, is able to give a good account of the experimental results.

### **Résumé**

L'analyse vibrationnelle des spectres électroniques d'émission du carbazole, dibenzothiophène, dibenzofuranne, enregistrés dans des conditions expérimentales très diverses font apparaître certains pics qui ne peuvent être attribués qu'à des vibrations non totalement symétriques.

Bien que certaines de ces transitions soient considérées comme permises, l'utilisation du formalisme habituellement développé dans le cas d'une transition électronique interdite permet par application simple de la théorie des groupes de symétrie de retrouver les résultats expérimentaux, ce qui ne pourrait s'expliquer que par un couplage vibronique intense. Une perte de symétrie à l'état excité ne peut toutefois ne pas être totalement écartée.

---

### **Introduction**

Les spectres électroniques des carbazole, dibenzofuranne et dibenzothiophène ont été déjà étudiés expérimentalement par de nombreux auteurs

[1 - 4]. D'une manière générale, il s'agit de spectres présentant une structure fine à la température de l'azote liquide, confirmée par des études à température inférieure. L'attribution des divers pics et épaulements à des fréquences de vibrations moléculaires semble donc pouvoir être réalisée sans difficultés.

L'originalité et l'intérêt de ces spectres réside justement dans le fait que l'ensemble des auteurs ont noté l'existence de pics intenses qu'ils ne peuvent attribuer qu'à des vibrations non totalement symétriques.

Il pourrait donc y avoir là, si l'on a effectivement affaire à des transitions électroniques permises, un exemple de résultats expérimentaux en contradiction avec les idées couramment admises. Ce fait est particulièrement saillant dans certains spectres où ce sont les vibrations non totalement symétriques qui paraissent responsables des pics les plus intenses.

Sur le plan expérimental, nous avons tout d'abord essayé de voir si l'existence de ces pics ne pouvait pas s'expliquer par un couplage d'une vibration de la molécule étudiée avec une vibration du réseau dans lequel la substance est piégée pour l'enregistrement du spectre de fluorescence ou phosphorescence.

Ensuite nous avons essayé de faire l'inventaire des diverses possibilités de rendre compte de la présence de vibrations non totalement symétriques dans les spectres électroniques.

## Résultats expérimentaux

L'analyse des spectres de vibrations de ces molécules a été réalisée dans divers laboratoires [5 - 7] en vue de répartir les vibrations entre les diverses espèces de symétrie caractérisant le groupe  $C_{2v}$ . Par contre nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'attribution de fréquence à des modes de vibrations déterminées. Les possibilités de notre laboratoire ne nous permettant pas de faire mieux que les études précédentes, nous n'avons pas repris cette partie du travail; toutefois nous avons vérifié à l'aide d'un spectrographe Raman Coderg PHO équipé d'un laser Spectraphysic (helium neon), l'existence et l'état de polarisation des raies signalées par les divers auteurs [5 - 7]. Nos résultats sont conformes à ceux de la littérature. La provenance et le mode de purification éventuel des produits étudiés ont déjà été indiqués dans une publication précédente [8]. Dans l'étude des spectres électroniques nous examinerons en détail les résultats obtenus pour chaque substance déjà mentionnée.

## Appareillage

Ce travail a été réalisé sur un spectrophotomètre spectralux 1800 SAFAS dont le compartiment de fluorescence a été réaménagé pour recevoir un vase Dewar en quartz permettant d'opérer à la température de l'azote liquide.

L'échantillon était excité par une lampe Xénon de 450 W associé à un monochromateur.

TABLEAU 1

Analyse du spectre de fluorescence du carbazole

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Analyse	I. R. et Raman
29984	0	0 - 0	
29777	207	0 - 207	220 A <sub>1</sub>
29560	424	0 - 424	425 A <sub>1</sub>
29333	651	0 - 651	658 A <sub>1</sub>
29126	858	0 - 858	856 A <sub>1</sub>
28967	1014	0 - 1014	1012 A <sub>1</sub>
28690	1314	0 - 1314	1320 B <sub>1</sub>
28460	1524	0 - 1314 + 207	
28362	1622	0 - 1622	1625 A <sub>1</sub>
28160	1824	0 - 1622 + 207	
28038	1946	0 - 1314 + 207 + 424	
27698	2286	0 - 1622 + 651	
27469	2515	0 - 1622 + 858	
27359	2635	0 - 1622 + 1014	
27054	2930	0 - 1622 + 1314	
26839	3145	0 - 1622 + 1521	
26730	3254	0 - 1622 + x 2	

## Carbazole

Sont à retenir pour ce composé les travaux de Heckman [1], Nurmukhametov et Gobov [4], Bree et Zwarich [5] pour le spectre de fluorescence dans lesquels ils relèvent des pics assignés à des vibrations d'espèces A et B. Il est à noter que les divers auteurs ayant étudié la polarisation des spectres d'absorption [9, 10] ou analysé en phase vapeur du carbazole [11] attribuent au premier état excité S<sub>1</sub> la symétrie A<sub>1</sub>.

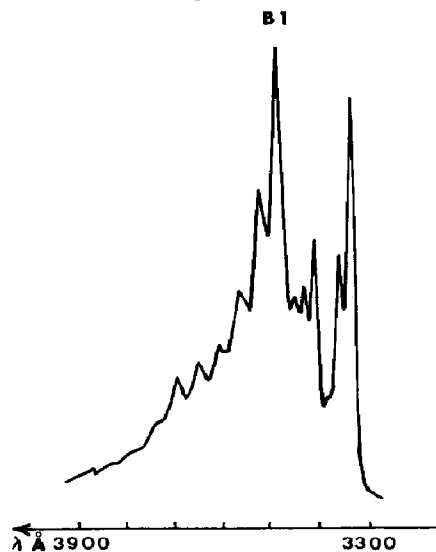


Fig. 1. Fluorescence du carbazole.

Il semble donc qu'il s'agisse d'une transition électronique permise.

Nous avons donc enregistré les spectres de fluorescence dans les conditions différentes de celles de Bree et Zwarich. (Matrice d'heptane au lieu de matrice de fluorène, température de 77 K au lieu de 15 K et nous avons retrouvé des résultats expérimentaux analogues (Tableau 1 et Fig. 1) bien que moins bien structurés que ceux des auteurs cités).

Il existe quelques divergences sur l'état de symétrie de l'état triplet  $B_2$  selon les uns [12],  $B_1$  selon les autres [13]. L'analyse vibrationnelle que nous avons obtenue, difficile du fait de la faible intensité du spectre, figure dans le Tableau 2. On notera l'activité de vibrations de type  $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$ .

TABLEAU 2

Analyse du spectre de phosphorescence du carbazole

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Analyse	I. R. et Raman
24591	0	0 - 0	
24389	202	0 - 202	{ 209 $A_2$ 220 $A_1$
23844	747	0 - 747	747 $A_1$
23717	874	0 - 874	{ 856 $A_1$ 880 $B_2$
23610	981	0 - 981	995 $B_1$
23490	1101	0 - 1101	1107 $A_1$
23296	1295	0 - 1295	1288 $A_1$
22952	1639	0 - 1639	1625 $A_1$
22744	1847	0 - 1639 + 202	
22206	2385	0 - 1639 + 747	
22098	2493	0 - 1639 + 874	
21974	2617	0 - 1639 + 981	
21856	2735	0 - 1639 + 1101	
21654	2937	0 - 1639 + 1295	
21441	3150	0 - 1639 + 1295 + 202	
21329	3262	0 - 1639 $\times$ 2	
21136	3455	0 - 1639 $\times$ 2 + 202	

### Dibenzofuranne

Les résultats sont condensés dans le Tableau 3 et la Fig. 2, pour une substance dispersée en matrice d'heptane.

Nous n'avons pas observé de pic correspondant à une vibration ( $\tilde{\nu} = 218$ ) d'espèce  $B_2$  signalée par Nurmukhametov [4] et Pestel [3]. Nous émettons quelque réserve sur la classification de cette vibration dans l'espèce  $B_2$  car il nous paraît que cette vibration est à rapprocher de celles observées pour le carbazole ( $220 \text{ cm}^{-1}$ ) et le dibenzothiophène ( $218 \text{ cm}^{-1}$ ) toutes deux estimées totalement symétriques.

TABLEAU 3

Analyse du spectre de fluorescence du dibenzofuranne

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Analyse	I. R. et Raman
33033	0	0 - 0	
32854	179		
32407	626	0 - 626	616 B <sub>1</sub>
32195	838	0 - 838	840 B <sub>1</sub>
32007	1026	0 - 1026	1022 B <sub>1</sub>
31788	1245	0 - 1245	1241 A <sub>1</sub>
31590	1443	0 - 1443	1443 A <sub>1</sub>
31440	1593	0 - 1593	{ 1599 A <sub>1</sub> 1586 B <sub>1</sub>
31175	1858	0 - 1026 + 838	
30765	2268	0 - 1026 + 1245	
30545	2488	0 - 1245 × 2	
30199	2834	0 - 1245 + 1593	
29964	3069	0 - 1026 × 3	
29831	3202	0 - 1593 × 2	
29557	3476	0 - 1026 × 2 + 1443	
29249	3784	0 - 1593 × 2 + 629	
28937	4096	0 - 1026 × 4	

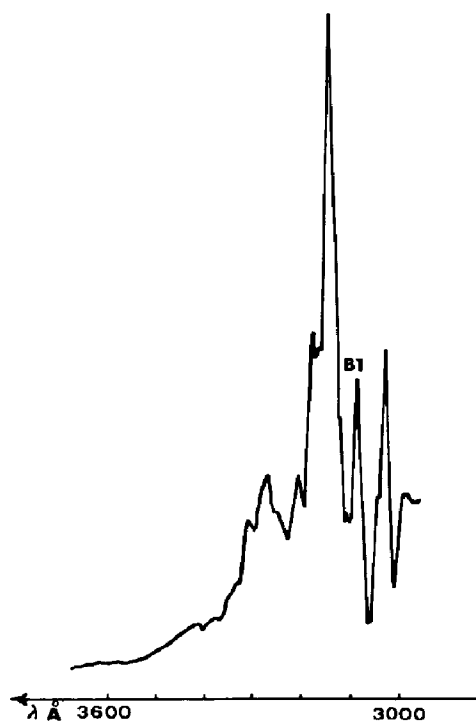
Fig. 2. Fluorescence du dibenzofuranne ( $\lambda_{\text{ex}} = 2880 \text{\AA}$ ).

TABLEAU 4

Analyse du spectre de phosphorescence du dibenzofuranne

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Analyse	I. R. et Raman
24582	0	0 - 0	
24367	215	0 - 215	218 B <sub>2</sub>
24263	319	0 - 319	314 B <sub>2</sub>
24158	424	0 - 424	421 B <sub>2</sub>
23922	660	0 - 660	659 A <sub>1</sub>
23836	746	0 - 746	746 A <sub>1</sub>
23729	853	0 - 853	850 A <sub>1</sub>
23583	1000	0 - 1000	1002 B <sub>1</sub>
23480	1102	0 - 1102	1100 A <sub>1</sub>
23345	1237	0 - 1237	1241 A <sub>1</sub>
23269	1311	0 - 1311	{ 1306 A <sub>1</sub> 1318 B <sub>1</sub>
23085	1497	0 - 1497	1485 A <sub>1</sub>
22942	1640	0 - 1640	1635 B <sub>1</sub>
22727	1855	0 - 1640 + 215	
22614	1968	0 - 1640 + 319	
22512	2070	0 - 1640 + 424	
22289	2293	0 - 1640 + 660	
22194	2388	0 - 1640 + 746	
22090	2492	0 - 1640 + 853	
21944	2636	0 - 1640 + 1000	
21840	2742	0 - 1640 + 1102	
21709	2873	0 - 1640 + 1237	
21636	2946	0 - 1640 + 1311	
21315	3267	0 - 1640 × 2	
21100	3482	0 - 1640 × 2 + 215	
20866	3716	0 - 1640 × 2 + 424	
20575	4007	0 - 1640 × 2 + 747	
20465	4117	0 - 1640 × 2 + 853	
20343	4239	0 - 1640 × 2 + 1000	
20237	4345	0 - 1640 × 2 + 1102	
20111	4471	0 - 1640 × 2 + 1237	
20030	4552	0 - 1640 × 2 + 1311	
19698	4884	0 - 1640 × 3	
19498	5084	0 - 1640 × 3 + 245	

Suivant les auteurs, le premier état singulet serait de symétrie A<sub>1</sub> [14] ou B<sub>1</sub> [15] (Berlman).

L'état triplet semble appartenir à l'espèce de symétrie B<sub>1</sub> [13].

Le spectre de phosphorescence est intense et bien structuré (Fig. 3). L'analyse vibrationnelle (Tableau 4) est en accord avec celle de Nurmukhametov et Gobov [4].

Dans le spectre de fluorescence apparaissent des vibrations de type B<sub>1</sub>, alors que l'on trouve dans le spectre de phosphorescence des vibrations de type B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.

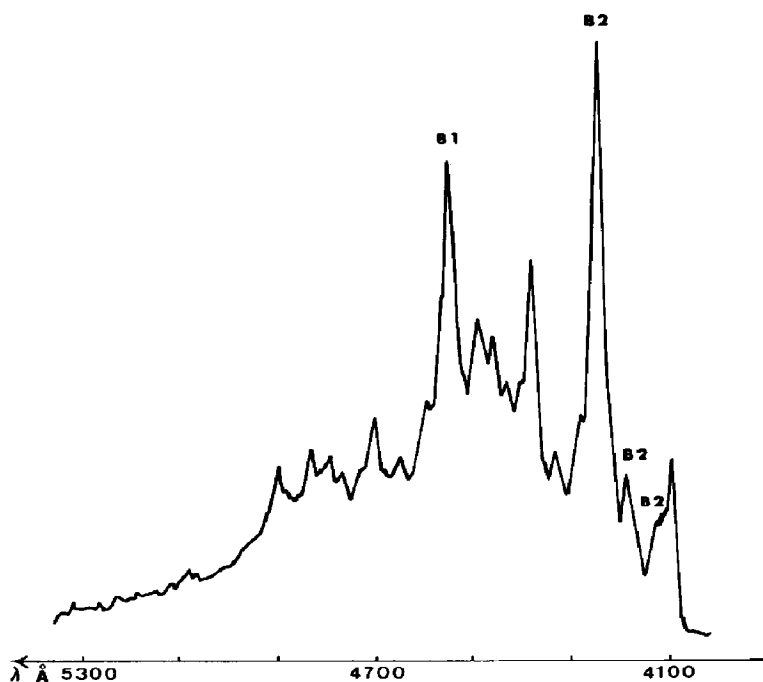


Fig. 3. Phosphorescence du dibenzofuranne ( $\lambda_{\text{ex}} = 2950 \text{ \AA}$ ).

### Dibenzothiophène

L'étude de l'état de polarisation des spectres d'absorption et de fluorescence [6, 14] conduit à assigner au premier état excité singulet de symétrie  $A_1$ . Le spectre que nous avons obtenu n'était pas assez finement structuré pour permettre une analyse vibrationnelle sans ambiguïté, aussi utiliserons nous pour la discussion les résultats de Bree [6] et Nurmukhametov [4], dans lesquels on notera l'apparition de vibrations de type  $B_1$ .

Bree et Zwarich [6] attribuent à l'état triplet la symétrie  $A_1$ . Le spectre de phosphorescence est intense, bien structuré (Tableau 5, Fig. 4) et l'on note la présence de vibrations de type  $B_1$  et  $B_2$ , ces dernières figurant parmi les plus intenses, comme cela a été observé par Bree sur les cristaux de dibenzothiophène.

### Interprétation des résultats

Il ne semble pas que la présence de vibrations non totalement symétriques ( $B_1$  dans les spectres de fluorescence) —  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  dans les spectres de phosphorescence puisse être tenue pour un phénomène d'importance secondaire, en raison de l'intensité des pics associés à ces vibrations, ou résultant d'un "artefact" en raison de la diversité des conditions sous lesquelles le phénomène a été observé.

TABLEAU 5

Analyse du spectre de phosphorescence du dibenzothiophène

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Analyse	I. R. et Raman
24453	0	0 - 0	
24332	121	0 - 121	138 B <sub>2</sub>
24244	209	0 - 209	218 A <sub>1</sub>
24026	427	0 - 427	{ 420 B <sub>1</sub> 421 B <sub>2</sub>
23896	557	0 - 557	560 B <sub>1</sub>
23744	709	0 - 709	704 A <sub>1</sub>
23607	846	0 - 846	859 B <sub>2</sub>
23530	923	{ 0 - 923 0 - 709 + 209	940 B <sub>1</sub>
23395	1058	{ 0 - 846 + 209 0 - 1058	1072 A <sub>1</sub>
23338	1115	0 - 557 × 2	
23115	1338	0 - 1338	{ 1321 A <sub>1</sub> 1353 B <sub>1</sub>
23005	1448	0 - 1448	1442 B <sub>1</sub>
22858	1595	0 - 1595	1601 A <sub>1</sub>
22602	1851	0 - 923 × 2	
22446	2007	0 - 1595 + (2 × 209)	
22296	2157	0 - 1595 + 557	
22108	2345	0 - 1595 + 557 + 209	
22010	2443	0 - 1595 + 846	
21795	2658	0 - 1595 + 1058	
21730	2723	0 - 1595 + 2 × 557	
21520	2933	0 - 1595 + 1338	
21260	3193	0 - 1595 × 2	
21162	3291	0 - 1595 + 2 × 846	
20995	3458	0 - 1595 + 2 × 923	
20872	3581	0 - 1595 + 1058 + 923	
20715	3738	0 - 1595 × 2 + 557	
20542	3911	0 - 1595 × 2 + 709	
20423	4030	0 - 1595 × 2 + 846	
20225	4228	0 - 1595 × 2 + 1058	
19966	4487	0 - 1595 + 2 × 1446	
19695	4758	0 - 1595 × 2 + 846 + 709	
19415	5038	0 - (1595 + 923) × 2	
19124	5327	0 - 1595 × 3 + 557	
18825	5628	0 - 1595 × 3 + 846	

Par ailleurs, malgré les contradictions relevées dans certains cas, les transitions électroniques précitées ne peuvent être considérées toutes comme interdites par des conditions de symétrie.

De même, cette intensité ne paraît pas être celle que l'on pourrait attendre de combinaisons ou d'harmoniques.



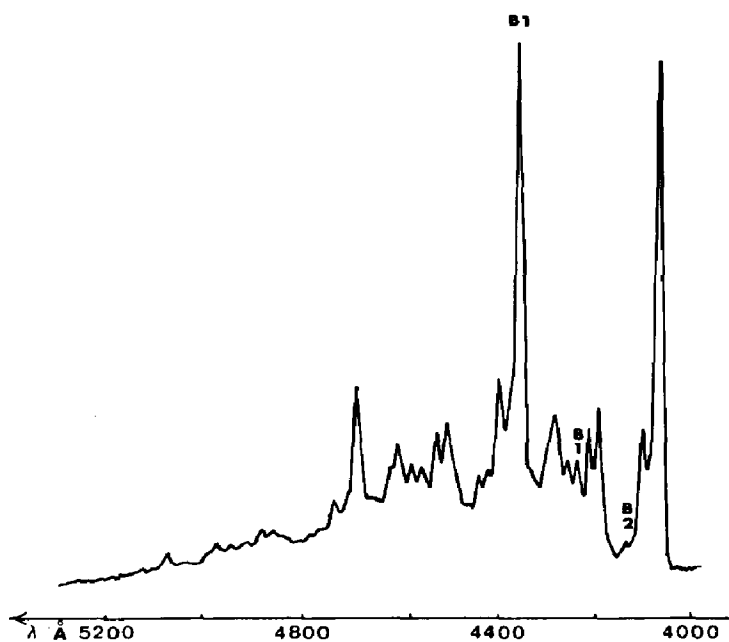


Fig. 4. Phosphorescence du dibenzothiophène ( $\lambda_{ex} = 3180 \text{ \AA}$ ).

Il est à noter que, bien que l'existence de telles vibrations non totalement symétriques dans le spectre électronique ait été signalée par d'autres auteurs et pour d'autres molécules [16], elles ne se traduisent par des pics intenses — au moins dans les exemples que nous avons relevés dans la littérature — que, lorsqu'il s'agit de molécules ne contenant pas que des cycles à six chaînons [17] et présentant des hétéroatomes.

Il peut être intéressant de noter que, pour l'ensemble des spectres des trois molécules, l'emploi du formalisme utilisé pour les transitions interdites (impossibilité de mettre la fonction d'onde totale sous la forme d'un produit de fonctions d'onde de vibration par une fonction d'onde électronique pure) permet de retrouver dans chaque cas particulier, à côté des vibrations permises, les vibrations non totalement symétriques observées expérimentalement et seulement celles-là, par une simple application de la théorie des groupes de symétrie.

S'il ne s'agit pas, pour l'ensemble de ces spectres, d'une série de coïncidences heureuses, ceci pourrait suggérer que dans de telles molécules les perturbations vibroniques seraient très élevées.

Les raisons pour lesquelles il en serait ainsi ne nous paraissent pas évidentes, encore que la présence d'un cycle central non typiquement aromatique ne doive pas être négligée.

Mais on peut se demander alors si, dans l'état excité, la molécule possède la même géométrie qu'à l'état fondamental, ou si, au contraire, on n'a pas une molécule appartenant au groupe  $C_s$ . Cette hypothèse ne semble pas avoir été envisagée jusqu'à présent.

Au total deux possibilités pourraient s'offrir pour lever la difficulté due à la présence de vibrations inattendues dans les spectres étudiés: soit une perte de symétrie dans l'état excité, soit un couplage vibronique intense.

### Remerciements

Nous tenons à remercier ici, MM. H. Jaffe et C. Sandorfy de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et de leurs remarques constructives.

### Bibliographie

- 1 R. Heckman, *J. Mol. Spectros.*, 2 (1958) 27.
- 2 P. A. Teplyakov, V. V. Trusov, V. T. Mikhailenko et V. M. Martychenko, *Izv. Akad. Nauk SSR Fiz.*, 29 (8) (1965) 1419.
- 3 L. Pesteil, R. Troipis et P. Pesteil, *J. Chim.*, 60 (11 - 12) (1963) 1294.
- 4 R. N. Nurmukhametov et G. V. Gobov, *Opt. Spectros.*, 18 (2) (1965) 26.
- 5 A. Bree et R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 49 (8) (1968) 3384.
- 6 A. Bree et R. Zwarich, *Spectrochim. Acta*, 27 A (1971) 621.
- 7 G. Davidovics, J. Chouteau et H. Raymond, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 3073.
- 8 A. Marty et P. Viallet, *J. Photochem.*, 1 (1972/73) 443.
- 9 A. Bree et R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3355.
- 10 S. C. Chkravorty et S. C. Ganguly, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 2760.
- 11 C. A. Pinkam et S. C. Wait, *J. Mol. Spectros.*, 27 (1968) 326.
- 12 H. U. Shütt et H. Zimmerman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67 (1963) 54.
- 13 C. Aussens, S. Jaspers, G. Leroy et F. Van Remootere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 78 (1969) 479.
- 14 K. R. Popov., L. V. Smirnov, L. P. Nakhimovskaya et V. L. Grebneva, *Opt. Spectros.*, 31 (3) (1971) 195.
- 15 I. B. Beriman, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5616.
- 16 A. Bree et R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 51 (3) (1969) 903.
- 17 D. P. Craig et R. D. Gordon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 288 (1412) (1965) 69.