

BICROMOPHORES SYMÉTRIQUES: TORSION INTRAMOLÉCULAIRE SANS TRANSFERT DE CHARGE À L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE EXCITÉ S_1 DANS LE DICARBAZYLE- N,N'

PIERRE D. HARVEY et GILLES DUROCHER

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Succursale A, Montréal, Québec H3C 3V1 (Canada)

(Reçu le 12 janvier 1984; révisé le 4 avril 1984)

Résumé

Le dicarbazyle- N,N' (NNDC) a été étudié en phase gazeuse et en solutions fluide et rigide dans des solvants non-polaires et polaires protiques et aprotiques suivant une gamme de température allant de 77 à 300 K. La comparaison des paramètres spectraux et photophysiques d'une série de dérivés substitués du carbazole en position N nous permet de conclure à une diminution de la symétrie du NNDC dans son état excité S_1 relaxé comparativement à celle de l'état électronique fondamental. Nous avons montré que le passage de la géométrie perpendiculaire à l'état excité Franck-Condon à la géométrie oblique à l'état relaxé est de nature purement intramoléculaire et que contrairement au bianthryle-9,9', seul autre bichromophore symétrique bien étudié, aucun transfert de charge n'est induit par les solvants polaires au cours de la relaxation de l'état Franck-Condon excité.

Summary

N,N' -dicarbazyl (NNDC) was investigated in the gas phase and in fluid and rigid solutions of non-polar and polar protic and aprotic solvents over a wide temperature range (77 - 300 K). A comparison of the spectral and photophysical parameters in a series of N -substituted carbazole derivatives allows us to conclude that the symmetry of the relaxed excited singlet S_1 state in NNDC has been lowered compared with that in the electronic ground state. We have shown that the 90° geometry in the excited Franck-Condon state is transformed to an oblique geometry through intramolecular interaction processes only. This is in contrast with the only other well-studied symmetrical bichromophoric system, 9,9'-bianthryl, where a polar-solvent-induced charge transfer operates in the Franck-Condon excited state relaxation process.

1. Introduction

Depuis quelques années, les recherches en photophysique moléculaire ont permis de mettre en évidence un nouveau type d'état électronique appelé état de transfert de charge intramoléculaire de torsion (TCIT) sur les molécules à caractère donneur-accepteur ou à caractère bichromophorique. Pour une synthèse des travaux les plus récents dans ce domaine, le lecteur devrait consulter l'article de Grabowski et Dobkowski [1]. Plusieurs molécules aromatiques possédant le groupement diméthylamino montrent une fluorescence double, la bande la plus faible en énergie étant attribuée à une émission provenant de l'état TCIT. Cependant nous avons montré récemment sur les 3*H*-indoles que cette émission n'est pas toujours facile à caractériser et n'apparaît pas nécessairement chez toutes les molécules aromatiques possédant le groupement $N(CH_3)_2$ [2]. L'état TCIT est davantage stabilisé généralement dans les solvants polaires de sorte que peu de molécules montrent cette fluorescence caractéristique dans les solvants non-polaires. Une telle émission a cependant été observée pour l'ester *p*-diéthylamino benzoate d'éthyle en solution fluide [3] et pour le diméthylamino diméthyl-2,6 *p*-benzonnitrile en phase gazeuse [4]. D'autre part, la probabilité qu'un tel état TCIT soit davantage stabilisé que l'état S_1 de type (π, π^*) , ce qui est la condition nécessaire pour l'observation de la fluorescence de type TCIT, diminue fortement dans les systèmes *symétriques* où le donneur et l'accepteur sont des chromophores identiques. Le bianthryle-9,9' semble être le seul système bien connu à cet égard dans lequel un transfert électronique intramoléculaire induit par la polarité des solvants a été observé [5, 6]. Le dia-cridine [7] ainsi que le dipyrényle-1,1' [8] sont également cités dans la littérature.

Nous avons récemment procédé au laboratoire à une étude exhaustive des propriétés spectrales et photophysiques de divers dérivés substitués en position 1 et 3 du carbazole [9, 10]. Nous avons démontré par une étude de polarisation par photosélection que le dicarbazyle-*N,N'* (NNDC) adoptait dans son état électronique fondamental la structure où les deux plans carbazole se situaient à 90° (symétrie moléculaire D_{2d}) l'un l'autre dans un milieu rigide comme l'EPA (éther:isopentane:éthanol, 5:5:2) [11]. De plus, l'étude des spectres photoélectroniques d'une série de dérivés substitués du carbazole en position de l'azote nous incite à croire à l'existence de la même géométrie pour le NNDC en phase gazeuse dans son état électronique fondamental [11]. Nous voulons dans cet article démontrer les comportements photophysique et spectroscopique très particuliers du NNDC comparative-ment aux autres dérivés substitués du carbazole en position *N*. Nous montrons que la géométrie la plus stable du NNDC dans son premier état singulet excité est obtenue pour un angle inférieur à 90° . Le dicarbazyle-*N,N'* tout comme le bianthryle-9,9' est un bichromophore symétrique qui possède un état excité S_1 tordu (géométrie oblique) dans lequel cependant, contrairement au bianthryle, aucun transfert de charge intramoléculaire n'a pu être mis en évidence.

2. Partie expérimentale

Le carbazole (compagnie James Hinton) a été purifié par fusion de zone (pureté, 99,999%). L'éthyl-*N* carbazole (NEC) 99% (Aldrich Chemical) a été recristallisé trois fois dans l'éthanol absolu. Le cyano-*N* carbazole (NCNC), le carboéthoxy-*N* carbazole (NCOOEC) et le NNDC ont été photosynthétisés et purifiés selon les méthodes décrites antérieurement [12]. Le méthyl-3 pentane (3MP) de qualité Pure Grade (Phillips Petroleum) ainsi que l'éthanol 95% ont été purifiés tel que décrit précédemment [13]. L'isopentane de qualité Pure Grade (Phillips Petroleum) et l'éther diéthylique (Analysed Reagent, Baker) ont été chauffés jusqu'au reflux sur acide sulfurique concentré (4 ml par litre de solvant) et lavés plusieurs fois avant d'être distillé sur sodium. L'acétonitrile (Aldrich, qualité spectrophotométrique) a été utilisé sans purification supplémentaire. Aucune impureté n'a été observée à la plus haute sensibilité du spectrofluorimètre (Fluorolog 1902) pour l'ensemble de ces solvants dans les conditions d'excitation décrites plus loin.

Les spectres d'absorption et de fluorescence en fonction de la température ont été enregistrés à l'aide du spectrofluorimètre Spex Fluorolog modèle 1902. La description de l'appareil ainsi que la procédure expérimentale ont déjà été décrites antérieurement [2, 14]. Le diphenyl-9,10 anthracène a été utilisé comme standard primaire pour l'obtention du rendement quantique de fluorescence du carbazole [2] alors que le carbazole a par la suite servi de standard primaire pour l'obtention des rendements quantiques de fluorescence de ses dérivés substitués. Les durées de vie de fluorescence ont été mesurées à l'aide d'un fluochronomètre nanoseconde à photoélectron unique décrit antérieurement [15].

Les solutions ont toutes été dégazées par barbotage à l'argon et les divers paramètres comme le débit du gaz et le diamètre du tube capillaire ont été ajustés de façon à reproduire exactement les durées de vie obtenues par la technique de dégazage par gel-dégel. Les spectres de fluorescence en fonction de la température entre 100 et 300 K ont été obtenus en plongeant le tube contenant l'échantillon dans un Dewar rempli d'un mélange 1:1 de propionitrile et de butyronitrile auquel de l'azote liquide était ajouté [16]. L'azote liquide était utilisé à 77 K alors qu'entre 77 et 100 K l'échantillon était réchauffé lentement au-dessus du bain d'azote liquide. La stabilisation de la température est alors de ± 1 K entre 77 et 100 K. Les températures ont été mesurées par un thermocouple cuivre-constantan plongé dans l'échantillon. Les concentrations des échantillons étudiés en fluorescence variaient très peu autour de 10^{-5} mol dm⁻³. La longueur d'onde d'excitation utilisée pour l'obtention des durées de vie et des rendements quantiques de fluorescence était centrée sur la bande vibrationnelle (0-1) de la transition électronique $^1L_b \leftarrow ^1A$ des dérivés substitués du carbazole. Les constantes de désactivation radiative théoriques ont été calculées à l'aide de l'équation de Birks et Dyson [17]. La variation de l'indice de réfraction du solvant en fonction de la longueur d'onde a été obtenue à partir des données de la littérature [18, 19]. Les équations suivantes ont été obtenues et utilisées:

$$n_{\text{EtOH}}^{20^\circ\text{C}} = \left(1,839 + \frac{0,006795}{\lambda^2 - 0,01716} \right)^{1/2}$$

où λ est exprimée en micromètres [18, 19] et

$$n_{\text{3MP}}^{23^\circ\text{C}} = \left(1,8640 + \frac{9,481 \times 10^5}{\lambda^2} \right)^{1/2}$$

$$n_{\text{EPA}}^{77\text{K}} = \left(2,127 + \frac{1,588 \times 10^6}{\lambda^2} \right)^{1/2}$$

où λ est ici exprimée en ångströms. Il est à noter que le mélange EPA ne constituant pas une solution idéale l'expression de la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde ne peut qu'être approximative.

Pour l'obtention des spectres en phase gazeuse, le NNDC a été placé dans une cellule rectangulaire de 1 cm de côté que l'on a évacuée à 10^{-5} Torr avant de la sceller. Cette cellule a par la suite été immergée dans un bain contenant de l'éthylène-glycol chauffé à 180°C .

3. Résultats

3.1. Propriétés spectrales

Les spectres de fluorescence corrigés du NNDC dans l'éthanol et le 3MP à 296K ainsi que dans l'EPA à 77K sont comparés sur la Fig. 1. Le spectre du NNDC dans l'EPA a été réduit en intensité absolue d'un facteur 2 environ de façon à ce que les bandes (0-0) en absorption et en fluorescence coïnci-

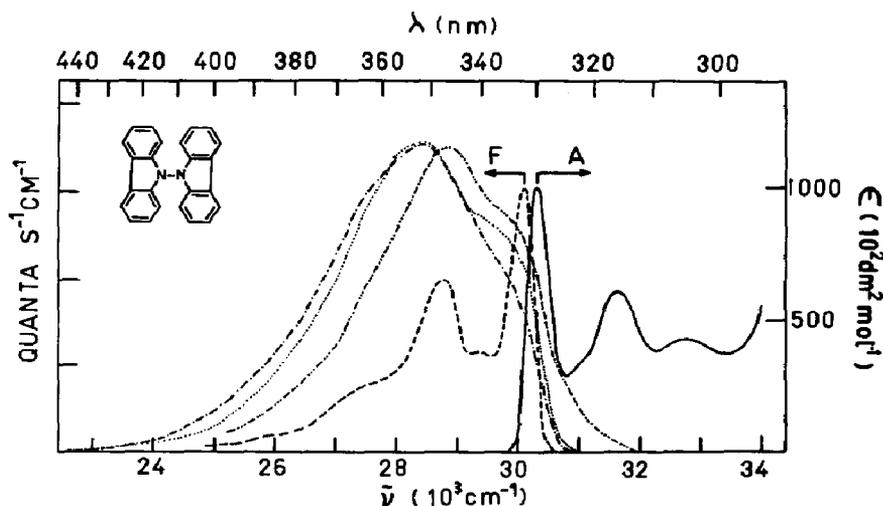


Fig. 1. Spectres d'absorption et de fluorescence corrigés en unités de quanta relatifs du dicarbazyle- N,N' dans divers solvants et à deux températures: —, — — —, EPA à 77K ; , 3 MP à 23°C ; — · — · —, éthanol à 23°C ; — · · · —, phase gazeuse.

cident. Les spectres d'absorption en solution fluide possèdent à peu près la même structure fine vibrationnelle et sont légèrement déplacés vers le bleu d'environ 200 cm^{-1} . Il est donc évident que l'image-miroir [2, 20] entre l'absorption et la fluorescence est obtenue uniquement en milieu rigide à 77 K. Un déplacement bathochrome important de même qu'une perte de structure fine vibrationnelle est observé dans le spectre de fluorescence du NNDC en solutions fluides. Nous avons réuni dans le Tableau 1 les paramètres spectroscopiques d'une série de dérivés *N*-substitués du carbazole à titre de comparaison. En passant du 3MP à l'éthanol à 23 °C, seul le carbazole montre un déplacement bathochrome aussi élevé à cause de la formation de la liaison hydrogène intermoléculaire avec l'éthanol dans l'état électronique fondamental, les spectres d'absorption et de fluorescence étant affectés à peu près de la même manière. La polarité du solvant affecte peu la position de la bande de fluorescence du NNDC. Le spectre de fluorescence a aussi été étudié dans l'acétonitrile à 23 °C et la valeur de $\bar{\nu}_F$ est de 28110 cm^{-1} . La structure du spectre est également tout à fait identique à celle du spectre obtenu dans l'éthanol. Par contre la largeur du spectre de fluorescence est environ 1000 cm^{-1} plus grande pour le NNDC comparative-ment aux autres dérivés substitués du carbazole mais cette largeur est indépendante de la polarité du solvant. Et puisque la relation de l'image-miroir ne tient plus entre la fluorescence et l'absorption, le déplacement Stokes entre ces deux spectres est environ deux fois plus grand que pour les autres dérivés étudiés toujours en solutions fluides. Le Tableau 1 montre cependant qu'à 77 K dans l'EPA le NNDC se comporte exactement comme un autre dérivé substitué du carbazole.

Comme l'effet de la polarité du solvant était faible et que le phénomène d'élargissement du spectre de fluorescence semblait être de nature intramoléculaire, nous avons enregistré les spectres du NNDC en phase gazeuse. L'allure du spectre du NNDC en phase gazeuse ressemble beaucoup à celle du NNDC dans le 3MP comme indiqué sur la Fig. 1. Un premier épaulement se situe à environ 29900 cm^{-1} suivi du maximum à 28840 cm^{-1} et d'un dernier épaulement à environ 27930 cm^{-1} . Le centre se situe à $\bar{\nu}_F = 28920 \text{ cm}^{-1}$, ce qui constitue un déplacement hypsochrome de 360 cm^{-1} par rapport au 3MP. La bande (0-0) en absorption est également déplacée vers le bleu de 320 cm^{-1} . Même en phase gazeuse, la relation de l'image-miroir entre l'absorption et la fluorescence n'est pas maintenue, un décalage d'environ 1000 cm^{-1} existant entre la bande (0-0) en absorption et le premier épaulement en fluorescence. Ce décalage est très semblable à celui obtenu pour le 3MP. Le Tableau 1 montre que la demi-largeur de la bande de fluorescence en phase gazeuse est très élevée et, bien qu'inférieure, se compare à celles obtenues dans les solutions fluides. De même, le déplacement Stokes est très comparable à ceux obtenus dans les solutions fluides.

Dans l'espoir de mettre en évidence un équilibre existant entre deux structures moléculaires pouvant être responsables de cet élargissement de la fluorescence, nous avons procédé à l'étude de la variation de la température sur la forme du spectre de fluorescence du NNDC dans l'éthanol entre 77 K

TABLEAU 1

Propriétés spectrales des dérivés substitués en position *N* du carbazole dans différents environnements

Molécule	Conditions expérimentales	$\bar{\nu}_F^a$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}^b$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_F^c$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_A(0-0)$ (cm^{-1})	Δ^d (cm^{-1})
C	3MP, 23 °C	29360 ± 60	2300	1080	30240 ± 60	880
	EtOH, 23 °C	28280 ± 50	2460		29670 ± 60	1390
	EPA, 77 K	28490 ± 60	1950		29500 ± 60	1010
NEC	3MP, 23 °C	28160 ± 50	2000	320	29130 ± 50	970
	EtOH, 23 °C	27840 ± 50	2280		29090 ± 50	1250
NCNC	3MP, 23 °C	31040 ± 60	1920	0	32140 ± 70	1100
	EtOH, 23 °C	31040 ± 60	2240		32140 ± 70	1100
	EPA, 77 K	31240 ± 60	1820		32180 ± 70	1060
NCOOEC	3MP, 23 °C	31200 ± 60	2040	120	32150 ± 70	950
	EtOH, 23 °C	31080 ± 60	2200		32130 ± 70	1050
	EPA, 77 K	31380 ± 60	1700		32280 ± 70	900
NNDC	Vapeur	28920 ± 50	2920	240	30790 ± 60	1870
	3MP, 23 °C	28560 ± 50	3240		30470 ± 60	1910
	EtOH, 23 °C	28320 ± 50	3280		30530 ± 60	2210
	EPA, 77 K	29240 ± 50	2000		30300 ± 60	1060

^a Position du centre de la bande de fluorescence mesurée au centre de la largeur à la demi-hauteur.

^b Largeur de la bande de fluorescence mesurée à la demi-hauteur.

^c $\bar{\nu}_F(3MP) - \bar{\nu}_F(\text{EtOH})$.

^d Déplacement Stokes Δ défini par $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$.

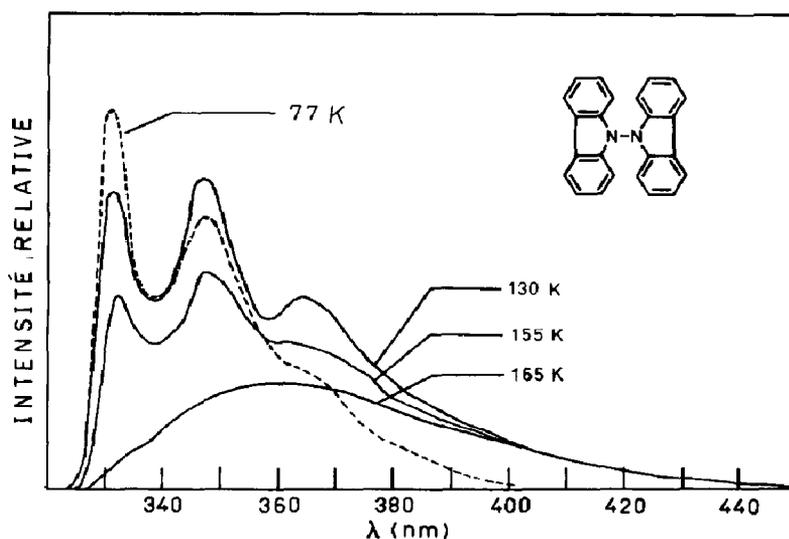


Fig. 2. Variation de la forme du spectre de fluorescence non-corrige du dicarbazyle-*N,N'* dans l'éthanol en fonction de la température du milieu.

et la température ambiante. La Fig. 2 montre que le changement de structure du spectre s'effectue dans une gamme allant de 165 à 77 K. Aux tempéra-

tures supérieures à 165 K, le spectre n'est pratiquement plus modifié en ce qui regarde sa forme, seule l'intensité variant avec la variation de l'indice de réfraction et de la viscosité du milieu.

3.2. Paramètres photophysiques

Les rendements quantiques de fluorescence de même que les durées de vie de fluorescence du carbazole et du NNDC dans divers milieux fluides et rigides sont donnés dans le Tableau 2. L'analyse des décroissances par la technique de déconvolution a toujours fait apparaître une seule exponentielle de constante de temps identique quelle que soit la gamme de longueur d'onde de fluorescence observée pour les deux molécules étudiées ici. Ceci démontre que les émissions observées dans ces conditions expérimentales proviennent d'une seule espèce moléculaire. Par ailleurs, le Tableau 2 montre bien que les ϕ_F et τ_F du carbazole sont pratiquement constants en fonction du milieu alors que ces mêmes paramètres nettement plus faibles pour le NNDC semblent varier en fonction des différents milieux. A partir de ces paramètres expérimentaux, les constantes non-radiatives k_{nr} et radiatives k_F ont été obtenues, ces dernières étant comparées aux constantes radiatives théoriques à partir de l'intégration des spectres d'absorption et de fluorescence [17]. Nonobstant l'erreur normale rencontrée dans l'évaluation des indices de réfraction avec la longueur d'onde, l'ordre de grandeur des $k_F^{(t)}$ du NNDC est valable puisque le coefficient d'absorptivité molaire de la bande (0-0) du NNDC est en moyenne, selon les solvants, 2,2 fois plus élevé que celui du carbazole.

4. Discussion

4.1. Nature des états émetteurs

Le fait que la décroissance de la fluorescence soit monoexponentielle et de valeur unique dans toute la région du spectre de fluorescence du NNDC en solutions fluides à 296 K montre qu'un seul état électronique est responsable de la fluorescence en l'occurrence l'état relaxé. Par ailleurs, l'état Franck-Condon semble être l'état émetteur dans les milieux vitreux à 77 K. Par ailleurs, la Fig. 2 démontre que le spectre de l'état relaxé du NNDC se transforme en celui de l'état Franck-Condon entre 165 et 77 K (le point de vitrification de l'éthanol est de 97 K [21]). Etant donné que nous avons déjà démontré [11] que les deux noyaux carbazole dans le NNDC sont orientés à 90° l'un l'autre à l'état fondamental relaxé, l'état excité Franck-Condon devrait posséder cette géométrie. La disparition de l'image-miroir entre l'absorption et la fluorescence, le déplacement Stokes de même que le fait que la constante radiative soit inférieure à la constante radiative théorique sont des indices d'une modification de structure au cours du processus de relaxation entre les états excités Franck-Condon et relaxés [6, 22]. La conformation stable du NNDC à l'état électronique excité S_1 semble donc avoir une géométrie oblique (angle inférieur à 90° entre les deux noyaux carbazole)

TABLEAU 2

Paramètres photophysiques du carbazole et du dicarbazyle-N,N' selon diverses conditions de solvant et de température

Molécule	Conditions expérimentales	ϕ_F	τ_F (ns)	$k_F \times 10^{-6a}$ (s ⁻¹)	$k_{nr} \times 10^{-6b}$ (s ⁻¹)	$k_F^{(t)} \times 10^{-6}$ (s ⁻¹)	Relation image-miroir existante [20]
C	3MP, 23°C	0,42 ± 0,01	15,8 ± 0,5	27 ± 2	36 ± 2	32 ± 3	Oui
	EtOH, 23°C	0,44 ± 0,01	15,3 ± 0,5	29 ± 2	39 ± 2	37 ± 4	Oui
	EPA, 77 K	0,43 ± 0,01	15,4 ± 0,5	28 ± 2	37 ± 5	37 ± 4	Oui
NNDC	3MP, 23°C	0,23 ± 0,01	9,9 ± 0,5	23 ± 2	78 ± 5	88 ± 9	Non
	EtOH, 23°C	0,24 ± 0,01	8,7 ± 0,5	28 ± 3	87 ± 8	77 ± 8	Non
	EPA, 77 K	0,31 ± 0,01	12,6 ± 0,5	25 ± 2	55 ± 4	67 ± 7	Oui

$$^a k_F = \phi_F / \tau_F$$

$$^b k_{nr} = k_F (\phi_F^{-1} - 1)$$

comme déjà proposée pour expliquer la structure du bianthryle [5, 6]. Là s'arrête cependant la ressemblance entre le bianthryle et le dicarbazyle. L'état relaxé du bianthryle est nettement de nature transfert de charge puisque la longueur d'onde du maximum de fluorescence se déplace de 24 200 à 22 600 cm^{-1} en passant de l'hexane à l'éthanol comme solvants [6]. Nos résultats sur le NNDC nous indiquent un déplacement bathochrome de 240 cm^{-1} en passant du 3MP à l'éthanol. Un état TCIT typique comme celui rencontré pour certains dérivés substitués du carbazole peut conduire à des déplacements bathochromes variant entre 3000 et 6000 cm^{-1} [22]. Une autre caractéristique de ces états TCIT se situe dans la largeur du spectre de fluorescence à la mi-hauteur qui est de l'ordre de grandeur de 4000 cm^{-1} dans les solvants polaires, cette largeur variant avec la polarité du solvant. Ces résultats montrent clairement que la géométrie oblique responsable de la fluorescence du NNDC à l'état gazeux ou en solutions fluides possède un moment dipolaire très proche de celui de la géométrie perpendiculaire responsable de l'absorption et de la fluorescence du NNDC dans les milieux rigides à 77 K.

4.2. Confirmation photophysique

L'approche photophysique de la présente étude confirme bien les conclusions que nous venons de tirer suite à la discussion des aspects spectroscopiques. Il est connu pour des raisons théoriques que le rendement quantique de fluorescence provenant d'un état TCIT pur doit être très faible (approximativement 0,03) car, d'une part, la probabilité de transition radiative (k_F) impliquant une géométrie parfaitement perpendiculaire est nulle et, d'autre part, la probabilité de transition non-radiative (k_{nr}) doit augmenter à cause de la nature biradicalaire de l'état considéré, ce qui cause un rapprochement entre les états S_1 et T_1 de la molécule neutre [23, 24]. Cependant, il semble exister plusieurs exceptions à cette règle dans la littérature récente [1, 25], p. ex. le (cyanophényl-4')-N-carbazole possède un ϕ_F égal à 0,38 dans l'acétonitrile et une valeur de $k_F = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; cette constante radiative est plus grande que celle du carbazole et du NNDC par un facteur de 2 environ comme on peut le constater sur le Tableau 2. La constante de désactivation non-radiative ($k_{nr} = 20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) est également environ deux fois plus grande que celle du NNDC. Le critère photophysique le plus utile actuellement pour juger de la nature transfert de charge d'un état émetteur chez les molécules bichromophoriques asymétriques semble être le rapport k_{nr}/k_F qui varie entre 3 et 10 pour les cas d'exception comme dans l'exemple cité plus haut [25] et entre 30 et 100 dans les cas plus usuels [1, 26]. La seule molécule bichromophorique symétrique bien étudiée à ce jour, soit le bianthryle, présente une variation du rapport k_{nr}/k_F en fonction de la polarité du solvant. Le rapport passe de 0,8 dans l'hexane, où l'état TCIT n'a pas été mis en évidence, à 1,6 dans l'éthanol et à 3,4 dans l'acétonitrile [6]. A partir des données du Tableau 2, nous obtenons un rapport moyen d'environ 3,3 et qui est constant compte tenu de l'erreur expérimentale pour tous les solvants utilisés incluant l'acétonitrile. Le fait que ce rapport soit constant en fonction

de la polarité du solvant et aussi le fait que la constante radiative k_F ne varie pas avec la polarité du solvant démontrent bien que la fonction d'onde de l'état électronique responsable de la fluorescence en milieux fluides possède un très faible caractère de transfert de charge.

La valeur plus élevée de k_{nr} dans le NNDC comparativement au carbazole serait alors causée par un couplage vibronique entre la fonction d'onde électronique excitée correspondant à la géométrie oblique et la fonction vibrationnelle de torsion des deux noyaux du carbazole l'un par rapport à l'autre. Deux résultats expérimentaux appuient cette hypothèse. D'abord sur la Fig. 2 nous avons vu que la relaxation de la géométrie perpendiculaire à la géométrie oblique s'effectue dans une gamme de viscosité assez grande jusqu'à des températures (77 - 100 K) où le mode de torsion peut posséder une amplitude encore assez grande dans la cage du solvant et de plus nous voyons au Tableau 2 que la constante non-radiative est encore relativement élevée dans l'EPA à 77 K. L'EPA forme un verre légèrement moins rigide que l'éthanol à 77 K [21] ce qui expliquerait l'intervention du mode de torsion et en conséquence un début du déplacement de l'équilibre entre les deux conformères.

Nous avons montré dans cet article que la géométrie privilégiée du dicarbazyle- N,N' dans son premier état électronique excité singulet était atteinte quand l'angle entre les deux plans moléculaires était inférieur à 90° . Un changement de géométrie entre l'état Franck-Condon et l'état relaxé a clairement été mis en évidence en phases gazeuse et fluide. Aucun transfert de charge entre les deux noyaux du carbazole n'a cependant été mis en évidence. La diminution de la symétrie du NNDC (conformaire oblique) à l'état électronique S_1 est de nature intramoléculaire se faisant probablement par un couplage de nature vibronique contrairement au seul autre bichromophore symétrique aussi bien étudié, le bianthyle-9,9', où la diminution de la symétrie à l'état S_1 est induite par la polarité du solvant par l'intermédiaire d'un état TCIT. Il est fort possible, dû au plus grand éloignement des deux noyaux dans le NNDC comparativement au bianthyle, que la règle du recouvrement minimum [1, 23] entre les orbitales du donneur et de l'accepteur impliqués dans le transfert électronique ne soit pas observée pour le conformère oblique du NNDC.

Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements au Conseil de Recherches en Science Naturelle et en Génie ainsi qu'au Ministère de l'Éducation du Québec (Formation de Chercheurs et Action Concertée) pour l'octroi de subventions de recherche. Nous exprimons également notre reconnaissance au Dr. Bogumil Zelent de notre laboratoire pour l'obtention du spectre du NNDC en phase gazeuse et pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Références

- 1 Z. R. Grabowski et J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.*, **55** (1983) 245.
- 2 M. Belletête et G. Durocher, *J. Photochem.*, **21** (1983) 251.
- 3 G. Wermuth, W. Rettig et E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85** (1981) 64.
- 4 K. Rotkiewicz et W. Rubaszewska, *Chem. Phys. Lett.*, **70** (1980) 444; *J. Lumin.*, sous presse.
- 5 F. Schneider et E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72** (1968) 1155; **74** (1970) 624.
- 6 N. Nakashima, M. Murakawa et N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** (1976) 854.
- 7 F. Schneider, *Thèse de Doctorat*, Berlin, 1969.
- 8 K. Zachariasse, communication personnelle, 1976.
- 9 B. Zelent, P. D. Harvey et G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **28** (1983) 188; **29** (1984) 23.
- 10 B. Zelent et G. Durocher, *J. Phys. Chem.*, accepté pour publication.
- 11 P. D. Harvey, B. Zelent et G. Durocher, *Spectrosc. Int. J.*, **2** (1983) 128.
- 12 B. Zelent et G. Durocher, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 1496; *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 945, 2442.
- 13 A. Ahmad et G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **26** (1981) 19; *Photochem. Photobiol.*, **34** (1981) 573.
- 14 M. Belletête et G. Durocher, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2332.
- 15 D. Rivest-Filion, K. Thammavong et G. Durocher, *Spectrochim. Acta, Part A*, **37** (1981) 627.
- 16 S. D. Doneghan et M. F. Fox, *EPA Newsletter*, juin 1982, p. 25 (European Photochemistry Association).
- 17 J. B. Birks et D. J. Dyson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **275** (1963) 135.
- 18 C. Cheneveau, *International Critical Tables*, Vol. VII, McGraw-Hill, New York, 1930, p. 12.
- 19 J. Timmermans, *Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1950.
- 20 J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 86 - 87.
- 21 A. V. Lesikar, *J. Solution Chem.*, **6** (1977) 81.
- 22 J. B. Birks, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **101** (1976) 91.
- 23 Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley et N. Bauman, *Nouv. J. Chim.*, **3** (1979) 443.
- 24 W. Rettig et V. Bonacic-Koutecky, *Chem. Phys. Lett.*, **62** (1979) 115.
- 25 W. Rettig et M. Zander, *Chem. Phys. Lett.*, **87** (1982) 229.
- 26 W. Rettig, *J. Lumin.*, **26** (1980) 21.