

SPECTRES D'ÉMISSION DU DIBENZOTHIOPHÈNE DANS UNE MATRICE SHPOL'SKII À 10 K

MICHÈLE VIAL, JEAN JAROSZ, MICHEL MARTIN-BOUYER et LAURENT PATUREL

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Savoie, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cédex (France)

(Reçu le 27 août 1985)

Résumé

Les spectres d'émission du dibenzothiophène dans le *n*-heptane à basse température font apparaître une fluorescence d'intensité moyenne et une phosphorescence très intense du fait de la présence d'un atome de soufre dans la molécule (effet d'atome lourd interne). Bien que la maille cristalline d'heptane ne possède que deux sites d'insertion privilégiés, le spectre de fluorescence présente des multiplets à quatre composantes, et le spectre de phosphorescence des multiplets à dix composantes.

La présence de ce grand nombre de composantes dans les multiplets peut être liée à la formation d'agrégats et de cristallites (dédoublément de type Davydov). D'autre part, les déformations subies par les molécules de soluté dans la matrice d'alcane abaissent la symétrie et peuvent séparer des niveaux dégénérés ou pseudodégénérés. Dans l'état triplet, en particulier, les trois sous-niveaux peuvent émettre séparément, soit du fait de la déformation des états électroniques, soit parce qu'à très basse température l'augmentation du temps de relaxation spin-réseau provoque une compétition entre le processus de relaxation entre les trois sous-niveaux et les processus radiatifs.

Summary

Low temperature dibenzothiophene emission spectra in *n*-heptane show a medium fluorescence and a very strong phosphorescence due to a sulphur atom in the molecule (internal heavy-atom effect). Though heptane crystalline cells have two insertion sites, the fluorescence spectrum exhibits four-component multiplets and the phosphorescence spectrum exhibits ten-component multiplets. This great number of components can be explained by the formation of aggregates and crystallites, or by molecular strains which lower the symmetry and can separate out degenerate or pseudo-degenerate levels. In the triplet state, the three sublevels can emit either on account of strains in the electronic states, or because, at low temperature, there is competition between the spin-lattice relaxation process between the triplet sublevels and the radiative process from one of the sublevels.

1. Introduction

Les spectres électroniques du dibenzothiophène dans des matrices de *n*-heptane à basse température ont été étudiés expérimentalement par de nombreux chercheurs [1 - 6]. L'ensemble de ces résultats montre que, sous les conditions d'effet Shpol'skii, les spectres sont résolus en raies fines (spectres de quasi-raies) et font apparaître une émission de phosphorescence très intense. Shpol'skii [7] a mis en évidence que les spectres électroniques d'un composé aromatique piégé dans une matrice d'alcane présentent une structure fine composée de multiplets qui peuvent être considérés comme la juxtaposition de plusieurs spectres légèrement décalés. De nombreux chercheurs [8 - 12] ont apporté des éléments permettant d'expliquer l'origine de ces multiplets, en étudiant notamment l'influence de la nature du solvant et du soluté, de la concentration, de la température, du mode de refroidissement, sur la finesse et le nombre de composantes des spectres de quasi-raies. Il ressort de ces différents travaux que les multiplets sont liés à plusieurs possibilités d'insertion du soluté dans la maille cristalline d'alcane, soit qu'il existe plusieurs sites d'insertion, soit que les molécules de soluté sont situées dans des environnements différents. Il semble qu'il y ait possibilité également de formation d'agrégats ou de cristallites pouvant modifier le spectre du soluté.

Le but de ce travail est donc, dans un premier temps, d'identifier par l'analyse vibrationnelle les différentes composantes des multiplets dans les spectres de fluorescence et de phosphorescence, à basse température, du dibenzothiophène en solution dans l'heptane.

2. Partie expérimentale

Les solutions ont été préparées à partir d'heptane Fluka *purum* et de dibenzothiophène fourni par la société Aldrich. Plusieurs essais nous ont permis de déterminer qu'une concentration de 10 ppm présentait le meilleur compromis pour obtenir des spectres suffisamment intenses, tout en limitant les phénomènes de réabsorption et les agrégats de molécules de soluté. En effet, les spectres obtenus pour des concentrations allant de 100 ppb à 10 ppm présentent tous une allure identique, et l'intensité croît de façon approximativement proportionnelle à la concentration. Par contre, pour des concentrations de 50 ppm et plus (essais réalisés jusqu'à la solution saturée), on observe une extinction progressive du début du spectre de fluorescence par réabsorption et une diminution, progressive également, de la résolution. Au-dessus de 1000 ppm, l'effet Shpol'skii disparaît et les spectres présentent des bandes larges. Merle [12] fixe la limite d'apparition des agrégats à cette concentration, mais il semble qu'à partir de 100 ppm il y ait déjà formation d'agrégats puisque les spectres d'émission sont constitués de bandes et de raies superposées.

Nous avons développé dans notre laboratoire un dispositif expérimental permettant de réaliser des spectres Shpol'skii à 10 K. Ce dispositif est consti-

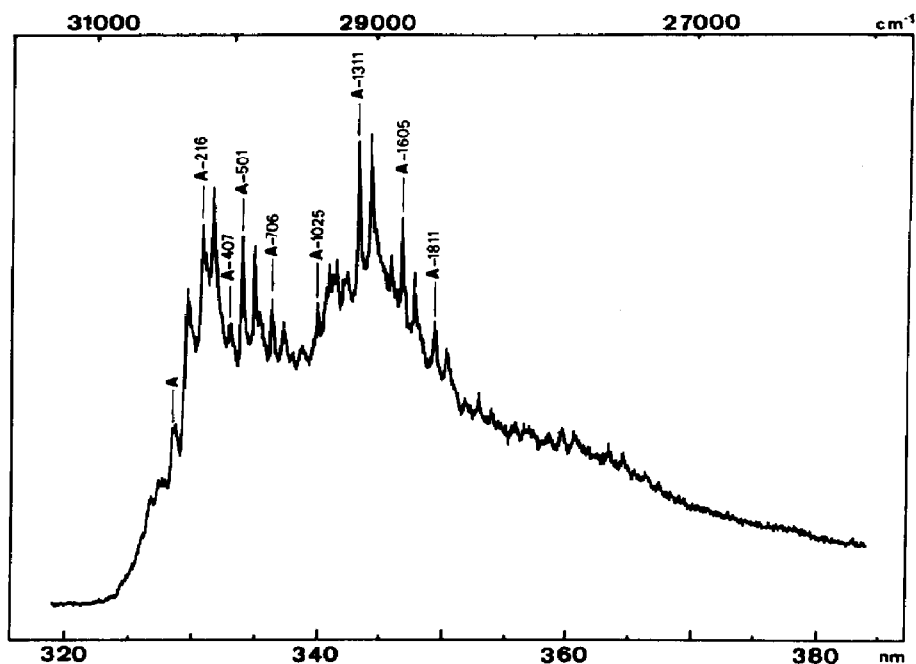
tué en particulier d'un cryostat à température variable Cryophysics model 21SC Cryodyne, d'une cellule triétagée originale permettant le refroidissement simultané de trois échantillons, et d'un échangeur thermique rapide [13].

La source lumineuse d'excitation utilisée est une lampe de 1000 W Hg-Xe (Hanovia). La longueur d'onde d'excitation de 313 nm est sélectionnée par un monochromateur Monospek 1000 (Hilger et Watts), de focale 1 m, équipé d'un réseau 600 traits mm^{-1} . L'observation et l'analyse des spectres d'émission sont réalisées à l'aide d'un monochromateur Jobin-Yvon THR 1000 de focale 1 m, équipé d'un réseau 2400 traits mm^{-1} , de dispersion 0,4 nm mm^{-1} , et d'un photomultiplicateur EMI 9789QA. Le défilement des longueurs d'ondes par moteur pas à pas est fixé à une vitesse de 0,375 nm min^{-1} . L'enregistrement des spectres est graphique après amplification continue avec intégrateur.

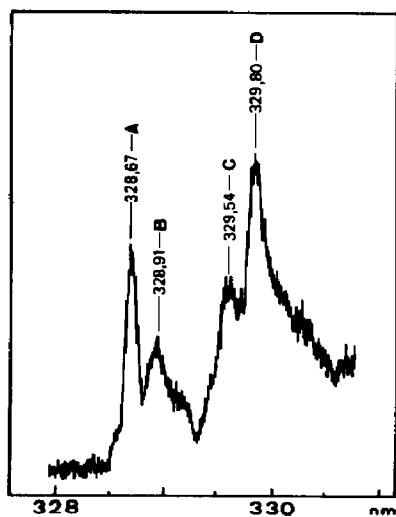
3. Résultats et discussion

3.1. Spectre de fluorescence

Le spectre de fluorescence du dibenzothiophène à la concentration de 10 ppm dans une matrice d'heptane à 10 K est présenté à la Fig. 1(a). Ce spectre, réalisé à une vitesse de 2 nm min^{-1} , est beaucoup trop rapide pour observer toutes les composantes du multiplet et n'est donné qu'à titre indicatif pour l'allure générale du spectre. Nous avons enregistré ce même spectre avec une vitesse de 0,375 nm min^{-1} et des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur d'observation très étroites (5 μm) de manière à obtenir une résolution inférieure à 0,01 nm. Ce spectre, de dimensions trop grandes pour être publié en l'état, présente un très grand nombre de raies répertoriées dans le Tableau 1. L'analyse vibrationnelle fait apparaître une bande origine composée de quatre raies: 30 426, 30 403, 30 345 et 30 321 cm^{-1} , notées respectivement A, B, C et D (Fig. 1(b)). Sur chacune de ces raies, nous pouvons construire une structure vibrationnelle et nous retrouvons pour chaque origine la plupart des fréquences des vibrations totalement symétriques du dibenzothiophène: 211, 407, 497, 703, 1026, 1134, 1318, 1560 et 1604 cm^{-1} . Quelques vibrations non totalement symétriques B_1 et B_2 apparaissent faiblement: 425, 930, 992, 1072, 1262 et 1510 cm^{-1} . Cinq raies n'ont pu être attribuées: il semble que les deux premières correspondent à des interactions phononiques, les autres peuvent se réduire à des combinaisons de fréquences 407 + 211 cm^{-1} , 703 + 211 ou 497 + 407 cm^{-1} , 1026 $\text{cm}^{-1} \times 2$. La maille élémentaire de l'heptane contient deux molécules. Il existe donc deux sites d'insertion privilégiés où une molécule de dibenzothiophène peut prendre la place d'une molécule d'heptane, les dimensions de ces deux molécules étant voisines. Théoriquement, ce type de structure devrait conduire à l'observation de doublets alors que nous avons quatre composantes pour la bande origine. L'augmentation du nombre de composantes du multiplet peut avoir plusieurs causes: (1) l'insertion de deux



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Spectre de fluorescence à 10 K du dibenzothiophène en solution 10 ppm dans l'heptane; (b) détail du multiplet de la bande origine.

molécules de dibenzothiophène dans la même maille où la formation de cristallites peut provoquer des dédoublements du type Davydov; (2) il peut exister d'autres possibilités d'insertion du soluté dans la matrice d'alcane; (3) les hydrocarbures piégés en matrice d'alcane subissent une déformation donc

TABLEAU 1

Spectre de fluorescence du dibenzothiophène dans une matrice d'heptane à 10 K

<i>Longueur d'onde (nm)</i>	<i>I^a</i>	<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Analyse</i>	<i>Raman IR [14]</i>
328,67	s	30426	A	
328,91	m	30403	B	
329,54	ms	30345	C	
329,80	s	30321	D	
330,90	w	30220	?	
331,02	s	30210	A-216	211A ₁
331,24	w	30190	B-213	211A ₁
331,74	w	30144	?	
331,85	s	30134	C-212	211A ₁
331,98	s	30122	D-199	211A ₁
333,12	m	30019	A-407	407A ₁
333,26	w	30007	A-419	425B ₁
333,42	mw	29992	B-411	407A ₁
333,64	w	29972	B-431	425B ₁
334,03	m	29937	C-408	407A ₁
334,17	s	29925	A-501	497A ₁
334,31	w	29912	D-409	407A ₁
335,06	s	29845	C-500	497A ₁
335,36	vw	29819	D-502	497A ₁
335,53	vw	29804	?	
336,48	m	29720	A-706	703A ₁
336,63	m	29707	B-696	703A ₁
337,22	w	29654	A-772	771A ₁
337,41	m	29638	C-707	703A ₁
337,67	vw	29615	D-706	703A ₁
338,15	vw	29572	C-773	771A ₁
338,77	vw	29519	?	
338,94	w	29504	A-922	930B ₁
339,70	w	29438	A-988	992B ₂
339,83	w	29426	C-919	930B ₁
339,96	w	29415	B-988	992B ₂
340,13	m	29401	A-1025	1026A ₁
340,76	mw	29346	A-1080	1072B ₂
340,98	w	29333	B-1070	1072B ₂
341,08	m	29318	C-1027	1026A ₁
341,40	w	29291	D-1026	1026A ₁
			A-1135	1134A ₁
341,69	m	29266	B-1137	1134A ₁
342,22	w	29221	A-1205	1202A ₁
342,37	w	29208	C-1137	1134A ₁
342,48	w	29199	B-1204	1202A ₁
342,66	w	29183	D-1134	1134A ₁
342,91	w	29162	A-1264	1262B ₂
343,19	w	29139	B-1264	1262B ₂
343,47	s	29115	A-1311	1318A ₁
344,42	s	29034	C-1311	1318A ₁

(suite)

TABLEAU 1 (suite)

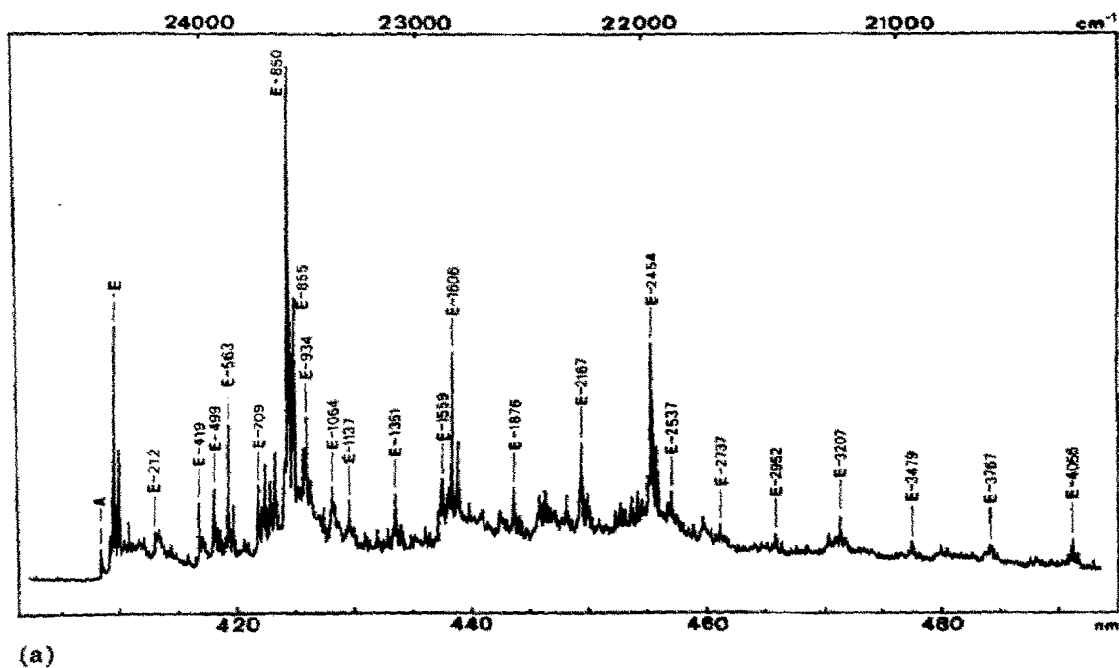
Longueur d'onde (nm)	I^a	Nombre d'onde (cm^{-1})	Analyse	Raman IR [14]
344,70	w	29011	D-1310	1318A ₁
345,44	w	28949	A-1477	1479A ₁
346,04	mw	28898	A-1528?	1510B ₂
346,21	w	28885	B-1518	1510B ₂
346,43	w	28866	A-1560	1560A ₁
346,84	vw	28832	B-1571	1560A ₁
346,97	s	28821	A-1605	1604A ₁
347,66	w	28764	C-1557	1560A ₁
347,94	ms	28741	C-1604	1604A ₁
348,31	w	28710	D-1611	1604A ₁
349,47	mw	28615	A-1811	1600 + 211
349,60	w	28604	B-1799	1600 + 211
350,42	mw	28537	C-1808	1600 + 211
352,52	w	28367	?	
352,88	w	28338	A-2088	1600 + 497
353,10	mw	28321	B-2082	1600 + 497
354,07	mw	28243	C-2102	1600 + 497
355,64	w	28119	A-2307	1600 + 703
355,97	w	28092	B-2311	1600 + 703
359,68	w	27802	A-2624	1600 + 1026
360,74	w	27721	C-2624	1600 + 1026
363,46	w	27513	A-2913	1600 + 1318
364,51	w	27434	C-2911	1600 + 1318

^a I , intensité; vw, très faible; w, faible; m, moyenne; s, forte; vs, très forte.

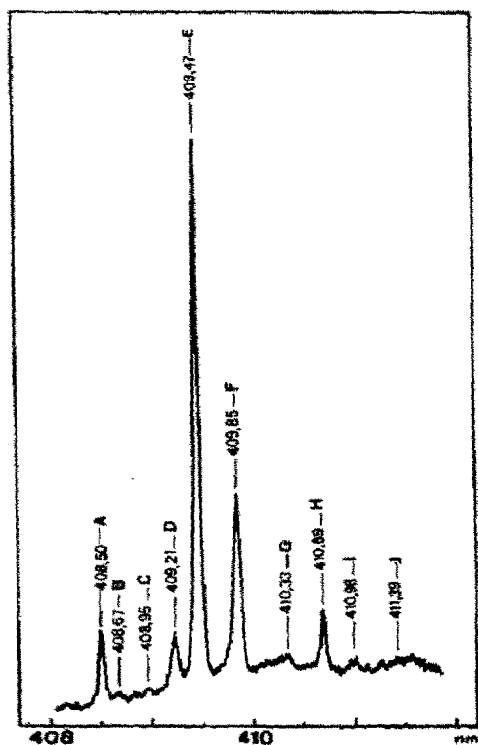
une modification de symétrie pouvant faire "éclater" des dégénérescences ou pseudodégénérescences.

3.2. Spectre de phosphorescence

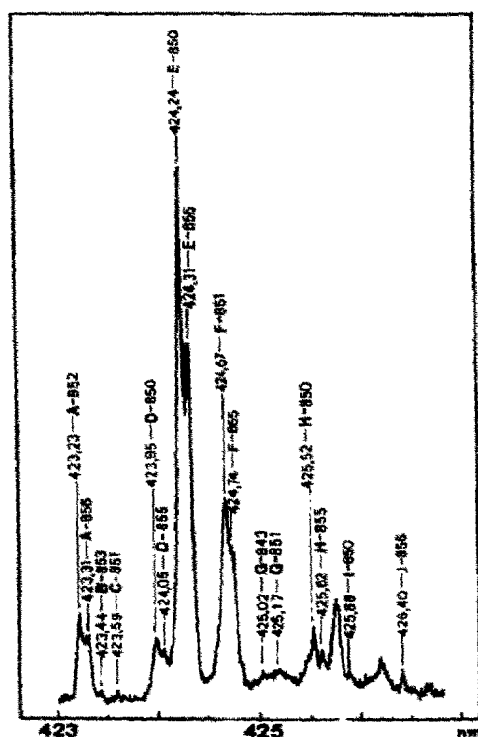
Le spectre de phosphorescence du dibenzothiophène, enregistré dans les mêmes conditions de température et de concentration que le spectre de fluorescence (voir le Paragraphe 3.1), est présenté en Fig. 2(a) (déroulement rapide). Son intensité est beaucoup plus grande que celle du spectre de fluorescence, la présence d'un atome de soufre augmentant de façon considérable le couplage spin-orbite qui rend la transition possible. De même que pour la fluorescence, nous avons pu obtenir un spectre haute résolution (Tableau 2). L'analyse vibrationnelle met en évidence un multiplet de dix composantes. Le détail du multiplet origine et de la bande la plus intense à 855 cm^{-1} est donné en Figs. 2(b) et 2(c). Comme l'ont déjà signalé certains chercheurs [6], des vibrations non totalement symétriques apparaissent de façon relativement intense dans le spectre: 425 B_1 , 564 B_2 , 855 B_2 , 1352 B_2 . Les raies 138 B_1 , 746 B_1 et 937 B_1 sont plus faibles. Les hypothèses qu'ils proposent, notamment en ce qui concerne la modification de géométrie, semblent être confirmées par l'éclatement des multiplets. Le grand nombre



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. (a) Spectre de phosphorescence à 10 K du dibenzothiophène en solution 10 ppm dans l'heptane; (b) détail du multiplet de la bande origine; (c) détail du multiplet de la bande 855 cm^{-1} .

TABLEAU 2

Spectre de phosphorescence du dibenzothiophène dans une matrice d'heptane à 10 K

Longueur d'onde (nm)	I^a	Nombre d'onde (cm^{-1})	Analyse	Raman et IR (cm^{-1}) [14]
408,50	m	24480	A	
408,67	vw	24469	B	
408,95	vw	24453	C	
409,21	m	24437	D	
409,47	vs	24422	E	
409,85	s	24399	F	
410,33	vw	24371	G	
410,69	m	24350	H	
410,98	vw	24331	I	
411,39	vw	24308	J	
411,47	vw	24303	D-133	138B ₁
411,56	vw	24298	E-124	138B ₁
412,01	w	24271	A-209	216A ₁
412,27	vw	24256	B-213	216A ₁
412,40	vw	24248	C-205	216A ₁
413,05	w	24210	E-212	216A ₁
413,24	w	24199	I-132	138B ₁
413,33	w	24194	?	
413,44	vw	24187	F-212	216A ₁
413,56	w	24180	?	
413,72	w	24171	?	
413,97	vw	24157	G-214	216A ₁
414,28	w	24138	H-212	216A ₁
414,61	vw	24118	I-213	216A ₁
415,59	w	24062	A-418	425B ₁
415,83	vw	24048	B-421	425B ₁
416,35	w	24018	D-419	425B ₁
416,61	m	24003	E-419	425B ₁
416,84	mw	23990	F-409	425B ₁
417,04	mw	23978	A-502	498A ₁
417,29	w	23964	B-505	498A ₁
417,77	w	23937	D-500	498A ₁
418,01	m	23923	E-499	498A ₁
418,09	mw	23918	A-562	564B ₂
418,44	mw	23898	F-501	498A ₁
418,87	mw	23874	D-563	564B ₂
419,13	ms	23859	E-563	564B ₂
419,54	m	23836	F-563	564B ₂
420,06	vw	23806	G-565	564B ₂
420,40	w	23787	H-563	564B ₂
420,70	w	23770	A-710	706A ₁
421,27	w	23737	C-716	706A ₁
421,50	w	23725	D-712	706A ₁
421,70	m	23713	E-709	706A ₁
422,08	m	23692	F-707	706A ₁
422,34	m	23678	E-744	746B ₁

(suite)

TABLEAU 2 (suite)

Longueur d'onde (nm)	I ^a	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Analyse	Raman et IR (cm ⁻¹) [14]
422,78	m	23653	F-746 }	746B ₁
422,86	m	23649	F-746 }	746B ₁
423,23	m	23628	A-852 }	855B ₂
423,31	m	23624	A-856 }	855B ₂
423,44	w	23616	B-853	855B ₂
423,59	w	23608	C-845	855B ₂
423,95	m	23587	D-850 }	855B ₂
424,05	m	23582	D-855 }	855B ₂
424,24	vs	23572	E-850 }	855B ₂
424,31	vs	23567	E-855 }	855B ₂
424,67	s	23548	F-851 }	855B ₂
424,74	s	23544	F-855 }	855B ₂
425,02	w	23528	G-843 }	855B ₂
425,17	w	23520	G-851 }	855B ₂
425,52	mw	23500	H-850 }	855B ₂
425,62	mw	23495	H-855 }	855B ₂
425,75	m	23488	E-934	937B ₁
425,88	vw	23481	I-850	855B ₂
426,20	w	23463	F-936	937B ₁
426,40	w	23452	J-856	855B ₂
426,66	vw	23438	G-933	937B ₁
427,09	vw	23414	H-936	937B ₁
427,45	w	23395	I-936	937B ₁
427,67	vw	23383	D-1054	1070A ₁
427,86	w	23372	J-936	937B ₁
428,12	mw	23358	E-1064	1070A ₁
428,30	w	23348	F-1051	1070A ₁
428,45	w	23340	A-1140	1133A ₁
428,62	w	23331	B-1136	1133A ₁
428,75	vw	23324	C-1129	1133A ₁
429,23	w	23297	D-1140	1133A ₁
429,45	mw	23285	E-1137	1133A ₁
429,89	w	23262	F-1137	1133A ₁
430,76	w	23215	H-1134	1133A ₁
431,17	w	23193	I-1134	1133A ₁
431,45	vw	23177	J-1131	1133A ₁
431,94	mw	23151	E-1264	564 + 706
432,20	vw	23138	F-1261	564 + 706
432,37	w	23129	A-1351	1352B ₂
432,55	w	23119	D-1318	1316A ₁
432,68	w	23112	B-1357	1352B ₂
432,83	mw	23104	E-1318	1316A ₁
433,11	vw	23089	F-1310	1316A ₁
433,26	w	23081	D-1356	1352B ₂
433,45	m	23071	E-1351 }	1352B ₂
433,52	m	23067	E-1355 }	1352B ₂
433,93	m	23045	F-1354	1352B ₂

(suite)

TABLEAU 2 (suite)

Longueur d'onde (nm)	I ^a	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Analyse	Raman et IR (cm ⁻¹) [14]
434,19	vw	23031	G-1340	1352B ₂
434,68	w	23006	H-1344	1352B ₂
435,00	w	22989	E-1433	1429A ₁
435,31	vw	22972	F-1427	1429A ₁
435,57	vw	22958	D-1479 }	1476A ₁
435,65	vw	22954	D-1483 }	1476A ₁
435,87	w	22943	E-1479	1476A ₁
436,30	w	22920	F-1479	1476A ₁
436,77	vw	22896	G-1475	1476A ₁
437,19	m	22873	D-1564	1559A ₁
437,36	m	22863	E-1559 }	1559A ₁
437,46	m	22859	E-1563 }	1559A ₁
437,81	w	22841	F-1558	1559A ₁
437,98	m	22832	D-1605	1601A ₁
438,29	s	22816	E-1606	1601A ₁
438,72	ms	22793	F-1606	1601A ₁
438,98	w	22780	G-1591	1601A ₁
439,67	mw	22744	H-1606	1601A ₁
440,08	vw	22723	I-1608	1601A ₁
440,77	w	22687	J-1621?	1601A ₁
441,28	vw	22661	A-1819	1601 + 216
441,46	vw	22652	B-1817	1601 + 216
442,38	w	22605	E-1817	1601 + 216
442,92	w	22578	F-1821	1601 + 216
443,46	vw	22550	G-1821	1601 + 216
443,53	m	22546	E-1876 }	936 × 2
443,61	m	22542	E-1880 }	936 × 2
443,98	w	22524	F-1875 }	936 × 2
444,07	w	22519	F-1880 }	936 × 2
444,20	vw	22512	I-1819	1601 + 216
444,45	vw	22500	A-1980	855 + 1133
444,54	vw	22495	J-1813	1601 + 216
445,68	mw	22438	E-1984 }	855 + 1133
445,79	w	22432	E-1990 }	855 + 1133
445,88	vw	22427	J-1881	936 × 2
446,22	mw	22411	F-1988	855 + 1133
446,42	w	22400	?	
446,68	w	22387	G-1984	855 + 1133
446,93	vw	22375	?	
447,09	vw	22367	H-1983 }	855 + 1133
447,17	vw	22363	H-1991 }	855 + 1133
447,35	vw	22354	I-1977	855 + 1133
447,69	w	22337	J-1971	855 + 1133
448,06	m	22318	A-2162 }	1601 + 564
448,21	w	22311	A-2169 }	1601 + 564
448,57	vw	22293	C-2160	1601 + 564

(suite)

TABLEAU 2 (suite)

Longueur d'onde (nm)	I^a	Nombre d'onde (cm^{-1})	Analyse	Raman et IR (cm^{-1}) [14]
449,01	vw	22271	D-2166 }	1601 + 564
449,18	m	22263	D-2174 }	1601 + 564
449,33	ms	22255	E-2167 }	1601 + 564
449,42	m	22251	E-2171 }	1601 + 564
449,70	w	22237	F-2162 }	1601 + 564
449,82	mw	22231	F-2168 }	1601 + 564
450,26	vw	22209	G-2162	1601 + 564
450,78	vw	22184	H-2166 }	1601 + 564
450,88	vw	22179	H-2171 }	1601 + 564
451,03	vw	22172	A-2308	1601 + 706
451,34	w	22156	B-2313	1601 + 706
451,57	w	22145	C-2308	1601 + 706
452,05	w	22121	D-2316	1601 + 706
452,28	mw	22110	E-2312	1601 + 706
452,69	mw	22090	F-2309	1601 + 706
453,00	m	22075	?	
453,30	vw	22060	G-2311	1601 + 706
453,58	m	22047	?	
453,77	vw	22038	H-2312	1601 + 706
453,84	vw	22034	?	
454,08	m	22022	A-2458	1601 + 855
454,33	vw	22011	B-2458	1601 + 855
454,44	w	22005	C-2448 }	1601 + 855
454,55	vw	22000	C-2453 }	1601 + 855
454,89	m	21984	D-2453 }	1601 + 855
455,02	vw	21977	D-2460 }	1601 + 855
455,20	s	21968	E-2454 }	1601 + 855
455,28	s	21965	E-2457 }	1601 + 855
455,69	ms	21945	F-2454 }	1601 + 855
455,78	ms	21940	F-2459 }	1601 + 855
456,23	vw	21919	G-2452 }	1601 + 855
456,45	vw	21908	G-2463 }	1601 + 855
456,68	w	21897	D-2540	1601 + 936
456,94	mw	21885	E-2537	1601 + 936
457,44	vw	21861	F-2538	1601 + 936
457,92	vw	21838	G-2533	1601 + 936
458,84	w	21794	I-2537	1601 + 936
459,27	w	21774	J-2534	1601 + 936
460,24	vw	21728	C-2725	1601 + 1133
460,67	vw	21708	D-2729	1601 + 1133
461,15	w	21685	E-2737	1601 + 1133
461,67	vw	21660	F-2739	1601 + 1133
462,64	w	21615	H-2735	1601 + 1133
463,22	vw	21588	I-2743	1601 + 1133
463,91	vw	21556	?	
464,00	vw	21552	?	
464,62	vw	21523	A-2957	1601 + 1352
464,86	vw	21512	B-2957	1601 + 1352

(suite)

TABLEAU 2 (suite)

Longueur d'onde (nm)	I ^a	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Analyse	Raman et IR (cm ⁻¹) [14]
465,03	vw	21504	C-2949	1601 + 1352
465,34	vw	21489	D-2948	1601 + 1352
465,77	w	21470	E-2952 }	1601 + 1352
465,85	w	21466	E-2956 }	1601 + 1352
466,33	vw	21443	F-2956 }	1601 + 1353
466,39	vw	21441	F-2958 }	1601 + 1352
467,62	vw	21385	H-2965	1601 + 1352
468,12	vw	21362	I-2969	1601 + 1352
468,44	vw	21347	J-2961 }	1601 + 1352
468,51	vw	21344	J-2964 }	1601 + 1352
470,13	vw	21270	A-3210	1601 × 2
470,30	w	21263	B-3206	1601 × 2
470,40	w	21259	C-3194	1601 × 2
470,96	w	21233	D-3204	1601 × 2
471,37	m	21215	E-3207	1601 × 2
471,66	w	21202		?
471,89	w	21191	F-3208	1601 × 2
477,48	w	20943	E-3479	1601 + 937 × 2
479,98	w	20834	E-3588	1601 + 855 + 1133
480,57	w	20808	F-3591	1601 + 855 + 1133
482,71	w	20716	A-3763	1601 × 2 + 564
483,97	w	20663	D-3774	1601 × 2 + 564
484,15	w	20655	E-3767	1601 × 2 + 564
485,05	vw	20616	F-3783	1601 × 2 + 564
490,72	w	20378	D-4059	1601 × 2 + 855
491,01	mw	20366	E-4056 }	1601 × 2 + 855
491,07	mw	20364	E-4058 }	1601 × 2 + 855
492,66	vw	20298	H-4052	1601 × 2 + 855
493,03	vw	20283	I-4048	1601 × 2 + 855
493,61	vw	20259	J-4049	1601 × 2 + 855

^aI, intensité: vw, très faible, w, faible; m, moyenne; s, forte; vs, très forte.

de composantes de ce multiplet, comparé au multiplet du spectre de fluorescence, peut être expliqué par la levée de dégénérescence totale ou partielle de l'état triplet due, d'une part, aux déformations des états électroniques, d'autre part à l'abaissement de température qui augmente considérablement le temps de relaxation spin-réseau. Selon le site occupé par la molécule de dibenzothiophène dans la matrice d'heptane, les déformations de l'état triplet peuvent être différentes donc provoquer une répartition différente des sous-niveaux. Il est à remarquer également que certaines des vibrations les plus intenses présentent des raies dédoublées, en particulier la 855 B₂ (Fig. 2(c)). L'état actuel de nos investigations ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'un éclatement supplémentaire lié à la symétrie de telle ou telle vibration, d'un phénomène thermique ou phononique.

L'étude cinétique et thermique de ce spectre, ainsi que l'amélioration des conditions expérimentales d'intensité et de résolution, devraient apporter des éléments d'appréciation importants concernant la nature des composantes du multiplet et la précision de l'analyse vibrationnelle.

Remerciements

Nous remercions vivement Madame Evelyne Combet et Monsieur Claude Fachinger pour leur collaboration technique.

Références

- 1 R. N. Nurmukhametov et G. V. Gobov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 18 (2) (1965) 126.
- 2 A. Bree et R. Zwarich, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 621.
- 3 R. N. Akhobadze, L. D. Melikadze, T. A. Teplitskaya et L. F. Utkina, *J. Appl. Spectrosc.*, 27 (2) (1977) 1010.
- 4 R. N. Akhobadze, L. F. Utkina et T. A. Teplitskaya, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 77 (1) (1975) 101.
- 5 A. Colmsjö, Y. Zebuhr et C. Ostman, *Chem. Scr.*, 24 (1984) 95.
- 6 A. Marty et P. Viallet, *J. Photochem.*, 3 (1974) 133.
- 7 E. V. Shpol'skii, *Sov. Phys. Usp.*, 5 (3) (1962) 522.
- 8 T. N. Bolotnikova, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 7 (2) (1959) 138.
- 9 A. Ciais, *J. Chim. Phys.*, 58 (2) (1961) 190.
- 10 M. Vala, J. Hurst et I. Trabjerg, *Mol. Phys.*, 43 (6) (1981) 1219.
- 11 C. Pfister, *Thèse*, Grenoble, 1973.
- 12 A.-M. Merle, *Thèse*, Bordeaux, 1978.
- 13 L. Paturel, J. Jarosz, C. Fachinger et J. Subtil, *Anal. Chim. Acta*, 147 (1983) 381.
- 14 A. Bree et R. Zwarich, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 599.