

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude des Spectres D'Absorption et D'Emission a Temperature Ambinate et à 77 K de Monocristaux Purs et Epais de Trois Composes Heterocycliques sologues de L'Anthracene: le Thioxanthene, le Thianthrene et la Phenoxathine

Michele Vial^a & Michel Martin-bouyer^a

^a Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire,
Universite de Savoie, Faculté des Sciences et
des Techniques de Chambéry, B.P. 1104, 73011,
Chambéry, Cadex

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Michele Vial & Michel Martin-bouyer (1981): Etude des Spectres D'Absorption et D'Emission a Temperature Ambinate et à 77 K de Monocristaux Purs et Epais de Trois Composes Heterocycliques sologues de L'Anthracene: le Thioxanthene, le Thianthrene et la Phenoxathine, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 71:3-4, 219-232

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108072323>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude des Spectres D'Absorption et D'Emission a Temperature Ambiante et à 77 K de Monocristaux Purs et Epais de Trois Composes Hetero- cycliques Isologues de L'Anthracene: le Thioxanthene, le Thianthrene et la Phenoxathine†

Absorption and Emission Spectra Investigation at Room Temperature and 77 K of Pure and Thick Single Crystals of Three Heterocyclic Related to Anthracene Compounds: Thioxan- thene, Thianthrene and Phenoxathiin

MICHELE VIAL and MICHEL MARTIN-BOUYER

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, Faculté des
Sciences et des Techniques de Chambéry, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cedex*

(Received December 3, 1980)

L'étude des spectres des monocristaux a permis de constater que les spectres des différents produits en solution liquide sont très peu déplacés par rapport aux spectres en phase solide, les mono-

† Nom et adresse de la personne qui doit corriger les épreuves: Mme Vial Michèle, Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, Faculté des Sciences et des Techniques de Chambéry, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cedex.

cristaux se comportant alors comme un "gaz orienté". Pour la première transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$, l'accord entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux est satisfaisant avec une valeur de β , unique pour les trois composés étudiés, très proche de la valeur de β déterminée à partir du spectre du benzène.

Les hétéroatomes jouent un rôle très important dans l'efficacité des conversions intersystèmes $S_1 \rightsquigarrow T_n$ et tendent à éteindre la fluorescence en favorisant l'émission retardée phosphorescente. Cette émission apparaît même à température ambiante dans le cas de la phénoxathine et du thianthrène.

Studies of single crystals spectra lead us to conclude that, comparatively to fluid solutions, solid state compounds spectra are very slightly shifted, assuming thus an "oriented gas" behavior. In the first electronic $S_0 \rightarrow S_1$ transition, we note a good agreement between theoretical calculations and experimental results, with only a β value for the three compounds, very close to that deduced from benzene spectrum.

The heteroatoms take an important part in intersystem crossings $S_1 \rightsquigarrow T_n$ efficiency and lead to quench fluorescence in aid of phosphorescence delayed emission. This delayed emission appears even at room temperature for phenoxathiin and thianthrene.

INTRODUCTION

Des travaux réalisés par Jardon¹ sur ces mêmes produits en solution liquide diluée font apparaître des résultats particulièrement intéressants au niveau des transitions non radiatives $S_1 \rightsquigarrow T_1$, du fait de la présence d'hétéroatomes dans les molécules. Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer si ces résultats étaient reproductibles en milieu solide et si les spectres électroniques obtenus présentaient une certaine corrélation entre eux selon le nombre et la taille des hétéroatomes contenus dans les molécules. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, dans les spectres d'absorption, les niveaux S_1 du thioxanthène et du thianthrène à des énergies comparables à celles que Jardon avait déduites indirectement de diverses observations puisque, pour les solutions liquides, ces niveaux n'étaient pas détectables dans les spectres d'absorption. Nous présentons également dans ce travail les niveaux d'énergie théoriques de ces molécules calculés à partir de la théorie des groupes et de la méthode LCAO-MO, et la comparaison avec les résultats expérimentaux notamment en ce qui concerne la valeur de β spectroscopique.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Echantillons

Les différents produits chimiques du commerce (Merck) ont été purifiés selon diverses méthodes. Ils ont été d'abord chromatographiés sur colonne de gel de silice dans l'éther de pétrole, puis recristallisés trois fois dans l'éthanol ultrapur pour le thioxanthène et le thianthrène et dans le méthanol pour la phénoxathine.

La préparation des monocristaux a été effectuée dans un four de Bridgman pour le thioxanthène et le thianthrène et dans un four à fusion de zone pour la phénoxathine, ces deux dispositifs ayant été conçus et réalisés au laboratoire.

2) Montages optiques

Enregistrement des spectres d'émission (Figure 1) La face avant du cristal, orientée à 45° du faisceau incident, est excitée directement par une lampe à arc au mercure SP 1000 Philips dont nous sélectionnons les longueurs d'onde

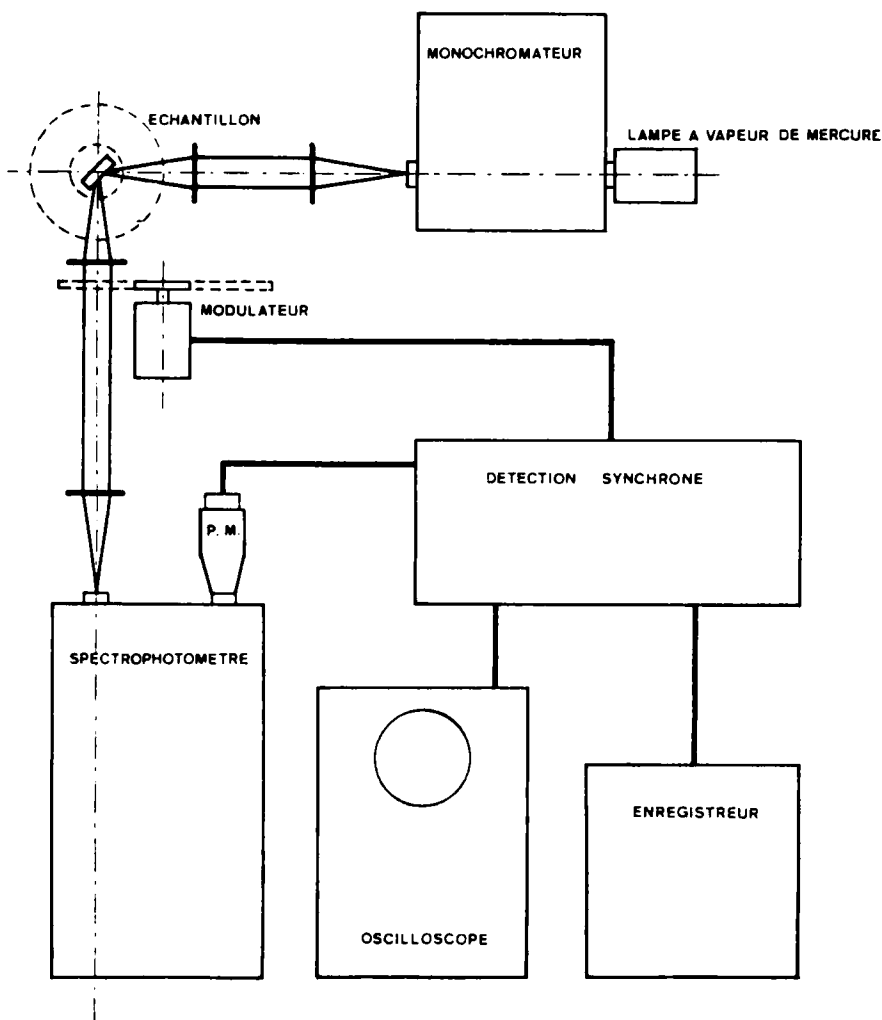


FIGURE 1 Montage pour enregistrement des spectres de fluorescence.

grâce à un monochromateur D330 (Rank Precision Industries), de type symétrique Czerny-Turner, équipé d'un réseau plan 1200 traits/mm.

L'émission simultanée est analysée par un spectromètre Monospek D400 (R.P.I.) équipé également d'un réseau plan 1200 traits/mm. Ce spectromètre est muni d'un photomultiplicateur EMI 6256S caractérisé par un très faible courant d'obscurité (0,1 nA) et un gain élevé (82 $\mu\text{A/lumen}$) et dont la photocathode permet de détecter des radiations comprises entre 180 nm et 550 nm avec un rendement quantique acceptable. L'anode de ce photomultiplicateur est reliée au premier étage du préamplificateur d'un amplificateur synchrone à détection de phase accordée sur la fréquence du modulateur de lumière constitué par un disque à deux pales placé sur le faisceau d'observation.

Enregistrement des spectres d'absorption (Figure 2) Le matériel utilisé pour l'analyse des longueurs d'onde et la détection est le même que celui utilisé pour les spectres de luminescence. La source est une lampe Norma iode H_i de 55 watts. Cette lampe a une réponse en intensité permettant une utilisation efficace entre 320 et 550 nm. Pour les longueurs d'onde inférieures, on utilise une lampe Xenon XBO 250 watts qui possède un fond continu plus étendu.

Pour tenir compte de la courbe de réponse de la source, pour chaque spectre d'absorption d'intensité I , nous enregistrons le spectre de la lampe seule d'intensité I_0 dans les mêmes conditions opératoires. Le tracé de la courbe $\log I_0/I = f(\lambda)$ permet de déterminer avec plus de précision les maxima d'absorption.

Les mesures à basse température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat à immersion rempli d'azote liquide.

RESULTATS

1) Thioxanthène

a) Absorption Le spectre d'absorption du thioxanthène a été réalisé à partir de cristaux de 1 mm d'épaisseur. La courbe $\log I_0/I = f(\lambda)$ est montrée en Figure 3. A température ambiante, nous observons un début d'absorption à partir de 22200 cm^{-1} (450 nm), un premier maximum à 27000 cm^{-1} (370 nm) et, ensuite, une absorption très intense à partir de 30800 cm^{-1} (325 nm). A 77 K, le spectre a une allure pratiquement identique: la partie d'absorption très intense commence vers 30000 cm^{-1} et présente une pente plus importante.

b) Emission Les spectres d'émission ont été réalisés également sur des cristaux de 1 mm d'épaisseur. A température ambiante, avec une longueur d'onde d'excitation égale à 280 nm, le spectre d'émission commence à partir de 34500 cm^{-1} (290 nm), présente un maximum à 30300 cm^{-1} (330 nm) et se termine vers 26300 cm^{-1} (380 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 3650 cm^{-1} (41 nm), ainsi qu'on peut le constater sur la Figure 3. Ce spectre chevauche le spec-

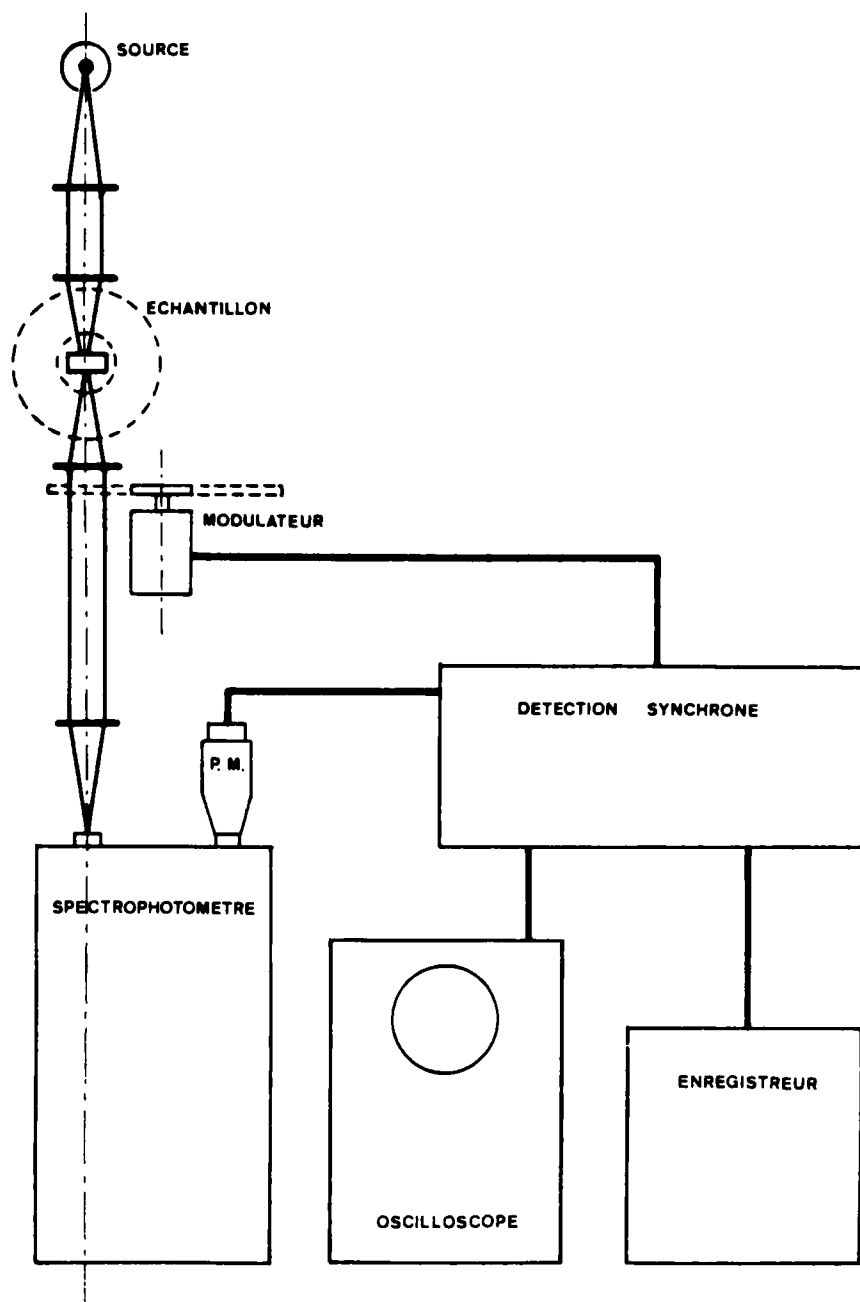


FIGURE 2 Montage pour enregistrement graphique des spectres d'absorption.

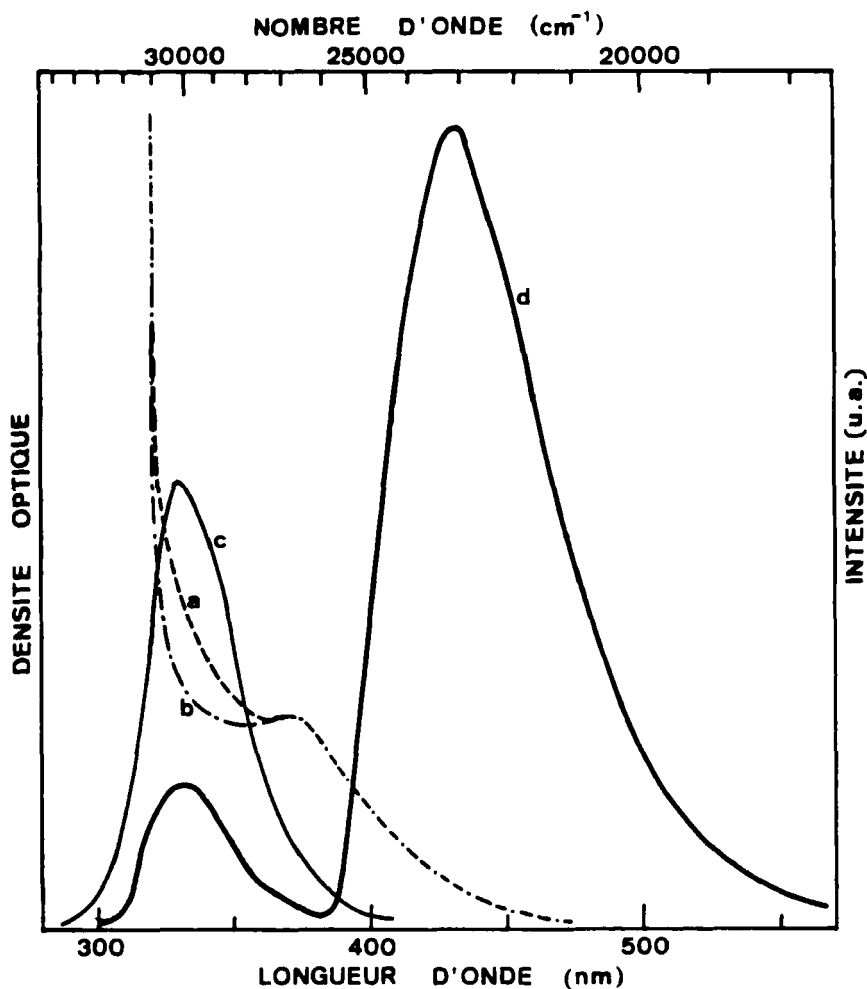


FIGURE 3 Spectres d'absorption et d'émission d'un monocristal de thioxanthène (a) Spectre d'absorption à 293 K; (b) Spectre d'absorption à 77 K; (c) Spectre d'émission à 293 K; (d) Spectre d'émission à 77 K.

tre d'absorption dans sa partie la plus intense et nous avons vérifié que cette émission n'est pas retardée et qu'il s'agit bien de l'émission de fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$ de la molécule de thioxanthène, en accord avec les résultats de la littérature.^{1,2}

On peut donc penser que l'absorption très intense, commençant à 29400 cm^{-1} , correspond à la première transition permise $S_0 \rightarrow S_1$ du thioxanthène. En tenant compte de l'imprécision due à la largeur de la bande et, éventuellement, aux phénomènes d'auto-absorption, la comparaison du spectre d'ab-

sorption et du spectre de fluorescence nous permet de situer cette transition autour de 31000 cm^{-1} .

La première bande de maximum 27000 cm^{-1} (370 nm) observée sur le spectre d'absorption pourrait être attribuée, compte tenu de l'épaisseur de nos échantillons et de la présence d'un atome lourd, à une absorption $S_0 \rightarrow T_1$ ou bien à la présence d'une impureté.

Examinons ces deux hypothèses:

s'il s'agissait d'une impureté, on devrait observer un spectre de fluorescence commençant vers 370 nm, pouvant éteindre par transfert d'énergie la fluorescence du thioxanthène. Au cas où cette impureté n'émettrait pas de fluorescence à température ambiante et transférerait intégralement l'énergie d'activation sur son niveau triplet, nous devrions observer un spectre longue durée à basse température, mais très décalé par rapport au spectre d'absorption. Cette hypothèse n'est pas en accord avec nos résultats.

s'il s'agit d'une absorption $S_0 \rightarrow T_1$, on doit observer un spectre d'émission $T_1 \rightarrow S_0$ chevauchant ce spectre d'absorption, spectre dont l'intensité augmenterait pour une diminution de température. Cette émission se faisant en compétition avec la fluorescence, on devrait observer une diminution de l'intensité du spectre de fluorescence à basse température. C'est très exactement ce que nous observons: le spectre d'émission, réalisé dans les mêmes conditions mais à 77 K, présente une zone identique au spectre fait à température ambiante mais trois fois moins intense en moyenne, suivie d'un spectre très intense (facteur 5 en moyenne), commençant à 26000 cm^{-1} (385 nm), présentant un maximum vers 23000 cm^{-1} (435 nm) et se terminant vers 19000 cm^{-1} (530 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 3650 cm^{-1} (70 nm). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré le temps de vie de cette émission. A 77 K, il est de 20 ms environ. Il est donc possible de situer le premier niveau triplet vers 25000 cm^{-1} (400 nm).

2) Thianthrène

a) Absorption A température ambiante, le spectre d'absorption $\log I_0/I = f(\lambda)$ d'un monocristal de thianthrène de 1 mm d'épaisseur commence à 27400 cm^{-1} (365 nm) et devient très intense au-dessus de 27800 cm^{-1} (au-dessus de 360 nm) (Figure 4). Le spectre d'absorption d'une lame mince de quelques microns d'épaisseur montre une zone d'absorption de 33900 cm^{-1} (295 nm) à 41670 cm^{-1} (240 nm), avec des maxima vers 36600 cm^{-1} (273 nm) et 40000 cm^{-1} (250 nm), puis absorption très intense à partir de 42000 cm^{-1} (238 nm) (Figure 5). A température de l'azote liquide, nous observons des spectres pratiquement identiques.

La zone d'absorption déterminée sur le spectre de lame mince coïncide en partie avec le spectre d'absorption du thianthrène en solution dans le cyclo-

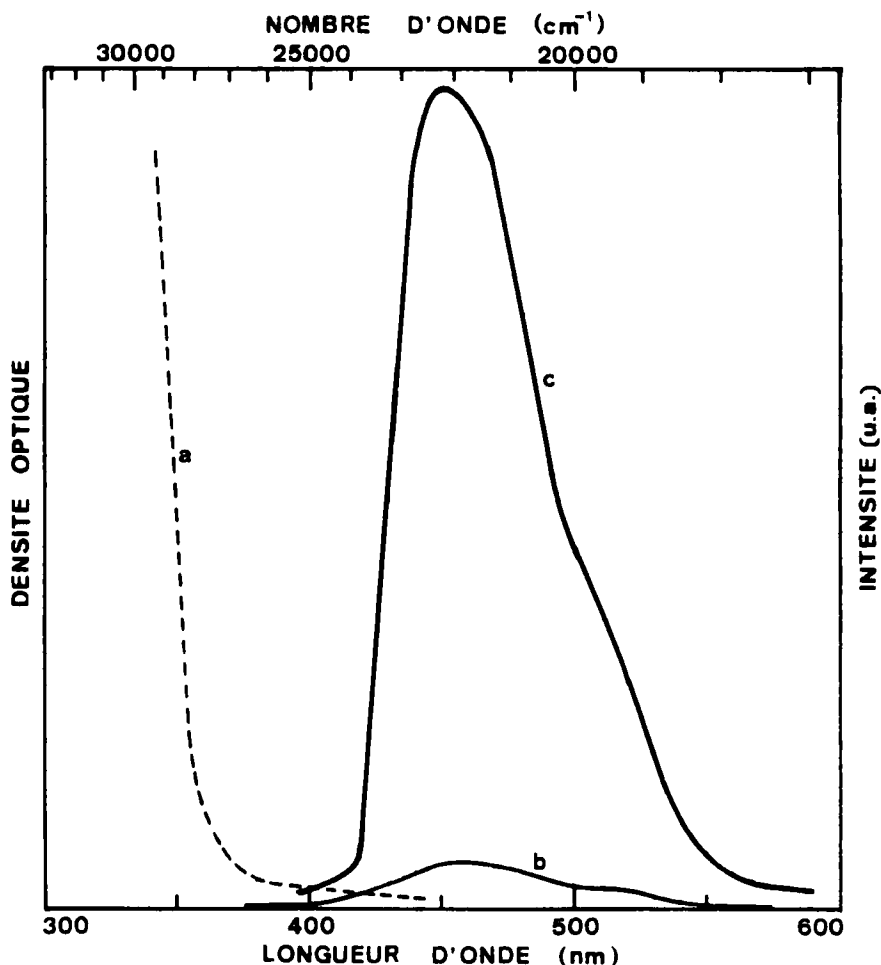


FIGURE 4 Spectres d'absorption et d'émission d'un monocristal de thianthrène (a) Spectre d'absorption à 77 K et 293 K; (b) Spectre d'émission à 293 K; (c) Spectre d'émission à 77 K.

hexane observé par Jardon. Comme le pressent celui-ci, cette bande d'absorption ne correspond pas à l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ mais à une transition supérieure. La première transition serait donc celle que nous observons sur le spectre d'absorption du cristal aux alentours de 28000 cm^{-1} .

b) Emission Les spectres d'émission du thianthrène (Figure 4) ont été réalisés sur des cristaux de 1 mm d'épaisseur avec une longueur d'onde d'excitation égale à 303 nm. A température ambiante, le spectre d'émission commence vers 25000 cm^{-1} (400 nm), présente un maximum à 21700 cm^{-1} (460 nm) et se

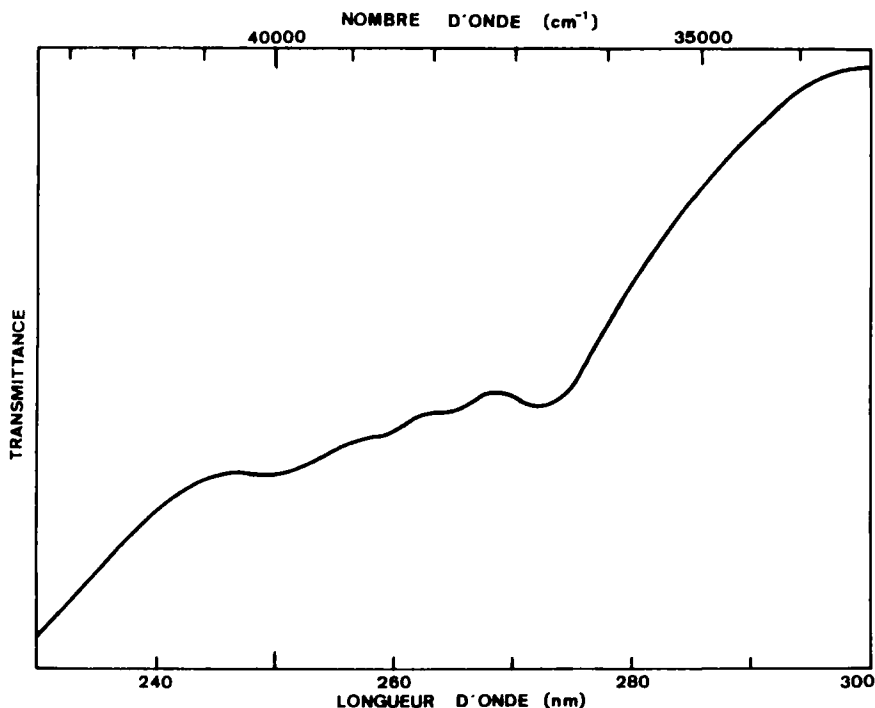


FIGURE 5 Spectre d'absorption d'une lame mince de thianthrene.

termine vers 18000 cm^{-1} (560 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 3800 cm^{-1} (de 426 à 509 nm).

A 77 K, le spectre commence vers 24400 cm^{-1} (410 nm), présente un maximum à 22200 cm^{-1} (450 nm) et se termine vers 18200 cm^{-1} (550 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 3050 cm^{-1} (de 430 à 495 nm) (Figure 4). Outre un léger resserrement de la bande dû à l'abaissement de température, on peut remarquer que ces deux spectres sont très semblables, le spectre à basse température étant environ 20 fois plus intense que celui à température ambiante. Les mesures de temps de déclin de ces émissions (que nous développerons dans un travail ultérieur) donnent, comme temps de vie, 4 ms à 290 K et 15 ms à 77 K. L'évolution du temps de vie et de l'intensité avec la température permet de supposer que cette émission longue durée est la désactivation radiative de l'état triplet $T_1 \rightarrow S_0$. Le transfert $S_1 \rightarrow T_1$ est très efficace du fait de la présence de deux atomes de soufre dans la molécule. Le spectre d'excitation que nous avons effectué à température ambiante montre que nous obtenons toujours le même spectre d'émission jusqu'à $\lambda_{ex} = 410\text{ nm}$. Au-dessus de cette valeur, toute émission cesse. Il existe donc une zone d'absorption (très faible

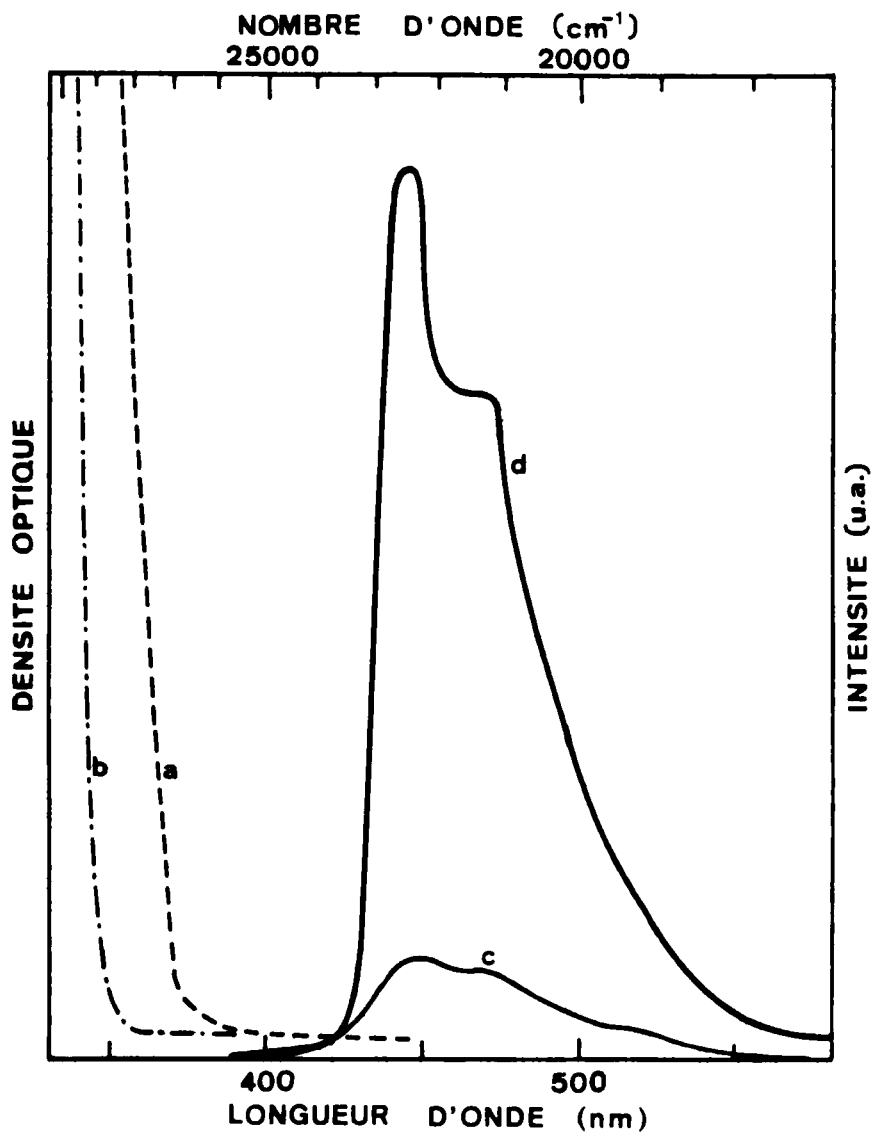


FIGURE 6 Spectres d'absorption et d'émission d'un monocrystal de phénioxathine (a) Spectre d'absorption à 293 K; (b) Spectre d'absorption à 77 K; (c) Spectre d'émission à 293 K; (d) Spectre d'émission à 77 K.

puisque'elle n'apparaît pas sur le spectre d'absorption) entre 365 nm et 410 nm qui pourrait correspondre à l'absorption du niveau triplet.

3) Phénioxathine

a) Absorption A température ambiante, le spectre d'absorption $\log I_0/I = f(\lambda)$ d'un monocristal de phénioxathine de 1 mm d'épaisseur commence vers 27000 cm^{-1} (370 nm) (Figure 6). A 77 K, le spectre est plus resserré à la base et commence à partir de 28500 cm^{-1} (350 nm). Cette valeur coïncide bien avec le spectre d'absorption de la phénioxathine en solution fait par Jardon.

b) Emission A température ambiante, le spectre d'émission d'un monocristal de phénioxathine est très peu intense. Ce spectre a été réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 313 nm. Il débute vers 23800 cm^{-1} (420 nm), présente un maximum d'intensité à 22200 cm^{-1} (450 nm), un second maximum à 21700 cm^{-1} (470 nm) et décroît progressivement jusqu'à 17250 cm^{-1} (580 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 3450 cm^{-1} (de 430 nm à 505 nm) (Figure 6).

A 77 K, pour la même longueur d'onde d'excitation, l'émission est beaucoup plus intense (80 à 100 fois plus). Le spectre commence à 23500 cm^{-1} (425 nm), présente un premier maximum à 22500 cm^{-1} (440 nm) suivi d'un second maximum moins intense à 21400 cm^{-1} (467 nm) et se termine vers 17850 cm^{-1} (560 nm) avec une largeur de bande à mi-hauteur égale à 2450 cm^{-1} (de 433 nm à 485 nm).

On remarque que ces deux spectres sont pratiquement identiques, le spectre à 77 K présentant une bande plus étroite.

Le début du spectre d'émission est éloigné de 5000 cm^{-1} environ du début du spectre d'absorption, ce qui montre que cette émission ne peut pas être due à la transition $S_1 \rightarrow S_0$.

Les mesures de temps de vie montrent que la durée de vie à température ambiante est de 6,5 ms et, à 77 K, de 45 ms. L'évolution de l'intensité et de la durée de vie en fonction de la température montre, comme pour le thianthrène, qu'il s'agit d'une émission de phosphorescence. La conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ est rendue très efficace, même à température ambiante, par la présence d'un atome de soufre et d'un atome d'oxygène dans la molécule.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

1) Calcul des niveaux électroniques moléculaires

Ces calculs ont été menés à partir de la théorie des groupes et de la méthode LCAO-MO, à l'aide des coefficients déterminés par LaMotte et Berthier³ concernant les intégrales coulombiennes et les intégrales d'échange relatives au

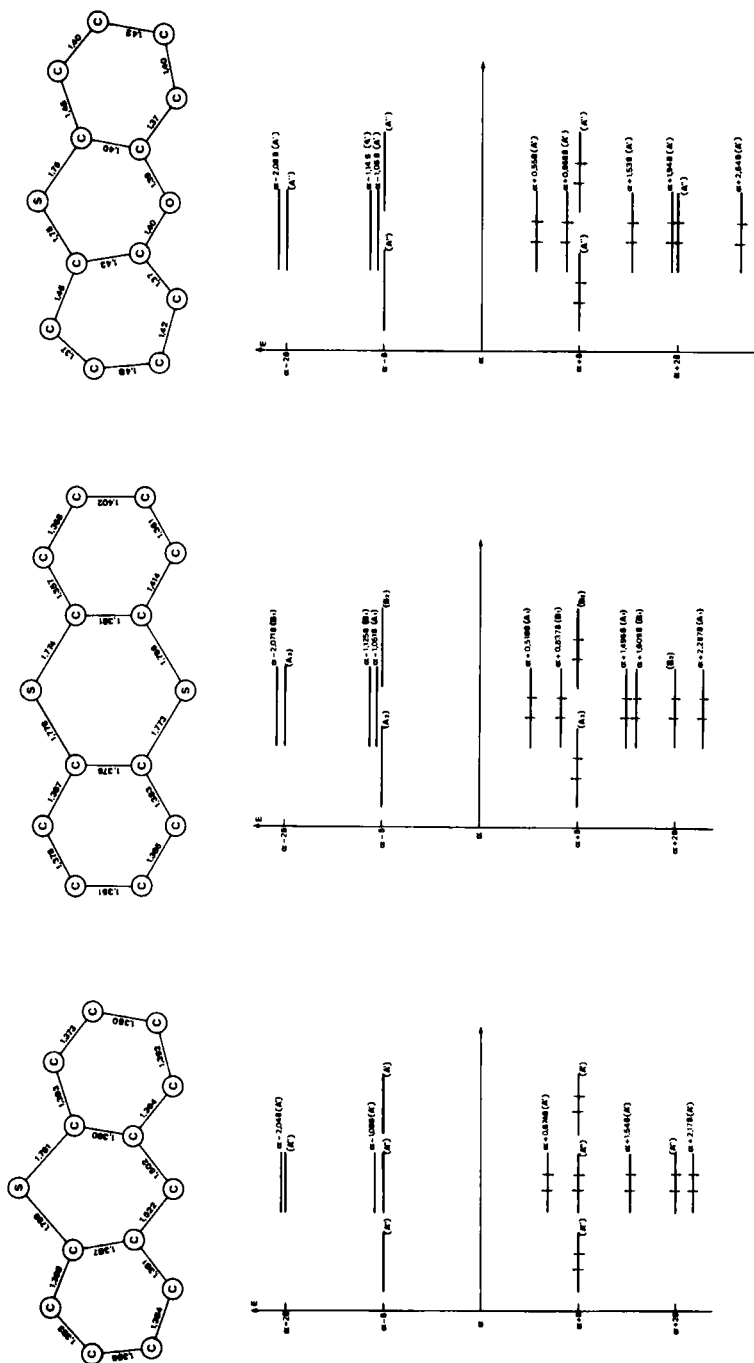


FIGURE 7 Représentation des molécules et des diagrammes des niveaux d'énergie pour les trois composés étudiés: (a) Thioxanthène; (b) Thianthrene; (c) Phénoxathine

soufre ou à l'oxygène. Nous présentons en Figure 7 les structures des trois molécules étudiées⁴⁻⁶ ainsi que les diagrammes des niveaux d'énergie correspondants. Il faut ajouter également que ces trois molécules, contrairement à la molécule d'anthracène, ne sont pas planes, mais pliées selon leur axe médian et, qu'en milieu non condensé, elles sont animées d'un mouvement "d'ailes de papillon" autour de cet axe.

D'après le calcul des orbitales moléculaires, la première transition de l'anthracène a une énergie $\Delta E = 0,828 \beta$. Expérimentalement, elle se situe vers 27000 cm^{-1} pour la molécule isolée, ce qui donne une valeur spectroscopique de β d'environ 32000 cm^{-1} . Pour les trois molécules étudiées ici, nous trouvons:

	ΔE (calc.)	ΔE (exp.) en cm^{-1}	Valeur spectroscopique de β en cm^{-1}
Thioxanthène	$1,674 \beta$	31000	~ 18500
Thianthrène	$1,518 \beta$	28000	~ 18450
Phénoxathine	$1,55 \beta$	28500	~ 18400

Cette valeur de β est pratiquement identique pour les trois composés et très différente de celle trouvée pour l'anthracène. Par contre, elle est très proche du β spectroscopique calculé à partir du spectre du benzène, ce qui tendrait à montrer que ces molécules se comportent, du point de vue de la conjugaison, comme des cycles benzéniques juxtaposés, la résonance au niveau du cycle central étant fortement diminuée par la pliure des molécules et la présence des hétéroatomes.

2) Propriétés spectroscopiques

Dans les trois produits étudiés, les spectres d'absorption que nous avons obtenus à partir de cristaux relativement épais présentent une absorption intense coïncidant assez bien, compte tenu des différences de concentration, avec le début des spectres d'absorption enregistrés par Jardon¹ sur ces mêmes produits en solution diluée (10^{-3} M.l^{-1}) dans le cyclohexane.

Nous confirmons l'hypothèse de Jardon concernant l'existence du niveau S_1 du thioxanthène vers 320 nm et du niveau S_1 du thianthrène vers 330-340 nm puisque, dans les cristaux, la concentration des molécules permet l'observation directe de cette absorption. Bien qu'approximatif, le calcul des niveaux d'énergie par la méthode des orbitales moléculaires tend à montrer, dans chaque composé, qu'il existe des niveaux excités supérieurs proches du S_1 .

En fait ces résultats montrent que, dans la maille cristalline, les interactions intermoléculaires sont faibles et, qu'en première approximation, ces cristaux se comportent comme des "gaz orientés".

En ce qui concerne les spectres d'émission, nous avons pu constater que, alors que l'anthracène présente à basse température un spectre de raies d'émission fines, les trois isologues étudiés montrent tous, même à très basse température, des bandes d'émission larges et non structurées. Pour le thioxanthène, on observe un spectre de fluorescence à température ambiante et un spectre de phosphorescence à température de l'azote liquide. Le thianthrène et la phénoxathine n'émettent pas de fluorescence, ni à 293 K, ni à 77 K, mais produisent de la phosphorescence dont l'intensité augmente fortement lorsqu'on abaisse la température. On sait que la présence d'un atome de soufre ou d'oxygène dans une molécule augmente considérablement le couplage spin-orbite entre les fonctions d'onde des états singulet et triplet et, de ce fait, augmente la probabilité des transitions entre états de multiplicités différentes, c'est-à-dire d'une part les conversions intersystèmes $S_1 \rightsquigarrow T_n$ et d'autre part les transitions, radiatives ou non, de l'état triplet T_1 vers l'état fondamental. Un résultat de cet accroissement des couplages spin-orbite est l'extinction de la fluorescence au profit du peuplement de l'état triplet. L'évolution des spectres d'émission, depuis l'anthracène qui ne possède pas d'hétéroatome vers le thioxanthène qui a un atome de soufre puis vers le thianthrène et la phénoxathine qui ont deux hétéroatomes, montre bien l'influence de ces atomes "lourds" sur l'efficacité des transferts singulet-triplet qui éteignent la fluorescence.

Bibliographie

1. P. Jardon, Thèse d'Etat, U.S.M. Grenoble (1973).
2. R. Badiello, E. M. Fielden et S. C. Lillicrap, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, (Pergamon Press), **5**, 173-181 (1973).
3. B. LaMotte et G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, **63**, n° 3, 369-378 (1966).
4. J. A. Gillean, D. W. Phelps et A. W. Cordes, *Acta Cryst.*, **B29**, 2296 (1973).
5. I. Rowe et B. Post, *Acta Cryst.*, **11**, 372 (1958).
6. S. Hosoya, *Acta Cryst.*, **20**, 429 (1966).