



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“EFECTO DE LA ESTABILIDAD RELATIVA DEL PRIMER SINGULETE EXCITADO EN LA  
FOTOFÍSICA DE FLUORENOS SUBSTITUIDOS”**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:  
L. Q. RAFAEL EDUARDO LÓPEZ ARTEAGA**

**TUTOR: DR. JORGE PEÓN PERALTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**MÉXICO, D. F., OCTUBRE 2013**

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas al conocimiento.

Al Dr. Jorge Peón Peralta, por permitirme formar parte de su excelente grupo de trabajo, por su infinita paciencia, sus consejos y apoyo durante el tiempo de elaboración de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada (318574) a lo largo de los estudios de maestría.

A los miembros del jurado:

Dr. Miguel Antonio Costas Basín,  
Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa,  
Dra. María del Pilar Carreón Castro,  
Dr. Gabriel Ramos Ortíz,  
Dr. Tomás Rocha Rinza,

por sus valiosos comentarios y correcciones del contenido de esta tesis.

Al grupo de espectroscopía láser: César Guarín, Juan Pablo Villabona, Anne Stephansen, Gilma Granados, Luis Gutiérrez, Andrés Arroyo, Eddy Medina y Óscar Herrera por su apoyo, aportes y compañía.

Al DGTIC-UNAM por los recursos computacionales, al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el proyecto IN204211, “Estudios con resolución de femtosegundos de procesos moleculares mediados por intersecciones cónicas” y la beca recibida.

Este proyecto se llevó a cabo en el Laboratorio de espectroscopía láser del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Jorge Peón Peralta.

Algunos de los resultados de este proyecto se publicaron en *The Journal of Physical Chemistry B*:

**The Influence of Push–Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics.** Rafael López-Arteaga, Anne B. Stephansen, Cesar A. Guarin, Theis I. Sølling, and Jorge Peon, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013** 117 (34), 9947-9955

Así mismo se trabajó en conjunto en otro proyecto, cuyos resultados se publicaron en la misma revista:

**Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study.** Cesar A. Guarin, Juan. P. Villabona-Monsalve, Rafael López-Arteaga, and Jorge Peon, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013** 117 (24), 7352-7362

*A mis padres Fabiola y Vicente, a mis hermanos Francisco y Juan Pablo.*

*A mis primos David Enrique y Melisa.*

## RESUMEN

Estudios recientes han mostrado que cuando los compuestos nitroaromáticos son llevados a niveles superiores de energía sufren un cambio de espín electrónico ultrarrápido. En particular, se ha determinado que la presencia de un grupo nitro en la estructura aromática modifica drásticamente la fotofísica de estas moléculas provocando que dicho cambio de estado de espín electrónico se lleve a cabo primordialmente por el acoplamiento espín-órbita entre un estado singulete ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) y un estado triplete receptor ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Sin embargo, es posible que el cruce entre sistemas se produzca a través del acoplamiento con el primer triplete  $T_1$  que contenga carácter ( $n \rightarrow \pi^*$ ) parcial. Esta idea fue puesta a prueba modificando la estabilidad relativa del primer singulete excitado para que éste se sitúe energéticamente por arriba o por debajo del triplete receptor ( $n \rightarrow \pi^*$ ). El sistema en el cual se lleva a cabo esta modificación es la molécula del 2-nitrofluoreno (2-NF), junto con una molécula análoga la cual presenta un grupo dietilamino que resulta en la molécula del 2-dietilamino-7-nitrofluoreno (DEANF). La adición de este grupo permite a la molécula adquirir una configuración “push-pull” en el sistema aromático, con lo que se logra disminuir la energía del primer singulete excitado. Los resultados de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) predicen que, en efecto, para el 2-NF el triplete receptor se encuentra energéticamente por debajo del primer singulete excitado y que para el DEANF, el triplete mencionado se encuentra energéticamente por arriba del primer singulete. Al analizar las consecuencias del cambio en el ordenamiento de estados con la ayuda de espectros de absorción y fluorescencia, se encuentra que los resultados de rendimientos cuánticos de fluorescencia obtenidos para ambas moléculas indican que el 2-NF, el cual tiene un rendimiento cuántico menor a  $10^{-4}$ , presenta canales de desactivación del primer singulete excitado diferentes a la fluorescencia. Este hecho es consistente con la imposibilidad de detectar espectros de emisión por arriba del nivel de ruido instrumental. En cambio, para el DEANF, que presenta un rendimiento cuántico de 0.025 en ciclohexano, se confirma que el primer singulete excitado se desactiva mucho más eficientemente por el canal de fluorescencia en relación con el 2-NF. Curiosamente, el DEANF presenta dos bandas de emisión de fluorescencia en solventes polares, las cuales presentan un desplazamiento de Stokes muy marcado. Después de un análisis de las tendencias de estas bandas con la escala de polaridad multiparamétrica  $\pi^*$  y de determinar el valor de los momentos dipolares de los estados involucrados con la ayuda de la teoría de Kowski, se llegó a la conclusión de que la estabilización del primer singulete excitado se debe a la presencia de estados de transferencia de carga. Con la ayuda de la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias se pueden determinar los tiempos de vida de fluorescencia en el orden de femtosegundos de las moléculas estudiadas. El tiempo de vida de fluorescencia del 2-NF es menor a 200 fs, lo cual indica que existe un proceso no radiativo primordial, tal como un cambio de estado de espín, para la desactivación del primer singulete excitado y que se da a velocidades muy rápidas. En cambio para el DEANF, los tiempos de vida de fluorescencia son del orden de 100 ps. Esto indica que los otros procesos de desactivación del primer singulete suceden a velocidades muy lentas, lo cual permite una competencia favorable para la desactivación del primer singulete por medio de la emisión de fluorescencia. La consistencia de los resultados de TDDFT con los de Suma de Frecuencias permite concluir que es necesaria la coincidencia energética de un triplete receptor ( $n \rightarrow \pi^*$ ) con el primer singulete excitado para que exista un cambio de estado de espín electrónico eficiente y ultrarrápido.



## Lista de Acrónimos

NPAHs	Compuestos nitroaromáticos
ISC	Cruce Entre Sistemas
2-NF	2-nitrofluoreno
DEANF	2-dietilamino-7-nitrofluoreno
TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo
$\pi^*$	Escala de polaridad/Tipo de orbital $\pi$ de antienlace
$2\omega$	Segundo armónico
$3\omega$	Tercer armónico
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Orbital Molecular más Bajo Desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
$\mu_E$	Momento dipolar del estado excitado
$\mu_G$	Momento dipolar del estado basal
$\beta$ BBO	Beta Borato de Bario
n	Índice de refracción
$\epsilon$	Constante dieléctrica
a	Radio de Onsager
DMABN	Dimetilaminobenzonitrilo
ICT	Transferencia de Carga Interna (Internal Charge Transfer)
GDD	Dispersión de Retraso de Grupo (Group Delay Dispersion)
S	Estado singulete
T	Estado triplete
$t_p$	Tiempo de prueba
Abs	Absorbancia
KS	Kohn-Sham
SWB	Banda de Longitud de Onda Corta (Short Wavelength Band)
LWB	Banda de Longitud de Onda Larga (Long Wavelength Band)
D	Debyes
FWHM	Anchura a Media Altura (Full Width at Half Maximun)

## CONTENIDO

	Página
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos.</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1. Objetivo general.</b>	<b>4</b>
<b>1.1.2. Objetivos específicos.</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Referencias.</b>	<b>5</b>
<b>2. Antecedentes.</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Estados electrónicamente excitados.</b>	<b>7</b>
<b>2.1.1. Cruce entre sistemas y regla de oro de Fermi.</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Espectroscopía óptica.</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Espectroscopía estática.</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1.1. Espectroscopía de absorción y fluorescencia.</b>	<b>12</b>
<b>2.2.1.2. Desplazamiento de Stokes.</b>	<b>13</b>
<b>2.2.1.3. Rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia.</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1.4. Efectos del solvente en espectros de absorción y fluorescencia.</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1.5. Escala de polaridad <math>\pi^*</math>.</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1.6. Teoría de Kowski.</b>	<b>17</b>
<b>2.2.2. Espectroscopía con resolución temporal.</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2.1. Oscilador y amarre de modos.</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2.2. Amplificación de pulsos.</b>	<b>21</b>
<b>2.2.2.3. Generación del segundo y tercer armónicos.</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2.4. Resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2.5. Convolución y ajustes de curvas.</b>	<b>27</b>
<b>2.2.2.6. Espectros de emisión resueltos en el tiempo.</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Química computacional.</b>	<b>29</b>
<b>2.3.1. Teoría del funcional de la densidad.</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.</b>	<b>32</b>
<b>2.4. Compuestos nitroaromáticos.</b>	<b>35</b>
<b>2.5. Referencias.</b>	<b>37</b>

<b>3. Metodología.</b>	<b>40</b>
<b>3.1. Sustancias químicas.</b>	<b>40</b>
<b>3.2. Espectroscopía estática.</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.</b>	<b>40</b>
<b>3.4. Cálculos computacionales.</b>	<b>44</b>
<b>3.5. Referencias.</b>	<b>45</b>
<b>4. Resultados y discusión.</b>	<b>46</b>
<b>4.1. Espectroscopía estática.</b>	<b>46</b>
<b>4.2. Espectroscopía temporal.</b>	<b>55</b>
<b>4.3. Cálculos computacionales.</b>	<b>61</b>
<b>4.4. Referencias</b>	<b>66</b>
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>68</b>

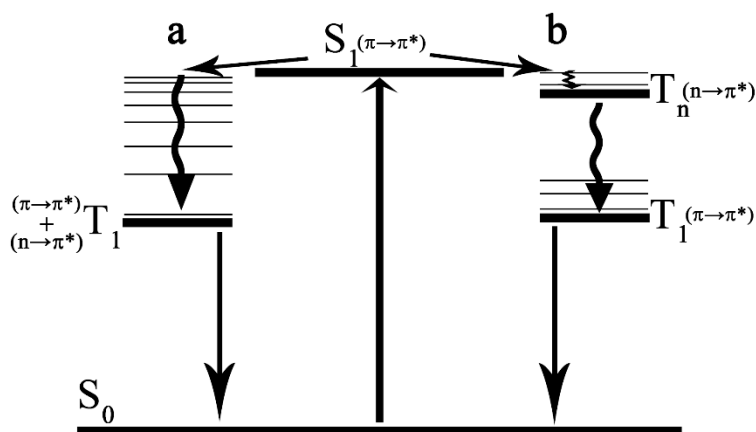
## **Publicaciones**

## 1. Introducción.

Los compuestos nitropoliaromáticos (NPAHs por sus siglas en inglés, Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons) constituyen una de las clases de contaminantes más importantes presentes en la atmósfera, ya que se han encontrado en mayor concentración en los aires urbanos y suburbanos en temporadas con mayor intensidad de luz solar.<sup>1-5</sup> Además los NPAHs son conocidos como cancerígenos, clastogénicos y mutagénicos.<sup>6-14</sup> La degradación fotoinducida es el proceso natural principal que elimina a los NPAHs del ambiente. Por lo tanto, la investigación de la relajación de los estados excitados es un paso necesario para entender su fotofísica y posiblemente utilizar esta información para desarrollar estrategias de control de la contaminación.

Los canales de desactivación de los NPAHs después de la excitación al primer singulete ( $S_1$ ) incluyen un rápido cruce entre sistemas (ISC por sus siglas en inglés, Intersystem Crossing) a un estado triplete, es decir la formación de un estado altamente fosforescente.<sup>15</sup> Recientemente, en nuestro grupo de investigación se estudiaron los cruces entre sistemas en moléculas nitropoliaromáticas más rápidos reportados en la literatura.<sup>15-20</sup> Un ISC es una transición no radiativa entre dos niveles vibroelectrónicos isoenergéticos que pertenecen a estados electrónicos de diferentes multiplicidades.<sup>21</sup> Se ha reportado que para que exista un ISC ultrarrápido de un singulete excitado con carácter de transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , debe de existir un triplete receptor ( $T_n$ ) de energía semejante o menor. Este triplete debe de cumplir el requerimiento de que su carácter de transición sea  $n \rightarrow \pi^*$  para cumplir con las reglas de selección de este proceso.<sup>19-20, 22</sup>

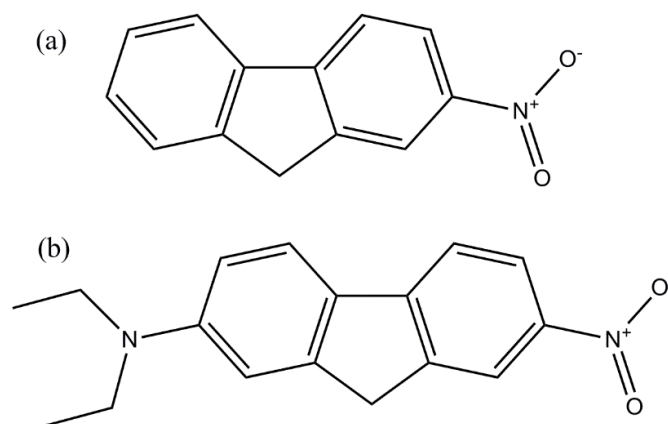
En principio, es posible que los NPAHs presenten ISC directamente del primer singulete excitado ( $S_1$ ) a los estados vibroelectrónicos superiores del primer triplete ( $T_1$ ) (Figura 1.1 a) en lugar de que se acople con un triplete receptor ( $T_n$ ) superior (Figura 1.1 b). Para que esto suceda es necesario que el estado  $T_1$  presente una transición con contribución de carácter  $n \rightarrow \pi^*$ . Siendo este el caso, no importaría que los estados tripletes superiores ( $T_n, n > 1$ ), y particularmente el estado  $T_n$  con carácter  $n \rightarrow \pi^*$ , se encuentren situados energéticamente por debajo o por arriba del  $S_1$ , ya que el canal de desactivación del sistema sería mayoritariamente el ISC directamente al  $T_1$ , que necesariamente se encontrará a menor energía que el  $S_1$ .<sup>23</sup>



**Figura 1.1** Diagrama de Jablonski ilustrando el ISC por los dos posibles canales de desactivación que puede sufrir el estado  $S_1$  propuesto en este estudio. a) ISC directo a los estados vibroelectrónicos del  $T_1$  y b) ISC a los estados vibroelectrónicos de un triplete receptor  $T_n$ .

Esta hipótesis fue puesta a prueba en el presente trabajo realizando cálculos computacionales y experimentos espectroscópicos de un par de moléculas que presentan una variación discreta en su estructura. Por lo tanto, se utilizó la molécula del 2-nitrofluoreno (2-NF) además de otro NPAH al cual se le añadió un grupo dietilamino en un sistema “push-pull” obteniendo así el 2-dietilamino-9-nitrofluoreno (DEANF), las cuales se muestran en la Figura 1.2.

Los cromóforos “push-pull” son moléculas que contienen un grupo donador y un grupo aceptor de electrones conectados por un puente de enlaces dobles conjugados. Un sistema “push-pull” se estabiliza en algunas de sus transiciones electrónicas tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , es decir, que se requiere menos energía para poder acceder a estos estados excitados, por lo que es un sistema ideal para poder evaluar el acoplamiento del primer singulete excitado con posibles tripletes receptores. Estos cromóforos adicionalmente son moléculas que tienen aplicaciones para óptica no lineal y resultan ser un modelo útil para sistemas de transferencia de electrones.<sup>24</sup>



**Figura 1.2** Estructura (a) del 2-nitrofluoreno (2-NF) y (b) del 2-dietilamino-7-nitrofluoreno (DEANF).

La química computacional es una herramienta útil para poder predecir el ordenamiento de los estados excitados singuletes y tripletes, por lo que es esencial para poder determinar las energías relativas a las cuales se encuentran separados los niveles energéticos. Los cálculos computacionales con la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés, Time-Dependant Density Functional Theory.), presentan buenos resultados para predecir el orden energético de los estados excitados y tienen la ventaja de que al analizar los orbitales de Konh-Sham involucrados se puede determinar el carácter de las transiciones de los estados excitados.<sup>25-27</sup> Con estos cálculos se predijo que un estado triplete  $T(n \rightarrow \pi^*)$  en el 2-NF está por debajo del  $S_1$ , sin embargo al estar presente el grupo dietilamino en el DEANF, el  $S_1$  se encuentra energéticamente por debajo de dicho  $T(n \rightarrow \pi^*)$ . Las pruebas realizadas con la técnica de suma de frecuencias junto con estos cálculos ayudarán a discernir acerca de la validez de la hipótesis propuesta de tener estados vibroelectrónicos del  $T_1$  acoplado al estado excitado  $S_1$ .

Como ya se mencionó anteriormente, en nuestro grupo de trabajo se han analizado diferentes NPAHs y se ha determinado que el decaimiento del estado fluorescente de éstos se encuentra en la escala de los femtosegundos debido a su rápido ISC.<sup>15-20</sup> Es posible medir estos tiempos de vida de fluorescencia gracias al desarrollo de nuevos métodos espectroscópicos basados

en la utilización de pulsos ultracortos de láser. La llamada espectroscopía láser con resolución temporal nos permite medir los fenómenos que ocurren en las escalas de tiempo antes mencionadas.<sup>21, 28</sup> Una de las técnicas de espectroscopía láser es la resolución de fluorescencia por suma de frecuencias. La idea básica es hacer pasar la señal de fluorescencia por un cristal de óptica no lineal y generar una señal con otro pulso de luz, con lo cual es posible medir la intensidad de fluorescencia como función del tiempo.<sup>29</sup> Los resultados de esta técnica son de suma importancia porque a partir de ellos se puede conocer la influencia de un cambio en la estructura molecular de un NPAH.

Anteriormente se mencionó que el sistema “push-pull” de una molécula reduce la energía asociada a las transiciones electrónicas. Una consecuencia de la estabilización del primer singulete excitado en la molécula del DEANF resultó ser la presencia de una banda doble de fluorescencia en solventes polares. Esta banda doble mostró desplazamientos de Stokes muy elevados con respecto al encontrado en solventes no polares y sugiere valores del momento dipolar muy elevados. Por lo tanto, es evidente una estabilización debido a las interacciones soluto-solvente que se presentan tanto en el estado basal y en el estado excitado.

Existen diversas teorías que intentan predecir estas interacciones específicas entre el soluto y el solvente para poder determinar el valor del momento dipolar en el estado basal y en el estado excitado. Estas teorías utilizan los valores experimentales de los máximos en los espectros de absorción y de emisión de un fluoróforo en diferentes solventes. La Teoría de Kowski consta de una función de polaridad que involucra diversos parámetros como la constante dieléctrica y el índice de refracción del solvente.<sup>30-31</sup>

Otra manera de poder establecer el tipo de interacciones soluto-solvente en los estados basal y estados excitados, es con ayuda de la escala  $\pi^*$ . Esta escala se construyó a partir de máximos de absorción de compuestos aromáticos similares a las moléculas estudiadas en este proyecto. Con esta escala, es posible determinar cualitativamente las tendencias de las bandas de absorción y de emisión con respecto a un parámetro que considere los efectos de polaridad y polarizabilidad de diferentes solventes.<sup>32-33</sup> Además esta escala se ha aplicado satisfactoriamente a las posiciones o intensidades de los máximos de absorción en espectros de infrarrojo y resonancia nuclear magnética.<sup>21</sup>

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo general.

Se ha encontrado que los compuestos nitroaromáticos presentan un cruce entre sistemas o cambio de estado de espín electrónico ultrarrápido. Sin embargo, aún no se ha descartado la posibilidad de que el acoplamiento espín-órbita se dé entre el primer singulete excitado y primer triplete excitado o bien, si se requiere del acoplamiento a través de un estado triplete receptor superior. Elucidar esta cuestión es de suma importancia para poder comprender más a fondo la fotofísica de los compuestos nitroaromáticos. Por lo tanto, se propone un proyecto de investigación cuyo objetivo principal es determinar la existencia de un  $T_n$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) receptor que facilite un cruce entre sistemas ultrarrápido con un  $S_1$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), a través de un cambio en la estructura del 2-NF que modifique la estabilidad relativa del  $S_1$ . Con ayuda de técnicas espectroscópicas estáticas y temporales, además de cálculos teóricos, se puede llegar a deducir si la presencia de este triplete es necesaria para un cruce entre sistemas efectivo.

### 1.1.2. Objetivos específicos.

- i. Obtener una noción de la estabilización de la primera transición electrónica  $S_0 \rightarrow S_1$  del DEANF comparando los espectros de absorción de esta molécula con los del 2-NF.
- ii. Determinar el rendimiento cuántico del espectro de emisión de fluorescencia del 2-NF y del DEANF en diferentes solventes para tener una idea de la cantidad de moléculas que se desactivan del  $S_1$  por el canal de fluorescencia y por lo tanto tener una idea preliminar de la competencia entre los canales de desactivación que incluyen el ISC.
- iii. Determinar el momento dipolar del estado basal y de los dos estados emisivos aparentes del DEANF para obtener una noción de la polaridad de los estados involucrados en la fotofísica de desactivación.
- iv. Realizar mediciones de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias del 2-NF y del DEANF, para establecer los tiempos de vida de fluorescencia de estas moléculas y conocer la competencia de ésta con otros canales de desactivación tales como el ISC.
- v. Proponer esquemas cinéticos de la desactivación del primer singulete excitado del DEANF para ampliar el conocimiento y para poder intuir y predecir el comportamiento de sistemas “push-pull” con una estructura molecular similar.
- vi. Realizar cálculos teóricos de los estados excitados con TD-DFT para los sistemas 2-NF y DEANF con la finalidad de determinar el ordenamiento y carácter de los estados excitados involucrados, principalmente del primer singulete  $S_1$  y del triplete receptor  $T_n$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ).

## 1.2. Referencias

1. Crespo-Hernández, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. Environmental Photochemistry of Nitro-PAHs: Direct Observation of Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313-6319.
2. Cvrčková, O.; Ciganek, M. Photostability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) in Dichloromethane and Isooctane Solutions. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141-156.
3. Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. Modeling of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation and Decay in the Atmosphere. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171-1181.
4. Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. Photostability of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Combustion Soot Particles in Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358-1364.
5. Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D. A Methodology for Modeling the Formation and Decay of Nitro-PAH in the Atmosphere. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623-1632.
6. Beije, B.; Möller, L. 2-Nitrofluorene and related compounds: prevalence and biological effects. *Mutat. Res.* **1988**, *196*, 177-209.
7. Klein, M.; Erdinger, L.; Boche, G. From mutagenic to non-mutagenic nitroarenes: effect of bulky alkyl substituents on the mutagenic activity of nitroaromatics in *Salmonella typhimurium*. Part II. Substituents far away from the nitro group. *Mutat. Res.* **2000**, *467*, 69-82.
8. Matsuoka, A.; Sofuni, T.; Miyata, N.; Ishidate, M. Clastogenicity of 1-nitropyrene, dinitropyrenes, fluorene and mononitrofluorenes in cultured Chinese hamster cells. *Mutat. Res.* **1991**, *259*, 103-110.
9. Ritter, C. L.; Culp, S. J.; Freeman, J. P.; Marques, M. M.; Beland, F. a.; Malejka-Giganti, D. DNA Adducts from Nitroreduction of 2,7-Dinitrofluorene, a Mammary Gland Carcinogen, Catalyzed by Rat Liver or Mammary Gland Cytosol. *Chem. Res. Toxicol.* **2002**, *15*, 536-544.
10. Ritter, C. L.; Decker, R. W.; Malejka-Giganti, D. Reductions of Nitro and 9-Oxo Groups of Environmental Nitrofluorenes by the Rat Mammary Gland in Vitro. *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 793-800.
11. Ritter, C. L.; Malejka-Giganti, D. Nitroreduction of nitrated and C-9 oxidized fluorenes in vitro. *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, *11*, 1361-1367.
12. Ritter, C. L.; Malejka-giganti, D. Nitroreduction of Environmental Nitrofluorenes by Enzymes and Rat Mammary Gland In Vitro. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2000**, *16*, 161-172.
13. Stiborová, M. Aromatické Nitroslučeniny: Kontaminanty Životního Prostředí A Potenciální Karcinogeny Pro Člověka. *Chem. Listy* **2002**, *96*, 784-791.
14. Vyskocil, V.; Labuda, J.; Barek, J. Voltammetric detection of damage to DNA caused by nitro derivatives of fluorene using an electrochemical DNA biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 233-241.
15. Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358-365.
16. Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Excited-State Dynamics of Nitrated Push-Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498-13508.
17. Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552-557.



18. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577-585.
19. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S $_1$  lifetimes of singly nitrated pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782-9789.
20. Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805-810.
21. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley: 2013;
22. Plaza-Medina, E. F. *Estudios de los Procesos Fotoquímicos de los Compuestos Poliaromáticos Nitrados*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
23. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH: 1995;
24. Painelli, A.; Terenziani, F. Optical spectra of push-pull chromophores in solution: a simple model. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11041-11048.
25. Guedes, R. C.; Eriksson, L. A. Theoretical study of hypericin. *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *172*, 293-299.
26. Llano, J.; Raber, J.; Eriksson, L. A. Theoretical study of phototoxic reactions of psoralens. *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *154*, 235-243.
27. Shen, L.; Ji, H.-F.; Zhang, H.-Y. A TD-DFT study on triplet excited-state properties of curcumin and its implications in elucidating the photosensitizing mechanisms of the pigment. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 300-303.
28. Demtröder, W. *Experimental techniques*. Springer: 2008;
29. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer London, Limited: 2009;
30. Kawski, a.; Bojarski, P.; Kukliński, B. Estimation of ground- and excited-state dipole moments of Nile Red dye from solvatochromic effect on absorption and fluorescence spectra. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 410-412.
31. Kawski, a.; Kukliński, B.; Bojarski, P. Excited state dipole moments of 4-(dimethylamino)benzaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 208-212.
32. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.
33. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R. The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of  $\pi^*$ . *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807-5816.

## 2. Antecedentes.

Es importante analizar el marco teórico en que se basan los estudios de los estados excitados de los compuestos nitroaromáticos. Para definir un estado excitado es necesario recurrir a la mecánica cuántica, por lo que se revisarán las ideas básicas para entender estos conceptos. Además, en este capítulo se revisan los fundamentos de las técnicas utilizadas y las diferentes teorías tomadas en cuenta. En este estudio de la fotodinámica de los compuestos nitroaromáticos (NPAHs), se hace uso de la espectroscopía óptica, particularmente de la espectroscopía estática de absorción y fluorescencia así como de la espectroscopía de fluorescencia con resolución temporal, utilizando la técnica de suma de frecuencias. Dentro de la química computacional se revisará la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo que es útil para calcular el ordenamiento de los estados excitados singuletes y tripletes involucrados en los procesos fotodinámicos. Por último se presentarán los compuestos de interés en este estudio.

### 2.1. Estados electrónicamente excitados.

Es necesario comprender la naturaleza de los estados excitados para poder adquirir un panorama de los procesos por los cuales éstos pueden desactivarse. Asimismo, es preciso llegar a la definición de lo que es un estado singulete y un estado triplete para saber las diferencias que existen entre ellos, puesto que estos estados están involucrados en las transiciones de interés de los NPAHs.

El tratamiento matemático de la mecánica cuántica de átomos y moléculas se puede definir con la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se considera que los argumentos de la ecuación de función de onda,  $\Psi$ , son las coordenadas de posición y de espín de los electrones. La función de onda describe un posible estado de energía de los electrones en el átomo o molécula.<sup>1</sup>

Existen funciones de onda para los estados basales y estados excitados para átomos y moléculas. Un ejemplo sencillo es visualizar estas funciones de onda en un sistema independiente del tiempo, donde se considera que sólo dos electrones en el último orbital ocupado pueden ser promovidos a otro orbital desocupado, es decir se considera que el resto de los electrones del átomo o molécula permanecen en orbitales inferiores y sin posibilidad de ser promovidos. Se puede pensar que los orbitales involucrados son el Orbital Molecular más alto Ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y el Orbital Molecular más bajo Desocupado (LUMO por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Se considera entonces, que el sistema, ya sea átomo o molécula, en su estado basal posee dos electrones en el orbital  $\psi_1$ , por lo que la función de onda del estado basal  $\Psi_0$ , puede ser representada en determinantes de Slater:

$$\Psi_0 = |\psi_1 \bar{\psi}_1| \quad (2.1)$$

Si se desarrolla el determinante de Slater obtenemos,

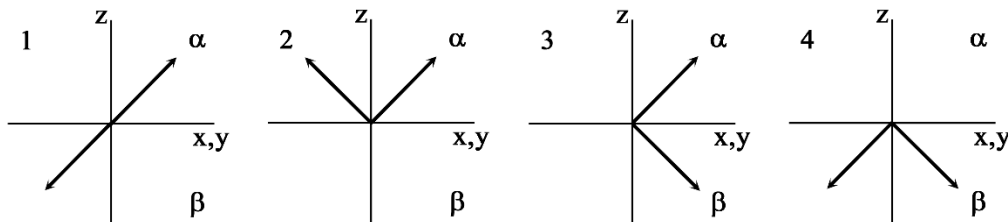
$$\Psi_0 = \frac{1}{2^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

donde por convención  $\alpha$  denota el espín hacia arriba y  $\beta$  el espín hacia abajo. Resolviendo el determinante, se llega a una expresión de la función de onda donde se separa la parte espacial y la parte de espín.

$$\Psi_0 = 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.3)$$

De esta expresión la parte espacial es simétrica y la parte de espín es antisimétrica ante la permutación de las coordenadas electrónicas, obteniendo así una función de onda total antisimétrica. Además la función de onda total posee valores de espín total,  $S = 0$  y proyección de espín en el eje  $z$ ,  $M_s = 0$ , por lo que queda definido como un singulete, y siendo el estado basal, lo podemos denotar como  $S_0$ .

En el estado excitado, existe ocupación de dos orbitales diferentes, un electrón en el orbital  $\psi_1$  y otro electrón en el orbital  $\psi_2$ . Al estar en dos orbitales no es necesario que el espín de estos dos electrones esté apareado (Principio de Pauli). Esto resulta en que puede haber configuraciones electrónicas para orbitales parcialmente ocupados, es decir que el estado excitado contenga dos espines electrónicos antiparalelos u otro estado excitado en el cual dos electrones que no están en un mismo orbital posean espines paralelos (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Estados acoplados de partículas con espines de  $\frac{1}{2}$  (electrones). 1. Espines antiparalelos (singulete) y 2-4 espines paralelos (triplete).

Tomando en cuenta estas consideraciones, podemos obtener cuatro determinantes de Slater diferentes para construir el estado excitado del sistema, los cuales son:

$$D_1 = 2^{-1/2}|\psi_1\bar{\psi}_2| \quad D_2 = 2^{-1/2}|\bar{\psi}_1\psi_2|$$

$$D_3 = 2^{-1/2}|\psi_1\psi_2| \quad D_4 = 2^{-1/2}|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2|$$

Sin embargo, para obtener funciones de onda que sean eigenfunciones de  $S^2$ , es necesario realizar combinaciones lineales de los determinantes de Slater. Por ejemplo, una de las combinaciones lineales que puede definir el primer estado excitado del sistema es:

$${}^1_0\Psi_1 = |\psi_1\bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_1\psi_2| \quad (2.4)$$

que al desarrollar los determinantes de Slater y separar la parte espacial de la parte de espín en la función de onda total, se obtiene:

$${}^1_0\Psi_1 = 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.5)$$

donde la parte espacial de la función de onda es simétrica y la parte de espín de la función de onda es antisimétrica. Esta combinación lineal define un estado singulete, ya que, al igual que el estado basal, posee valores de espín total  $S = 0$  y proyección de espín  $M_s = 0$  y siendo el primer estado singulete excitado, se puede etiquetar como  $S_1$ .

Cuando la parte de espín de la función de onda es alterada con respecto a aquella del estado basal, se pueden obtener otras tres funciones de onda:

$${}^3_1\Psi_1 = |\psi_1\psi_2| \quad (2.6)$$

$${}^3_0\Psi_1 = |\psi_1\bar{\psi}_2| + |\bar{\psi}_1\psi_2| \quad (2.7)$$

$${}^3_{-1}\Psi_1 = |\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2| \quad (2.8)$$

Si se realiza el procedimiento anterior de separar las funciones de onda en sus partes espaciales y de espín podemos obtener las siguientes expresiones:

$${}^3_1\Psi_1 = 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\alpha(2)] \quad (2.9)$$

$${}^3_0\Psi_1 = 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.10)$$

$${}^3_{-1}\Psi_1 = 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\beta(1)\beta(2)] \quad (2.11)$$

Hasta cierto nivel de teoría, estas últimas funciones de onda son energéticamente iguales. Estas funciones tienen el valor de espín total  $S = 1$  y se distinguen entre ellas porque poseen valores de proyección de espín  $M_s = 1, 0, -1$ , respectivamente. Siendo un estado energético triplemente degenerado, se etiqueta a este estado como un estado triplete, en este caso particular, el primer triplete excitado  $T_1$ . Dependiendo de los orbitales involucrados, pueden existir otros estados superiores, tanto singuletes como tripletes.

La multiplicidad de un estado electrónico se define como  $m = 2S + 1$ , por lo que dos estados electrónicos de diferente multiplicidad serán un estado singulete ( $m = 1$ ) y un estado triplete ( $m = 3$ ).

### 2.1.1. Cruce entre sistemas y regla de oro de Fermi.

En general, los NPAHs pueden presentar diferentes canales de desactivación después de llegar al primer singulete excitado  $S_1$ , uno de esos canales de desactivación y que es de particular interés en las moléculas estudiadas es el cruce entre sistemas.

El cruce entre sistemas es una transición no radiativa entre dos estados vibroelectrónicos isoenergéticos que pertenecen a estados electrónicos de diferente multiplicidad. En principio, la transición entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad está prohibida por la regla de selección de espín. Sin embargo, debido al acoplamiento espín-órbita se puede lograr un ISC efectivo. Por lo tanto, se revisarán estos conceptos para comprender más a detalle el ISC.

Para que pueda existir un eficiente ISC, es necesario el acoplamiento espín-órbita entre los dos estados involucrados. El acoplamiento espín-órbita corresponde a la interacción entre los momentos magnéticos asociados al momento angular de espín de un electrón y al momento angular orbital del mismo electrón. Esto puede ser expresado como:

$$\hat{H}_{so} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2} \sum_j \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|r_j^{\mu}|^3} \hat{l}_j^{\mu} \cdot \hat{s}_j \quad (2.12)$$

donde  $\hat{l}_j^{\mu}$  es el operador de momento angular orbital del electrón  $j$ ,  $\hat{s}_j$  es el operador de momento angular de espín del mismo electrón,  $r_j^{\mu}$  es el vector de posición del núcleo  $\mu$  al electrón  $j$  y  $Z_{\mu}$  es el número atómico. La presencia de un producto escalar de un operador que sólo actúa en la parte espacial y otro operador que actúa sólo en la parte de espín, causa una interacción entre las diferentes funciones de onda de los diferentes estados involucrados en la transición.<sup>2</sup>

El ISC tiene una gran importancia en la fotofísica de las moléculas NPAHs. La velocidad con la cual se lleva a cabo el ISC nos permite esclarecer la competencia con los otros canales de desactivación del primer singulete excitado. La Regla de Oro de Fermi permite estimar la velocidad con la cual las transiciones electrónicas o atómicas se llevan a cabo entre dos estados.

Estas velocidades se calculan a partir de las probabilidades determinadas por los elementos matriciales de transición en la Teoría de Perturbaciones Dependiente del Tiempo. Por ejemplo, para el ISC entre un estado singulete y un estado triplete como los expresados en el apartado 2.1 el elemento matricial es  $\langle {}^3\Psi_1 | \hat{H}_{S0} | {}^1\Psi_1 \rangle$  y por lo tanto la expresión de la Regla de Oro de Fermi para la velocidad de esta transición es:

$$R = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot \rho(E_{{}^3\Psi_1}) |\langle {}^3\Psi_1 | \hat{H}_{S.O.} | {}^1\Psi_1 \rangle|^2 \quad (2.13)$$

donde  $\rho(E_{{}^3\Psi_1})$  es la densidad de estados evaluada en la energía correspondiente al estado triplete, es decir, la cantidad de estados vibroelectrónicos por unidad de intervalo de energía en el estado energético definido por  ${}^3\Psi_1$ . La ecuación 2.13 determina la velocidad de la transición de uno de los canales de desactivación propuestos en la hipótesis inicial de este proyecto; es decir un ISC directo del  $S_1$  al  $T_1$ .

Una forma de entender la existencia de múltiples niveles vibroelectrónicos del estado  ${}^3\Psi_1$  al nivel de energía del estado vibroelectrónico más bajo del  ${}^1\Psi_1$  es la siguiente. Cuando los estados electrónicos involucrados en cualquier transición son aproximados al fijar una coordenada en las superficies de potencial, los niveles energéticos singuletes y tripletes se visualizan como curvas de potencial modeladas, por ejemplo, con el oscilador anarmónico:

$$E_{vib} = (u + 1/2)h\nu - (u + 1/2)^2 h\nu\chi \quad (2.14)$$

donde la energía del nivel vibracional  $E_{vib}$  está definida por el número cuántico  $u$ , la constante de Planck  $h$ , la frecuencia de oscilación de la molécula  $\nu$  y una constante de anarmonicidad  $\chi$ . Este modelo tiene la particularidad que en un estado electrónico a números cuánticos pequeños, los niveles vibracionales se encuentran en forma discreta y, como ya se mencionó, se encontrarán de forma continua cuando  $u$  tienda a valores muy elevados. Este modelo es apto para describir a los niveles electrónicos de los compuestos nitroaromáticos ya que la presencia del grupo nitro, con el modo normal de torsión con  $\bar{\nu} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ , permite perder la estructura armónica del nivel electrónico.

### 2.2. Espectroscopía óptica.

La espectroscopía óptica provee una excelente herramienta para obtener información de la estructura electrónica de los centros de absorción y/o emisión así como de su entorno. Es decir, la espectroscopía óptica nos permite estudiar las moléculas mediante el análisis de absorción o emisión de luz. Las herramientas de la espectroscopía estática son útiles para poder predecir tendencias energéticas de las primeras transiciones electrónicas, además permiten obtener rendimientos cuánticos de fluorescencia con los cuales se obtiene una idea de la cantidad de moléculas que se desactivan por el canal de emisión, entre otras cosas. Con técnicas avanzadas de la espectroscopía temporal, tales como la Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias, se puede obtener el perfil de decaimiento del estado excitado. Siendo estas herramientas importantes, es necesario revisar algunos conceptos que ayudarán a discernir y comprender el principio de las técnicas para poder establecer conclusiones sobre los resultados que se obtendrán a partir de éstos. Esta sección está dividida en dos partes generales, una en donde se revisan los conceptos de la espectroscopía estática, donde se abordan, por ejemplo, los efectos del solvente en espectros de absorción y de emisión y una segunda parte donde se analiza el principio de la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias, que permite observar los fenómenos fotofísicos a escalas temporales de femtosegundos.

#### 2.2.1. Espectroscopía estática.

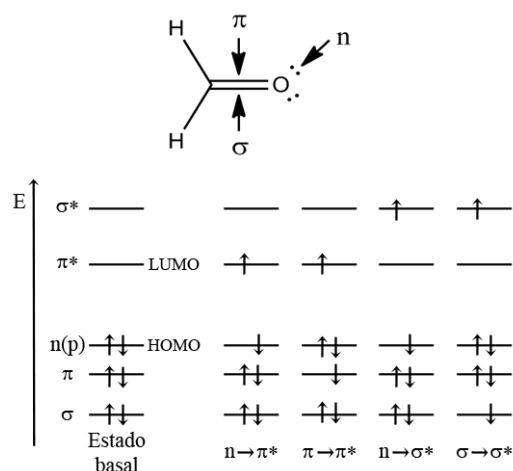
Las mediciones de espectros de absorción y emisión son procedimientos de rutina para la caracterización de nuevos compuestos, monitorear reacciones químicas o procesos industriales. Se dice que es espectroscopía estática porque la señal registrada es un promedio de todos los eventos acontecidos en escalas de tiempo relativamente grandes comparadas con la espectroscopía temporal que se explicará más adelante. En el caso particular de este proyecto, permitió obtener información acerca de la energía necesaria para poder acceder al primer singulete excitado y también sirvieron para estimar la cantidad de moléculas que se desactivan por el canal de fluorescencia. Los espectros de absorción muestran el espectro energético del fotón absorbido, las bandas de absorción corresponden a las energías de transición del estado basal al excitado. Los espectros de emisión son los espectros energéticos de los fotones emitidos durante la relajación del estado electrónico excitado al estado basal. Sin embargo, se tiene que tomar en cuenta que no todas las transiciones observadas en la espectroscopía de absorción pueden ser observadas en los espectros de emisión.<sup>3</sup>

En esta subsección se revisarán los principios de la absorción y fluorescencia, los efectos que el solvente puede tener en los espectros de las moléculas estudiadas por estas técnicas, además del concepto de desplazamiento de Stokes, los rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia. Ya que la molécula de DEANF presentó una banda de emisión doble, se revisará el mecanismo por el cual puede analizar el comportamiento de emisión doble, asimismo se presentarán la escala de polaridad a la cual se ajustaron las bandas de absorción y de emisión y la teoría de Kowski, con la cual se obtuvieron los momentos dipolares en los estados basal y excitados de esta molécula.

### 2.2.1.1. Espectroscopía de absorción y fluorescencia.<sup>4-5</sup>

La espectroscopía de absorción y fluorescencia está relacionada directamente con las transiciones electrónicas y vibracionales. Con estas técnicas se puede determinar la cantidad de energía necesaria para las transiciones que presentan las moléculas 2-NF y DEANF. En esta sección se revisarán el tipo de orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas accesibles con la espectroscopía de absorción y fluorescencia. Esto es importante porque el tipo de orbitales moleculares involucrados en la transición define el carácter de los estados excitados y éste carácter es significativo cuando se considera la existencia del acoplamiento espín-órbita y por lo tanto un ISC factible. Además, se presentarán los procesos fotofísicos que pueden ocurrir después de que una molécula es excitada y sus tiempos de relajación más comunes, los cuales serán visualizados en un diagrama de Jablonski.

Los tipos de orbitales moleculares presentes mayoritariamente en los compuestos nitroaromáticos son los orbitales de enlace  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$ . Es fácil visualizar este tipo de orbitales en la molécula del formaldehído como se muestra en la Figura 2.2. La absorción de un fotón de energía apropiada puede promover uno de los electrones  $\pi$  a un orbital de antienlace  $\pi^*$ . Esta transición es llamada  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Una molécula también puede poseer electrones no enlazantes localizados en heteroátomos como oxígeno o nitrógeno. Los orbitales moleculares correspondientes son llamados orbitales  $n$ . También es posible promover un electrón de estos orbitales a un orbital anti-enlazante, entonces, la transición es llamada  $n \rightarrow \pi^*$ .



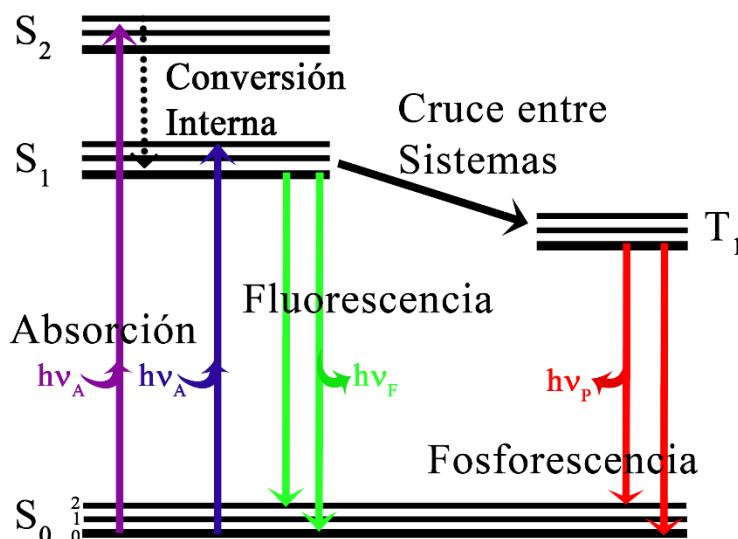
**Figura 2.2** Niveles de energía de los orbitales moleculares en formaldehído y las posibles transiciones electrónicas.

La energía de estas transiciones generalmente obedece el siguiente orden:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Sin embargo, hay que considerar que cuando la conjugación de los enlaces  $\pi$  en una molécula aumenta, la energía de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  puede ser menor que la energía de la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . Tal es el caso de los compuestos poliaromáticos nitrados, con lo que el primer estado singulete excitado en estos compuestos suele ser tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Los procesos que ocurren después de la absorción de luz son ilustrados usualmente por el diagrama de Jablonski, el cual describe los procesos fotofísicos unimoleculares que pueden suceder en los estados excitados.



**Figura 2.3** Diagrama de Jablonski simplificado, se indican los diferentes procesos fotofísicos que pueden ocurrir después de que una molécula es excitada (absorción): conversión interna, cruce entre sistemas, fluorescencia y fosforescencia.

Un diagrama típico de Jablonski se observa en la Figura 2.3. Se indican los estados excitados electrónicos singletes basal, primer y segundo como  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. En cada uno de estos niveles electrónicos existe un número de niveles vibracionales, 0, 1, 2, etc. La absorción de luz es instantánea, ocurre en un tiempo de  $10^{-15}$  s.

En fases condensadas, un fluoróforo que es excitado a un nivel electrónico elevado se relaja rápidamente al nivel electrónico  $S_1$ . Este proceso se llama conversión interna y ocurre en tiempos de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  s. El tiempo de vida del  $S_1$  es de  $10^{-10}$  a  $10^{-7}$  s y la fluorescencia ocurre a partir de este estado, por lo que la conversión interna se completa antes de la emisión.

Los tiempos típicos del cruce entre sistemas son de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  s. El tiempo de vida del  $T_1$  es de  $10^{-6}$  a 10 s y la emisión a partir de este estado es llamada fosforescencia. En el caso de los compuestos nitroaromáticos, estos tiempos se violan ya que se ha reportado que el cruce entre sistemas es un proceso mucho más rápido en estos compuestos que va desde las decenas de femtosegundos a unos cuantos picosegundos.

### 2.2.1.2. Desplazamiento de Stokes.<sup>4-5</sup>

Formalmente, el desplazamiento de Stokes es la diferencia entre los máximos de la primera banda de absorción y el del espectro de fluorescencia expresados en números de onda:  $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ . Este parámetro puede proporcionar información relevante de los estados excitados. Por ejemplo, cuando el momento dipolar de una molécula fluorescente es más grande



en el estado excitado que en el estado basal, el desplazamiento de Stokes incrementa con la polaridad del solvente.

Puesto que la molécula del DEANF presenta desplazamientos de Stokes significativos en solventes polares asociados al sistema “push-pull” dentro de esta molécula, es necesario revisar las causas comunes de dicho corrimiento espectral. Al examinar el diagrama de Jablonski (Figura 2.3) nos damos cuenta que la energía de emisión (como la fluorescencia) es típicamente menor que la energía de absorción. Una causa común del desplazamiento de Stokes es que los fluoróforos generalmente decaen del nivel vibracional más bajo de  $S_1$  a altos niveles vibracionales de  $S_0$ , resultando en pérdida de la energía de excitación por termalización del exceso de la energía vibracional. Además, los fluoróforos pueden mostrar desplazamientos debidos a efectos de solventes, reacciones de estado excitado, formación de complejos y/o transferencia de energía.

### 2.2.1.3. Rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia.<sup>4</sup>

El tiempo de vida de fluorescencia y el rendimiento cuántico son de las características más importantes de un fluoróforo ya que ayudan a comprender la fotofísica de las moléculas de interés. Debido a que este trabajo involucró la determinación de los rendimientos cuánticos de los compuestos nitroaromáticos estudiados, es necesario revisar este concepto junto con el de tiempo de vida de fluorescencia.

El rendimiento cuántico de fluorescencia es el número de fotones emitidos relativo al número de fotones absorbidos por una muestra. El tiempo de vida del estado  $S_1$  determina el tiempo disponible del fluoróforo para interactuar o difundirse en su entorno.

La fracción de fluoróforos que decaen por medio de la emisión de fluorescencia está dado por:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.15)$$

donde el rendimiento cuántico  $Q$ , es cercano a la unidad si la constante de velocidad del decaimiento no radiativo ( $k_{nr}$ ) es mucho más pequeña que aquella del decaimiento radiativo ( $\Gamma$ ), es decir  $k_{nr} \ll \Gamma$ . El rendimiento energético de fluorescencia siempre es menor que la unidad debido a las pérdidas de Stokes. Las dos constantes  $\Gamma$  y  $k_{nr}$  disminuyen la población del estado excitado.

El tiempo de vida del estado excitado está definido por el tiempo promedio en que la molécula tarda en regresar al estado basal. Para un fluoróforo el tiempo de vida,  $\tau$ , es:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} = \frac{1}{k_{total}} \quad (2.16)$$

La manera más fácil de estimar el rendimiento cuántico de un fluoróforo es por comparación con estándares de rendimiento cuántico conocido. La determinación del rendimiento cuántico se logra por comparación de la intensidad integrada del espectro del compuesto desconocido con aquella del estándar. La densidad óptica debe mantenerse por debajo de 0.05 para evitar efectos como reabsorción, formación de excímeros, efectos de desactivación de fluorescencia e interacciones moleculares. El rendimiento cuántico de la muestra se calcula utilizando la expresión:

$$Q = Q_R \frac{I OD_R n^2}{I_R OD n_R^2} \quad (2.17)$$

donde  $Q$  es el rendimiento cuántico,  $I$  es la intensidad integrada,  $OD$  es la densidad óptica o absorbancia a la longitud de onda de excitación y  $n$  es el índice de refracción. El subíndice  $R$  se refiere al fluoróforo de referencia de rendimiento cuántico conocido. En esta expresión se asume que tanto la muestra y la referencia son excitadas a la misma longitud de onda.

#### 2.2.1.4. Efectos del solvente en espectros de absorción y fluorescencia.

Existen diversas interacciones soluto-solvente que afectan considerablemente a los espectros de absorción y de emisión de moléculas que presentan cambios muy marcados entre el momento dipolar tras la excitación. Por lo tanto, es preciso visualizar los efectos que el solvente tiene en los estados basal y excitado de la molécula del DEANF, ya que el sistema “push-pull” está relacionado con la estabilización del estado  $S_1$ , y por lo tanto produce cambios en los espectros de emisión.

Como ya se mencionó en otro apartado, el exceso de energía vibracional se transmite rápidamente al solvente, esto provoca que la emisión se realice a energías más bajas que la absorción. Normalmente, un fluoróforo tiene un momento dipolar más elevado en el estado excitado ( $\mu_E$ ) que en el estado basal ( $\mu_G$ ).<sup>4</sup> Después de la excitación, los dipolos del solvente se pueden reorientar o relajar alrededor de  $\mu_E$  en tiempos del orden de  $10^{-10}$  s, lo que baja la energía del estado excitado. Al aumentar la polaridad del solvente este efecto incrementa, resultando en la emisión a menores energías.

La ecuación de Lippert-Mataga estima el efecto en el desplazamiento de Stokes de las interacciones del fluoróforo con el solvente:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + \text{constante} \quad (2.18)$$

donde  $n$  y  $\epsilon$  son el índice de refracción y la constante dieléctrica del solvente y  $a$  es el radio de la cavidad de Onsager. El índice de refracción se relaciona con cambios rápidos (electrónicos) del solvente, mientras que la constante dieléctrica se relaciona con cambios lentos (nucleares) del mismo.

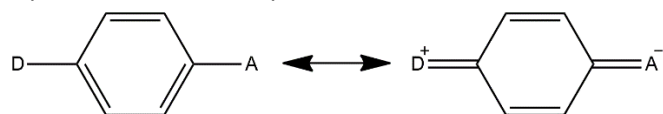
Aunque esta ecuación de efectos del solvente es inadecuada para explicar el comportamiento detallado de los fluoróforos en diferentes ambientes, provee un marco útil para considerar los desplazamientos espectrales dependientes del solvente. Esta aproximación no considera interacciones químicas y por lo tanto no puede ser utilizada para explicar otras interacciones que afecten la emisión, tales como el puente de hidrógeno o formación de estados de transferencia de carga, que pueden ser detectadas como desviaciones del modelo de Lippert-Mataga.

#### 2.2.1.5. Escala de polaridad $\pi^*$ .<sup>5-7</sup>

Esta escala semiempírica se construyó con base en espectros de absorción de compuestos aromáticos similares a los puestos en estudio en esta investigación, por lo cual es adecuada para obtener una idea cualitativa de los efectos del solvente. Se revisará la idea general de cómo fue

construida. Esta escala de polaridad está basada en una aproximación multiparamétrica que permite tomar en cuenta diferentes interacciones soluto-solvente.

La escala de polaridad  $\pi^*$  es llamada así porque correlaciona los efectos solvatocrómicos de las transiciones electrónicas espectrales  $\rho \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Esta escala está construida a partir de compuestos indicadores que presenten bandas intensas de estas transiciones. Estos compuestos son aromáticos de tipo de estructura A-Ph-D (Figura 2.4) donde A es por aceptor de electrones (como el grupo  $\text{NO}_2$ ) y D por donador de electrones (como el grupo  $\text{NMe}_2$ ). Nótese entonces, la gran similitud que tiene con el compuesto en estudio DEANF.



**Figura 2.4** Estructura tipo Aceptor-Aromático-Donador (A-Ph-D).

El hecho que una escala racionalice las consecuencias espectrales de la estabilización de solvatación para diversos cromóforos, sugiere que debe haber un promedio mezclado de contribuciones de polaridad y polarizabilidad para el estado basal y el estado excitado que aplica para la mayoría de las transiciones  $\rho \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  de moléculas sin carga. Hay que remarcar que la escala  $\pi^*$  se estableció a partir del comportamiento espectral promediado de diferentes solutos. El valor de  $\pi^*$  de un determinado solvente S está definido por:

$$\pi^*(S) = [v(S) - v_{\text{cHex}}] / [v_{\text{DMSO}} - v_{\text{cHex}}] \quad (2.19)$$

donde  $v(S)$  es el máximo, en números de onda, de la banda de absorción de determinado cromóforo en determinado solvente S; el ciclohexano (cHex) y dimetilsulfóxido (DMSO) se utilizaron como referencias y por definición  $\pi^*_{\text{cHex}} = 0$  y  $\pi^*_{\text{DMSO}} = 1$ . Algunos valores de  $\pi^*$  para los solventes utilizados en este estudio están indicados en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Diferentes valores de  $\pi^*$  para algunos solventes.

Solvente	$\pi^*$
Hexano	-0.81
Ciclohexano	0
Trietilamina	0.14
Dietileter	0.273
Butanol	0.47
Propanol	0.52
Etanol	0.54
Metanol	0.6
Tetrahidrofurano	0.55
Acetonitrilo	0.66
Acetona	0.62
Cloroformo	0.69
Diclorometano	0.73
N,N-dimetilformamida	0.88
Dimetilsulfoxido	1
Agua	1.09

### 2.2.1.6. Teoría de Kawski. <sup>8-13</sup>

Debido a que la molécula del DEANF presentó estados emisivos batocrómicos aparentes en solventes polares, fue necesario determinar los momentos dipolares en el estado basal y estado emisivos. Para ello, se necesitó utilizar una teoría que describa mejor las interacciones soluto-solvente que la ecuación general de Lippert-Mataga. En esta sección se presenta una revisión general de la Teoría de Kawski que permite realizar un cálculo aproximado de los momentos dipolares. Ya hemos hablado de que el momento dipolar permanente del estado excitado,  $\mu_E$ , es una propiedad importante ya que nos da información sobre la estructura electrónica y geométrica de la molécula en este estado.

La teoría de Kawski emplea un método mecano-cuántico de segundo orden de perturbación. Y toma en cuenta el modelo de Onsager del campo de reacción de un momento dipolar polarizable, llevando a las siguientes dos ecuaciones para la diferencia y suma de las bandas de absorción,  $\bar{\nu}_A$ , y fluorescencia,  $\bar{\nu}_F$ :

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = m_1 \cdot f_{BK}(\varepsilon, n) + \text{constante} \quad (2.20)$$

$$\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F = -m_2 \cdot [f_{BK}(\varepsilon, n) + 2g_{BK}(n)] + \text{constante} \quad (2.21)$$

donde

$$m_1 = \frac{2(\mu_E - \mu_G)^2}{hca^3} \quad (2.22)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_E^2 - \mu_G^2)}{hca^3} \quad (2.23)$$

Para una polarizabilidad isotrópica del soluto, y donde se ha considerado la cavidad de Onsager, se obtiene la siguiente expresión para las funciones  $f_{BK}(\varepsilon, n)$  y  $g_{BK}(n)$ :

$$f_{BK}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) \quad (2.24)$$

$$g_{BK}(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \quad (2.25)$$

Los parámetros  $m_1$  y  $m_2$  pueden determinarse de los desplazamientos de las bandas de absorción y de emisión (Ecuaciones 2.20 y 2.21) y basados en las Ecuaciones 2.22 y 2.23 se obtiene la siguiente expresión para los momentos dipolares.

$$\mu_G = \frac{1}{2}(m_2 - m_1) \left( \frac{1}{2} hca^3 / m_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

$$\mu_E = \frac{1}{2}(m_2 + m_1) \left( \frac{1}{2} hca^3 / m_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

$$\mu_E = \mu_G \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1}, (m_2 > m_1) \quad (2.28)$$

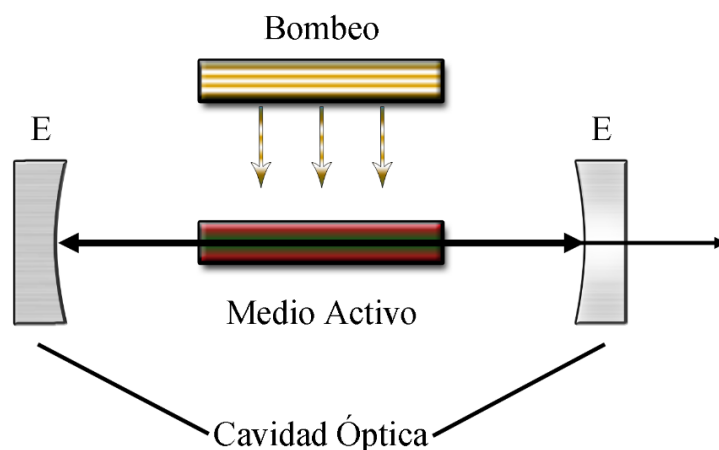
Las interacciones específicas entre las moléculas del solvente y del soluto, como enlaces de hidrógeno, la tendencia de moléculas polares de solvente de formar agregados de dos o más moléculas, etc., producen desviaciones de esta correlación ya que no son tomadas en cuenta en esta teoría.

### 2.2.2. Espectroscopía con resolución temporal.

Los compuestos nitroaromáticos presentan diferentes canales de desactivación del estado excitado, tales como el ISC o la conversión interna. Ya que los procesos como el ISC se dan a tiempos muy pequeños del orden de femtosegundos, es necesario recurrir a técnicas espectroscópicas que permiten observar los fenómenos fotofísicos de moléculas a estas escalas de tiempo. El objetivo de esta sección es describir la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias. Para ello, es necesario tener una noción del funcionamiento de los láseres, ya que estos permiten generar pulsos de luz con duraciones tan cortas como los femtosegundos. Además, se revisará la composición de las señales obtenidas en este tipo de técnica y cómo es posible obtener una evolución espectral a partir de los ajustes de los datos experimentales obtenidos.

La técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias, hace uso de las ventajas que los láseres presentan. Un láser consiste esencialmente de tres componentes (Figura 2.5):

- El medio activo que amplifica una onda electromagnética incidente;
- Un bombeo energético selectivo al medio que permite poblar niveles específicos y lograr la inversión de población necesaria para el funcionamiento del láser;
- Una cavidad óptica compuesta, por ejemplo, de dos espejos opuestos, que guardan parte de la emisión inducida que es concentrada dentro de algunos modos longitudinales.<sup>14</sup>



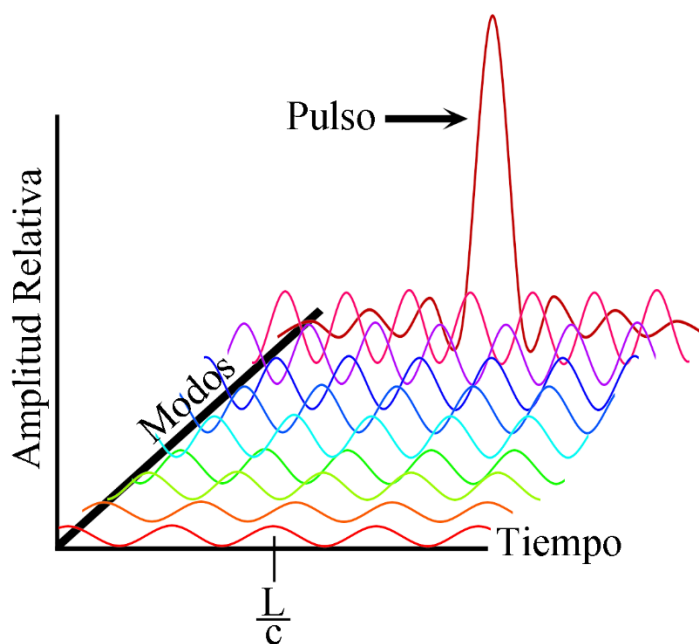
**Figura 2.5** Componentes básicos de un láser. Dos espejos (E) forman parte de la cavidad óptica.

Es por medio de los láseres que se pueden excitar las moléculas con pulsos ultracortos de determinada energía y con una longitud de onda específica. Revisaremos a continuación cómo producir estos pulsos ultracortos, cómo aumentar la energía de este pulso ultracorto y cómo modificar la longitud de onda de este pulso, generando su segundo y tercer armónicos.

### 2.2.2.1. Oscilador y amarre de modos.<sup>15</sup>

Un oscilador como el de Ti:Zafiro, permite generar pulsos de luz ultracortos, que son muy importantes en este trabajo, ya que de ellos depende la función de respuesta temporal de la técnica experimental. Puesto que los compuestos nitroaromáticos presentan fenómenos fotofísicos en escalas de tiempo muy pequeñas, la generación de pulsos ultracortos se vuelve esencial en técnicas como la Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias.

La generación de estos pulsos comienza con un láser continuo que genera la inversión de la población de los estados vibroelectrónicos en el cristal de Ti:Zafiro. La emisión estimulada del cristal está compuesta de muchos modos longitudinales. Dentro de la cavidad láser, existirán aquellos modos cuya longitud de onda sea múltiplo del doble de la longitud de la cavidad ( $L$ ). Las fases relativas entre estos modos son aleatorias. Sin embargo, es posible ajustar las fases de estos modos para producir interferencia constructiva y destructiva a lo largo de la cavidad. Este comportamiento indica la presencia de pulsos, con lo cual se dice que el láser está en amarre de modos (Figura 2.6).



**Figura 2.6** Esquema ilustrativo de los modos longitudinales en fase para generar pulsos dentro de un oscilador cuya longitud es  $L$ .

Los láseres de Ti:Zafiro producen pulsos de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) por medio del amarre de modos de “lente de Kerr”. El efecto de Kerr es un fenómeno de óptica no lineal de tercer orden.

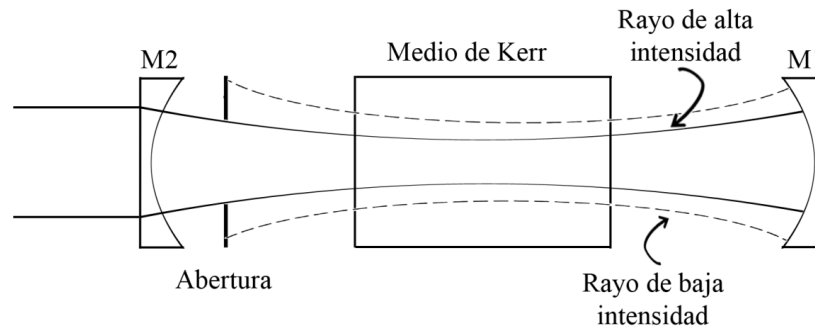
Este efecto implica que el índice de refracción  $n$  es función de la intensidad de la luz,  $I$ :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.29)$$

esto indica que el efecto de Kerr lleva a que el perfil del láser varíe con la intensidad. Para un perfil gaussiano de un pulso en la dirección transversal, la distribución espacial del índice de refracción puede escribirse como:

$$n(r) = n_0 + n_2 I(r) \quad (2.30)$$

donde  $I(r)$  está dado por la distribución gaussiana  $I(r) = e^{-\rho r^2}$ . La modificación del índice de refracción en un medio activo modifica el perfil de intensidad del rayo láser. Para un valor positivo  $n_2$ , el índice de refracción tiene un máximo en el centro del rayo gaussiano y es mucho más pequeño en los costados. Esto produce que el índice de refracción no esté distribuido homogéneamente en el medio de Kerr, y corresponde a una situación similar a insertar un material adicional en forma de lente gaussiano en una cavidad óptica. El lente de índice de refracción formado en el medio de Kerr enfoca el rayo láser hacia el centro (Figura 2.7). Si introducimos una apertura en el resonador, ésta empieza a actuar como un obturador selectivo.



**Figura 2.7** Efecto de pérdida-amplificación de Kerr en una cavidad óptica.

Este obturador provoca más pérdida en los bordes del pulso de láser, permitiendo que el modo central pulsado monopolice el láser de nuevo. Los modos de más alta intensidad son transmitidos a través de la apertura por ser de amplitud más pequeña (debido a un enfoque de Kerr más fuerte), mientras que los modos de más baja intensidad no pueden pasar al espejo M2 (Figura 2.7) a través de la apertura. Los rayos de más alta intensidad son reflejados del espejo M2 con algunas pérdidas en la apertura y pasan de nuevo a través del medio activo, donde es amplificado. El proceso, pérdida-amplificación se repite en cada vuelta y durante el amarre de modos, llevando a la modulación de la amplitud de los modos en el resonador.

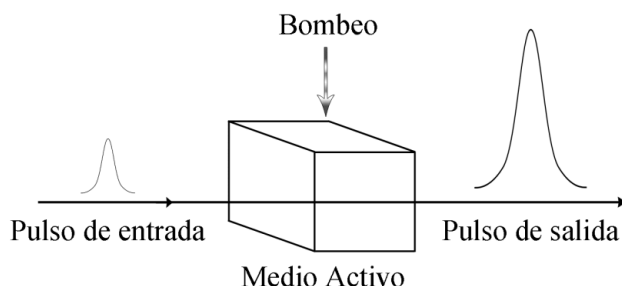
La forma del lente de Kerr cambia durante la propagación de un pulso a través del material y como función de la intensidad dentro de la cavidad. Una distancia focal de dicho lente de Kerr,  $f$ , está dada por la siguiente expresión

$$f = \frac{w^2}{2n_2 I_0 L} \quad (2.31)$$

donde  $w$  es la cintura del rayo láser,  $n_2$  es el índice no lineal en la Ecuación 2.29,  $I_0$  es la intensidad del pico y  $L$  es la longitud del medio activo. Este tipo de amarre de modos es llamado auto-amarre de modos, porque el medio de Kerr puede ser el mismo cristal del láser. Este tipo de amarre de modos en los osciladores de Ti:Zafiro son de excelente confiabilidad y gran estabilidad para generar pulsos centrados a 800 nm de longitud de onda.

### 2.2.2.2. Amplificación de pulsos.

Los pulsos de salida de láseres de femtosegundos, tales como el Oscilador Ti:Zaphiro, no exceden unos cuantos nanojoules. Para muchas aplicaciones, tales como la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias, se necesitan energías por pulso más altas. Con la amplificación de la energía a los láseres de femtosegundos se pueden obtener energías por pulso de unos cuantos microjoules.



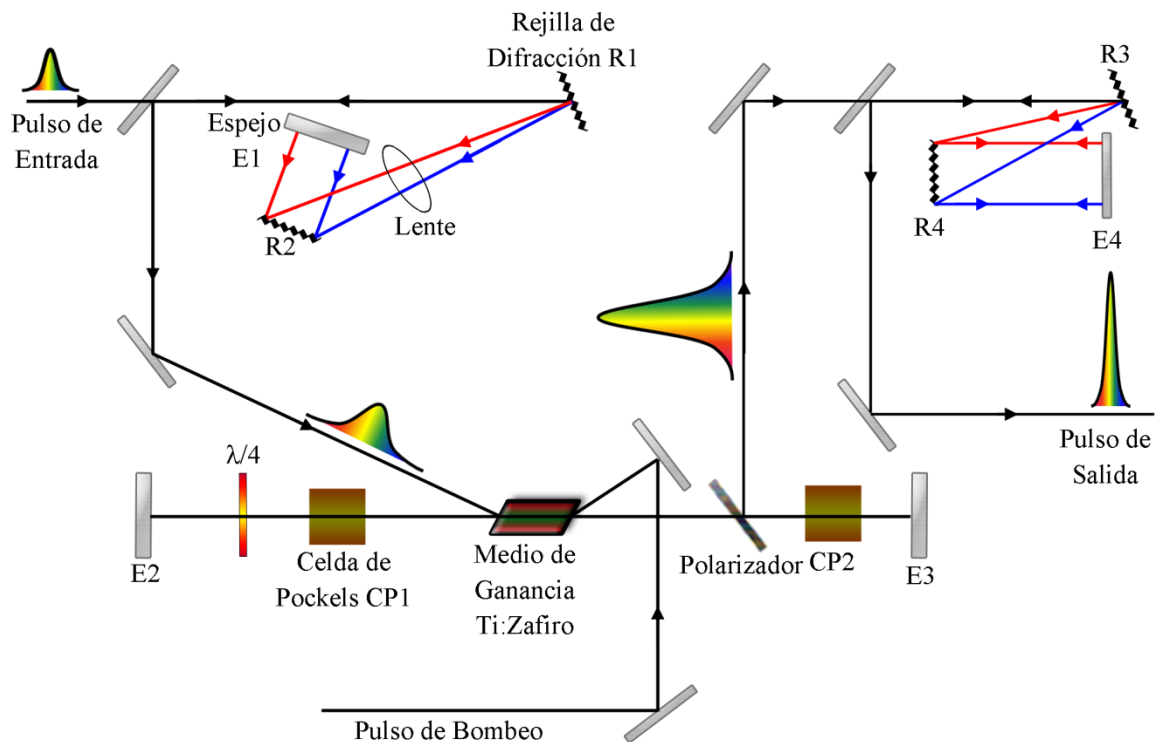
**Figura 2.8** Representación simple de la amplificación de pulsos.

Antes de que el pulso entre en el amplificador, es necesario reducir la intensidad instantánea, ya que ésta puede provocar efectos de autoenfoco o automodulación de fase y provocar distorsiones del pulso no deseables o, en el peor de los casos, dañar el material de amplificación. Para reducir la intensidad instantánea, se expande temporalmente el pulso de una forma reversible. Esto se logra dando un retraso dependiente de la frecuencia, en el cual la componente espectral con mayor longitud de onda, recorrerá una distancia mayor en una configuración de componentes ópticos que pueden ser rejillas de difracción o prismas. Este efecto es llamado dispersión del retraso de grupo positiva, GGD+ (por sus siglas en inglés, Group Delay Dispersion) y mide el retraso relativo entre los componentes espectrales de un pulso de luz.

Ya expandido, el pulso de láser es inyectado a un material ópticamente activo, en el cual, la inversión de población se mantiene con una fuente de bombeo y se aumenta la energía con ayuda de la emisión estimulada. Como resultado, el pulso de salida es amplificado (Figura 2.8). El pulso debe recorrer varias veces el camino por el medio activo para que adquiera más energía en cada vuelta. El número de vueltas se controla utilizando materiales electroópticos, tales como las celdas Pockels, que mantienen o cambian la polaridad del pulso según se requiera en el diseño del amplificador. Una vez amplificado el pulso, es necesario restaurar sus condiciones temporales. Para esto, se utiliza la dispersión de retraso de grupo negativa, GDD-, en donde la componente espectral de mayor longitud de onda recorre una distancia menor que la componente de menor longitud de onda.

Una configuración experimental de un amplificador de pulsos se muestra en la Figura 2.9. El expansor localizado antes del amplificador regenerativo incrementa la duración del pulso de femtosegundos a picosegundos y por lo tanto se reduce la potencia de pico.





**Figura 2.9** Sistema de amplificación de pulsos. El pulso de entrada se expande en tiempo para después amplificarlo en un amplificador regenerativo y finalmente se vuelve a comprimir temporalmente.

Después, el pulso gana potencia en el amplificador regenerativo, que con la ayuda de un juego de celdas Pockels realiza varias vueltas, pasando por el medio de ganancia. Después de la amplificación, el pulso se vuelve a comprimir con un juego de rejillas o prismas para que le proporcione una dispersión de retraso de grupo negativa, con la finalidad de restablecer las propiedades temporales del pulso, provenientes del oscilador.

### 2.2.2.3. Generación de segundo y tercer armónicos.<sup>15</sup>

Una vez amplificados los pulsos ultracortos, es necesario modificar la longitud de onda de éstos a fin de utilizarlos para las pruebas Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias y poder excitar a las moléculas en estudio a 400 y 266 nm, puesto que a estas longitudes de onda, se accede al primer estado singulete excitado. Para esto es indispensable recurrir nuevamente a los fenómenos de óptica no lineal. Entonces, se revisará la generación del segundo armónico y del tercer armónico.

Las interacciones no lineales en cristales permiten la generación del segundo y tercer armónico, así como de armónicos más altos. Esto indica, por ejemplo, que cuando una radiación intensa de frecuencia  $\omega$  es enfocada en un cristal, se generan dos componentes: radiación en la frecuencia incidente  $\omega$  y un segundo rayo teniendo exactamente el doble de esa frecuencia, el segundo armónico  $2\omega$ . Además de la generación de segundo armónico, puede ocurrir una mezcla de la suma ( $\omega_1 + \omega_2$ ), y la diferencia ( $\omega_1 - \omega_2$ ) de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , así como otros efectos de óptica no lineal como la generación de tercer armónico.

Cuando la radiación intensa entra en un material dieléctrico, los desplazamientos de los electrones se alargan, y los electrones que son alejados de la posición de equilibrio no oscilan en de una manera de armónica. La polarización en un medio es el momento dipolar por unidad de volumen inducido por un campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico  $E$  de la luz incidente incrementa, la polarización del medio  $P$ , ya no depende linealmente de  $E$  y puede expandirse en una serie de potencias:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (2.32)$$

donde cada término depende en la susceptibilidad del enésimo orden,  $\chi^{(n)}$  y  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío. Los fenómenos no lineales de segundo orden están descritos por el segundo término de la ecuación anterior:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2 \quad (2.33)$$

Este término es responsable de la generación de segundo armónico y la mezcla de suma y diferencia de frecuencias. En esta aproximación el campo eléctrico viene dado con su complejo conjugado:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}(E + E^*)^2 \quad (2.34)$$

Expresando el campo eléctrico como una onda plana y desarrollando la potencia se obtiene:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}(Ee^{i(2\omega t - 2kx)} + 2E^2 + Ee^{-i(2\omega t - 2kx)}) \quad (2.35)$$

Esta ecuación nos indica que existirán dipolos irradiando a una frecuencia  $2\omega$ , induciendo una nueva onda electromagnética:

$$E_{2\omega}^{(t)} = E_{2\omega}(Ee^{i(2\omega t - k_{2\omega}x)}) \quad (2.36)$$

Existe una onda de polarización  $P_{NL}$  que se propaga por el medio con número de onda de  $2k_\omega$ , mientras que la onda electromagnética irradiada con frecuencia  $2\omega$  se propagará por el medio con su propio número de onda  $k_{2\omega}$ .

En un medio de óptica no lineal, a una distancia  $x = l$ , la fase de la onda de polarización  $P_{NL}$  será de  $\varphi_{P_{NL}} = -2k_\omega \cdot l$ , mientras que la fase de la onda electromagnética (oem) irradiada al

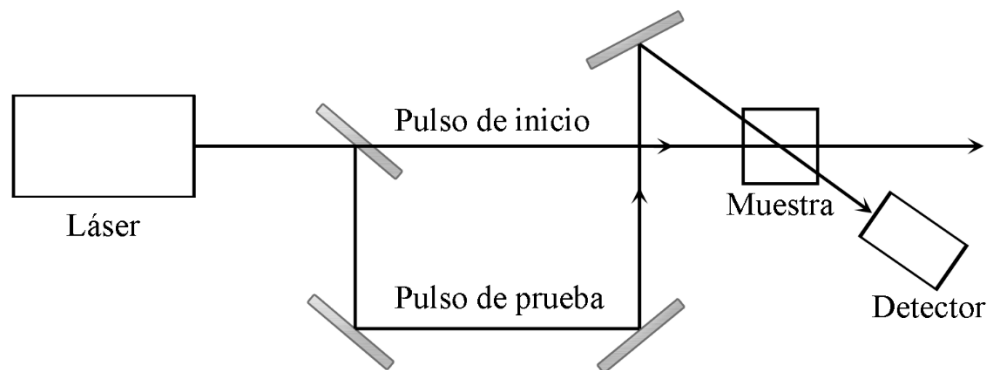
inicio del cristal será  $\varphi_{oem_{2\omega}} = -k_{2\omega} \cdot l$ , por lo tanto si  $2k_{\omega} \neq k_{2\omega}$ , la onda electromagnética irradiada al inicio del cristal estará desfasada con la que es irradiada a una distancia  $l$  y se generará interferencia destructiva a lo largo del cristal. En cambio, para que todas las ondas electromagnéticas irradiadas a lo largo del cristal estén en fase se requiere que:

$$k_{\omega_1 + \omega_2} = k_{\omega_1} + k_{\omega_2} \quad (2.37)$$

donde  $\omega_1$  y  $\omega_2$  son iguales para la generación de segundo armónico. Esta condición se conoce como de ajuste de fases y cuando ocurre, existe interferencia constructiva de todas las ondas electromagnéticas generadas en cualquier punto del cristal y se genera una nueva onda electromagnética total con frecuencia  $2\omega$ : en otras palabras se generará el segundo armónico. Para la onda electromagnética de 800 nm, el segundo armónico será de 400 nm y el tercer armónico de 266 nm. La generación de tercer armónico, se logra, comúnmente generando segundo armónico, seguido de suma de frecuencias del haz fundamental y del segundo armónico. La suma de frecuencias se explicará en el apartado siguiente. Con estas longitudes de onda, es posible acceder al primer singulete excitado de las muestras, 266 nm para el 2-NF y 400 nm para el DEANF.

#### 2.2.2.4. Resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.<sup>4, 15-16</sup>

Ya que se obtienen los pulsos a la longitud de onda deseada para excitar las muestras, se puede analizar la fluorescencia emitida por éstas y observarla indirectamente con la Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias. Para este tipo de técnicas es necesario que el ancho temporal o duración del pulso sea lo más corto posible, y preferentemente tiene que ser mucho más pequeño que el tiempo de decaimiento de la emisión de la muestra. Esta técnica hace uso del método de inicio-prueba, que permite superar las limitaciones de la resolución de tiempo de los detectores y se explica a continuación.



**Figura 2.10** Esquema ilustrativo del principio de la técnica de inicio-prueba.

El método inicio-prueba consiste en dividir el pulso del láser en dos rayos: el pulso de inicio y el pulso de prueba como se muestra en la Figura 2.10. Estos rayos viajan a través de diferentes caminos ópticos antes de que se junten de nuevo. El retraso del pulso de prueba con respecto al de inicio es  $\Delta t = \frac{\Delta x}{c}$ , donde  $\Delta x$  es la diferencia de distancia del camino óptico entre los

dos pulsos que se dividieron. La señal en el detector depende de  $\Delta t$ , es decir del retraso del pulso de prueba con respecto al pulso de inicio. Se monitorea la dinámica del proceso estudiado grabando la señal para los diferentes retrasos. La resolución en tiempo depende de la duración del pulso y no en la respuesta en tiempo del detector. En muchas configuraciones experimentales, estos pulsos pueden tener diferentes frecuencias, es decir que pueden abarcar un amplio rango espectral.

Con estas ideas en mente, la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias consiste en pasar la señal de fluorescencia a través de un cristal de óptica no lineal y sumarlo con otro pulso de duración de femtosegundos. En el ejemplo ilustrado en la Figura 2.11, la muestra es excitada con el pulso de inicio, que en este caso es el segundo armónico de un láser de Ti:zafiro. La emisión se enfoca en el cristal de suma de frecuencias. El pulso de prueba del láser de Ti:zafiro es enfocado en el cristal en la misma región que la fluorescencia. Se genera la suma de frecuencias que es proporcional a la intensidad de emisión en el momento que llega el pulso de prueba, más adelante se tienen expresiones para estas operaciones. El decaimiento resuelto en el tiempo es obtenido midiendo la intensidad de la señal de suma de frecuencias, variando el retraso temporal del pulso de prueba. Normalmente las señales son débiles, por lo que muchas veces se necesita de una hélice óptica y un detector lock-in para medir la señal en la presencia de ruido de fondo.

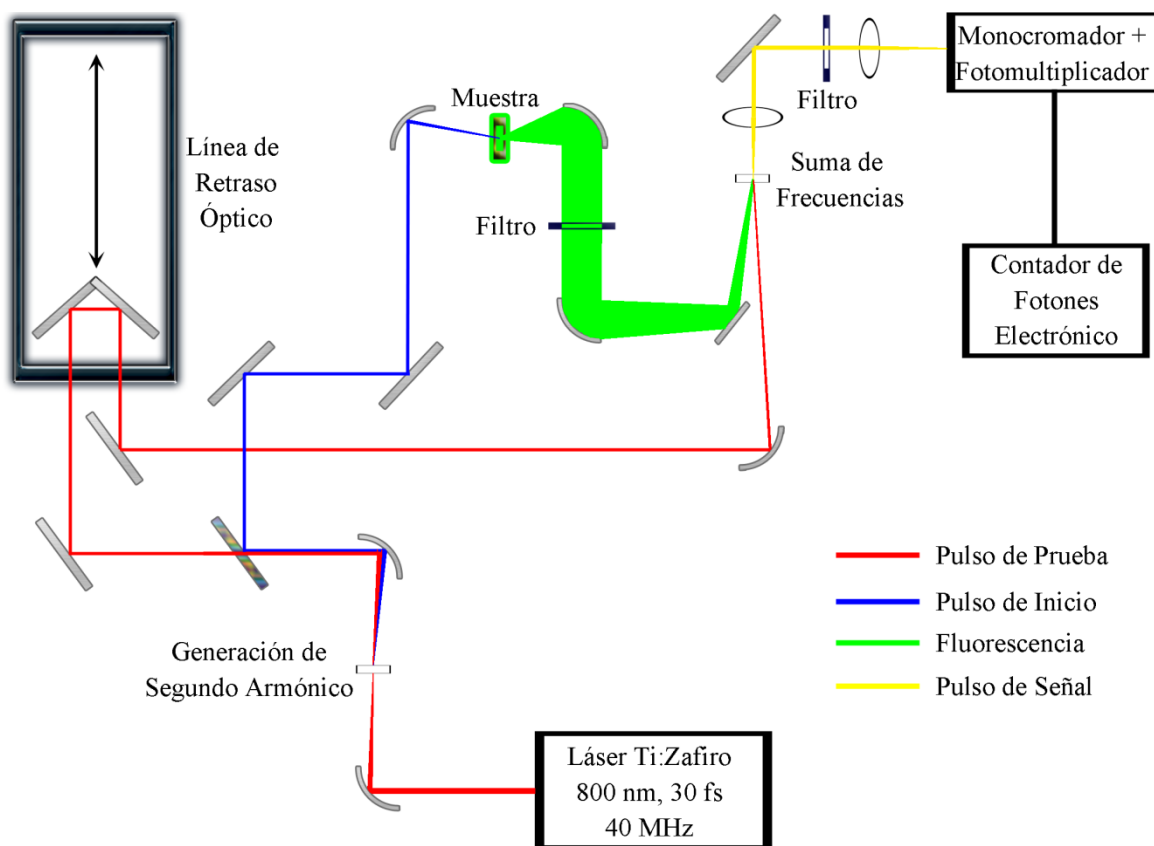


Figura 2.11 Esquema de la resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.<sup>4</sup>

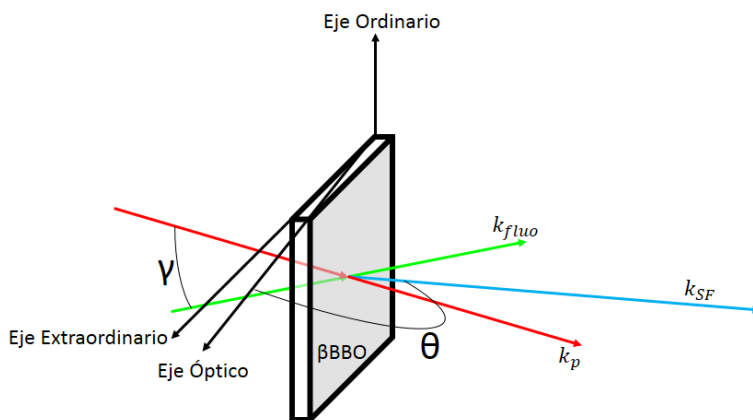
La condición de suma de frecuencias está dada por la Ecuación 2.37. Esta ecuación denota que habrá interferencia constructiva en todos los puntos del cristal de óptica no lineal entre las ondas irradiadas a la frecuencia expresada en la Ecuación 2.38. En los cristales de óptica no lineal, el haz de inicio (fluorescencia) y el haz de prueba deben ingresar paralelos a la polarización del eje ordinario del cristal de  $\beta\text{BBO}$  (un medio birrefringente uniaxial cuyo eje ordinario es mayor que el extraordinario) y el pulso resultante de la suma de frecuencias tendrá polarización perpendicular a esta dirección. La resultante de la suma de frecuencias  $\omega_{SF}$  o pulso de señal está dada por la siguiente ecuación:

$$\omega_{SF} = \omega_{flu} + \omega_p \quad (2.38)$$

donde  $\omega_{flu}$  es la frecuencia de la fluorescencia que se quiere detectar y  $\omega_p$  es la frecuencia del pulso de prueba. La condición de ajuste de fases será:

$$\vec{k}_{SF} = \vec{k}_{flu} + \vec{k}_p \quad (2.39)$$

donde  $\vec{k}$  es la dirección de propagación de cada componente. Esta ecuación corresponde a la suma vectorial del haz de prueba con el haz de inicio (fluorescencia). En la Figura 2.12 se ejemplifica una suma de frecuencias en un cristal de  $\beta\text{BBO}$ .



**Figura 2.12** Suma de frecuencias en un cristal de  $\beta\text{BBO}$ . El ángulo  $\theta$  indica el ángulo de corte al cristal para determinada longitud de onda de suma de frecuencias y el ángulo  $\gamma$  es aquel entre el pulso de prueba y de fluorescencia.

Ya que la intensidad del pulso de prueba es constante, la señal obtenida en la suma de frecuencias dependerá de la intensidad de la fluorescencia detectada al tiempo en que llegue el pulso de prueba. Esta misma condición se aplica cuando se genera el tercer armónico. En esta caso las dos componentes corresponden a aquellas que tienen los valores de 800 y 400 nm y la resultante por suma de frecuencias será de 266 nm.

En la técnica Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias se puede variar el tiempo en el que llegue el pulso de prueba, y por lo tanto, se puede obtener el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. Esta técnica provee una gran resolución temporal, sin embargo, la instrumentación es compleja. Un cambio mínimo en la longitud de onda de detección, requiere un gran reajuste de los aparatos, ya que la orientación de la suma de frecuencias tiene que ser ajustada de acuerdo a la longitud de onda, y por ende, ajustar el cristal de óptica no lineal para que se cumpla la condición de ajuste de fases.

### 2.2.2.5. Convolución y ajustes de curvas.<sup>4</sup>

Después de obtener los resultados de las pruebas de suma de frecuencias (Figura 2.13), es necesario extraer los tiempos de vida de fluorescencia de las trazas obtenidas. Debido a la duración de los pulsos de inicio y de prueba, la intensidad de detección dependiente del tiempo de retraso ( $t_r$ ), es resultado de la convolución de funciones gaussianas de las intensidades pulso de prueba y de la fluorescencia dependientes del tiempo:

$$I_{dete}(t_r) = I_{fluo}(t) \otimes I_p(t) \quad (2.40)$$

A su vez, la intensidad del pulso de fluorescencia es convolución de la intensidad del pulso de inicio y del tiempo de decaimiento de la fluorescencia:

$$I_{fluo}(t_r) = I_i(t) \otimes e^{-t/\tau} \quad (2.41)$$

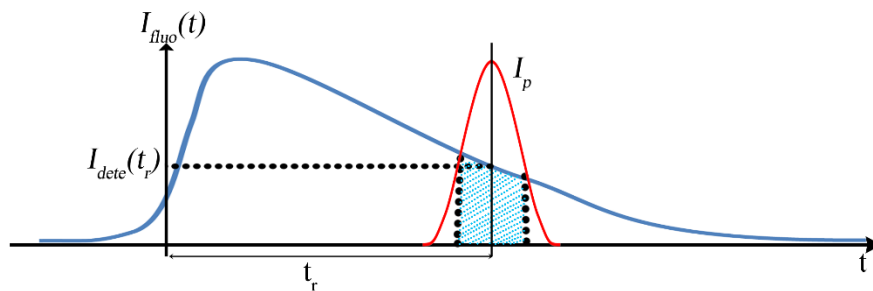
Por lo que al aplicar las propiedades asociativa y conmutativa se obtiene:

$$I_{dete}(t_r) = I_i(t) \otimes I_p(t) \otimes e^{-t/\tau} \quad (2.42)$$

donde  $I_i(t)$  es la intensidad del pulso de inicio y  $\tau$  es el tiempo de vida (Ecuación 2.16). En general, el inverso del tiempo de vida es la suma de todas las constantes de velocidad que reducen la población del estado excitado. El tiempo de vida puede ser determinado comúnmente por ajustes de los datos a modelos de decaimiento asumidos. Para analizar los resultados es necesario extraer  $\tau$  de la función  $I_{dete}(t_r)$ . La integral  $I_{dete}(t_r)$  tiene la forma final analítica:<sup>17</sup>

$$I_{dete}(t_r) = \frac{1}{2} \cdot c \cdot \left[ 2 - \operatorname{erfcc} \left( \frac{t_r \cdot \sqrt{\ln 16}}{\Delta t} \right) - \frac{\Delta t \cdot b}{2 \cdot \sqrt{\ln 16}} \right] * \frac{\Delta t^2 \cdot b^2}{e^{4 \cdot \ln 16}} * e^{-b \cdot t_r} \quad (2.43)$$

donde  $\Delta t$  está determinado por el ancho del pulso de la correlación cruzada ( $FWHM_{cc} = \sigma_{cc} * 2.35$ ),  $b$  es el inverso de  $\tau$ ,  $c$  es la amplitud del decaimiento exponencial ( $c \cdot e^{-t/\tau}$ ),  $t_r$  es la diferencia entre el tiempo en el cual se toman los datos experimentales y el tiempo que define el  $t = 0$ , ( $t'_r - t_0$ ),  $\operatorname{erfcc}$  es la función de error complementaria. En el ajuste de la curva  $I_{dete}(t_r)$  a los datos experimentales es posible fijar los parámetros que se conozcan, por ejemplo, la función de respuesta del instrumento.



**Figura 2.13** Detección de la intensidad de la fluorescencia en las pruebas de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias, donde la señal resultante es la convolución del pulso de prueba con la de la intensidad de la fluorescencia.

### 2.2.2.6. Espectros de emisión resueltos en el tiempo.<sup>4</sup>

Los espectros de emisión resueltos en tiempo (TRES, por sus siglas en inglés Time-Resolved Emission Spectra) son útiles para observar la evolución temporal de los estados excitados a lo largo de diferentes longitudes de onda. En este estudio serán útiles para observar el comportamiento de los estados emisivos del DEANF en solventes polares ya que los espectros de emisión estáticos muestran corrimientos de Stokes muy marcados debido a interacciones específicas soluto-solvente. Con los espectros de emisión resueltos en el tiempo, se pretende visualizar este tipo de interacciones. Estos espectros se obtienen indirectamente con el siguiente procedimiento. Primeramente se hacen medidas de los decaimientos de la intensidad de fluorescencia a diferentes longitudes de onda a lo largo del espectro de emisión  $I(\lambda, t)$ . Para el cálculo de los TRES, los decaimientos se analizan en términos del modelo multiexponencial:

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i(\lambda)}} \quad (2.44)$$

donde  $I(\lambda, t)$  son los decaimientos de intensidad a cada longitud de onda,  $\alpha_i(\lambda)$  son los factores pre-exponenciales con  $\sum \alpha_i(\lambda) = 1.0$  y  $\tau_i(\lambda)$  son los tiempos de decaimiento. En este análisis los tiempos de decaimiento pueden ser variables a cada longitud de onda  $\tau_i(\lambda)$ , o independientes de ésta. Posteriormente, se calcula un nuevo conjunto de decaimientos de intensidad, que son normalizados para que la integral de la intensidad a cada longitud de onda sea igual a la intensidad de los espectros de espectroscopía estática en cada longitud de onda. Si  $F(\lambda)$  es la emisión del espectro estático, se calcula un conjunto de valores de  $H(\lambda)$  utilizando:

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\int_0^{\infty} I(\lambda, t) dt} \quad (2.45)$$

que para un análisis multiexponencial tiene la forma:

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\sum_i \alpha_i(\lambda) \tau_i(\lambda)} \quad (2.46)$$

El término  $H(\lambda)$  es un factor de normalización que cuando se multiplica por la intensidad integrada en el tiempo a la misma longitud de onda, es equivalente a la intensidad de la emisión en el espectro estático en esa longitud de onda. Finalmente, las intensidades de decaimiento son multiplicadas por los factores apropiados  $H(\lambda)$  y están dadas por:

$$I'(\lambda, t) = H(\lambda)I(\lambda, t) = \sum_i \alpha'_i(\lambda) \exp[-t/\tau_i(\lambda)] \quad (2.47)$$

donde  $\alpha'_i(\lambda) = H(\lambda)\alpha_i(\lambda)$ .

Los valores de  $I'(\lambda, t)$  se pueden utilizar para calcular la intensidad a cualquier longitud de onda y tiempo. Esto a su vez permite el cálculo del TRES. La ventaja de este procedimiento es que los valores de  $I'(\lambda, t)$  son las funciones de respuesta corregidas por las distorsiones debidas a la convolución por la función de respuesta del instrumento. La dependencia en tiempo de los desplazamientos espectrales y la forma del TRES se usan para determinar la naturaleza de los procesos de relajación y en el caso particular del DEANF para observar el comportamiento de los estados excitados que provocan la aparición de la banda doble de fluorescencia en los espectros estáticos de fluorescencia.

### 2.3. Química computacional.<sup>18-21</sup>

Además de los experimentos de espectroscopía estática y temporal, se realizaron cálculos teóricos del funcional de la densidad dependiente del tiempo para predecir el ordenamiento de los estados excitados de las moléculas 2NF y DEANF. De este modo, se determinaron los valores relativos de las energías y el carácter de los singuletes y tripletes que están involucrados en la desactivación de los estados excitados y poder verificar o descartar la hipótesis propuesta en este estudio. En esta sección se presentará un panorama general de la teoría del funcional de la densidad, independiente y dependiente del tiempo.

#### 2.3.1. Teoría del funcional de la densidad.

La teoría del funcional de la densidad se enfoca a la densidad electrónica  $\rho$  en lugar de la función de onda  $\Psi$ . La idea básica es escribir la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad electrónica, así, la energía del estado basal se podría expresar como  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . Es decir la densidad electrónica indica la densidad de probabilidad de encontrar un electrón a las posiciones  $\vec{r}$ . La densidad depende sólo de un vector tridimensional ( $\vec{r}$ ) y no de  $4N$  variables como la función de onda, donde  $N$  es el número de electrones. La densidad electrónica está definida como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi|^2 d\tau \quad (2.48)$$

donde  $d\tau$  determina la integración sobre todas las variables, espaciales y de espín, excepto una.

Es necesario tener presentes los dos teoremas de Hohenberg-Kohn para poder comprender la Teoría del Funcional de la Densidad.

El primero de ellos muestra que la densidad electrónica del estado basal,  $\rho_0(\vec{r})$  determina al potencial externo dentro del operador Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext} \quad (2.49)$$

Ya que la densidad electrónica establece el número de electrones, entonces  $\rho_0(\vec{r})$  fija el Hamiltoniano y por lo tanto la función de onda y la energía electrónica, la cual se puede escribir como:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.50)$$

donde  $T$  es la energía cinética,  $E_{ee}$  es la energía de repulsión electrónica y  $E_{Ne}$  es la energía de interacción núcleo-electrón. Esta última es conocida, y está descrita por:

$$E_{Ne}[\rho_0] = - \int \rho_0(\vec{r}) \left( \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r} \right) d\vec{r} \quad (2.51)$$

donde  $Z$  es el número atómico y  $\alpha$  hace referencia a los núcleos. Esta energía está relacionada con el potencial "externo", en este caso definido por los núcleos. Los valores de  $T[\rho_0]$  y  $E_{ee}[\rho_0]$  son independientes del potencial externo y se utiliza el método de Kohn-Sham para calcularlos.

Otro teorema de Hohenberg-Kohn a revisar es el principio variacional, éste puede ser expresado como

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] \quad (2.52)$$



donde  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  es una densidad electrónica de prueba que satisface las condiciones  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$  y estará asociada con algún potencial externo  $V_{\text{ext}}$ . La ecuación 2.52 implica que el Funcional de Hohenberg y Kohn da lugar a  $E_0$  si y sólo si se inserta la densidad exacta del estado basal en la Ecuación 2.50. Esto implica que se puede establecer un método que varíe  $\tilde{\rho}$  hasta minimizar  $E[\tilde{\rho}]$  y ésta será mayor o igual a  $E_0$ .

El método de Kohn-Sham (KS) se basa en este teorema y calcula los orbitales de KS  $\{\theta_i^{\text{KS}}\}$  que al aplicarse en la mayoría de las implementaciones de DFT, producen la energía minimizada  $E[\tilde{\rho}]$ . Al usar un funcional de correlación e intercambio aproximado  $E_{\text{xc}}[\rho]$  es posible calcular energías menores a  $E_0$  ya que el teorema es aplicable únicamente a funcionales exactos.

La idea de KS es dividir el funcional de la energía cinética en dos partes, una puede ser calculada exactamente y la otra parte es un pequeño término de corrección. Al momento de introducir los orbitales de Kohn-Sham, la complejidad aumenta de 3 a  $3N$  variables y la correlación electrónica resurge como un término separado. Por lo tanto, el funcional de la energía cinética queda dividido dos partes,  $T[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho]$  donde la energía cinética de correlación  $\Delta T[\rho]$  se incluye en la energía de correlación e intercambio  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . El primer término  $T_s[\rho]$  se puede calcular considerando un sistema de referencia ficticio de  $N$  electrones no interactuantes los cuales experimentan la misma función de energía potencial y cuya función de onda queda expresada por un determinante de Slater de un grupo de orbitales KS  $\{\theta_i^{\text{KS}}\}$ .

$$\Psi_S = |u_1^{\text{KS}} u_2^{\text{KS}} \dots u_n^{\text{KS}}| \quad (2.53)$$

$$u_n^{\text{KS}} = \theta_i^{\text{KS}} \cdot \sigma \quad (2.54)$$

donde  $u_n^{\text{KS}}$  es el espín-orbital,  $\theta_i^{\text{KS}}$  es el orbital espacial y  $\sigma$  es la función de espín.  $T_s[\rho]$  se puede calcular de acuerdo a

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{\text{KS}} | \nabla_i^2 | \theta_i^{\text{KS}} \rangle \quad (2.55)$$

El funcional de la interacción electrón-electrón  $E_{\text{ee}}[\rho]$  se divide en dos partes: en la energía de repulsión Coulómbica  $E_{\text{rc}}[\rho]$ , que es la energía de repulsión de una distribución  $\rho(\vec{r})$  de carga clásica y se sabe calcular, y  $\Delta E_{\text{ee}}[\rho]$ , que se incluirá en  $E_{\text{xc}}[\rho]$ :

$$E_{\text{rc}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.56)$$

Por lo tanto, el funcional  $E[\rho]$  está constituido por:

$$E[\rho] = E_{\text{Ne}}[\rho_0] + T_s[\rho] + E_{\text{rc}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.57)$$

donde la energía de correlación e intercambio  $E_{\text{xc}}[\rho]$  incluye la energía cinética de correlación  $\Delta T[\rho]$ , la energía de intercambio, la correlación electrónica y la corrección por autointeracción. La energía de correlación se refiere a la interacción de los electrones en un sistema cuántico, que se representa mejor cuando se utiliza más de un determinante de Slater. A su vez, la energía de intercambio se deriva al ser la función de onda antisimétrica a la permutación de dos electrones.

Se necesita obtener la densidad electrónica del estado fundamental antes de evaluar los términos de la Ecuación 2.57. Por construcción, la densidad electrónica del sistema real es igual a la del sistema no interactuante, dada por:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{\text{KS}}|^2 \quad (2.58)$$

Podemos obtener  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  si tenemos los orbitales de KS,  $\theta^{\text{KS}}$  y si conocemos cuál es el funcional  $E_{\text{xc}}$ . Los orbitales de KS que minimizan la ecuación 2.57 satisfacen:

$$[E_{\text{Ne}}[\rho_0] + T_s[\rho] + E_{\text{rc}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]]\theta_i^{\text{KS}}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{\text{KS}}\theta_i^{\text{KS}} \quad (2.59)$$

$$\hat{h}_i^{\text{KS}}\theta_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}}\theta_i^{\text{KS}} \quad (2.60)$$

donde  $\hat{h}$  es el operador de KS de un electrón. Es necesario conocer  $\rho$  para poder aplicar  $\hat{h}$  por lo que el ajuste de los orbitales de KS tiene que ser un método iterativo hasta conseguir la autoconsistencia. En otras palabras, inicialmente el cálculo se alimenta con una densidad inicial, posteriormente se calculan los orbitales de KS, con éstos se calcula una nueva densidad (primera iteración), con esta densidad se calculan nuevos orbitales de KS y así sucesivamente hasta que la densidad y la energía no cambien de una iteración a otra. También es necesario conocer el potencial de correlación e intercambio  $v_{\text{xc}}$  para poder aplicar el operador  $\hat{h}$ .  $v_{\text{xc}}$  está definido por la derivada del funcional de la energía de correlación e intercambio con respecto a la densidad:

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.61)$$

Formalmente, el método KS es exacto, sin embargo, al no conocer el funcional  $E_{\text{xc}}[\rho]$  es necesario recurrir a aproximaciones en la práctica. Estas aproximaciones han sido área de extensas investigaciones para construir nuevos funcionales. Los primeros funcionales se construyeron a partir de la aproximación de la densidad local donde se asume que la densidad electrónica puede ser tratada como un gas electrónico uniforme o que la densidad es una función que varía lentamente con la posición. Esta aproximación incluye fórmulas para la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones en un continuo de carga positiva. Después se desarrollaron mejores funcionales derivados de la aproximación de la densidad local con los funcionales del gradiente corregido. Estos funcionales se dividen en las partes de intercambio y correlación y dieron lugar a funcionales híbridos que mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión de Hartree-Fock correspondiente a la energía de intercambio  $E_x$  definida por:

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{\text{KS}}(1)\theta_j^{\text{KS}}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{\text{KS}}(1)\theta_i^{\text{KS}}(2) \right\rangle \quad (2.62)$$

donde  $\theta_i^{\text{KS}}$  son los orbitales de KS y la suma se considera sobre los orbitales ocupados de KS.

En el presente estudio se utilizaron el funcional híbrido Becke, tres-parámetros, Lee-Yang-Parr (B3LYP) y el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0). B3LYP es un funcional que considera tres parámetros semiempíricos que son determinados por un ajuste apropiado a datos experimentales, uno de ellos refleja la importancia relativa del carácter partícula-independiente del sistema.<sup>22-25</sup> El funcional PBE0 utiliza una cuarta parte de correlación y el resto de intercambio, no utiliza parámetros ajustables para coincidir con resultados experimentales. Este funcional da resultados aceptables para las energías electrónicas de excitación de moléculas que contienen transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . Esto se debe a que estas energías están relacionadas con la capacidad de predecir potenciales de ionización moleculares confiables.<sup>26-28</sup>

Las propiedades así calculadas son apropiadas para moléculas en fase gaseosa que no se encuentran a presiones elevadas. Es pertinente considerar los disolventes ya que los experimentos realizados se llevan a cabo en solución, además de analizar la polaridad de éstos ya que pueden afectar notablemente las energías de excitación de un cromóforo. Por ejemplo, cuando los

electrones que se excitan, provienen de un orbital de no enlace a un orbital  $\pi^*$ , puede suceder que los puentes de hidrógeno debido a solventes polares se vean afectados por la falta de este electrón excitado, originando un aumento en la energía de excitación, situación que no sucedería en un disolvente no polar.

El momento dipolar de una molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente que se añade al momento dipolar permanente. El resultado neto de estos efectos de orientación e inducción es que el disolvente adquiere una polarización global en la región de cada molécula de soluto. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico, llamado campo de reacción, para cada molécula de soluto. El campo de reacción distorsiona la función de onda electrónica de soluto con respecto a la correspondiente en fase gaseosa. Para considerar estas distorsiones de la función de onda, se utiliza el modelo continuo polarizable (PCM). Este modelo trata al disolvente como un dieléctrico homogéneo el cual es polarizado por el soluto.<sup>29</sup> Este método describe al soluto en una cavidad dentro del solvente y el tratamiento mecanocuántico considera la interacción entre una molécula de soluto y el continuo dieléctrico que lo rodea mediante el término  $\hat{V}_{\text{int}}$  que se añade al Hamiltoniano electrónico molecular.

### 2.3.2. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo.

La Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) extiende las ideas básicas de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) del estado basal al tratamiento de excitaciones y fenómenos generales dependientes del tiempo. TD-DFT se puede concebir como una formulación alternativa de la mecánica cuántica dependiente del tiempo pero, en contraste con la aproximación normal que se basa en las funciones de onda y la ecuación Schrödinger de múltiples cuerpos, su variable básica es la densidad electrónica de un cuerpo,  $\rho(r, t)$ . La manera más común de obtener  $\rho(r, t)$  es con la ayuda de un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Estos electrones sienten un potencial efectivo, el potencial de Kohn-Sham dependiente del tiempo. La forma exacta de este potencial es desconocido y tiene que ser aproximado.

Un sistema de N electrones con coordenadas  $\vec{r} = (r_1 \cdots r_N)$  obedece la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.63)$$

El cuadrado del valor absoluto de la función de onda electrónica  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ , se interpreta como la probabilidad de encontrar los electrones en las posiciones  $(x, y, z)$ .

El Hamiltoniano puede escribirse como:

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = T(\vec{r}) + E_{\text{rC}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \quad (2.64)$$

donde  $T(\vec{r})$  es la energía cinética de los electrones,  $E_{\text{rC}}(\vec{r})$  es la repulsión Coulómbica y los electrones están bajo la influencia del potencial externo dependiente del tiempo  $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ . Este Hamiltoniano es completamente general y describe la riqueza de las situaciones físicas y químicas, incluyendo átomos, moléculas y sólidos en un campo eléctrico o magnético arbitrario dependiente del tiempo.

El teorema de Runge-Gross es la extensión dependiente del tiempo del teorema ordinario de Hohenberg-Kohn. En sistemas dependientes del tiempo, no existe principio variacional para la energía total ya que no es una cantidad conservada. Sin embargo, existe una cantidad análoga a la energía, la acción mecánico cuántica:

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\delta}{\delta t} - \hat{H}(t) \right| \Phi(t) \right\rangle \quad (2.65)$$

donde  $\Phi(t)$  es una función de N cuerpos definida en un espacio conveniente. Se puede resolver el problema dependiente del tiempo calculando el punto estacionario del funcional  $A[\Phi]$ . La función  $\Psi(t)$  que hace al funcional estacionario es la solución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos dependiente del tiempo. Este teorema afirma que todos los observables se pueden calcular con el conocimiento de la densidad de un cuerpo. No se ha declarado cómo calcular esta valiosa cantidad. Kohn y Sham tuvieron la idea de utilizar un sistema auxiliar de electrones no interactuantes, sujetos a un potencial externo  $v_{KS}$ . Este potencial es único, por virtud de aplicar el teorema de Runge-Gross aplicado al sistema no interactuante, y es escogido de tal manera que la densidad de los electrones de Kohn-Sham es la misma que la densidad original del sistema interactuante. En el caso dependiente del tiempo, estos electrones de Kohn-Sham obedecen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \frac{\delta}{\delta t} \varphi_i(r, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(r, t) \right] \varphi_i(r, t) \quad (2.66)$$

La densidad del sistema interactuante puede obtenerse de los orbitales de Kohn-Sham dependientes del tiempo:

$$\rho(r, t) = \sum_i^{\text{OCC}} |\varphi_i(r, t)|^2 \quad (2.67)$$

Esta ecuación se aproxima numéricamente teniendo la forma de la ecuación de una partícula. Sin embargo, si conociéramos el potencial de Kohn-Sham  $v_{KS}$ , obtendríamos de la Ecuación 2.66 los orbitales exactos de Kohn-Sham, y de éstos la densidad del sistema.

El potencia de Kohn-Sham es separado en

$$v_{KS}(r, t) = v_{\text{ext}}(r, t) + v_{\text{Hartree}}(r, t) + v_{XC}(r, t) \quad (2.68)$$

El primer término es el potencial externo. El segundo término es el potencial de Hartree, aquel que toma en cuenta las interacciones electrostáticas clásicas entre los electrones. El último término, el potencial de correlación e intercambio, comprende todos los efectos no triviales de muchos cuerpos. El potencial de correlación e intercambio dependiente del tiempo se puede escribir como

$$v_{XC}(r, t) = \left. \frac{\delta \tilde{A}_{XC}}{\delta n(r, \tau)} \right|_{n(r, t)} \quad (2.69)$$

donde  $\tau$  es el pseudo-tiempo de Keldish.<sup>30</sup> La expresión exacta de  $v_{KS}$  como funcional de la densidad es desconocida. En este punto se realiza una aproximación al potencial  $v_{XC}(r, t)$ , fundamental en TDDFT.

Es posible calcular las energías de excitación utilizando las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo, en otras palabras se puede calcular la respuesta de un sistema a

perturbación externa dependiente del tiempo la cual inicia en un tiempo  $t_0$ . Si la perturbación dependiente del tiempo es pequeña, no es necesario resolver las ecuaciones de KS completamente ya que la teoría de perturbaciones es suficiente para determinar el comportamiento del sistema. El interés está en el cambio lineal de la densidad. Casida desarrolló la teoría de respuesta lineal sobre el fundamento del teorema de Runge-Gross y el postulado de que todas las observables son funcionales de la densidad. Las energías de excitación junto con las fuerzas del oscilador correspondiente se pueden obtener a partir de la expresión

$$\chi(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r) | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r') | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.70)$$

donde  $\chi$  es la función de respuesta lineal de la densidad del sistema. Esta función se denomina de polarización reducible en el contexto de la Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos.  $|m\rangle$  se refiere a un estado estacionario con energía  $E_m$ . La función de respuesta tiene polos a frecuencias que corresponden a las energías de excitación del sistema interactuante.

$$\Omega = E_m - E_0 \quad (2.71)$$

La ecuación 2.70 nos da información de las transiciones electrónicas de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Se utiliza TD-DFT ya que nos interesa calcular las energías relativas de las transiciones que conducen a estados singuletes y tripletes, sin embargo esta teoría presenta errores en estas energías de aproximadamente 0.3 eV en promedio.<sup>31</sup>

Se considera que los resultados provienen de cálculos tipo Interacción de configuración de excitaciones simples, donde se analizan los orbitales Kohn-Sham como orbitales moleculares y se deduce el carácter de cada uno de los estados ya que en los cálculos con TD-DFT dominan las transiciones verticales.<sup>31</sup>

## 2.4. Compuestos nitroaromáticos.

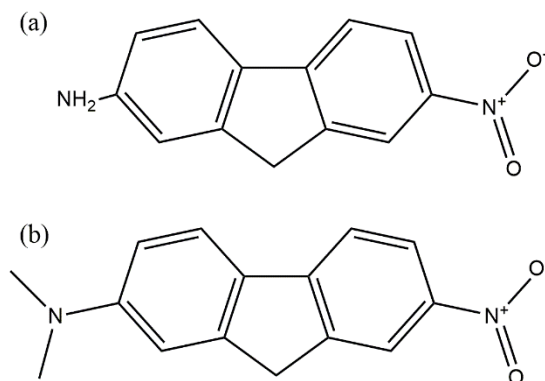
El 2-nitrofluoreno (2-NF) y el 2-dietilamino-9-nitrofluoreno (DEANF) pertenecen a la clase de los NPAHs. Estos compuestos son de gran importancia ya que estos son cancerígenos, mutagénicos y clastogénicos.<sup>32-38</sup> Son producto de combustiones incompletas y se encuentran principalmente en la atmósfera. Debido a la exposición de estos compuestos a la radiación solar, es necesario estudiar la fotofísica de estas moléculas y utilizar esta información para que posiblemente se puedan desarrollar estrategias para el control de la contaminación y su manejo.

Diversos estudios con la técnica Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias y Absorbancia Transitoria, han determinado que la fotodinámica más común que presentan los compuestos nitroaromáticos es el cruce entre sistemas.<sup>39-44</sup> Además se sabe que los NPAHs no son fluorescentes, pero sí altamente fosforescentes.<sup>45</sup>

En este estudio se puso a prueba la existencia de un triplete receptor superior para determinar si el ISC entre el primer singulete excitado y el triplete mencionado es efectivo. Para esto, se utilizaron los dos compuestos mencionados, puesto que con la modificación discreta de añadir un grupo donador de electrones, se estabiliza la primera transición óptica. Esto tiene como consecuencia que el triplete receptor superior se encuentre energéticamente por arriba o por debajo del primer singulete excitado. En este apartado, se revisarán algunos de los antecedentes más importantes de estas moléculas.

El 2-NF es tóxico y prevalece en la atmósfera debido a las combustiones incompletas de materia orgánica.<sup>32</sup> Estudios previos de absorbancia transitoria han determinado que el 2-NF exhibe una fuerte absorción entre 400 y 650 nm con un máximo entre 510 y 550 nm. Esta absorción pertenece al primer estado triplete, lo que significa que en efecto hay un Cruce entre sistemas, sin embargo no se ha determinado si esta transición se lleva a cabo entre el primer triplete o un triplete receptor superior.<sup>46</sup> Con base en estos resultados, se podría decir que el 2-nitrofluoreno es un compuesto nitroaromático común, puesto que presenta un ISC ultrarrápido. Sin embargo hay que recalcar que estos tiempos ultrarrápidos son atípicos de este proceso no radiativo.

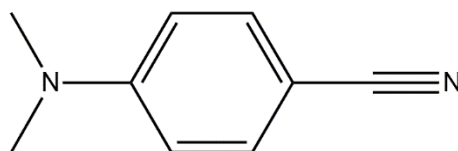
Existen pocos estudios de compuestos similares al DEANF. Sólo se resaltan aquellos importantes para este proyecto. El 2-amino-7-nitrofluoreno presenta el máximo de su primera banda de absorción en 398 nm y su banda de emisión centrada en 655 nm. El 2-dimetilamino-7-nitrofluoreno presenta su primera transición óptica centrada en 420 nm en acetonitrilo y presenta un solo máximo de emisión centrado en 710 nm.<sup>47</sup> Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 2.14.



**Figura 2.16** Estructuras de (a) 2-amino-7-nitrofluoreno y (b) 2-dimetilamino-7-nitrofluoreno.

Poco se ha estudiado sobre el DEANF. Sin duda, el DEANF tiene una estructura “push-pull” que permite la transferencia de carga intramolecular (ICT por sus siglas en inglés, Intramolecular Charge Transfer). Esto permite que se establezca la primera transición electrónica. Las generalidades de estos estados de transferencia de carga están descritas a continuación.

Si en una molécula excitada están involucrados un grupo donador de electrones con un grupo aceptor de electrones, el cambio en el momento dipolar puede ser considerablemente grande y esto puede estar relacionado con la energía del primer singulete excitado. Por consecuencia, el estado de Franck-Condon no estaría en equilibrio con las moléculas de un solvente polar. Si las moléculas del solvente son lo suficientemente fluidas, éstas rotan hasta que alcanzan equilibrio termodinámico con el fluoróforo y se llega a un estado relajado ICT.



**Figura 2.15** Estructura del 4-N,N-dimetilaminobenzonitrilo, (DMABN).

Estas interacciones soluto-solvente, son claramente comparables con aquellas que existen con la molécula del DEANF. Es preciso tener una idea del proceso de relajación de una molécula excitada que posee un sistema “push-pull”, para poder formar un criterio y llegar a conclusiones acerca de los estados emisivos del DEANF. La relajación a un estado ICT puede estar acompañada por rotación interna del fluoróforo. Un ejemplo de gran interés es el 4-N,N-dimetilaminobenzonitrilo, (DMABN), que aún con la simpleza de la estructura (Figura 2.15), presenta fluorescencia doble en solventes polares. Esto se puede explicar de la siguiente manera. En el estado basal, la molécula es casi plana, lo cual corresponde a un máximo en la conjugación entre el grupo dimetilamino y el anillo aromático. El estado localmente excitado (LE por sus siglas en inglés, Locally Excited) también es plano, pero la relajación del solvente lleva a una rotación del grupo dimetilamino hasta que se tuerce la estructura molecular y se pierde la conjugación. El estado de transferencia de carga intramolecular torcido (TICT por sus siglas en inglés, Twisted Intramolecular Charge Transfer), es estabilizado por las moléculas de solvente y hay una

separación total de carga entre el grupo dimetilamino y el grupo nitrilo. El DEANF al tener el grupo dietilamino, puede presentar este tipo de estados.

La formación de estados TICT, tiene como consecuencia que, además de la emisión de la banda de fluorescencia debida al estado LE, se observa una banda correspondiente a la emisión del estado TICT a longitudes de onda más elevadas.<sup>5</sup> Los desplazamientos en los espectros en diferentes solventes del DMABN, evidencian que el estado de fluorescencia de más baja energía es altamente polar. También se concluyó que las dos emisiones se atribuían a la existencia de dos especies excitadas que diferían en la polaridad y en la orientación del grupo NMe<sub>2</sub>, donde el orbital restante es perpendicular en un estado, pero paralelo en el otro, en referencia al plano del anillo de benceno.<sup>48</sup> Es útil tomar estas evidencias para entender los estados emisivos del DEANF.

## 2.5. Referencias

1. Levine, I. N. *Quantum chemistry*. Allyn and Bacon: 1974.
2. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH: 1995.
3. Tkachenko, N. V. *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*. Elsevier Science: 2006.
4. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer London, Limited: 2009.
5. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. Absorption of Ultraviolet, Visible, and Near-Infrared Radiation. In *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012; pp 31-51.
6. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.
7. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R. The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of  $\pi^*$ . *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807-5816.
8. Inamdar, S. R.; Nadaf, Y. F.; Mulimani, B. G. Ground and excited state dipole moments of exalite 404 and exalite 417 UV laser dyes determined from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *624*, 47-51.
9. Kawski, A. Excitation energy transfer and its manifestation in isotropic media. *Photochem. Photobiol.* **1983**, *38*, 487-508.
10. Kawski, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 255-262.
11. Kawski, a.; Bojarski, P.; Kukliński, B. Estimation of ground- and excited-state dipole moments of Nile Red dye from solvatochromic effect on absorption and fluorescence spectra. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 410-412.
12. Kawski, a.; Kukliński, B.; Bojarski, P. Excited state dipole moments of 4-(dimethylamino)benzaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 208-212.
13. Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8335-8343.
14. Demtröder, W. *Laser Spectroscopy*. Springer: 2008.
15. Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*. Elsevier Science: 2005.
16. Plaza-Medina, E. F. *Estudios de los Procesos Fotoquímicos de los Compuestos Poli aromáticos Nitrados*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
17. Istratov, A. A.; Vyvenco, O. F. Exponential analysis in physical phenomena. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1233-1257.



18. Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2009.
19. Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*. OUP Oxford: 2011.
20. Fiolhais, C.; Nogueira, F.; Marques, M. A. L. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer: 2003.
21. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH: 2000.
22. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
23. Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. Excitation Energies in Density Functional Theory: An Evaluation and a Diagnostic Test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.
24. Stephens, P.; Devlin, F. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
25. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
26. Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 6158-6170.
27. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
28. Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
29. Improta, R.; Barone, V.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103.
30. van Leeuwen, R. Causality and Symmetry in Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1280-1283.
31. Silva-Junior, M. R.; Schreiber, M.; Sauer, S. P. a.; Thiel, W. Benchmarks for electronically excited states: time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104103.
32. Beije, B.; Möller, L. 2-Nitrofluorene and related compounds: prevalence and biological effects. *Mutat. Res.* **1988**, *196*, 177-209.
33. Klein, M.; Erdinger, L.; Boche, G. From mutagenic to non-mutagenic nitroarenes: effect of bulky alkyl substituents on the mutagenic activity of nitroaromatics in *Salmonella typhimurium*. Part II. Substituents far away from the nitro group. *Mutat. Res.* **2000**, *467*, 69-82.
34. Matsuoka, A.; Sofuni, T.; Miyata, N.; Ishidate, M. Clastogenicity of 1-nitropyrene, dinitropyrenes, fluorene and mononitrofluorenes in cultured Chinese hamster cells. *Mutat. Res.* **1991**, *259*, 103-110.
35. Ritter, C. L.; Culp, S. J.; Freeman, J. P.; Marques, M. M.; Beland, F. a.; Malejka-Giganti, D. DNA Adducts from Nitroreduction of 2,7-Dinitrofluorene, a Mammary Gland Carcinogen, Catalyzed by Rat Liver or Mammary Gland Cytosol. *Chem. Res. Toxicol.* **2002**, *15*, 536-544.
36. Ritter, C. L.; Decker, R. W.; Malejka-Giganti, D. Reductions of Nitro and 9-Oxo Groups of Environmental Nitrofluorenes by the Rat Mammary Gland in Vitro. *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 793-800.
37. Stiborová, M. Aromatické Nitroslučeniny: Kontaminanty Životního Prostředí A Potenciální Karcinogeny Pro Člověka. *Chem. Listy* **2002**, *96*, 784-791.
38. Vyskocil, V.; Labuda, J.; Barek, J. Voltammetric detection of damage to DNA caused by nitro derivatives of fluorene using an electrochemical DNA biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 233-241.

39. Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Excited-State Dynamics of Nitrated Push-Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498-13508.
40. Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552-557.
41. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577-585.
42. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S<sub>1</sub> lifetimes of singly nitrated pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782-9789.
43. Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358-365.
44. Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805-810.
45. Levinskii, S. S.; Khitrovo, I. A.; Krivosheeva, L. V. Unified Procedure for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Nitro Derivatives by Low-Temperature Luminescence. *J. An. Chem.* **2001**, *56*, 1098-1104.
46. Ohtani, H.; Kobayashi, T. Picosecond Spectroscopy Studies of the Intersystem Crossing of Aromatic Carbonyl and Nitro Compounds in Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 43-47.
47. Mondal, J. a.; Sarkar, M.; Samanta, A.; Ghosh, H. N.; Palit, D. K. Charge-transfer-induced twisting of the nitro group. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6122-6126.
48. Sakurai, H.; Sugiyama, H.; Kira, M. Dual fluorescence of arylsilanes and related compounds: evidence for the formation of 1( $\sigma-\pi^*$ ) orthogonal intramolecular charge-transfer states. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1837-1843.

### 3. Metodología.

El contenido de este capítulo trata de la descripción del tratamiento de los compuestos nitroaromáticos estudiados, además se especifican los aparatos utilizados en la espectroscopía estática. Se detallan los sistemas de la generación de pulsos ultracortos de láser, el segundo y tercer armónico, que son la base de la técnica de suma de frecuencias. Finalmente, se describe el procedimiento seguido en los cálculos computacionales.

#### 3.1. Sustancias químicas.

Los dos compuestos en este estudio, el 2-NF, el DEANF, así como la cumarina 353, la rodamina B y el antraceno fueron adquiridos de Sigma-Aldrich®. El 2-NF fue utilizado después de repetidas recristalizaciones en diclorometano. El DEANF se utilizó en el estado como se recibió debido a su alto grado de pureza. Los resultados con muestras recristalizadas con diclorometano fueron consistentes con los obtenidos con la muestra utilizada directamente del frasco original. Todos los solventes utilizados eran de calidad HPLC y también fueron adquiridos de Sigma-Aldrich®.

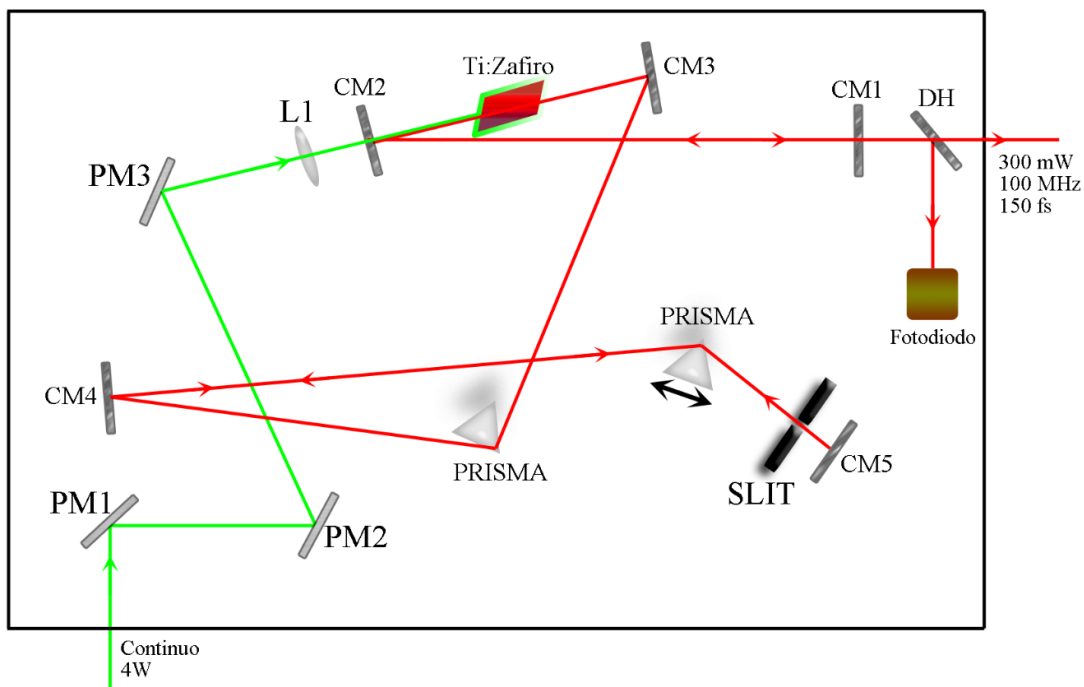
#### 3.2. Espectroscopía estática.

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 (Agilent/Varian) para tomar los espectros de absorción. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Las soluciones empleadas estuvieron por debajo de valores de absorbancia de 1. Los espectros de emisión y excitación fueron tomados en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse (Varian). Los espectros, de las soluciones en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, tuvieron valores de absorbancia de 0.05 para evitar efectos de reabsorción, efectos de frente de celda o formación de excímeros. Los experimentos se realizaron a una temperatura de  $20 \pm 1$  °C.

#### 3.3. Resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.

El sistema experimental de la suma de frecuencias consta de diferentes láseres. El primero de ellos, es un láser de diodos que alimenta al cristal de Ti:zafiro del oscilador que genera los pulsos ultracortos, el cual se puede considerar como un segundo láser. El tercer láser de Nd:YAG, es el que mantiene la inversión de población en el amplificador regenerativo considerado como un cuarto sistema láser.

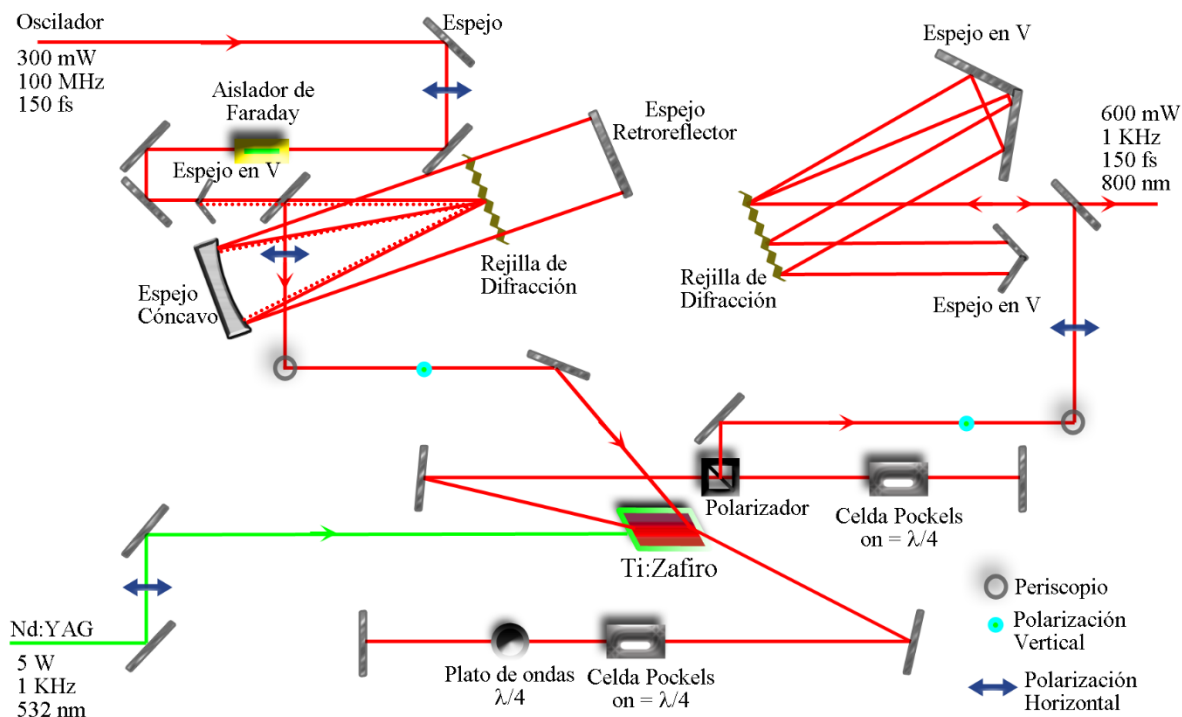
Se revisará el mecanismo por el cual funcionan el oscilador y el amplificador regenerativo, posteriormente se detallará el sistema experimental para generar el segundo y tercer armónico y finalmente se discutirá la manera en que se excita la muestra, como se recolecta la fluorescencia y se realiza la suma de frecuencias.



**Figura 3.1** Esquema del oscilador de Ti:zafiro utilizado para generar pulsos ultracortos. Se indican los espejos de bombeo (PM), un lente (L), espejos de la cavidad (CM) y divisor de haz (DH).

Se utilizó un oscilador de Ti:zafiro para producir los pulsos ultracortos (Figura 3.1). El haz láser continuo, con polarización horizontal, de 4.6 watts de potencia y 527 nm de longitud de onda, proveniente de un láser de estado sólido bombeado por de diodos, es llamado haz de bombeo, es dirigido y enfocado al cristal de Ti:zafiro por medio de un juego de tres espejos y una lente, (PM1, PM2, PM3 y L1).

En el cristal ocurren los efectos de óptica no lineal (Kerr), se producen el amarre de modos y se generan los pulsos ultracortos de 150 fs de duración, con una frecuencia de 100 MHz, energía de 3 nJ y una longitud de onda central en 800 nm.<sup>1-2</sup>

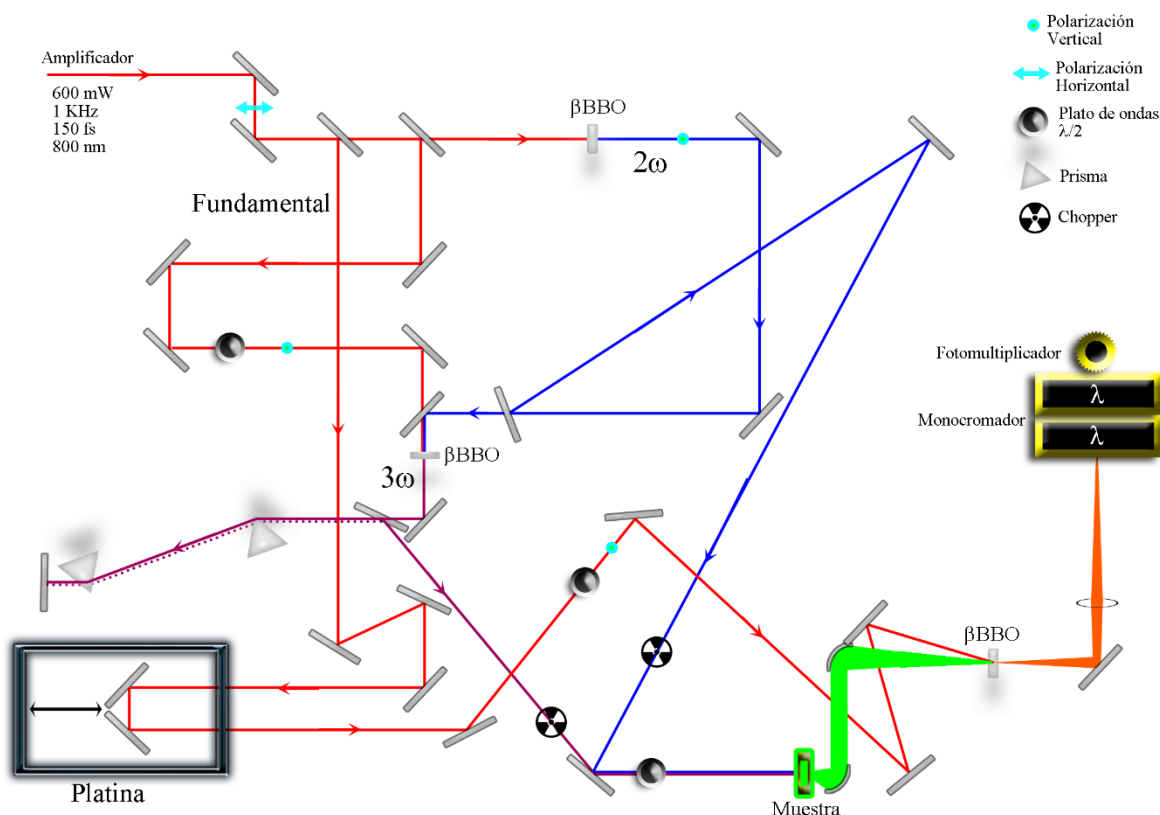


**Figura 3.2** Esquema del sistema de amplificación. El pulso semilla, proveniente del oscilador, es amplificado en un cristal de Ti:Zafiro alimentado de un sistema láser de Nd:YAG.

La intensidad de los pulsos que salen del oscilador no es la suficiente para poder realizar un proceso efectivo de conversión a segundo y tercer armónico, es por eso que necesitan ser amplificados. El sistema de amplificación es mostrado en la Figura 3.2. El pulso proveniente del oscilador con polarización horizontal, pasa por un aislador de Faraday, para posteriormente dirigirse a un expander que consiste de una rejilla de difracción, un espejo parabólico y un espejo retroreflector. El pulso pega es dispersado en la rejilla de difracción, y un espejo parabólico lo colima y lo dirige al espejo retroreflector. Éste último lo regresa al espejo parabólico y que lo refleja a la rejilla de difracción y lo envía a un espejo en V que sube la altura del haz y lo envía de nuevo a la rejilla. Éste a su vez lo envía nuevamente al espejo cóncavo que lo dirige al espejo retroreflector que devuelve el pulso al espejo cóncavo y este enfoca el pulso en la rejilla para así mandarlo al sistema de amplificación.

El pulso pasa por un periscopio para entrar con polarización vertical al cristal de Ti:zafiro donde la inversión de la población se mantiene con la ayuda de un láser de Nd:YAG a una frecuencia de 1 KHz, 5 Watts y 532 nm de longitud de onda. En esta etapa, el pulso es amplificado y con el juego de celdas de Pockels y un plato de ondas pasa varias veces por el medio de amplificación, posteriormente es enviado al compresor que consta de una rejilla de difracción y dos espejos en V. El pulso pega en la rejilla, es dirigido al primer espejo, que lo redirige a la rejilla que a su vez lo dirige a otro espejo en V, que lo regresa a la rejilla, posteriormente es enviado al primer espejo en V y lo redirige a la rejilla para que ésta lo saque del amplificador con una frecuencia de 1 KHz, 600 mW de potencia, 150 fs de duración y 800 nm de longitud de onda.

Se separa una pequeña parte del pulso proveniente del amplificador, el resto es dirigido a cristales de  $\beta$ BBO para producir el segundo y tercer armónico de la siguiente manera. Para producir el segundo armónico, el haz es enfocado al cristal de  $\beta$ BBO para producir 35 mW de pulso con longitud de onda de 400 nm. Para producir el tercer armónico, el pulso que proviene del amplificador, es dividido en dos, una parte será transformada en segundo armónico y junto con el restante del haz fundamental, serán dirigidos y enfocados a otro cristal de  $\beta$ BBO de modo tal que las distancias recorridas por ambos haces sean las mismas. Posteriormente, el tercer armónico junto con los sobrantes del segundo armónico y fundamental son pasados a través de prismas para separarlos por dispersión y corregir efectos de retraso de grupo.



**Figura 3.3** Esquema ilustrativo de la generación del segundo y tercer armónico y de la técnica de suma de frecuencias.

El haz fundamental es enviado a la etapa de retraso, en la platina sufre los cambios de distancia y por lo tanto retrasos en tiempo. Posteriormente pasa un plato de ondas para cambiar su polarización a vertical. Finalmente es enfocado al cristal de  $\beta$ BBO donde se suma a la señal de fluorescencia proveniente de la muestra.

Tanto el segundo armónico como el tercer armónico son pasados a través de una hélice óptica, por un plato de ondas y enfocados a la celda de cuarzo de paso óptico de 1 mm donde fluye

la muestra. La fluorescencia generada en la celda es recolectada en espejos parabólicos, se hace pasar por filtros para eliminar contaminaciones del pulso de inicio y es enfocada al cristal de  $\beta$ BBO.

La señal resultante, es decir la suma de frecuencias de la fluorescencia y el haz fundamental es dirigida y enfocada a un monocromador doble y posteriormente enviada a un fotomultiplicador, donde se convierte en señal eléctrica y es registrada con ayuda de un lock-in y un software especializado (Figura 3.3).

### **3.4. Cálculos computacionales.**

Se calcularon las energías de los estados involucrados en tres diferentes medios y con dos funcionales diferentes. El procedimiento a seguir para obtener las energías de los diferentes estados involucrados en la fotodinámica de los compuestos estudiados es el siguiente:

Se optimizaron las geometrías en el estado basal con el nivel de teoría de DFT con los funcionales PBE0 y B3LYP,<sup>3-9</sup> con la base 6.311++G(d,p) en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo.

Posteriormente se calcularon las frecuencias con el nivel de teoría de DFT con los mismos funcionales, base y en los mismos medios, para corroborar que la geometría se encuentra en un mínimo global. Finalmente se calcularon las energías de excitación utilizando el nivel de teoría de TD-DFT,<sup>10</sup> con los funcionales, bases y en los medios antes mencionados. Los cálculos en los dos diferentes disolventes se realizaron con el modelo continuo polarizado (PCM).<sup>11</sup> Todos los cálculos se realizaron con Gaussian 09.<sup>12</sup>

### 3.5. Referencias

1. Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer Science+Business Media, Incorporated: 2007.
2. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577-585.
3. Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 6158-6170.
4. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
5. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
6. Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. Excitation Energies in Density Functional Theory: An Evaluation and a Diagnostic Test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.
7. Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
8. Stephens, P.; Devlin, F. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
9. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
10. Seminario, J. M. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*. Elsevier Science: 1996.
11. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
12. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., *et al.* *Gaussian 09*, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.



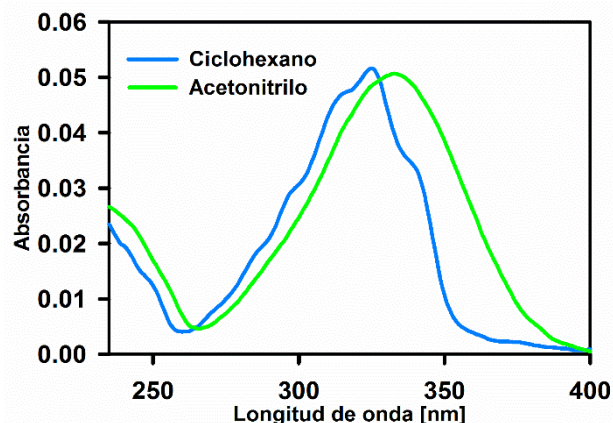
### 4. Resultados y discusión.

En esta sección se presentan los diferentes resultados obtenidos en la espectroscopía estática, la espectroscopía con resolución temporal y los cálculos computacionales para las dos moléculas estudiadas. La espectroscopía estática, a partir de los espectros de absorción, nos permitirá determinar las energías necesarias para acceder a los estados excitados, además también permite obtener los rendimientos cuánticos de fluorescencia con la ayuda de los espectros de emisión. La espectroscopía temporal nos permite establecer los tiempos de vida de fluorescencia. Con la ayuda de la técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias se pueden observar en tiempo real la competencia de los canales de desactivación de las moléculas excitadas. Los cálculos computacionales nos ayudarán a determinar el ordenamiento y carácter de los estados excitados involucrados en las transiciones electrónicas. Todas estas herramientas servirán para deducir si es necesaria la presencia de un triplete receptor para que se dé un ISC efectivo en los compuestos nitroaromáticos.

#### 4.1. Espectroscopía estática.

El espectro del 2-nitrofluoreno (2-NF) en ciclohexano muestra una primera banda de transición óptica con características vibracionales centrada en 325 nm. Es notable un ligero corrimiento en el espectro en acetonitrilo y la desaparición de las características vibracionales debido a la estabilización por la polaridad del solvente, corriendo el máximo batocrómicamente a 333 nm (Figura 4.1). El fluoreno sin ninguna sustitución muestra un espectro de absorción con una estructura vibracional más marcada y con la primera transición en 299 nm.<sup>1</sup> Esto indica que la presencia del grupo nitro enlazado a la estructura del fluoreno estabiliza claramente la primera transición en alrededor de 0.5 eV y modifica el espectro de absorción. Los espectros de emisión del 2-NF no pudieron ser detectados por arriba del nivel de ruido experimental, debido a la baja emisión que presenta. En cambio, el fluoreno no sustituido presenta un espectro de emisión centrado en 315 nm.<sup>2</sup> La pérdida de la emisión del 2-NF indica que la fluorescencia no es el principal canal de desactivación de este sistema. Sin embargo, se lograron determinar los rendimientos cuánticos de fluorescencia comparándolos con soluciones de antraceno equivalentes en absorción y excitando a 325 nm. Se determinó un límite superior de  $10^{-4}$ . La pequeñez de este límite superior y la ausencia de espectros de emisión sugieren que la molécula del 2-NF presenta canales de desactivación diferentes a la fluorescencia, por lo que otros canales no radiativos, tales como el cruce entre sistemas o la conversión interna, son más favorecidos.

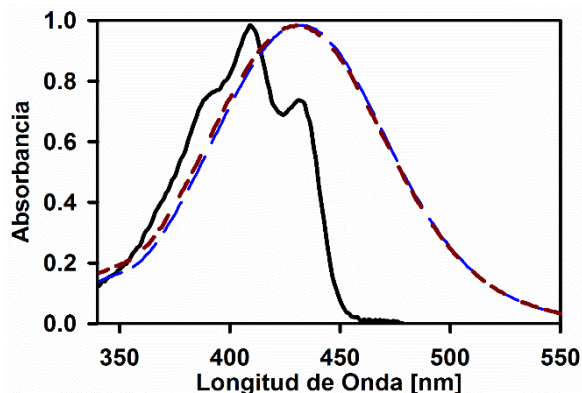
Sin embargo, la conversión interna está desfavorecida por la razón siguiente: a parte del grupo nitro, el resto de la molécula es prácticamente rígido. Esto propicia que la curva de potencial en el estado excitado sea prácticamente paralela a la del estado basal, puesto que la coordenada nuclear permanecería prácticamente igual. Al suceder esto, el factor de Frank-Condon de la transición del estado vibroelectrónico más bajo del primer singulete a un estado vibroelectrónico elevado del singulete basal es muy pequeño. Puesto que estos estados se acoplarían en los centros de las curvas de potencial, donde sabemos que la probabilidad de encontrar a la molécula en estados vibroelectrónicos elevados es muy pequeña. Este argumento se complementa con los resultados de la espectroscopia temporal obtenidos en este proyecto y por Kobayashi *et al.*<sup>3</sup> que se discutirán más adelante.



**Figura 4.1** Espectros de absorción del 2-NF en ciclohexano (azul) y acetonitrilo (verde).

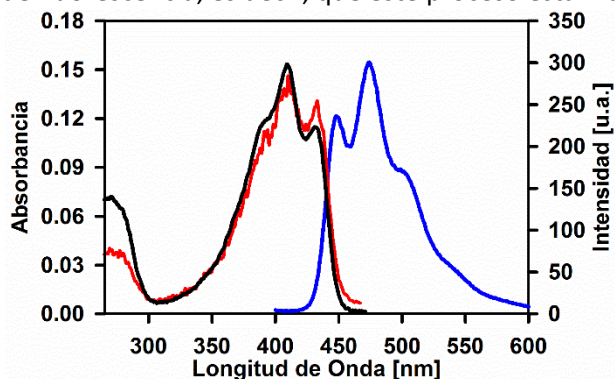
El espectro de absorción del DEANF en ciclohexano muestra una primera banda de absorción óptica centrada en 408 nm; en acetonitrilo y metanol las características vibracionales desaparecen y las bandas están centradas en 430 nm y 432 nm respectivamente (Figura 4.2). En comparación con los espectros de absorción del 2-NF, el corrimiento de los espectros de absorción del DEANF a longitudes de onda más grandes, indica una importante estabilización (1.1 eV) en la primera transición óptica debido a la presencia del grupo donador de electrones dietilamino en un sistema “push-pull” con respecto al grupo atractor de electrones nitro. El 2-amino-7-nitrofluoreno presenta el máximo de su primera banda de absorción en 398 nm, mientras que el 2-dimetilamino-7-nitrofluoreno presenta su primera transición óptica centrada en 420 nm en acetonitrilo. Con base en los resultados obtenidos por Mondal *et al.*<sup>4</sup> aunados a los obtenidos en este proyecto, se puede sugerir que existe una mayor estabilización en la primera transición óptica al aumentar el tamaño de la cadena alifática como sustituyente en el grupo amino.

Se pueden analizar los espectros de absorción del DEANF en unos cuantos solventes para determinar las interacciones que pueden estar presentes en la transición del estado basal al primer estado excitado. Comparando los espectros de absorción del DEANF en ciclohexano, acetonitrilo y metanol (Figura 4.2), sólo se observa una pequeña estabilización o corrimiento batocrómico en los solventes polares. En otras palabras, esto sugiere un reacomodo de las moléculas del solvente polar alrededor del soluto, produciendo que la transición se presente a energías menores. La diferencia entre el solvente aprótico (acetonitrilo) y prótico (metanol) es mínima. Esto indica que el acomodo de las moléculas de solvente polar, aprótico y prótico, es similar y no afecta considerablemente en la primer transición, comparándolo con el solvente no polar. Más adelante se discute sobre el reacomodo de las moléculas del solvente en el estado excitado del DEANF, que afecta a la forma de los espectros de emisión.



**Figura 4.2** Espectros de absorción del DEANF en ciclohexano (negro), acetonitrilo (rojo, líneas) y metanol (azul, líneas largas).

A diferencia del 2-NF, el DEANF presenta claros espectros de emisión en solventes polares y no polares. En la Figura 4.3 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación del DEANF en ciclohexano. El espectro de emisión, centrado en 474 nm, es un espectro con características vibracionales. Se determinó que el rendimiento cuántico de fluorescencia es de 0.025, utilizando la cumarina 343 como estándar y excitando soluciones con valores de absorbancia iguales a 410 nm. El espectro de excitación se detectó a diferentes longitudes de onda a lo largo del espectro de emisión, obteniendo formas similares al espectro de absorción en cada una de ellas. Esto nos indica que la emisión corresponde a la molécula de DEANF. Los espectros de absorción y de emisión muestran un desplazamiento de Stokes relativamente pequeño ( $3410 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto es indicio de que la molécula emite desde un estado localmente excitado, es decir un estado al cual se accede después de la relajación vibracional.<sup>5-7</sup> El valor de rendimiento cuántico es mucho mayor que el obtenido para el 2-NF, sin embargo, éste sólo indica que habrá una cantidad mayor de moléculas que se desactiven por el canal de fluorescencia, es decir, que este proceso está más favorecido.



**Figura 4.3** Espectros de absorción (negro), de emisión (azul,  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ) y de excitación (rojo,  $\lambda_{det} = 474 \text{ nm}$ ) del DEANF en ciclohexano.

Los espectros de emisión del DEANF en solventes polares muestran una banda de emisión doble con máximos en 696 nm y 721 nm en acetonitrilo y 625 nm y 725 nm en metanol (Figuras 4.4 y 4.5). Los espectros emisión en acetonitrilo de los sistemas de 2-amino-7-nitrofluoreno y 2-metilamino-7-nitrofluoreno muestran una sola banda de emisión y están centrados en 655 y 710 nm respectivamente.<sup>4</sup> Así como en los espectros de absorción, esto indica que existe una importante estabilización en el primer estado excitado al aumentar la cadena alifática en el sustituyente

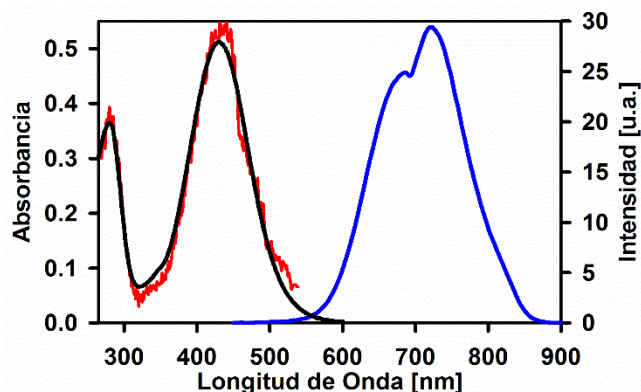
donador de electrones. Los valores de los máximos de las bandas de absorción y fluorescencia, además de los desplazamientos de Stokes están indicados en la Tabla 1.

**Tabla 1: Máximos de las bandas de absorción, fluorescencia (de longitud de onda corta, SWB y de longitud de onda larga, LWB) y desplazamientos de Stokes de diferentes moléculas.**

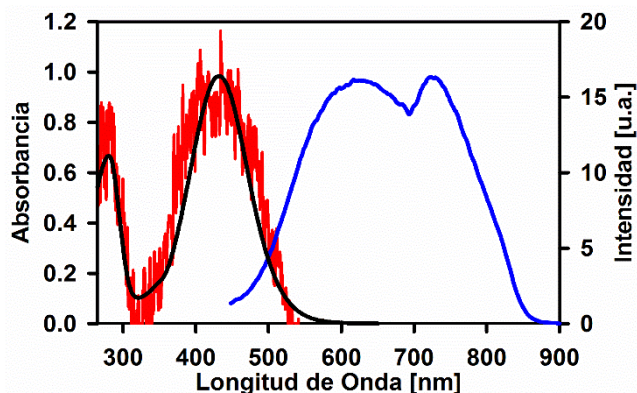
Molécula	Solvente	$\lambda_{abs}$ [nm]	$\lambda_{fluo}$ [nm]	D. Stokes [ $10^2$ cm <sup>-1</sup> ]
Fluoreno	---	299 <sup>1</sup>	315 <sup>2</sup>	16.99
2-nitrofluoreno	Ciclohexano	325		
	Acetonitrilo	333		
2-amino-7-nitrofluoreno <sup>4</sup>	Acetonitrilo	398	655	98.58
2-dimetilamino-7-nitrofluoreno <sup>4</sup>	Acetonitrilo	420	710	97.25
2-dietilamino-7-nitrofluoreno	Ciclohexano	408	474	34.10
	Acetonitrilo	430	SWB: 696, LWB: 721	88.90, 93.90
	Metanol	432	SWB: 625, LWB: 725	71.50, 93.60

Los espectros de emisión del DEANF se observan incluso en soluciones diluidas con concentraciones de  $10^{-8}$  M, lo que indica que la banda doble de fluorescencia no es resultado de la formación de excímeros o de algún tipo de asociación molecular. Los espectros de excitación tomados a las diferentes longitudes de onda a lo largo de los espectros de emisión resultan similares a los espectros de absorción que, al igual que en ciclohexano, indica que la emisión corresponde a la molécula en estudio; además reafirma que ambas bandas de emisión corresponden a esta molécula y que no se trata de algún tipo de contaminación en el solvente o en la muestra.

Los rendimientos cuánticos se determinaron comparando los espectros de emisión con aquellos de la rodamina B utilizada como estándar y excitando a 410 nm. Para acetonitrilo el rendimiento cuántico fue de 0.009 y para metanol 0.001. Esto indica que en estos solventes habrá una mayor cantidad de moléculas que se desactivan por canales no radiativos en comparación con ciclohexano.

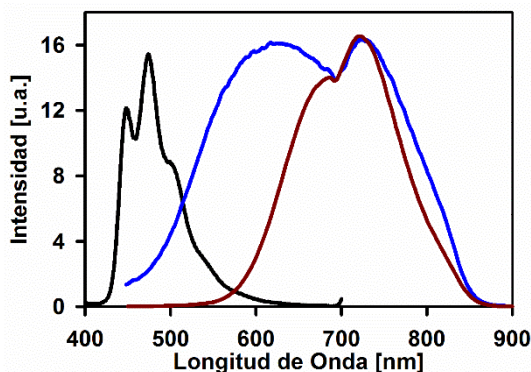


**Figura 4.4** Espectros de absorción (negro), de emisión (azul,  $\lambda_{exc} = 420$  nm) y de excitación (rojo,  $\lambda_{det} = 717$  nm) del DEANF en acetonitrilo.



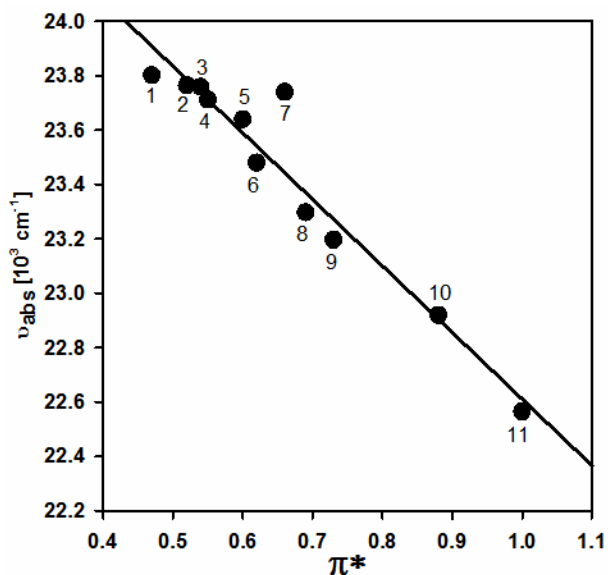
**Figura 4.5** Espectros de absorción (negro), de emisión (azul,  $\lambda_{exc} = 380$  nm) y de excitación (rojo,  $\lambda_{det} = 745$  nm) del DEANF en metanol.

Al observar los espectros de emisión en los tres solventes hasta ahora mencionados (Figura 4.6), se puede notar que las primeras bandas de emisión de los espectros en los solventes polares muestran desplazamientos de Stokes mucho mayores ( $8890\text{ cm}^{-1}$  en acetonitrilo y  $7150\text{ cm}^{-1}$  en metanol) que para la banda de emisión en ciclohexano ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 1). En otras palabras, tanto la primera banda de emisión en acetonitrilo centrada en  $696\text{ nm}$  como la primera banda de emisión en metanol centrada en  $625\text{ nm}$ , están muy alejadas de la banda de emisión en ciclohexano centrada en  $474\text{ nm}$ . Esto implica que la banda de emisión a longitud de onda corta (SWB, Short Wavelength Band), y por ende la banda de emisión a longitud de onda larga (LWB, Long Wavelength Band), deberán considerarse como estados de transferencia de carga intramolecular y no se pueden asociar a emisiones de un estado localmente excitado.

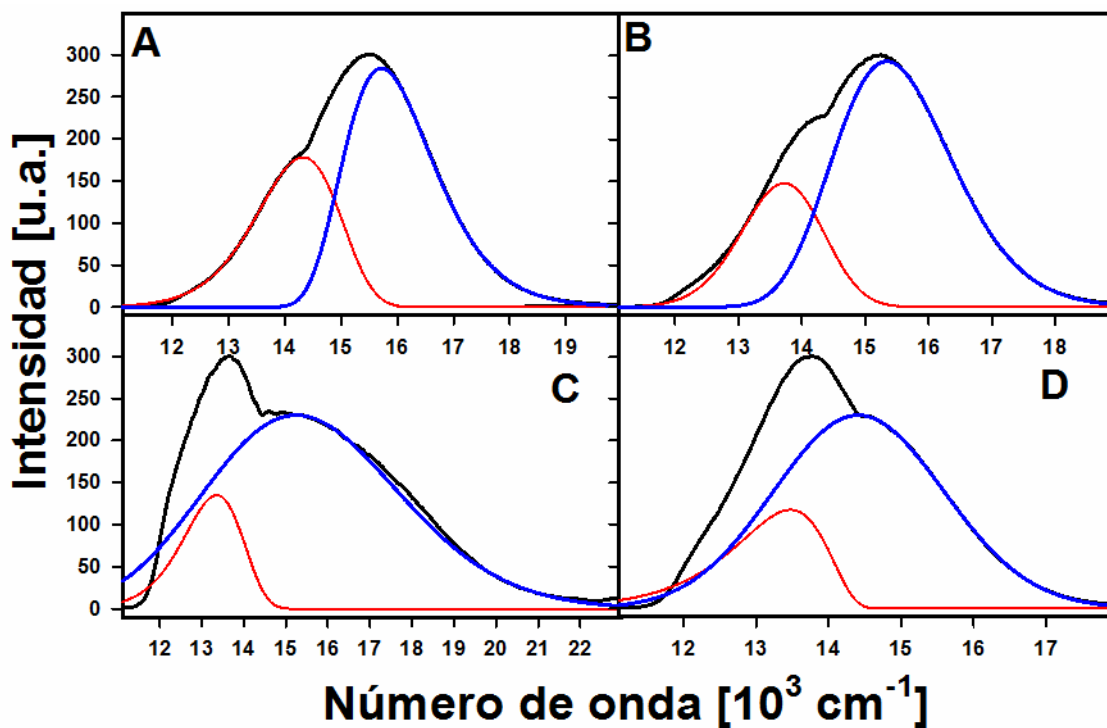


**Figura 4.6** Espectros de emisión del DEANF en ciclohexano (negro), acetonitrilo (rojo) y metanol (azul).

En la Figura 4.7 están graficadas las posiciones de los máximos de las bandas de absorción en diferentes solventes como función de la escala de polaridad  $\pi^*$ .<sup>8</sup> Se observa una clara tendencia de desplazamientos batocrómicos al aumentar el valor de la polaridad y polarizabilidad del solvente. Asimismo, se graficaron las frecuencias promedio de las dos bandas de fluorescencia. Para esto fue necesario la deconvolución de las bandas en dos funciones tipo log-normal, por medio de un software especializado. Algunos ejemplos de las deconvoluciones se muestran en la Figura 4.8.

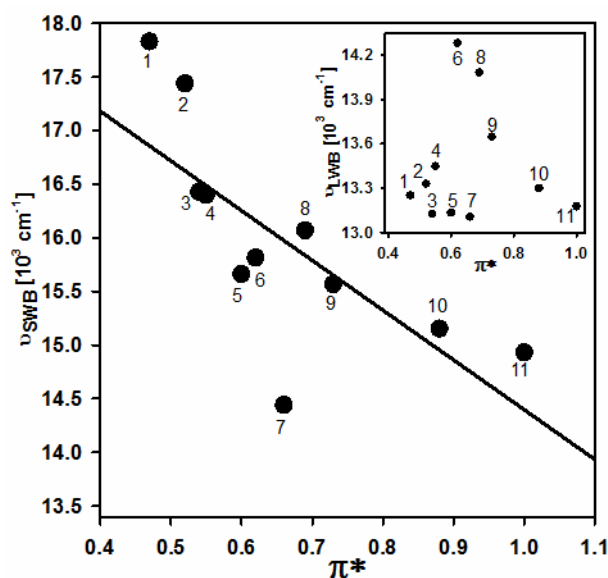


**Figura 4.7** Máximos de los espectros de absorción del DEANF como función de la escala de polaridad  $\pi^*$  en diferentes solventes: (1) butanol, (2) propanol, (3) etanol, (4) tetrahidrofurano, (5) metanol, (6) acetona, (7) acetonitrilo, (8) cloroformo, (9) diclorometano, (10) dimetilformamida y (11) dimetilsulfóxido.  $r = 0.96$



**Figura 4.8** Ejemplos de deconvolución del espectro de emisión en (A) cloroformo, (B) diclorometano, (C) metanol y (D) acetonitrilo. Las bandas azules representan la banda de longitud de onda corta (SWB), y las rojas, la banda de longitud de onda larga (LWB). Los espectros de emisión experimentales se muestran en negro.

Las tendencias de las dos diferentes bandas de emisión están graficadas como función de la escala de polaridad  $\pi^*$  en la Figura 4.9. Los valores graficados están indicados en la Tabla 2. Se observa que para la SWB existe una tendencia con menor correlación que para las bandas de absorción, en cambio, para la LWB no se observa tendencia alguna. Sin embargo, en la Figura 4.10 se puede observar un aumento en el área relativa total de la LWB al incrementar el valor de  $\pi^*$ . Esto indica que la estabilidad relativa del estado que produce la LWB aumenta al incrementar la polaridad y polarizabilidad del solvente.

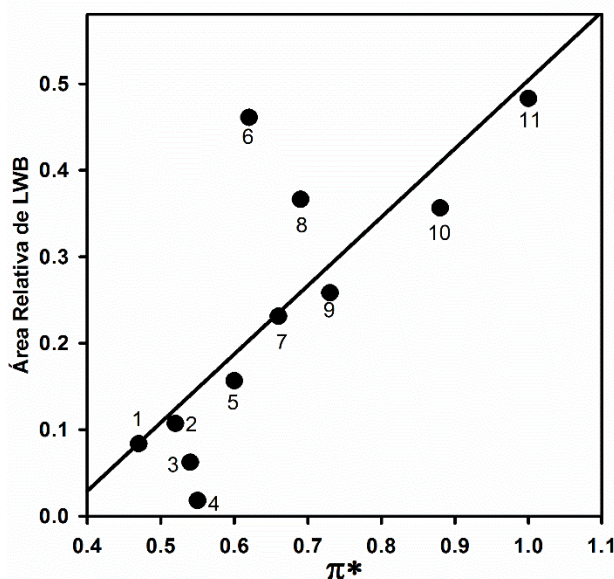


**Figura 4.9** Frecuencias promedio de la banda de longitud de onda corta (SWB) y de la longitud de onda larga (LWB, recuadro) de los espectros de emisión como función de la escala de polaridad  $\pi^*$ . Las etiquetas mostradas en las gráficas, corresponden a los mismos solventes que en la Figura 4.7. El coeficiente de correlación para la gráfica de SWB es  $r = 0.73$ , no se observa alguna correlación para la gráfica de LWB.

**Tabla 2: Parámetro  $\pi^*$  y números de onda promedios de los espectros de absorción y emisión (deconvolucionado) del DEANF en diferentes solventes.**

Solvente	$\pi^*$	$\nu_{abs}[10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\nu_{SWB}[10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\nu_{LWB}[10^3 \text{ cm}^{-1}]$
Butanol	0.47	23.80	17.83	13.25
Propanol	0.52	23.76	17.44	13.33
Etanol	0.54	23.76	16.43	13.12
Tetrahidrofurano	0.55	23.71	16.40	13.45
Metanol	0.60	23.64	15.66	13.13
Acetona	0.62	23.48	15.81	14.28
Acetonitrilo	0.66	23.74	14.44	13.10
Cloroformo	0.69	23.30	16.07	14.08
Diclorometano	0.73	23.20	15.57	13.65
Dimetilformamida	0.88	22.92	15.15	13.30
Dimetil sulfoxido	1.00	22.56	14.93	13.18





**Figura 4.10** Área relativa de LWB con respecto a la emisión total del DEANF en diferentes solventes como función de la escala de polaridad  $\pi^*$ . Las etiquetas corresponden a los mismos solventes que en la Figura 4.7. El coeficiente de correlación es  $r = 0.78$ .

El marcado desplazamiento de Stokes de la banda doble de emisión del DEANF, sugiere cambios drásticos en el momento dipolar de la molécula al realizar la primera transición electrónica.<sup>9</sup> La teoría de Kowski fue aplicada para determinar el valor del momento dipolar para el estado basal y para el estado excitado que corresponde a la SWB. Sin embargo, no se pudo determinar el valor del momento dipolar para el estado excitado que corresponde a la LWB, lo cual se discute a continuación.

**Tabla 3: Parámetros  $f(\epsilon, n)$  y  $g(n)$ ; desplazamientos de Stokes y sumas de las frecuencias promedio de SWB y LWB del DEANF en diferentes solventes.**

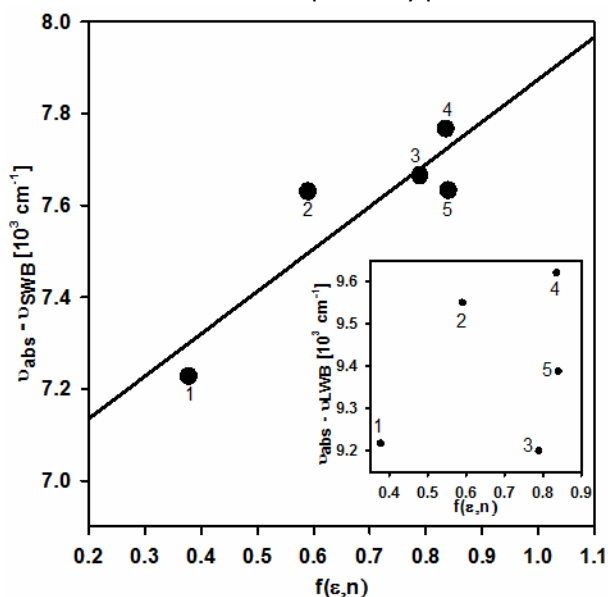
Solvente	$f(\epsilon, n)$	$g(n)$	$\nu_{abs-} - \nu_{SWB} [10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\nu_{abs+} + \nu_{SWB} [10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\nu_{abs-} - \nu_{LWB} [10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\nu_{abs+} + \nu_{LWB} [10^3 \text{ cm}^{-1}]$
Acetona	0.79	0.24	7.665	39.29	9.200	37.76
Cloroformo	0.38	0.30	7.228	39.37	9.217	37.38
Diclorometano	0.59	0.29	7.631	38.76	9.550	36.84
Dimetilformamida	0.84	0.29	7.767	38.07	9.621	36.22
Dimetil sulfoxido	0.84	0.32	7.633	37.49	9.388	35.74

Como se mencionó en el apartado 2.2.1.6, para esta determinación de los momentos dipolares, se grafica el desplazamiento de Stokes ( $\nu_{abs} - \nu_{fluor}$ ) y la suma de las posiciones de las bandas de absorción y emisión ( $\nu_{abs} + \nu_{fluor}$ ) contra las funciones de polaridad del solvente  $f(\epsilon, n)$  y  $f(\epsilon, n) + 2g(\epsilon, n)$  respectivamente. Estas gráficas se muestran en las Figuras 4.11 y 4.12 y los valores están indicados en la Tabla 3. El análisis arrojó correlaciones razonables para la SWB dando valores del momento dipolar de  $6.9 \pm 1.8$  D para el estado basal y  $12.1 \pm 3.1$  D para el estado fluorescente asociado con esta transición. Sin embargo, no se observó alguna tendencia sistemática para los valores de la LWB. Esto contrasta con el claro incremento del componente de la LWB al incrementar la polaridad del solvente (Figura 4.10), ya que esto indica que el estado asociado a la

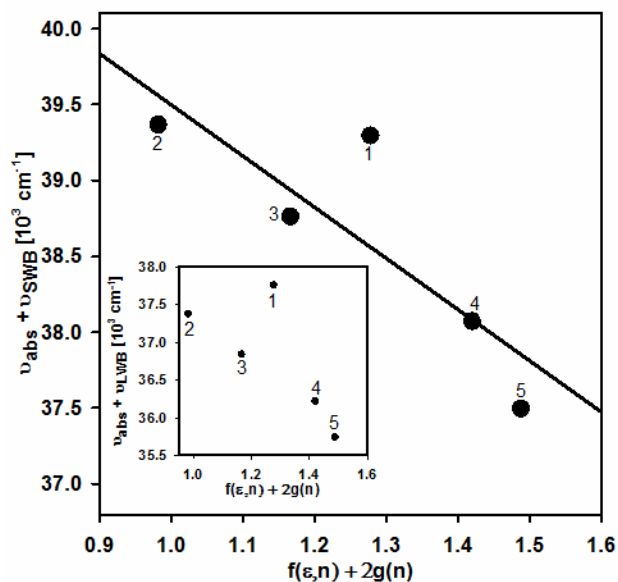


LWB debe ser un estado altamente polar con carácter de transferencia de carga y que se estabiliza con interacciones soluto-solvente. Estas interacciones, tales como puentes de hidrógeno, son más específicas que las interacciones dipolo-dipolo asumidas en el modelo de Kowski y por lo tanto se pierde la correlación entre las funciones de polaridad utilizada.

Las tendencias mostradas en las Figuras 4.7 y 4.9 a 4.12 muestran que ambas bandas de emisión del DEANF en solventes polares corresponden a estados emisivos de transferencia de carga. Además se ha demostrado que cambios mayores a 3.5 D en el momento dipolar de la molécula tras la excitación, corresponden a formaciones de estados de transferencia de carga.<sup>9-12</sup> Estos argumentos se complementan con los resultados de la espectroscopía resuelta en tiempo, mostrados a continuación y da una perspectiva más clara acerca de las diferencias fotofísicas inducidas por la presencia del grupo dietilamino en la estructura del 2-NF y nos permitirá observar la evolución espectral del DEANF en solventes no polares y polares.



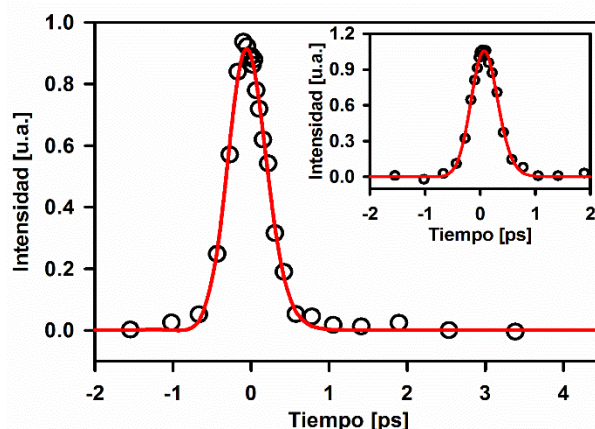
**Figura 4.11** Gráficas de los desplazamientos de Stokes,  $\nu_{abs} - \nu_{SWB}$  y  $\nu_{abs} - \nu_{LWB}$  (recuadro) de los espectros de emisión del DEANF en varios solventes como función del parámetro de polaridad  $f(\epsilon, n)$ . Las etiquetas mostradas en la gráfica corresponden a (1) acetona, (2) cloroformo, (3) diclorometano, (4) dimetilformamida y (5) dimetilsulfóxido. Para la gráfica de SWB el coeficiente de correlación es de  $r = 0.90$ , mientras que no se observa correlación para la gráfica de LWB.



**Figura 4.12** Gráficas de la suma de los máximos de absorción y emisión  $\nu_{abs} + \nu_{SWB}$  y  $\nu_{abs} + \nu_{LWB}$  (recuadro) del DEANF en diferentes solventes como función del parámetro de polaridad  $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ . Las etiquetas mostradas corresponden a los mismos solventes que en la Figura 11. El coeficiente de correlación es  $r = 0.85$ .

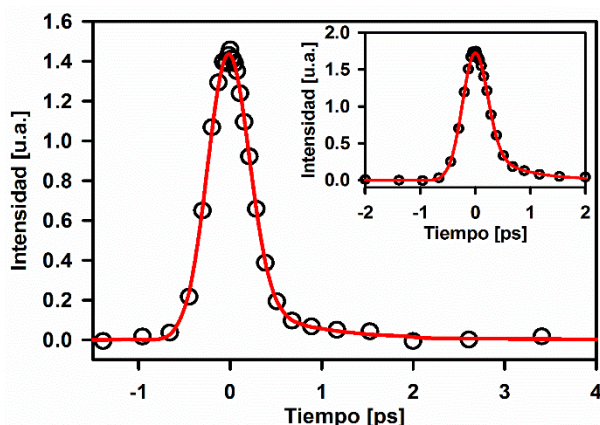
#### 4.2. Espectroscopía temporal.

En la Figura 4.13 se puede observar una emisión con un tiempo de vida muy corto del 2-NF en ciclohexano. Las longitudes de onda de detección necesariamente son mayores que aquellas donde se detecta el espectro de absorción. Esta fluorescencia decae dentro del primer picosegundo. La constante de tiempo de decaimiento se encuentra por debajo de la resolución temporal experimental y a partir del análisis de la señal convolucionada se establece un límite superior de 200 fs.



**Figura 4.13** Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias del 2-NF en ciclohexano. El pulso de inicio fue de 266 nm y la emisión se monitoreó a las longitudes de onda de 425 nm y 415 nm (recuadro).

De la misma manera, las señales de fluorescencia obtenidas para el 2-NF en acetonitrilo se muestran en la Figura 4.14. En este caso, se observa un comportamiento biexponencial, de la deconvolución de este comportamiento biexponencial, se obtiene una constante de tiempo menor a 200 fs, con amplitud del 97% y el segundo componente que va desde 670 fs a 440 nm y 740 fs a 425 nm con amplitud del 3%. Estos decaimientos biexponenciales se han observado anteriormente en compuestos nitroaromáticos como lo son el 9-nitroantraceno, 1-nitropireno, 6-nitrocriseno y 3-nitrofluoroanteno.<sup>13-15</sup> Esta característica es consistente con la relajación del estado excitado inicial, donde la desactivación ocurre desde el estado prerrelajado y relajado  $S_1$ , causado por la interacción del momento dipolar de la molécula excitada con el solvente polar, produciendo decaimientos biexponenciales.<sup>a</sup>



**Figura 4.14** Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias del 2-NF en acetonitrilo. El pulso de inicio fue de 266 nm, la fluorescencia se monitoreó a 425 nm y 440 nm (recuadro).

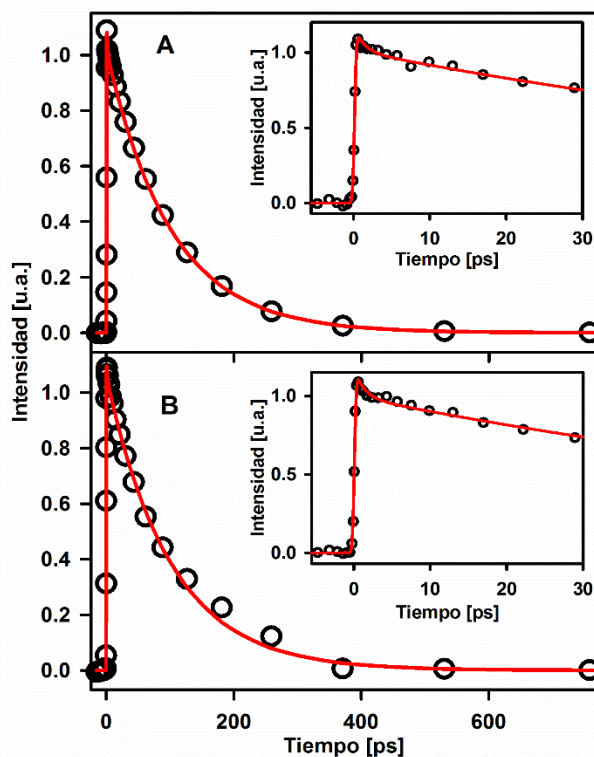
Estudios anteriores de Kobayashi *et al.*<sup>3</sup> detectaron la formación del primer triplete ( $T_1$ ) del 2-NF con señales de absorbancia transitoria con tiempos de acumulación de  $45 \pm 15$  ps. La determinación de la multiplicidad del estado excitado se basó en la desactivación de las especies transitorias con oxígeno.<sup>16</sup> Asimismo, se detectaron fuertes absorciones en el rango de 400 nm a 650 nm, con un máximo entre 510 nm y 550 nm. Esto llevó a la conclusión de que el 2-NF lleva a cabo una transición ultrarrápida singulete a triplete (ISC) en las escalas de tiempo por debajo de los picosegundos, pero no determinaron explícitamente la existencia de un triplete receptor ( $n \rightarrow \pi^*$ ). En otras palabras, se puede decir que el 2-NF presenta un ISC ultrarrápido común en muchos de los NPAH's estudiados anteriormente y como ya se había mencionado, se descarta que el decaimiento no radiativo se lleve a cabo por conversión interna.

Los resultados para el DEANF en ciclohexano se muestran en la Figura 4.15. La señal decae en una escala de tiempo mucho más lenta en comparación con el 2-NF, con un tiempo de vida de  $100 \pm 4$  ps, el cual se ajusta a una función biexponencial con un tiempo corto de  $1.2 \pm 0.1$  ps que va de una amplitud del 10% a 440 nm a 15% a 485 nm. La presencia de este componente es asignada

<sup>a</sup> Para el 9-nitroantraceno en etanol, el primer decaimiento de emisión es de aproximadamente 150 fs y el segundo de 1.4 ps. El 1-nitropireno en metanol presenta tiempos del orden de 600 fs y 3.5 ps. El 6-nitrocriseno, 50 fs y 480 fs en metanol.

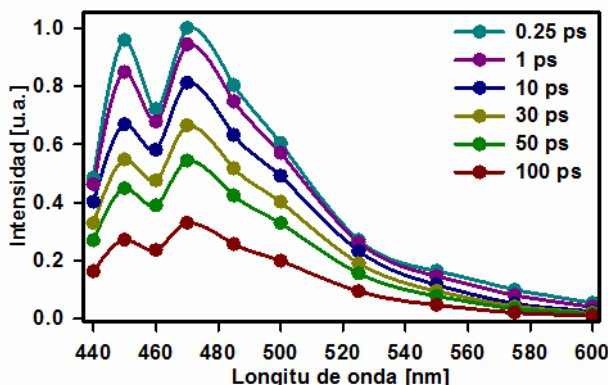
El 3-nitrofluoroanteno 50 fs y 1.3 ps en metanol. Estos decaimientos biexponenciales de la fluorescencia se interpretan como una relajación del solvente que propicia que la velocidad de decaimiento del  $S_1$  sea más lenta.<sup>13-14</sup>

a la emisión desde los estados que presentan eventos de relajación y que ocurren inmediatamente después de la excitación, como lo es la relajación vibracional. Los decaimientos de las señales obtenidas indican una evolución espectral pequeña en este disolvente. El desplazamiento de Stokes de  $3410\text{ cm}^{-1}$  en ciclohexano es consistente con la prevalencia de un estado emisor localmente excitado.



**Figura 4.15** Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias del DEANF en ciclohexano. El pulso de inicio fue de 400 nm, la fluorescencia se monitoreó a las longitudes de onda de (A) 440 nm y 460 nm (recuadro) y (B) 525 nm y 485 nm (recuadro).

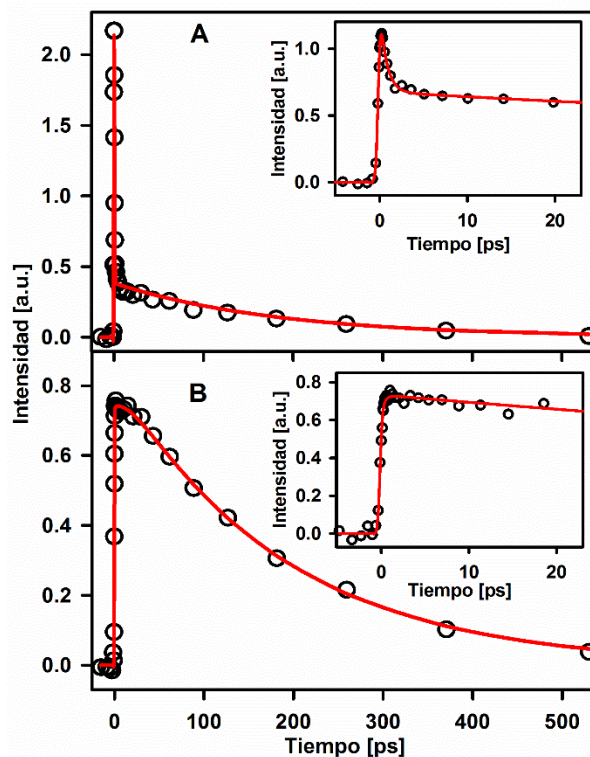
Con los datos resueltos en tiempo a diferentes longitudes de onda, se calculó el espectro de emisión resuelto en tiempo. Como se puede observar en la Figura 4.16, no existe algún tipo de desplazamiento espectral, lo cual es consistente con la formación de un estado localmente excitado. Las diferencias en los tiempos de vida de fluorescencia del 2-NF con los tiempos de vida de fluorescencia del DEANF sugieren un cambio drástico en los canales de desactivación disponibles para el estado  $S_1$ . Como ya se mencionó, los tiempos cortos del 2-NF indican que las moléculas excitadas se desactivan por canales diferentes a la fluorescencia y junto con los resultados de Kobayashi *et al.*<sup>3</sup> prueban la existencia de un cruce entre sistemas ultrarrápido. En cambio, el comportamiento de las moléculas excitadas del DEANF es completamente diferente. Los tiempos de vida de fluorescencia del DEANF, mucho más grandes que el 2-NF, indican que más moléculas excitadas se desactivarán preferentemente por el canal de fluorescencia. Es decir, que el canal de desactivación de la fluorescencia podrá competir con otros canales de desactivación no radiativos. Es muy claro que este comportamiento indica la ausencia de un triplete receptor apropiado para facilitar el ISC.



**Figura 4.16** Evolución espectral de emisión del DEANF en acetonitrilo,  $\lambda_{exc} = 400$  nm.

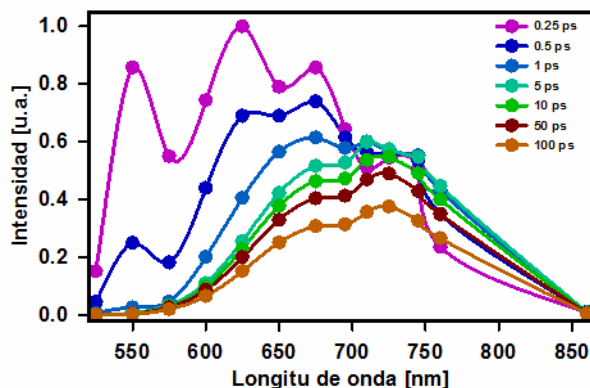
El DEANF mostró espectros de emisión estáticos totalmente diferentes en solventes polares a comparación con aquellos en ciclohexano presentando, incluso, una banda de emisión doble. Por ello se procedió a medir los tiempos de decaimiento de fluorescencia en acetonitrilo. Las señales obtenidas por Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias para el DEANF a diferentes longitudes de onda en acetonitrilo se muestran en la Figura 4.17. En todas las señales obtenidas se pueden observar decaimientos que son mucho más lentos que en 2-NF, y que se detectaron a todas las longitudes de onda analizadas a lo largo del espectro de emisión estática. Existe un decaimiento de fluorescencia común para todas estas longitudes de onda con un componente de  $184 \pm 15$  ps y se puede asignar al tiempo de vida de los estados emisores. Coincide que las longitudes de onda más cercanas a la banda de absorción son las mismas donde se encuentra el espectro de emisión en ciclohexano. A estas longitudes de onda ( $\lambda_{fluo} \leq 575$  nm), la emisión de fluorescencia estática es muy poca o prácticamente nula y las señales de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias muestran un decaimiento de fluorescencia con tiempos menores a 200 fs. Este comportamiento indica una rápida transformación del estado localmente excitado a los estados de transferencia de carga, responsables de la banda de emisión doble detectada en solventes polares con la espectroscopía estática.

En la región espectral donde se detectó la emisión estática en acetonitrilo, es decir, de longitudes de onda de 600 a 850 nm, las señales de Suma de Frecuencias muestran componentes de decaimiento en el lado azul del espectro (600 a 695 nm) y componentes de acumulación en el lado rojo (710 a 850 nm), además del componente de tiempo de vida de fluorescencia de los estados excitados que consta de  $184 \pm 15$  ps. Por ejemplo a 600 nm, el componente de decaimiento rápido es de  $380 \pm 60$  fs, con contribución del 91% y el tiempo de vida de fluorescencia de  $184 \pm 15$  ps, presenta una contribución del 9%. A longitudes de onda más grandes y cercanas al máximo de emisión asignado a LWB, por ejemplo 745 nm, el componente de acumulación tiene una constante de tiempo de  $350 \pm 60$  fs, con amplitud del 17% y el tiempo de vida de fluorescencia de  $184 \pm 15$  ps proporciona una amplitud del 83%. El aumento en el porcentaje de contribución del tiempo de vida de fluorescencia de  $184 \pm 15$  ps al aumentar la longitud de onda, indica que una cantidad mayor de moléculas excitadas se desactivarán por el canal de fluorescencia.



**Figura 4.17** Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias del DEANF en acetonitrilo. El pulso de inicio fue de 400 nm. La fluorescencia fue detectada a (A) 600 nm, 650 nm (recuadro) y (B) 725 nm, 745 nm (recuadro).

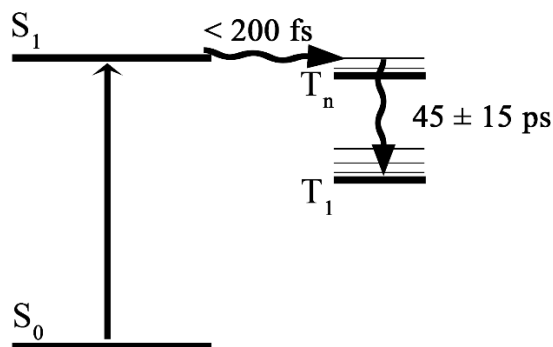
Una manera de visualizar el comportamiento de las moléculas excitadas de DEANF en acetonitrilo es con la evolución del espectro de emisión (Figura 4.18). Para esto, se divide al espectro en tres zonas, la primera zona es de longitudes de onda menores a 600 nm, la segunda zona es de longitudes de onda mayores de 600 nm y menores a 715 nm y una última zona de longitudes de onda mayores a 715 nm. En la primera zona, se puede observar que a tiempos menores de 1 ps, existe una rápida evolución a la forma del espectro resuelto a un tiempo de 100 ps. Como ya se indicó anteriormente, existe una rápida evolución del estado localmente excitado a los estados de transferencia de carga. En la segunda zona, se pueden observar decaimientos de las especies emisivas más lentos que la primera zona, toma aproximadamente 10 ps llegar a la forma que prevalece a tiempos más largos. En la última zona, en lugar de observar decaimientos de las especies emisivas, se observan acumulaciones, es decir a tiempos más cortos, la intensidad de fluorescencia es menor que a tiempos más largos. Como ya se indicó anteriormente, este comportamiento se refiere a que una cantidad mayor de moléculas excitadas preferirán desactivarse por el canal de fluorescencia a números de onda más pequeños.



**Figura 4.18** Evolución espectral de emisión del DEANF en acetonitrilo,  $\lambda_{exc} = 400$  nm.

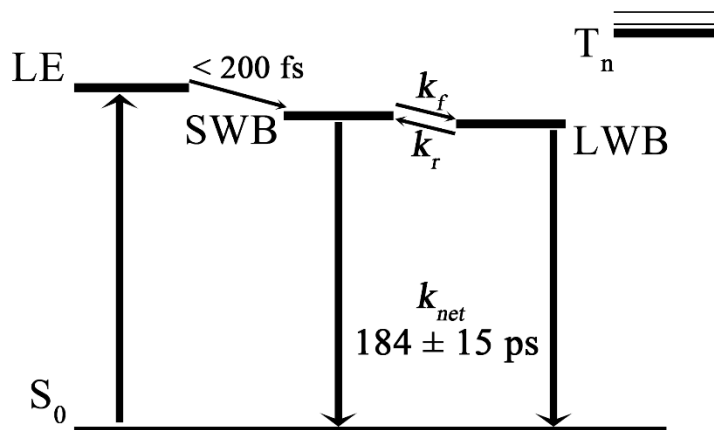
Hasta este punto se pueden proponer esquemas cinéticos para la desactivación del primer singulete excitado de las dos moléculas estudiadas. Para el 2-NF en ciclohexano (Esquema 4.1) se toma el valor del tiempo de vida de fluorescencia obtenido en este proyecto y el valor del tiempo de acumulación del primer triplete obtenido por Kobayashi *et al.*<sup>3</sup> con pruebas de absorbancia transitoria. El resultado obtenido en este proyecto, es decir, el tiempo de decaimiento de fluorescencia de 200 fs, sugiere la presencia de un estado triplete receptor para que exista un eficiente ISC. A partir de este triplete, se detectó la acumulación del primer triplete con pruebas de absorbancia transitoria.<sup>3</sup>

**Esquema 4.1** Diagrama de Jablonski de 2-NF en donde se indican los tiempos de los procesos para las transiciones:  $S_1 \rightarrow T_n < 200$  fs en ciclohexano y  $T_n \rightarrow T_1 = 45 \pm 15$  ps en benceno.



Para el caso del DEANF, es evidente que la cinética de los estados excitados será completamente diferente (Esquema 4.2). Un modelo cinético similar para el sistema en este tipo de equilibrios se desarrolló por Maroncelli<sup>17</sup> y se explica a continuación. En principio, al excitar la muestra, se produce un estado localmente excitado. El estado localmente excitado evoluciona rápidamente, en tiempos menores a 200 fs, al estado de SWB. El estado SWB entra en equilibrio con el estado LWB y ambos tienen tiempos de vida de fluorescencia de  $184 \pm 15$  ps. El equilibrio entre los estados SWB y LWB, es consistente con los resultados encontrados, ya que a longitudes de onda corta, las señales de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias muestran decaimientos rápidos ( $380 \pm 60$  fs) y a longitudes de onda larga, muestran acumulaciones con tiempos de  $350 \pm 60$  fs. Estos dos tiempos coinciden en un gran rango al considerar los errores de dispersión experimentales.

**Esquema 4.2** Diagrama de Jablonski, con los tiempos de los procesos para las transiciones de los estados excitados del DEANF. Todos los estados involucrados en la fotofísica son parte del primer singulete excitado.



Para hacer un modelo cinético para este tipo de equilibrios, es necesario tomar en cuenta varias consideraciones. Una de ellas es que sólo se produce el estado localmente excitado cuando se absorbe el fotón, también se considera que los estados que entran en equilibrio (SWB y LWB) decaen al estado basal con una constante de velocidad neta,  $k_{net}$ , que incluye procesos radiativos y no radiativos. En este caso es la misma ( $184 \pm 15$  ps) para ambos estados. La conversión unimolecular entre el estado SWB y el LWB está asociado con constantes  $k_f$  (SWB  $\rightarrow$  LWB) y  $k_r$  (LWB  $\rightarrow$  SWB). El modelo cinético del proceso de equilibrio predice un término de decaimiento para la población del estado SWB con una constante de tiempo:  $(k_f + k_r)^{-1}$  y un término para el estado LWB con la misma constante de tiempo.<sup>18</sup> El decaimiento es de  $380 \pm 60$  fs y la acumulación es de  $350 \pm 60$  fs. Como ambos están dentro del error experimental uno del otro, el parámetro  $(k_f + k_r)^{-1}$  se aproximó al promedio de éstos: 365 fs. Otra de las consideraciones del modelo cinético es asumir que  $k_r, k_f \gg k_{net}$ . Por lo tanto se obtienen estas ecuaciones para explicar la naturaleza de las señales biexponenciales de los SWB y LWB:

$$[SWB] \sim \frac{k_r}{k_f + k_r} (e^{-k_{dec}t} + e^{-k_{rap}t})$$

$$[LWB] \sim \frac{k_f}{k_f + k_r} (e^{-k_{dec}t} - e^{-k_{rap}t})$$

donde  $k_{rap} = k_f + k_r$  y  $k_{dec} = \frac{k_{SWB}k_f + k_{LWB}k_r}{k_f + k_r}$ . En estas expresiones,  $k_{SWB}$  es la velocidad de decaimiento para el estado SWB y  $k_{LWB}$  es la velocidad de decaimiento para el estado LWB. De los ajustes de las señales obtenidas por Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias, a diferentes longitudes de onda, los valores aparentes de estas constantes son  $k_{dec} = 5.4 \text{ ns}^{-1}$  y  $k_{rap} = 2.7 \text{ ps}^{-1}$ .

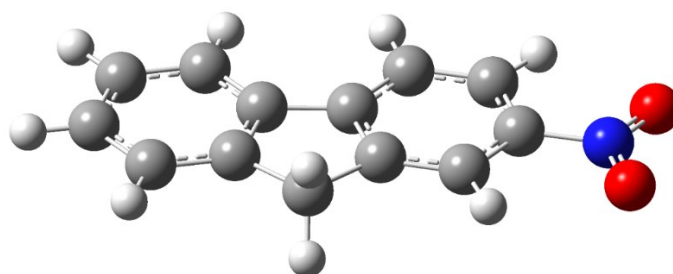
Una descripción más detallada de la fluorescencia doble del DEANF y la presencia del equilibrio en el estado excitado entre los estados de transferencia de carga intramolecular requiere de estudios en muchos solventes y mezclas de los mismos. La descripción teórica de la estructura en los estados de transferencia de carga en solución es tema de debate.<sup>19-21</sup>



Con las pruebas realizadas con espectroscopía estática y espectroscopía temporal, se evidencia que la emisión doble en solventes polares es un indicio del equilibrio entre dos conformaciones de estados excitados altamente polares. Tales conformaciones incluyen cambios de orientación del grupo nitro y/o del grupo dietilamino mediados por el solvente.<sup>21</sup>

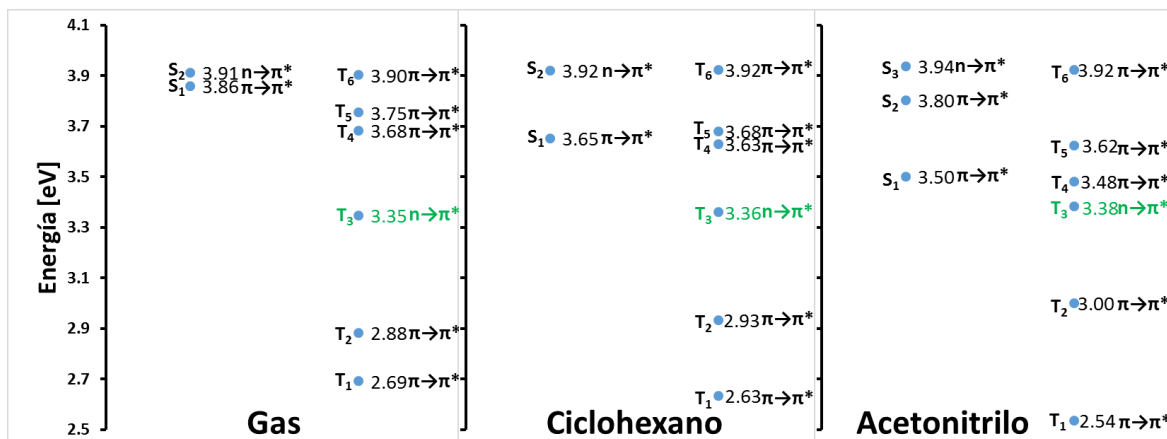
### 4.3. Cálculos computacionales.

La geometría optimizada en el estado basal de la molécula 2-NF en fase gas por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y con el funcional PBE0 se muestra en la Figura 4.19. Se observa que es una conformación plana con el grupo nitro localizado en el mismo plano que los dos anillos aromáticos del fluoreno. Esto sugiere una extensión en la conjugación de los enlaces  $\pi$ . Esta conformación también se encontró en los solventes ciclohexano y acetonitrilo. Los resultados de PBE0 concuerdan con los cálculos realizados con el funcional B3LYP.

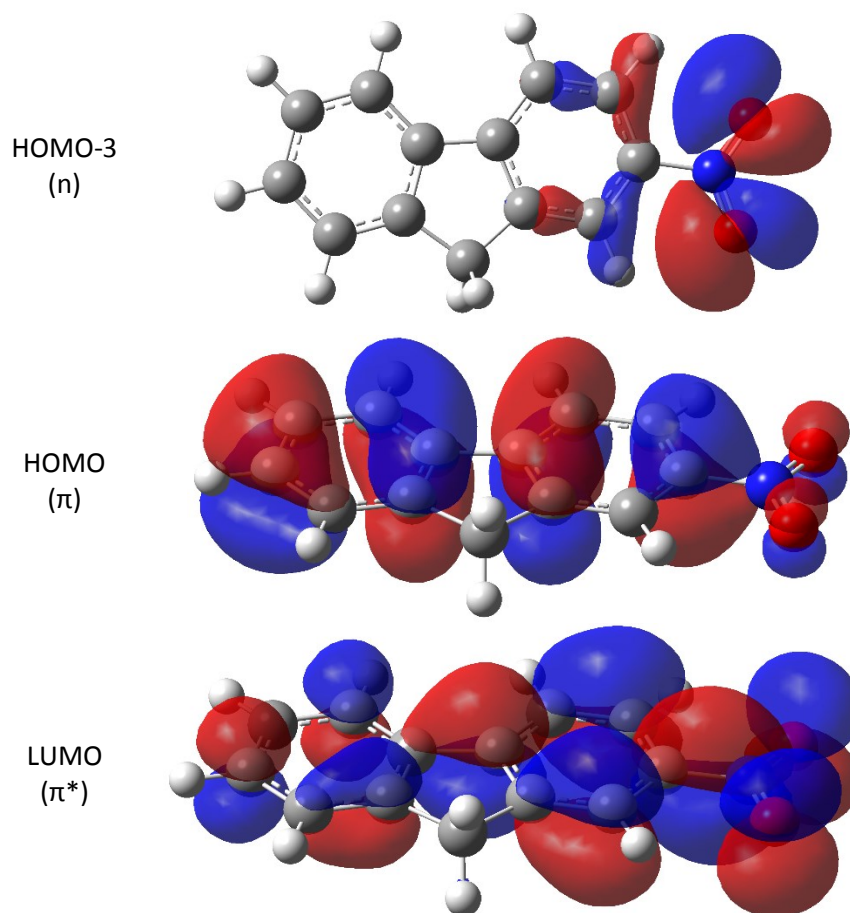


**Figura 4.19** Geometría optimizada del 2-NF, con DFT y PBE0 en fase gas, el grupo nitro (a la derecha) se encuentra en el mismo plano que los anillos aromáticos.

Es necesario predecir el ordenamiento y carácter de los estados excitados para determinar cuáles están involucrados en el ISC indicado en los resultados experimentales. Para esto, se calcularon las energías de excitación vertical. En la Figura 4.20 se muestra el diagrama de las energías de excitación calculadas con TD-DFT y el funcional PBE0 en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo para el 2-NF. En ésta se puede observar que, en todos los casos, existen diferentes estados tripletes por debajo del primer estado singulete. El análisis de los orbitales de Kohn-Sham involucrados en las transiciones, indica que la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  tiene carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En esta transición los orbitales involucrados son el Orbital Molecular más Alto Ocupado (HOMO) y el Orbital Molecular más Bajo Desocupado (LUMO). Estos orbitales se muestran en la Figura 4.21. Al analizar los orbitales involucrados en las transiciones de los estados tripletes, en fase gas, la excitación involucrada con el tercer triplete tiene un carácter dominante de  $n \rightarrow \pi^*$ . En esta transición los orbitales moleculares involucrados son el HOMO-3 (mostrado en la Figura 4.21) y el LUMO. Al encontrar un estado triplete con carácter  $n \rightarrow \pi^*$  por debajo del estado singulete con carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , se facilita el acoplamiento espín-órbita y por lo tanto se favorece el ISC. Este orden también se encontró en los cálculos realizados en presencia de solvente.

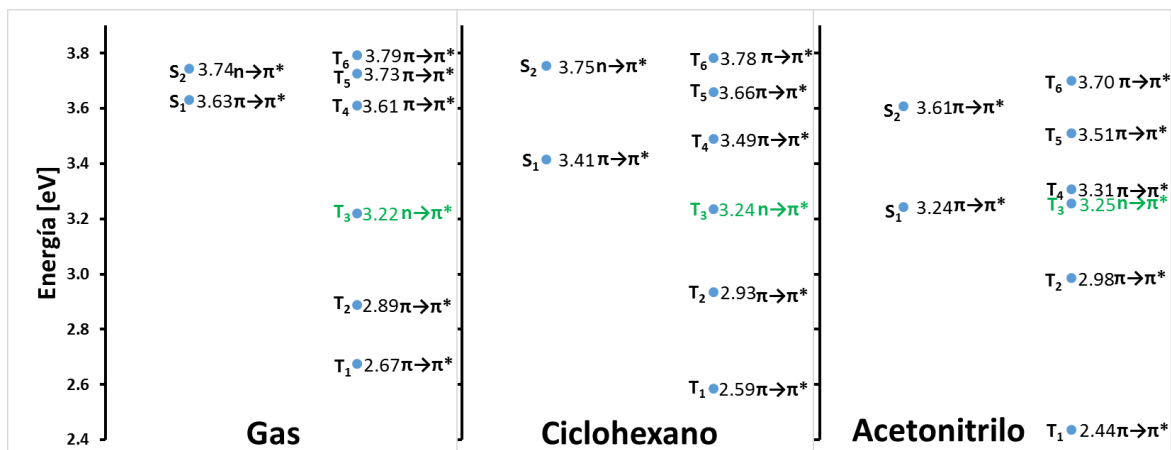


**Figura 4.20** Energías de excitación verticales calculadas para la geometría optimizada del estado basal del 2-NF en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo con TD-DFT y PBE0/6-311++G(d,p) y PCM en el caso de los sistemas en solución.



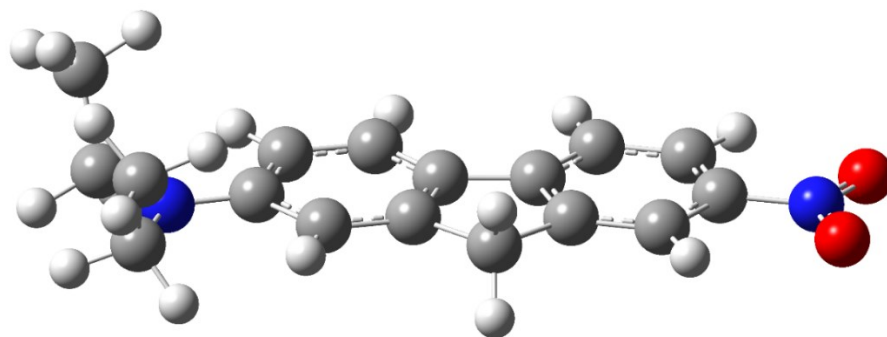
**Figura 4.21** Orbitales moleculares involucrados en las transiciones verticales de interés del 2-NF en fase gas, calculados con DFT y PBE0.

El ordenamiento de los estados excitados, particularmente, la presencia del triplete receptor ( $n \rightarrow \pi^*$ ), también se presentan en los cálculos realizados con el funcional B3LYP. Las energías de excitación para este funcional en diferentes medios se reportan en la Figura 4.22.



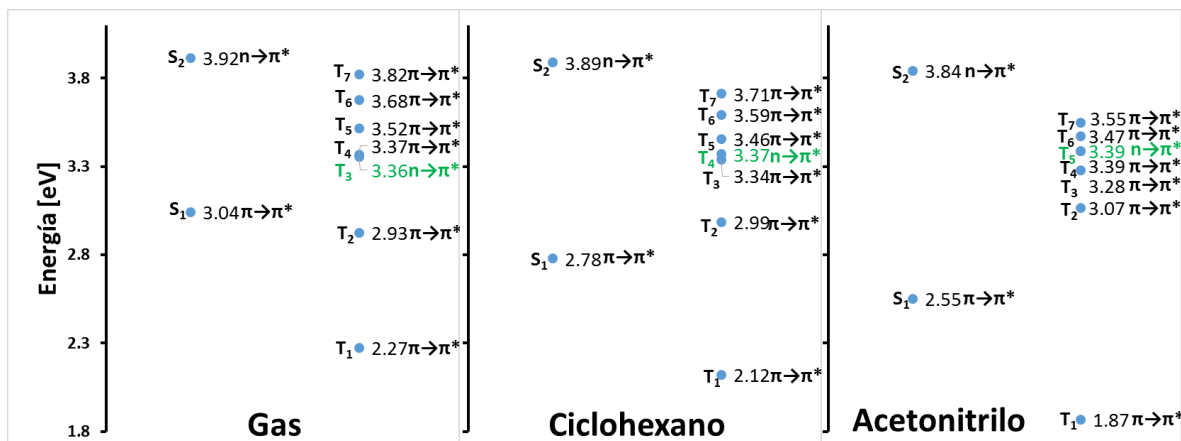
**Figura 4.22** Energías de excitación verticales calculadas para la geometría optimizada del estado basal del 2-NF en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo con TD-DFT, B3LYP/6-311++G(d,p) y el método PCM para los sistemas en solución.

La geometría optimizada del DEANF en fase gas con DFT y el funcional PBE0, se muestra en la Figura 4.23. Al igual que el 2-NF, se puede observar que el grupo nitro permanece en el mismo plano que el sistema aromático. También se observa que los enlaces C-N del grupo amino son coplanares a los anillos de benceno y el resto de la cadena alifática está fuera de este plano. Estas geometrías permanecen similares en los otros medios calculados y con el funcional B3LYP.

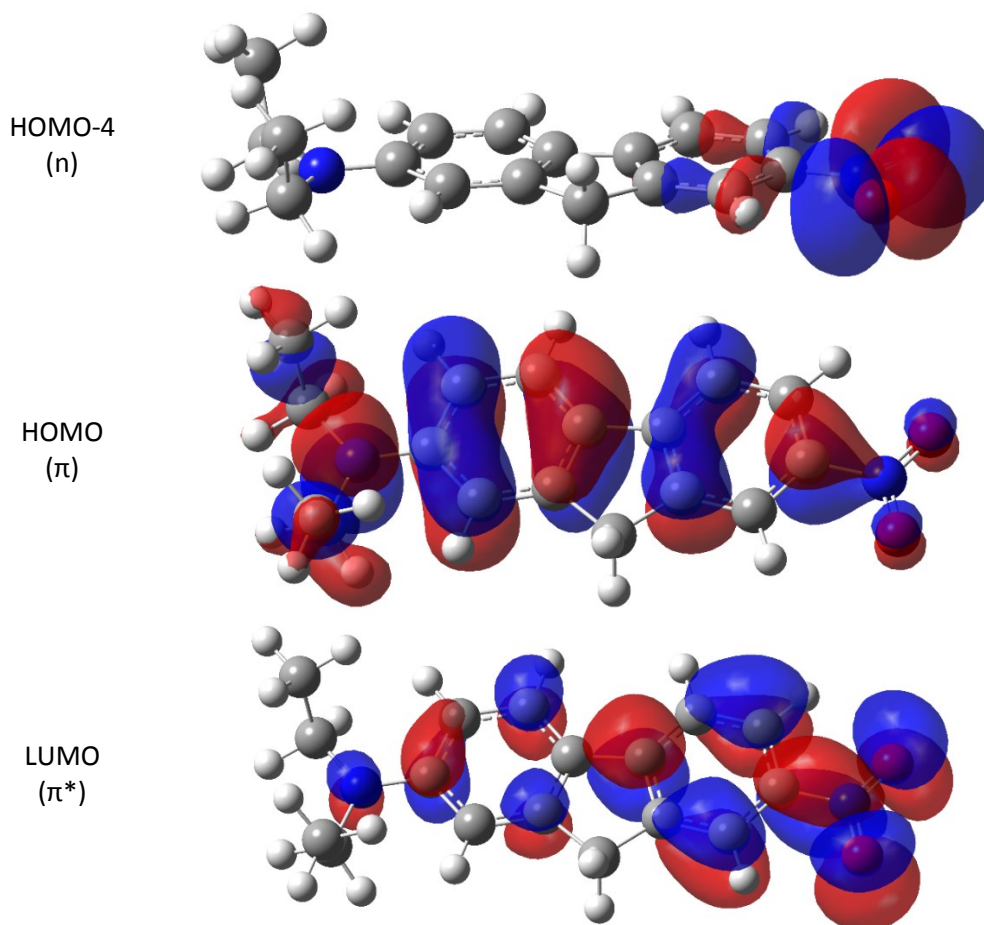


**Figura 4.23** Geometría optimizada del DEANF, con DFT y PBE0 en fase gas. El grupo nitro (a la derecha) y los enlaces N-C del grupo dietilamino (a la izquierda) se encuentran en el mismo plano que los anillos aromáticos.

En la figura 4.24 se muestran las energías de excitación verticales del DEANF calculadas con TD-DFT y PBE0 en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo. De forma contraria al 2-NF, se observa que existen solamente uno o dos estados tripletes por debajo del estado singulete. Al analizar los orbitales de Kohn-Sham, ninguno de estos tripletes que se encuentran por debajo del estado S<sub>1</sub> presenta carácter de transición n → π\*. Tomando en cuenta estados tripletes superiores al S<sub>1</sub>, se encuentra que aquel con carácter n → π\* tiene una energía considerablemente mayor que el estado singulete. El estado singulete tiene carácter π → π\* y los orbitales involucrados son nuevamente el HOMO y el LUMO; para el estado triplete con carácter n → π\* los orbitales involucrados son el HOMO-4 y el LUMO, mostrados en la Figura 4.26.



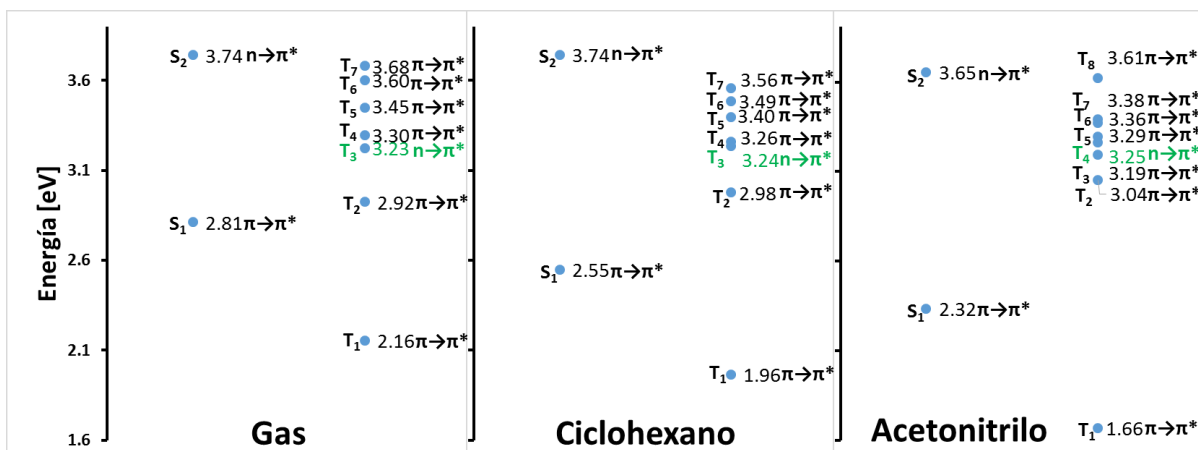
**Figura 4.24** Energías verticales de excitación calculadas para la geometría optimizada del estado basal del DEANF en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo con TD-DFT y PBE0/6-311++G(d,p) y PCM en su caso.



**Figura 4.25** Orbitales moleculares involucrados en las transiciones verticales de interés del DEANF en fase gas, calculados con DFT y PBE0.

La estabilización del primer estado singlete excitado debida a la presencia del grupo dietilamino en el sistema “push-pull”, provoca que el triplete receptor con carácter n → π\* tenga una energía mayor que la del S<sub>1</sub>. Por lo tanto, si llegase a existir ISC, tendría que ser por el

acoplamiento espín-órbita con el primer triplete que se encuentra por debajo del  $S_1$ . Es decir, si el primer triplete contiene un pequeño carácter de transición  $n \rightarrow \pi^*$ , se podría dar un ISC entre estos dos estados. Sin embargo, debido al factor de Frank-Condon que presenta esta transición, el proceso de ISC es muy lento, por lo que otros canales de desactivación, tales como la fluorescencia y la conversión interna están más favorecidos. Esto es consistente con los resultados obtenidos con los experimentos de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias. Los resultados obtenidos con B3LYP dan lugar al mismo análisis (Figura 4.26).



**Figura 4.26** Energías verticales de excitación calculadas para la geometría optimizada del estado basal del DEANF en fase gas, ciclohexano y acetonitrilo con TD-DFT, B3LYP/6-311++G(d,p) y el método PCM para los sistemas en solución.

La comparación entre el 2-NF y el DEANF destaca la dependencia de la fotofísica con respecto a la estabilización del primer estado singulete. Es decir, el grupo dietilamino estabiliza el primer estado singulete del compuesto nitroaromático, haciendo que éste quede energéticamente más bajo que el estado triplete que funge como receptor para que exista ISC. Al no existir este canal, la molécula busca otra forma de desactivarse, y una consecuencia de ello es que muestra espectros de emisión de fluorescencia. La descripción teórica de la doble fluorescencia para la molécula relajada del DEANF en el primer estado singulete en solventes polares, requiere el uso de métodos más especializados que puedan describir las diferentes geometrías para los estados de transferencia de carga intramolecular y pueda tomar en cuenta interacciones específicas de soluto-solvente.

#### 4.4. Referencias.

1. Ramart-Lucas, M.; Matti, M. J.; Guilmart, T. Structure, absorption et comportement chimique dans la serie du phenanthrene. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, *15*, 1215-1225.
2. Horrocks, D. L.; Brown, W. G. Solution fluorescence spectrum of highly purified fluorene. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 117-119.
3. Ohtani, H.; Kobayashi, T. Picosecond Spectroscopy Studies of the Intersystem Crossing of Aromatic Carbonyl and Nitro Compounds in Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 43-47.
4. Mondal, J. a.; Sarkar, M.; Samanta, A.; Ghosh, H. N.; Palit, D. K. Charge-transfer-induced twisting of the nitro group. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6122-6126.
5. Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Mayer, P.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Ultrafast intramolecular charge transfer with N-(4-Cyanophenyl)carbazole. Evidence for a LE precursor and dual LE + ICT fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12622-12638.
6. Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T.; Mayer, P.; Zachariasse, K. A. Presence and Absence of Excited State Intramolecular Charge Transfer with the Six Isomers of Dicyano-N,N-dimethylaniline and Dicyano-(N-methyl-N-isopropyl)aniline. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10823-10845.
7. Demeter, A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Dual Fluorescence and Ultrafast Intramolecular Charge Transfer with 6-N,N-Dialkylaminopurines: A Two-State Model. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1521-1537.
8. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.
9. Kawski, a.; Kukliński, B.; Bojarski, P. Excited state dipole moments of 4-(dimethylamino)benzaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 208-212.
10. Kawski, a.; Bojarski, P.; Kukliński, B. Estimation of ground- and excited-state dipole moments of Nile Red dye from solvatochromic effect on absorption and fluorescence spectra. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 410-412.
11. Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8335-8343.
12. Rajbongshi, B. K.; Sen, P.; Ramanathan, G. Twisted intramolecular charge transfer in a model green fluorescent protein luminophore analog. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 295-300.
13. Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552-557.
14. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577-585.
15. Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S $_1$  lifetimes of singly nitrated pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782-9789.
16. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer London, Limited: 2009.
17. Dahl, K.; Biswas, R.; Ito, N.; Maroncelli, M. Solvent Dependence of the Spectra and Kinetics of Excited-State Charge Transfer in Three (Alkylamino)benzonitriles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1563-1585.
18. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. Complex Reactions. In *Chemical Kinetics And Dynamics*, 1st ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1989; p 23.

19. Gustavsson, T.; Coto, P. B.; Serrano-Andrés, L.; Fujiwara, T.; Lim, E. C. Do Fluorescence and Transient Absorption Probe the Same Intramolecular Charge Transfer State of 4-(dimethylamino)benzonitrile? *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 031101.
20. Gustavsson, T.; Sharonov, A. Adenine, Deoxyadenosine and Deoxyadenosine 5'-monophosphate Studied by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 49-54.
21. Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. Intramolecular Charge Transfer of 4-(dimethylamino)benzonitrile Probed by Time-Resolved Fluorescence and Transient Absorption: No Evidence for Two ICT States and a  $\pi\sigma$  Reaction Intermediate. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224313.

## 5. Conclusiones.

Para que exista un ISC eficiente en los compuestos nitroaromáticos es necesaria la presencia de un triplete receptor con carácter específico. Este triplete se podrá acoplar con el primer singulete excitado debido a la interacción espín-órbita entre los orbitales  $n$  y  $\pi$  involucrados en las transiciones de estos estados. Existe la posibilidad que este acoplamiento se lleve a cabo entre el primer estado excitado singulete y el primer estado triplete. Sin embargo, este canal está sumamente desfavorecido y es casi nulo debido a la gran competencia que ejercen los otros canales de desactivación. Las diferentes evidencias de la espectroscopía estática y temporal, respaldados por los cálculos teóricos, pueden probar esta conclusión.

Los espectros de absorción del 2-nitrofluoreno (2-NF) en los solventes utilizados muestran un ligero desplazamiento en acetonitrilo a comparación del espectro en ciclohexano. Además, la pérdida de la estructura vibracional y el corrimiento batocrómico de 8 nm son indicio de una pequeña estabilización de la molécula en solventes polares. La ausencia de los espectros de emisión y el bajo rendimiento cuántico de fluorescencia, sugieren que la desactivación del primer singulete excitado se lleva a cabo por canales no radiativos, y que menos de una milésima parte de las moléculas excitadas decae por el canal de la fluorescencia.

En contraste, el 2-dietilamino-7-nitrofluoreno (DEANF) muestra una clara fluorescencia en solventes polares y no polares. El espectro de emisión en ciclohexano se presenta una sola banda mientras que en solventes polares muestra una banda de absorción estabilizada por las interacciones soluto-solvente, y a su vez muestra una banda doble de fluorescencia. En base a los rendimientos cuánticos de fluorescencia, las moléculas excitadas de DEANF en ciclohexano decaen en mayor proporción por el canal de fluorescencia con respecto a las moléculas excitadas del 2-NF. Las moléculas excitadas en solventes no polares decaen en mayor proporción por el canal de fluorescencia con respecto a aquellas excitadas en solventes polares. Esto ocurre porque el solvente no polar no interactúa de manera significativa con el soluto, lo que provoca que más moléculas decaigan por el canal de fluorescencia con respecto a aquellas en solventes polares. En cambio, debido a las interacciones marcadas de los momentos dipolares del soluto con los momentos dipolares del solvente polar, el estado excitado es estabilizado. Esto tiene como consecuencia que más moléculas puedan decaer por canales no radiativos, tales como la conversión interna. Esto es consistente con el alto número de grados de libertad que la molécula presenta en el grupo dietilamino.

La descomposición de la doble banda de fluorescencia permitió determinar la tendencia de la emisión con respecto a una escala de polaridad adecuada. En solventes más polares, la banda de longitud de onda larga (LWB) aumenta su rendimiento relativo de fluorescencia. Es decir, a solventes más polares, existe mayor emisión de los estados energéticos menores. Con estas tendencias y con la determinación de los momentos dipolares para el estado basal ( $6.9 \pm 1.8$  D) y para el estado que corresponde a la banda de longitud de onda corta ( $12.1 \pm 3.1$  D), se determinó que la estabilización del estado predominante a longitudes de onda más largas es estabilizado por interacciones soluto-solvente no consideradas en la Teoría de Kowski y que tanto el estado SWB y el estado LWB son estados de transferencia de carga.

Los resultados de los experimentos de suma de frecuencias muestran que el 2NF posee una fotofísica muy diferente al DEANF. Se observaron tiempos de vida de fluorescencia muy cortos para el 2-NF. Estos tiempos de decaimiento son menores a 200 fs, lo que sugiere que la molécula



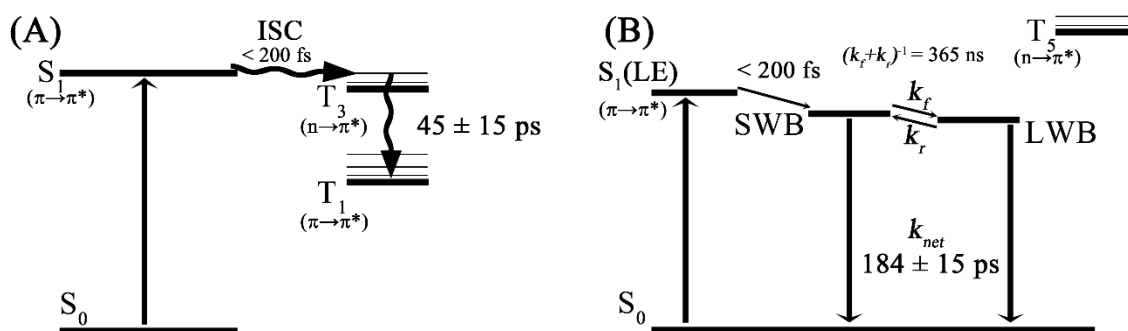
presente un ISC eficiente y ultrarrápido. En cambio, el DEANF presenta tiempos de vida de fluorescencia mucho más grandes que el 2-NF en solventes no polares y polares,  $100 \pm 4$  ps en ciclohexano y  $184 \pm 15$  ps en acetonitrilo, por lo que la fluorescencia como canal de desactivación de esta molécula está más favorecido que en la molécula de 2-NF.

Con la evolución espectral de fluorescencia del DEANF, se determinó que en solventes no polares no existe una dinámica del estado localmente excitado de la molécula y no hay una tendencia a formar otros estados emisivos. En cambio, en solventes polares se observa una clara y rápida tendencia de estabilización de los estados emisivos involucrados. La estabilización de estos estados desplaza el espectro a longitudes de onda más largas y por lo tanto la emisión doble se realiza desde estados de transferencia de carga con momentos dipolares relativamente elevados.

Los cálculos de TDDFT del 2-NF indican que existen tripletes con carácter  $n \rightarrow \pi^*$  que fungen como tripletes receptores para que exista un ISC eficiente. El 2-NF se comporta como muchos de los compuestos nitroaromáticos al presentar un decaimiento ultrarrápido del primer singlete excitado debido al ISC. Al contrario de este hecho, el DEANF tiene tiempos de vida del primer singlete excitado mucho más largos que el 2-NF en solventes polares y no polares. Los resultados de los cálculos predicen que las energías de excitación de los tripletes receptores se encuentran situadas por arriba del primer singlete excitado.

La diferencia energética entre los estados singletes de los dos compuestos estudiados, se relaciona directamente con el efecto “push-pull” inducido por el grupo dietilamino. Esta estabilización permite al DEANF requerir menos energía para llegar al primer estado excitado, lo cual rompe con la posibilidad de un acoplamiento eficiente del estado singlete a los estados tripletes  $n \rightarrow \pi^*$ , por lo que la molécula se ve forzada a buscar otros canales de desactivación. En el Esquema 5.1 se puede visualizar la fotofísica de ambas moléculas estudiadas; en (A) el 2-NF presenta un Cruce Entre Sistemas con un triplete receptor y; en (B) el DEANF presenta la estabilización del  $S_1(LE)$  y la evolución a estados de transferencia de carga.

**Esquema 5.1** Diagramas de Jablonski donde se indican los tiempos de las transiciones de los estados excitados con su carácter indicado. (A) 2-NF en ciclohexano y (B) DEANF en acetonitrilo.

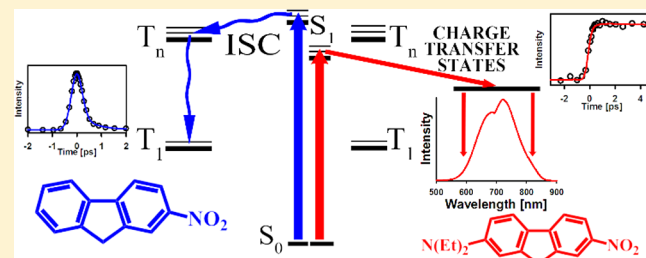


# The Influence of Push–Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics

Rafael López-Arteaga,<sup>†</sup> Anne B. Stephansen,<sup>‡</sup> Cesar A. Guarín,<sup>†</sup> Theis I. Sølling,<sup>‡</sup> and Jorge Peon<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México<sup>‡</sup>Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The photochemistry of nitro-substituted polyaromatic compounds is generally determined by the rapid decay of its  $S_1$  state and the rapid population of its triplet manifold. Previous studies have shown that such an efficient channel is due to a strong coupling of the fluorescent state with specific upper receiver states in the triplet manifold. Here we examine variations in this mechanism through the comparison of the photophysics of 2-nitrofluorene with that of 2-diethylamino-7-nitrofluorene. The only difference between these two molecules is the presence of a diethylamino group in a push–pull configuration for the latter compound. The femtosecond-resolved experiments presented herein indicate that 2-nitrofluorene shows ultrafast intersystem crossing which depopulates the  $S_1$  emissive state within less than a picosecond. On the other hand, the amino substituted nitrofluorene shows a marked shift in its  $S_1$  energy redounding in the loss of coupling with the receiver triplet state, and therefore a much longer lifetime of 100 ps in cyclohexane. In polar solvents, the diethylamino substituted compound actually shows double peaked fluorescence due to the formation of charge transfer states. Evaluation of the Stokes shifts in different solvents indicates that both bands correspond to intramolecular charge transfer states in equilibrium which are formed in an ultrafast time scale from the original locally excited (LE) state. The present study addresses the interplay between electron-donating and nitro substituents, showing that the addition of the electron-donating amino group is able to change the coupling with the triplet states due to a stabilization of the first excited singlet state and the rapid formation of charge transfer states in polar solvents. We include calculations at the TD-DFT level of theory with the PBE0 and B3LYP functionals which nicely predict the observed difference between the two compounds, showing how the specific  $S(\pi-\pi^*)-T(n-\pi^*)$  coupling normally prevalent in nitroaromatics is lost in the push–pull compound.



## INTRODUCTION

Nitrated polyaromatic compounds (NPAHs) are atmospheric pollutants with specific health related effects.<sup>1–5</sup> The photochemistry of these molecules (commonly adsorbed in aerosols and other particles) has been shown to determine the extent of their accumulation in the environment.<sup>6–9</sup> NPAHs are actually quite particular in their photophysics, as they have been shown to undergo the most rapid singlet to triplet transitions measured for organic compounds.<sup>10–12</sup> Their highly efficient intersystem crossing (ISC) implies that, for these compounds, diffusive bimolecular reactions of several types can take place for their triplet states, which in many cases determines their photodegradation pathways.<sup>2,13,14</sup> Further, in many cases, the ultrafast ISC effectively competes kinetically with the photo-induced dissociation of nitric oxide which is considered to be an alternative reactive pathway for the  $S_1$  state.<sup>9,15,16</sup>

Recent experiments with femtosecond resolution have indicated that the rapid spin state change in nitroaromatics appears to be due to the energy coincidence between the  $S_1$  state (of  $\pi-\pi^*$  character in NPAHs) with particular upper triplet states with an  $n-\pi^*$  configuration.<sup>10,11,15–17</sup> The

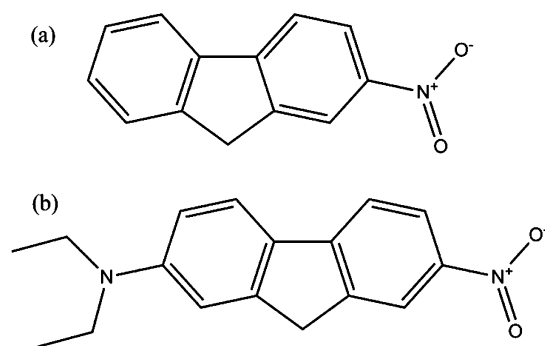
resulting spin–orbit coupling in these systems redounds in ISC times as short as a few hundred femtoseconds in practically all polycyclic nitroaromatics with only a few exceptions.<sup>9</sup> At this point in this line of research, it is interesting to put the concept of the requirement of *specific* upper triplets for such fast ISC to a meticulous test by performing systematic modifications in the nitrated polyaromatics in order to change the photophysics in a predictable way by altering the state's ordering. This contribution presents a study of the contrasting photophysics exhibited by 2-nitrofluorene (2-NF parent compound) and a modified form of this molecule in which a diethylamino group is attached to the fluorene chromophore at the opposite extreme of the polyaromatic framework in a push–pull disposition. The push–pull compound 2-diethylamino-7-nitrofluorene (DEANF) and 2-NF are shown in Scheme 1. Our interest in the comparison of these two molecules comes from computational work, also included, which shows that, while 2-

Received: April 12, 2013

Revised: August 1, 2013

Published: August 1, 2013

**Scheme 1. Structures of (a) 2-Nitrofluorene (2-NF) and (b) 2-Diethylamino-7-nitrofluorene (DEANF)**



NF should behave like a typical NPAH (having an available upper ( $n-\pi^*$ ) triplet state to couple to the ( $\pi-\pi^*$ )  $S_1$  state), the state ordering in DEANF is predicted to be altered by the stabilization of the  $S_1$  state. Measurement of the lifetimes of their fluorescent states therefore speaks directly about the role of the upper triplet states on the excited state dynamics. Furthermore, the study of the DEANF compound is of particular interest, since, as we have shown here, this system forms intramolecular charge transfer emissive states where the nitro group acts as an efficient electron acceptor group in an interplay between the two substituents, which determines the photophysics. Interestingly, as a result of these effects, the DEANF compound shows a double peaked fluorescence typical of certain charge transfer (CT) systems.<sup>18–22</sup>

## EXPERIMENTAL SECTION

2-NF, DEANF, coumarin 343, rhodamine B, *p*-terphenyl, and anthracene were purchased from Aldrich. 2-NF was purified by repeated crystallization from dichloromethane, while DEANF was mostly used as received due to its higher purity. Use of purified DEANF samples from recrystallization in dichloromethane produced consistent results. Solvents were in all cases of HPLC quality and purchased from Aldrich. For the steady-state measurements, we used a Varian Cary-50 spectrophotometer and a Varian Cary-Eclipse fluorimeter. The time-resolved measurements of the emission were made through the femtosecond up-conversion technique as described previously.<sup>11,16</sup> Briefly, the pulse train from an amplified Ti:sapphire (1 kHz, 150 fs, 800 nm) laser was used. For excitation, the second and third harmonics of the fundamental beam were generated in  $\beta$ -BBO crystals and their polarization was adjusted before the sample to magic angle conditions with respect to the vertical direction. The remaining fundamental light was used as a gate pulse for the up-conversion scheme in another  $\beta$ -BBO crystal aligned to have its acceptance angle in the vertical direction (ordinary axis for the fluorescence component and the gate pulse). The samples were studied in a fast flow 1 mm path-length quartz cell. The sum-frequency mixing signal was sent to a double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube with the aid of a lock-in amplifier with a 0.333 kHz reference signal from a phase-adjusted chopper which modulated the pump pulses at one-third of the laser repetition rate. The instrument response function (IRF) for the time-resolved experiments was determined from the up-conversion of Raman signals of neat ethanol or by taking it as an adjustable parameter in nonlinear least-squares fits to the up-conversion of the fluorescence from

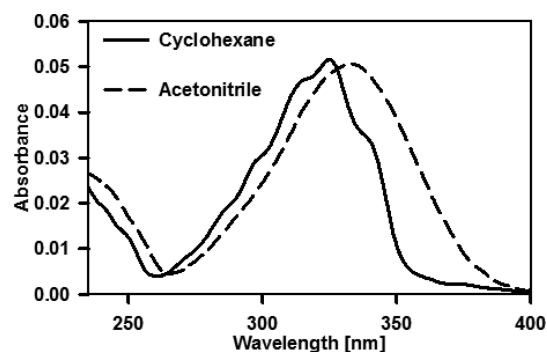
*p*-terphenyl and coumarin 343 samples. The IRF was observed to be approximately Gaussian with a 480 fs full width at half-maximum when the second harmonic was used for excitation and 550 fs for third harmonic excitation. Solvent-only scans were performed back to back with each measurement to ensure that the traces are not influenced by the up-conversion of Raman scattering or other artifacts like self-phase modulation of the pump beam in the quartz cell.

## COMPUTATIONAL SECTION

In order to predict and understand how the state ordering in 2-NF versus that in DEANF determines the photophysical pathways, we made calculations at the DFT and TD-DFT levels of theory for these two molecules. The relative energies of particular interest were those of the first singlet excited state with respect to the triplet manifold.<sup>9,12,15</sup> For all calculations, we used the Gaussian 09 program.<sup>23</sup> We tested different DFT functionals (PBE0,<sup>24</sup> B3LYP,<sup>25</sup> and CAM-B3LYP<sup>26</sup>), and from comparisons between the experimentally observed and theoretically predicted transition energies for the first excited singlet state in several solvents, we concluded that the PBE0 and B3LYP functionals with the 6-311G++(d,p) basis set gave the best prediction of the  $S_0-S_1$  absorption transitions. We took the solvent environment into account through the polarizable continuum model with standard settings of the program (nonequilibrium solvation for the vertical absorption from the electronic ground state). The CT states formed for DEANF in polar solvents (see below) are known to be poorly described by the TD-DFT methodology.<sup>26,27</sup> Therefore, the study of the relaxed form of these states is left for a future communication using different computational methods. As will be seen, the present calculations are mainly focused on the contrasting photophysics of 2-NF and DEANF observed already in the nonpolar solvent cyclohexane, as well as in acetonitrile.

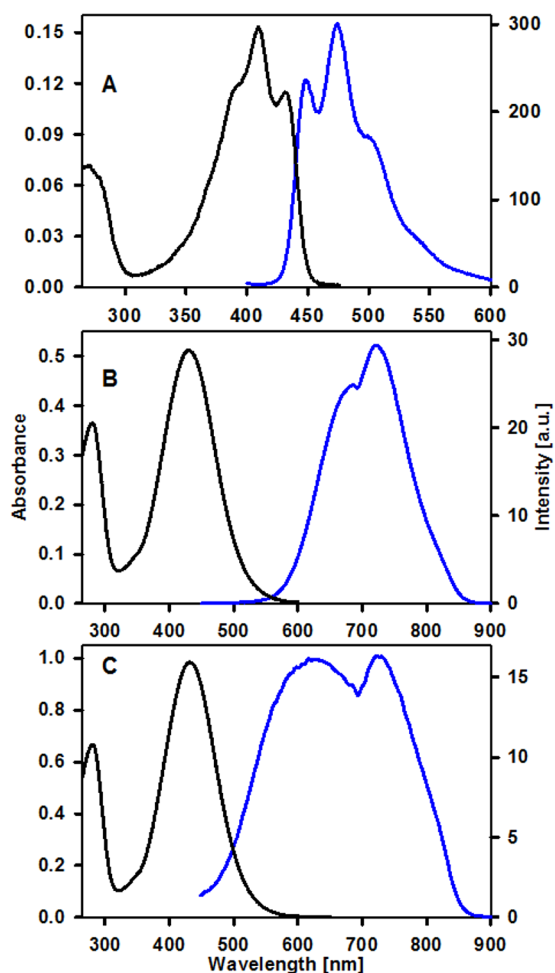
## RESULTS AND DISCUSSION

**Steady-State Spectroscopy.** The steady-state spectra of the compounds of this study are shown in Figures 1 and 2. As



**Figure 1.** Absorption spectra of 2-NF in cyclohexane and acetonitrile.

can be seen, the 2-NF compound has its first optical transition centered at 325 nm in cyclohexane with only a minor shift when dissolved in acetonitrile to 333 nm (Figure 1). It should be noted that the nitro group changes the shape of the absorption spectrum in comparison to the parent polyaromatic fluorene whose first transition occurs at 299 nm and shows clearer vibrational structure in the first band.<sup>28</sup> Steady-state emission and excitation spectra from 2-NF in both solvents



**Figure 2.** Absorption (black) and emission (blue) spectra of DEANF in (A) cyclohexane ( $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm), (B) acetonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 420$  nm), and (C) methanol ( $\lambda_{\text{exc}} = 380$  nm).

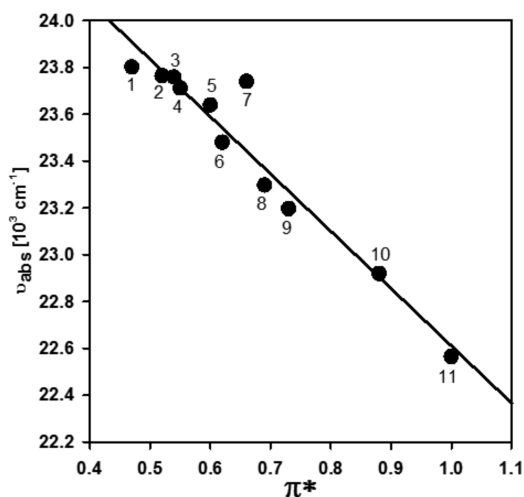
could not be accurately detected due to the very low emissivity of this compound. The fluorescence quantum yield in both solvents was thus estimated to be well below  $10^{-4}$  from comparisons with equally absorbing solutions of anthracene ( $\lambda_{\text{exc}} = 325$  nm).

Different from 2-NF, the DEANF solutions show a first absorption transition centered at 408 nm in cyclohexane, 430 nm in acetonitrile, and 432 nm in methanol (see Figure 2). Such a shift upon diethylamino substitution already indicates an important stabilization of the first transition due to the presence of an electron donating substituent in a push–pull configuration with respect to the electron-withdrawing nitro group. More importantly, in both polar and nonpolar solvents, DEANF shows clear emission signals in steady-state measurements, as shown in Figure 2. This contrasts the absence of steady-state detectable emission from the 2-NF solutions. The DEANF emission in cyclohexane is a single band with some vibrational features and centered at 474 nm (Figure 2A). In this nonpolar solvent, the fluorescence quantum yield was determined to be 0.025 using coumarin 343 as a standard ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm). In the polar solvents acetonitrile and methanol, DEANF actually shows a double band or double peaked emission with maxima at 696 and 721 nm in acetonitrile and 625 and 723 nm in methanol. The spectra in Figures 2B and 2C are observed even in dilute solutions of a concentration

of  $10^{-8}$  M without any reshaping, which indicates that the double maxima emissions are not the result of some kind of molecular association. Furthermore, from the excitation spectra detecting several different wavelengths across the emission spectrum, it was concluded that both bands come from the excitation of the DEANF molecule and not from impurities (see the Supporting Information). The quantum yields for emission in the polar solvents were determined to be 0.009 in acetonitrile and 0.001 in methanol using rhodamine B as a standard ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm).

It should be noted that both emission peaks in the polar solvents are significantly Stokes shifted in comparison with the emission in the nonpolar cyclohexane (474 nm): for example, in acetonitrile, the shorter wavelength band (SWB) is centered at 696 nm with a Stokes shift of  $8890\text{ cm}^{-1}$ , and the longer wavelength band (LWB) is centered at 721 nm with a Stokes shift of  $9390\text{ cm}^{-1}$ . Notice further that the SWB position at 696 nm in acetonitrile does not coincide with the emission in cyclohexane at 474 nm, which implies that the SWB (and obviously also the LWB) cannot be associated to emission from a nonpolar locally excited state. Instead, *both* DEANF emission peaks in the polar solvents should be considered as arising from intramolecular charge transfer states from their behavior in polar solvents as is further elaborated next.

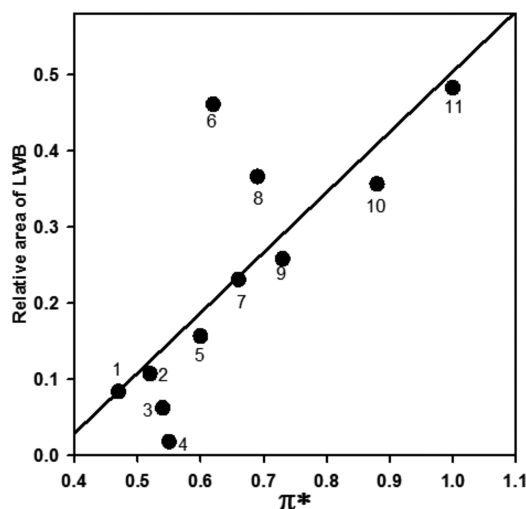
The changes in the spectral position as a function of solvent polarity for the first absorption band and the emission bands of DEANF are shown in Figures 3 (absorption) and S16 in the



**Figure 3.** First spectral moment of the steady-state absorption spectra of DEANF as a function of the  $\pi^*$  solvent polarity parameter. Solvents: (1) buthanol, (2) propanol, (3) ethanol, (4) tetrahydrofuran, (5) methanol, (6) acetone, (7) acetonitrile, (8) chloroform, (9) dichloromethane, (10) dimethylformamide, and (11) dimethyl sulfoxide.  $r = 0.96$ .

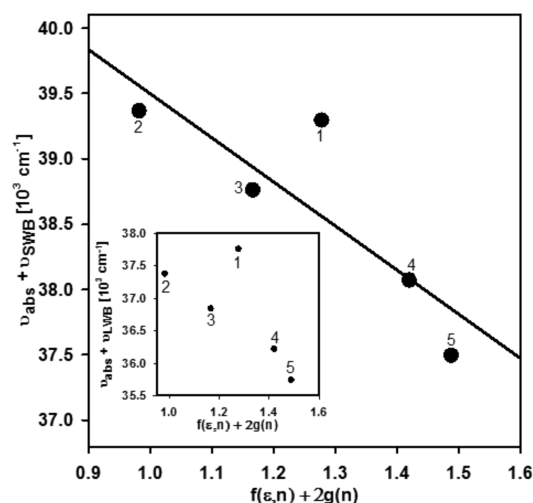
Supporting Information (SWB and LWB emissions). In these plots, the solvent polarity was characterized through the  $\pi^*$  parameter.<sup>29–31</sup> As can be seen, the first absorption band and the SWB undergo a systematic red shifting as the solvent polarity is increased, while the LWB shows a much less systematic trend. From the inspection of the fluorescence spectra, it is clear that the relative populations of the emissive states have important changes as the solvent polarity is increased. Therefore, we have evaluated the relative yields for the two emission bands, SWB and LWB, as a function of the solvent polarity. This was accomplished by decomposing the

double peaked fluorescence into two components (SWB and LWB components) through fits to double log-normal functions (see examples in the Supporting Information). The results are summarized in Figure 4 where we show the relative yield of the



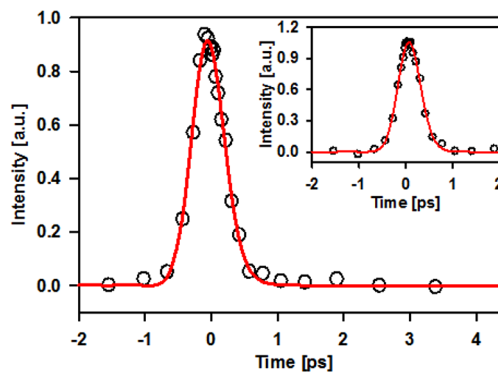
**Figure 4.** Relative yield of the LWB with respect to the total emission spectra of DEANF in solvents of different polarities versus the  $\pi^*$  solvent polarity parameter. The labels shown in the graph correspond to the same solvents as in Figure 3.  $r = 0.78$ .

LWB with respect to the total emission as a function of the  $\pi^*$  solvent polarity parameter. As can be seen, the proportion of the LWB component tends to increase with increasing polarity, indicating that the relative stability of the state giving rise to the LWB increases with solvent polarity. We attempted an estimation of the dipole moments of the ground and fluorescent states through the method of Kawski,<sup>32</sup> where the Stokes shifts ( $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fluor}}$ ) and the sum of the absorption and emission band positions ( $\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fluor}}$ ) are plotted against the solvent polarity functions  $f(\epsilon, n)$  and  $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ , respectively, as shown in Figures S17 (Supporting Information) and 5 (see details of the method in the Supporting Information).<sup>33–35</sup> This analysis produced reasonable correlations for the SWB giving dipole moments of 6.9 D for the ground state and 12.1 D for the fluorescent state associated to this transition (SWB). On the contrary, the Kawski method does not produce a reasonable systematic trend for the LWB (see inset of Figure S17, Supporting Information), so that the Kawski analysis could not be performed for this state. However, the clear increase of the LWB component with increasing solvent polarity shown in Figure 4 indicates that the LWB state is necessarily also a highly polar state with CT character. The lack of a good correlation between the LWB Stokes shift and the  $f(\epsilon, n)$  function mentioned above shows that this state is stabilized through specific solute–solvent interactions that cannot be described only by simple dipole–dipole interactions as is assumed in the Kawski model. This kind of behavior has been observed previously for other nitrated compounds.<sup>36</sup> Nevertheless and most importantly, the trends shown in Figures 3–5 and S16 and S17 (Supporting Information) indicate that *both* emission bands for DEANF in polar solvents correspond to emissive charge transfer states. The lifetime measurements below give further insights about the photophysical differences induced by the diethylamino group in comparison with the parent compound 2-NF.



**Figure 5.** Plots of the sum of absorption and emission maxima  $\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{SWB}}$  and  $\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{LWB}}$  (inset) of the steady-state spectra of DEANF in a range of plotted solvents versus the  $f(\epsilon, n) + 2g(n)$  solvent polarity parameter. The labels shown in the graph correspond to (1) acetone, (2) chloroform, (3) dichloromethane, (4) dimethylformamide, and (5) dimethyl sulfoxide. The plotted values are the first spectral moments.  $r = 0.85$ .

**Time-Resolved Fluorescence.** Figure 6 shows the fluorescence up-conversion results for 2-NF in cyclohexane.

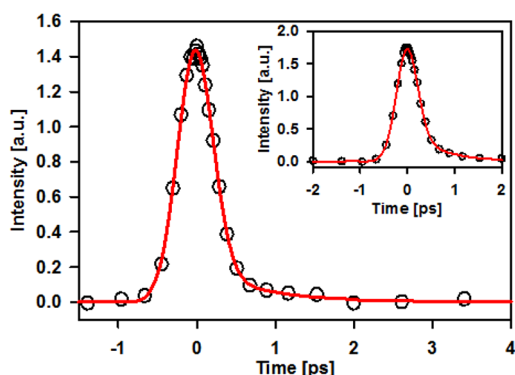


**Figure 6.** Fluorescence up-conversion measurements of 2-nitrofluorene in cyclohexane. The pump beam was set at 266 nm, and the emission was monitored at wavelengths of 425 and 415 nm (inset).

As can be seen, a very short-lived emission can be observed within the first picosecond. The fast decaying trace of Figure 6 is consistent with a single exponential decay with a time constant within our time resolution. From an analysis of the convoluted signal (Gaussian IRF convoluted with a single exponential), we established an upper limit for the decay of 200 fs.

Similarly, in acetonitrile, 2-NF has a fast decaying up-conversion trace, as shown in Figure 7. In this case, the signal follows a double exponential behavior with a first time constant of less than 200 fs (97%) and a small-amplitude second component which ranges from 670 fs at 440 nm to 740 fs at 425 nm (3%). Ultrafast double exponential decays in nitroaromatics have been observed previously in several cases including 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysenes, and 3-nitrofluoranthene.<sup>9,11,16</sup> This feature is consistent with relaxation of the initially excited state, where the  $S_1$  depletion channel (ISC, see below) occurs both from the prerelaxed form



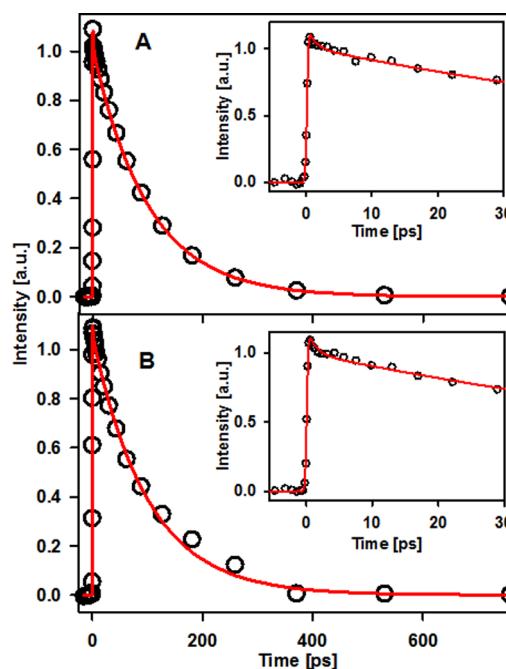


**Figure 7.** Fluorescence up-conversion measurements of 2-nitrofluorene in acetonitrile. The pump beam was set at 266 nm, and the emission was monitored at 425 and 440 nm (inset).

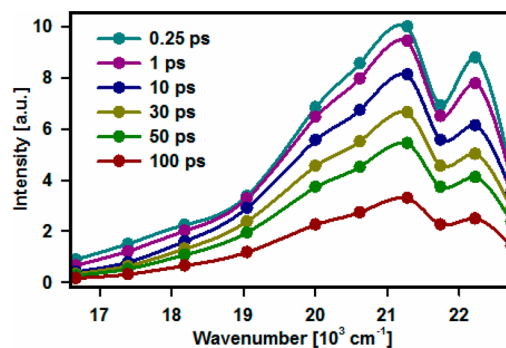
and also from the relaxed  $S_1$  state, producing biexponential decays (for details of the two-exponential behavior and the kinetic equations, see refs 11 and 16).

Although this is the first femtosecond-resolved experiment on 2-NF, previous studies on this molecule with nanosecond and picosecond resolution have been made by Kobayashi et al.<sup>37</sup> Those experiments detected the presence of the first triplet state of 2-NF with transient absorption signals ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) in the range 400–650 nm and a maximum at 510–550 nm.<sup>37</sup> This transient was assigned as the  $T_1$  state of 2-NF by Kobayashi et al. from quenching experiments with oxygen in the nanosecond regime. Also, the transient absorption experiments made by these authors showed that the first triplet was readily formed within the picosecond resolution of their measurements. Together with our up-conversion experiments which monitor the ultrafast decay of the  $S_1$  state, it can be concluded that 2-NF undergoes an ultrafast singlet to triplet transition on the sub-picosecond time scale, resulting in the  $T_1$  state after relaxation within the triplet manifold. As mentioned previously, such efficient ISC is considered to require coupling to an upper triplet state which, according to El-Sayed's rules, can mediate the population transfer between manifolds.<sup>10,11,15–17</sup> The experiments on DEANF and the calculations section are hereby presented in order to test this mechanism through the study of a molecule similar to 2-NF but with a discrete variation which changes the relative energy of the  $S_1$  state.

The up-conversion results of DEANF solutions in cyclohexane are shown in Figures 8 and 9. In contrast to the 2-NF case, the signals decay in a much slower overall time scale and include a long (lifetime) component of  $100 \pm 4$  ps. Fits to biexponential functions also show an early component of  $1.2 \pm 0.1$  ps which accounts for 10% of the total signal amplitude at 440 nm and 15% at 485 nm (besides the lifetime component of 100 ps with 90% of the signal amplitude at 440 nm and 85% at 485 nm). The presence of the 1.2 ps component is assigned to relaxation events occurring immediately after excitation, most likely dominated by vibrational relaxation. As mentioned, in cyclohexane, the steady-state emission shows a single band with a Stokes shift of only  $3410 \text{ cm}^{-1}$ . This is consistent with the prevalence of a locally excited (LE) emissive state for DEANF in this nonpolar solvent. The DEANF/cyclohexane spectral evolution is shown in Figure 9. As can be seen, no dynamical spectral shifting is observed, which is also consistent with the formation exclusively of a simple LE type emissive state in cyclohexane. Most relevant for the present contribution, the nearly 3 orders of magnitude longer lifetime of DEANF in



**Figure 8.** Examples of fluorescence up-conversion measurements of DEANF solutions in cyclohexane. The pump beam was set at 400 nm, and the emission was monitored at (A) 440 nm, 460 nm (inset) and (B) 525 nm, 485 nm (inset).

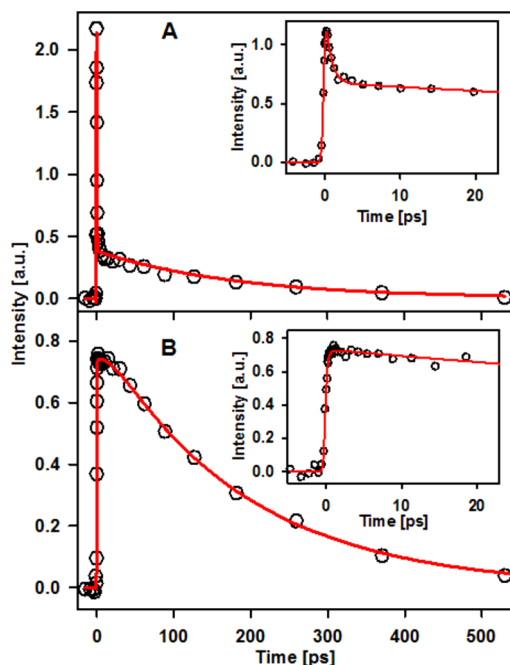


**Figure 9.** Emission spectrum evolution for DEANF in cyclohexane solution. The excitation wavelength was 400 nm.

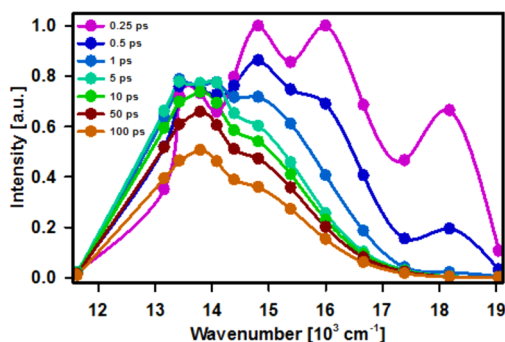
comparison with 2-NF points to a drastic change in the available channels for  $S_1$ . More specifically, this behavior is indicative of a lack of an appropriate receiver triplet state to facilitate ISC in DEANF at the energies below the  $S_1$  state potential energy surface, which is in contrast to the 2-NF case. This will be described in more detail in the Computational Section in terms of the stabilization of the fluorescent state from the push–pull effect in the amino-substituted molecule.

The up-conversion results for DEANF in acetonitrile are shown in Figures 10 and 11. In this solvent, the solution again shows long-lived fluorescence signals in the spectral region where the steady-state emission was detected. Across the spectrum, the emission signals show a common long decay component in the range of  $184 \pm 15$  ps which can be assigned to the lifetime of the emissive states (see below).

In the spectral region near the first absorption band of DEANF ( $\lambda_{\text{fluor}} \leq 575 \text{ nm}$ ), the up-conversion signals show an early rapid decay with time constants below 200 fs, which is the limit of our time resolution. This spectral region matches the region where fluorescence from the DEANF/cyclohexane



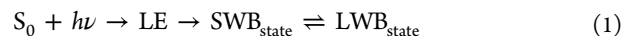
**Figure 10.** Examples of fluorescence up-conversion measurements of DEANF solutions in acetonitrile. The pump beam was set at 400 nm, and the emission was monitored at the wavelengths (A) 600 nm, 650 nm (inset) and (B) 725 nm, 745 nm (inset).



**Figure 11.** Emission spectrum evolution for DEANF in acetonitrile solution. The excitation wavelength was 400 nm.

solutions is observed and is assigned to emission from DEANF's LE state. Such a rapid decay component in this spectral region is indicative of a rapid equilibration into the highly polar, red-shifted CT states responsible for the steady-state emission. In the spectral region where the DEANF/acetonitrile steady-state emission was detected (600–850 nm), the traces show sub-picosecond decay components on the blue side of the double-maximum spectrum, and rising components on the red side besides the lifetime component which, as mentioned, is the same within experimental error across the emission spectrum. At 600 nm, the fast decaying component is  $380 \pm 60$  fs (91%) and the long (lifetime) component is  $184 \pm 15$  ps (9%). At 745 nm, near the long wavelength maximum, the rising component has a time constant of  $350 \pm 60$  fs (17%) and is followed by the lifetime component (83%). The corresponding time-resolved spectra are included in Figure 11. As can be seen, the early features of these signals correspond to a fast spectral evolution associated with the decay of the LE emission and the formation and equilibration of the SWB state with the LWB, with time constants

comparable to the solvation times observed in acetonitrile (89 fs for the fast inertial component and 0.63 ps for the diffusive component).<sup>30</sup> Since we observe the same long decay component across the bands that make up the steady-state spectra, we note that this is consistent with a fast interconversion equilibrium between the SWB state and the LWB state. The early processes can be summarized as follows:



where the  $\text{LE} \rightarrow \text{SWB}$  evolution is nearly instantaneous (<200 fs) and the  $\text{SWB} \rightleftharpoons \text{LWB}$  equilibration is related to the fast decay at 600 nm and rise at 745 nm. The unimolecular interconversion between the SWB state and the LWB state is associated with the forward and reverse rate constants:  $k_f(\text{SWB}_{\text{state}} \rightarrow \text{LWB}_{\text{state}})$  and  $k_r(\text{LWB}_{\text{state}} \rightarrow \text{SWB}_{\text{state}})$ . A simple kinetic model of the early equilibration process predicts an exponential decay term for the SWB state population with time constant  $(k_f + k_r)^{-1}$  and a rising term for the LWB state with the same time constant<sup>38</sup> (notice that this assumes nearly instantaneous formation of the SWB state and describes the interconversion with time scales well below the lifetime of the states). Given that the  $380 \pm 60$  fs decay and the  $350 \pm 60$  fs rise are within experimental error of each other, the  $(k_f + k_r)^{-1}$  parameter is assigned approximately as their average: 365 fs.

A model for the decay kinetics of a system in this kind of equilibrium has been developed in detail by Maroncelli et al.<sup>39</sup> Considering such a description and including now the full time range of the experiment, the time-resolved emission intensities from the SWB and LWB states correspond to a double exponential behavior in the cases where both  $k_f$  and  $k_r$  are much larger than the total decay constants of the SWB and LWB states. In such a case, the following approximate expressions can be considered to explain the biexponential nature of the DEANF/acetonitrile signals:<sup>39</sup>

$$[\text{SWB}] \sim \frac{k_r}{k_f + k_r} (e^{-k_{\text{dec}}t} + e^{-k_{\text{fast}}t}) \quad (2)$$

$$[\text{LWB}] \sim \frac{k_f}{k_f + k_r} (e^{-k_{\text{dec}}t} - e^{-k_{\text{fast}}t}) \quad (3)$$

where

$$k_{\text{fast}} = k_f + k_r \quad (4)$$

and

$$k_{\text{dec}} = \frac{k_{\text{SWB}}k_f + k_{\text{LWB}}k_r}{k_f + k_r} \quad (5)$$

In these expressions,  $k_{\text{SWB}}$  is the decay rate of the SWB state and  $k_{\text{LWB}}$  is the decay rate of the LWB state (including both non-radiative and radiative decay processes). From the fits of the up-conversion traces at several wavelengths, the apparent values of  $k_{\text{dec}}$  and  $k_{\text{fast}}$  are, respectively,  $5.4 \text{ ns}^{-1}$  and  $2.7 \text{ ps}^{-1}$ .

A detailed description of the double fluorescence in DEANF and the presence of an excited state equilibrium in DEANF between the intramolecular charge transfer states will require studies in several solvents and solvent mixtures including methanol. Also, it should be noted that the best possible theoretical description of the structure of the intramolecular charge transfer states in liquid solution is still the subject of considerable debate.<sup>40–42</sup> For DEANF, this will be the subject of an upcoming contribution from our groups, since the present one focuses on the drastic differences between the photo-

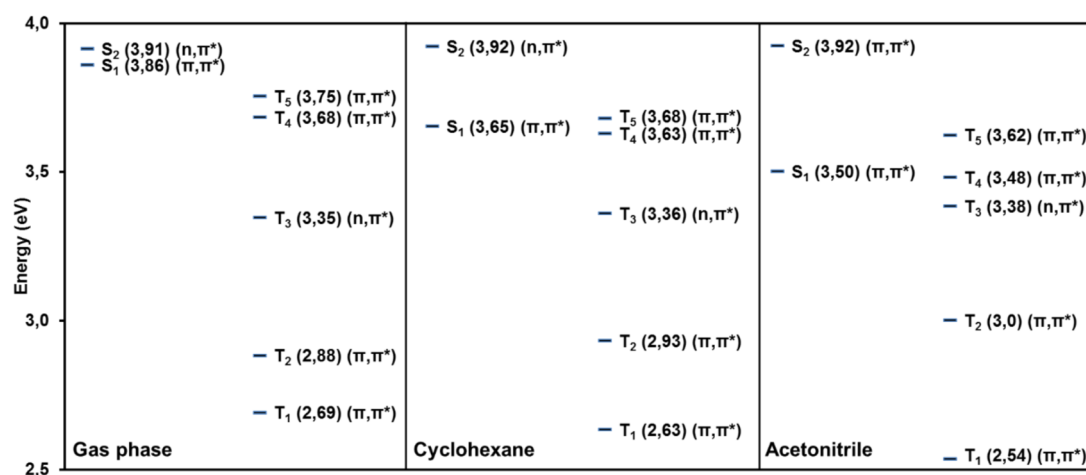


Figure 12. Calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of 2-NF using the PBE0/6-311+G(d,p)/PCM method.

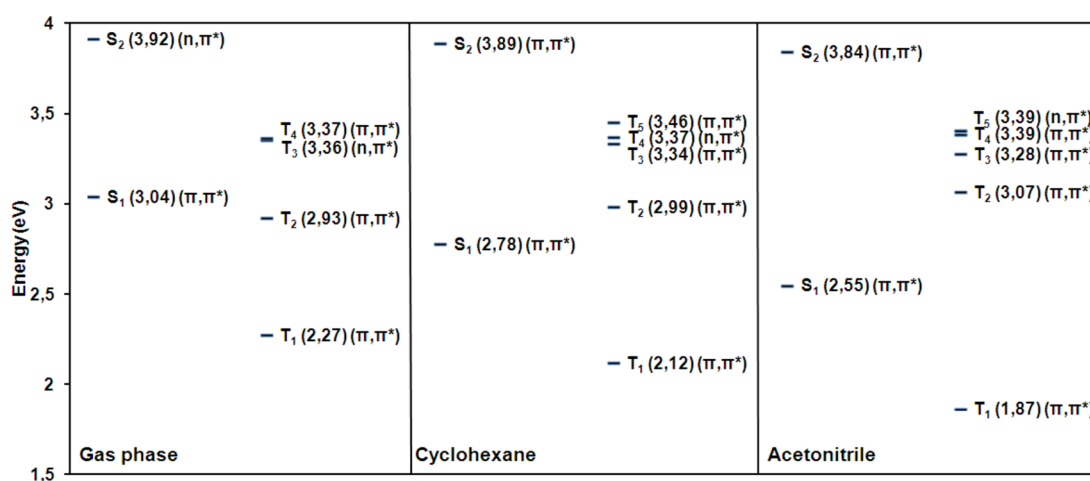


Figure 13. Calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of DEANF using the PBE0/6-311+G(d,p)/PCM method.

physics of 2-NF and DEANF both in nonpolar and polar solvents, and the relation with the singlet and triplet manifold energies. At this point, it is clear that the double emission in polar solvents is indicative of the equilibrium between two highly polar excited state conformations with an interconversion time on the order of the solvent response. Obvious candidates for such conformations include solvent-mediated changes in the orientation of the nitro group and/or the diethylamino group, that is, the formation of a twisted intramolecular charge transfer type state (TICT), and/or changes of the electron distributions within a somewhat planar conformation due to specific solvent–solute interactions.<sup>42</sup>

**Computational Results.** Optimization of the ground state geometries of 2-NF and DEANF results in nearly planar conformations with the NO<sub>2</sub> triad lying on the same plane as both benzene rings of the fluorene moiety in all media (gas phase, cyclohexane, and acetonitrile). The amino group in DEANF (nitrogen and N–C bonds) also lies coplanar to the aromatic systems. Such planar ground state geometries are prevalent in all media, from gas phase to cyclohexane and acetonitrile solutions. Most relevant for the present contribution, at this geometry, 2-NF has an S<sub>1</sub> state with a clear π–π\* character (HOMO–LUMO). Also, Figure 12 shows that the 2-NF compound has between six (PBE0 functional in the gas phase) and four (PBE0 functional in acetonitrile) triplet states

lower in energy than the first excited singlet state depending on the medium (these results are similar for the B3LYP functional and are included in the Supporting Information). Regardless of the applied functional and medium, one of the triplet states below the S<sub>1</sub> π–π\* state energy is predicted to have pronounced (n–π\*) character. On the other hand, as shown in Figure 13, the DEANF molecule has only one triplet state of (π–π\*) character below the S<sub>1</sub> energy in both solvents and for both functionals (we notice that for the PBE0 functional in the gas phase, two π–π\* triplets lie below the S<sub>1</sub> energy). In fact, for the push–pull molecule DEANF, the (n–π\*) triplet states have significantly higher energies than the S<sub>1</sub> state. Evidently, the photophysics of 2-NF and DEANF are drastically different due to the possibility of spin–orbit coupling between 2-NF’s S<sub>1</sub> state with an (n–π\*) triplet according to El-Sayed’s rules,<sup>43</sup> while, for DEANF, such a “receiver” triplet state is not available given the stabilization of the S<sub>1</sub> state relative to the triplet manifold due to the presence of the diethyl amino group in the push–pull disposition. The comparison between 2-NF and DEANF is a clear case study that points out how the photophysics of nitroaromatic compounds is highly dependent on this aspect and shows in a direct manner how the intrinsic photophysics can be changed in a drastic way through the stabilization of the first singlet excited state in relation to the triplet manifold. The present study complements previously



investigated push–pull analogues of nitronaphthalene where the stabilization of the  $S_1$  state in nonpolar solvents is insufficient to change the state order, and thus, in those systems, ISC is still the main deactivation pathway in nonpolar environments.<sup>6</sup>

The theoretical description of the double peaked fluorescence for the relaxed DEANF molecule in the first singlet excited state in the polar solvents requires the use of more specialized methods that can deal with the prediction of different geometries for the intramolecular charge transfer states and take specific solvent–solute interactions into account, a theme we are currently working on. However, the present experiments already indicate that both bands are associated with charge transfer states with significant dipole moments. The increase in the relative intensity and yield of the LWB as the solvent polarity is increased indicates that the state responsible for this peak is stabilized to a larger degree in highly polar solvents in comparison with the state responsible for the SWB.

## CONCLUSIONS

Although 2-NF and DEANF are similar within a single substituent, their photophysics are drastically different. While 2-NF undergoes an ultrafast decay of its first singlet excited state due to ISC, DEANF has much longer singlet excited state lifetimes in both polar and nonpolar solvent environments. This difference can be traced directly to a stabilization of the first excited singlet in the case of DEANF with respect to the triplet manifold due to the push–pull effect induced by the diethylamino group. Such stabilization breaks the possibility of efficient coupling to the triplet manifold which for 2-NF occurs through the participation of specific upper ( $n-\pi^*$ ) triplet states, a channel widely present in polyaromatics with a single direct nitro substitution. The presence of the “receiver” triplet states below the  $S_1$  energy in 2-NF can be predicted with theoretical calculations at the TD-DFT level of theory in both polar and nonpolar solvents. These methods also accurately describe the lack of appropriate triplet states for fast ISC in the case of the diethylamino substituted molecule. Solutions of DEANF in the polar solvents actually show fluorescence spectra with a double maximum, which indicates the presence of two kinds of emissive electronically excited states, a short wavelength emitting state, SWB, and a long wavelength emitting state, LWB, which undergo fast equilibration in time scales similar to the solvation time in acetonitrile.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Excitation spectra for DEANF, examples of the decomposition of the emission spectra of DEANF into two components, solvent polarity dependence parameters for the emission spectra of DEANF, details for the estimation of the ground and excited state dipole moments of DEANF, calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of 2-NF and DEANF using the B3LYP/6-311+G-(d,p)/PCM method, and full ref 23. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [jpeon@servidor.unam.mx](mailto:jpeon@servidor.unam.mx).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

For financial support, we thank CONACyT Grant 178541 and PAPIIT-UNAM Grant IN 204211. For computational resources, we thank DGTIC-UNAM.

## REFERENCES

- (1) Cvrčková, O.; Ciganek, M. Photostability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) in Dichloromethane and Isooctane Solutions. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141–156.
- (2) García-Berrios, Z. I.; Arce, R. Photodegradation Mechanisms of 1-Nitropyrene, an Environmental Pollutant: The Effect of Organic Solvents, Water, Oxygen, Phenols, and Polycyclic Aromatics on the Destruction and Product Yields. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3652–3664.
- (3) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D. A Methodology for Modeling the Formation and Decay of Nitro-PAH in the Atmosphere. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623–1632.
- (4) Kim, Y.-D.; Ko, Y.-J.; Kawamoto, T.; Kim, H. The Effects of 1-Nitropyrene on Oxidative DNA Damage and Expression of DNA Repair Enzymes. *J. Occup. Health* **2005**, *47*, 261–266.
- (5) Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. Photochemical Degradation of Selected Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solution and Adsorbed to Solid Particles. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207–1215.
- (6) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Excited-State Dynamics of Nitrated Push-Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498–13508.
- (7) Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. Modeling of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation and Decay in the Atmosphere. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171–1181.
- (8) Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. Photostability of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Combustion Soot Particles in Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358–1364.
- (9) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds:  $S_1$  Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782–9789.
- (10) Crespo-Hernández, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. Environmental Photochemistry of Nitro-PAHs: Direct Observation of Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313–6319.
- (11) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femto-second Fluorescence Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552–557.
- (12) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805–810.
- (13) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Agreda, J. Photophysics and Photochemistry of 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294–10304.
- (14) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Negrón-Encarnación, I.; Morel, M. A Comparative Photophysical and Photochemical Study of Nitropyrene Isomers Occurring in the Environment. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 152–160.
- (15) Orozco-Gonzalez, Y.; Coutinho, K.; Peon, J.; Canuto, S. Theoretical Study of the Absorption and Nonradiative Deactivation of 1-Nitronaphthalene in the Low-Lying Singlet and Triplet Excited States Including Methanol and Ethanol Solvent Effects. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 054307.
- (16) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic

Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.

(17) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.

(18) Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Mayer, P.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Ultrafast Intramolecular Charge Transfer with N-(4-Cyanophenyl)carbazole. Evidence for a LE Precursor and Dual LE + ICT Fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12622–12638.

(19) Demeter, A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Dual Fluorescence and Ultrafast Intramolecular Charge Transfer with 6-N,N-Dialkylaminopurines: A Two-State Model. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1521–1537.

(20) Ito, A.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. A Ratiometric TICT-Type Dual Fluorescent Sensor for an Amino Acid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6641–6649.

(21) Fujiwara, T.; Lee, J.-K.; Zgierski, M. Z.; Lim, E. C. Intramolecular Charge Transfer in the Excited State of 4-Dimethylaminobenzaldehyde and 4-Dimethylaminoacetophenone. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 78–82.

(22) Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T.; Mayer, P.; Zachariasse, K. A. Presence and Absence of Excited State Intramolecular Charge Transfer with the Six Isomers of Dicyano-N,N-dimethylaniline and Dicyano-(N-methyl-N-isopropyl)aniline. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10823–10845.

(23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

(24) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.

(25) Takezaki, M.; Hirota, N.; Terazima, M. Relaxation of Nitrobenzene from the Excited Singlet State. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4685.

(26) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb–Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.

(27) Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. Excitation Energies in Density Functional Theory: An Evaluation and a Diagnostic Test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.

(28) Catalfo, A.; Serrentino, M. E.; Librando, V.; Perrini, G.; de Guidi, G. Spectroscopic Properties of Some Derivatives of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Appl. Spectrosc.* **2008**, *62*, 1233–1237.

(29) Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.

(30) Horng, M. L.; Gardecki, J. a.; Papazyan, a.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.

(31) Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R. The Empirical Treatment of Solvent–Solute Interactions: 15 Years of  $\pi^*$ . *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807–5816.

(32) Kawski, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 255–262.

(33) Husain, M. M.; Sindhu, R.; Tandon, H. C. Photophysical Properties and Estimation of Ground and Excited State Dipole Moments of 7-Diethylamino and 7-Diethylamino-4-methyl Coumarin Dyes from Absorption. *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 87–93.

(34) Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-Nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8335–8343.

(35) Sanningannavar, F. M. Analysis of Two Fluorescent Molecules Properties Using Solvatochromic Shift Method. *Life Sci.* **2012**, *2*, 139–149.

(36) Farztdinov, V. M.; Ernsting, N. P. Solvent Dependence of Structure and Electronic Properties in the Ground and First Excited Singlet State of 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene (DANS) – Semi-empirical Calculations. *Chem. Phys.* **2002**, *277*, 257–270.

(37) Ohtani, H.; Kobayashi, T. Picosecond Spectroscopy Studies of the Intersystem Crossing of Aromatic Carbonyl and Nitro Compounds in Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 43–47.

(38) Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Complex Reactions. Chemical Kinetics and Dynamics*, 1st ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1989; p 23.

(39) Dahl, K.; Biswas, R.; Ito, N.; Maroncelli, M. Solvent Dependence of the Spectra and Kinetics of Excited-State Charge Transfer in Three (Alkylamino)benzonitriles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1563–1585.

(40) Gustavsson, T.; Coto, P. B.; Serrano-Andrés, L.; Fujiwara, T.; Lim, E. C. Do Fluorescence and Transient Absorption Probe the Same Intramolecular Charge Transfer State of 4-(Dimethylamino)-benzonitrile? *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 031101.

(41) Gustavsson, T.; Sharonov, A. Adenine, Deoxyadenosine and Deoxyadenosine 5'-Monophosphate Studied by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 49–54.

(42) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. Intramolecular Charge Transfer of 4-(Dimethylamino)benzonitrile Probed by Time-Resolved Fluorescence and Transient Absorption: No Evidence for Two ICT States and a  $\pi\sigma$  Reaction Intermediate. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224313.

(43) El-Sayed, M. A. Spin–Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.

# Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study

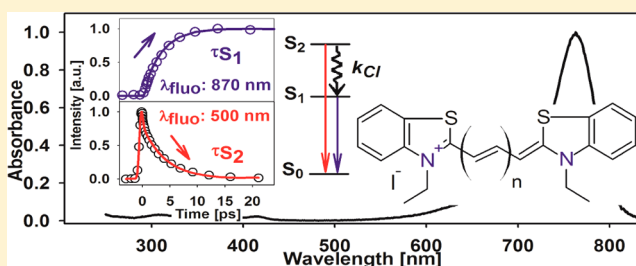
Cesar A. Guarin, Juan. P. Villabona-Monsalve, Rafael López-Arteaga, and Jorge Peon\*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The electronic relaxation dynamics of the second singlet excited states of several cyanine dyes was studied through the femtosecond fluorescence up-conversion technique. Our interest in these molecules comes from the potential applications of systems with upper excited singlet states with a long lifetime, which can include electron and energy transfer from the higher lying singlets after one- or two-photon absorption. We studied three series of cyanines with 4-quinolyl, 2-quinolyl, or benzothiazolyl type end groups, each with varying  $sp^2$  carbon conjugation lengths in the methinic bridge.

The dynamics after electronic excitation to singlet states above the fluorescent state vary significantly as a function of cyanine structure and conjugation length. In particular, for the 4-quinolyl series the cyanine with an intermediate conjugation length (three methinic carbons) has the slowest  $S_2$  decays with lifetimes of 5.4 ps in ethanol and 6.6 ps in ethylene glycol. On the other hand, we observed that the 2-quinolyl family has  $S_2$  decay times in the subpicosecond range independent of the conjugation length between the end groups. The slowest internal conversion was observed for the benzothiazolyl type cyanine with five methinic carbons, with an  $S_2$  lifetime of 17.3 ps in ethanol. For the planar cyanines of this study we observed for the first time a clear systematic trend in the  $S_2$  decay times which closely follow the energy gap law. It was also demonstrated that a slow  $S_2$  decay is as well observed upon excitation through degenerate two-photon absorption with near-IR pulses. The present study isolates the most important variables for the design of cyanines with long  $S_2$  lifetimes.



## INTRODUCTION

Cyanines are polymethinic dyes with a positive charge delocalized through a chain of  $sp^2$  carbons with amino end groups. Because of their extended conjugation, these systems have found multiple applications including optical storage and processing,<sup>1</sup> imaging of biological samples,<sup>2–4</sup> light-energy conversion,<sup>5,6</sup> nonlinear optics,<sup>7</sup> optical limiting,<sup>8</sup> sensitization,<sup>9</sup> etc. The electronic structure of cyanines is determined by an odd number of conjugated  $p_z$  orbitals and an even number of  $\pi$  electrons associated with them.<sup>10,11</sup> The resulting nodal structure of the  $\pi$  and  $\pi^*$  orbitals in these systems makes the first singlet excited state be significantly stabilized in comparison with the  $S_2$  state. Spectroscopically, the electronic structure of these dyes produces an intense  $S_0$ – $S_1$  transition in the visible or near-IR region and much less intense  $S_0$ – $S_n$  ( $n \geq 2$ ) transitions in the near-UV region.<sup>11</sup>

Since the  $S_2$ – $S_1$  energy gap in some cyanines can be as large as 1 eV, the coupling between these states is significantly reduced in comparison with typical chromophores.<sup>12</sup> Besides the energy relations, it has been pointed out that due to their size, a kind of structural inertia in these molecules redounds in slow structural relaxation which may imply that the energy surface of the upper states is explored slowly after excitation.<sup>13</sup> The slow  $S_2$ – $S_1$  internal conversion observed in certain cyanine dyes<sup>14–16</sup> can be explained by the above-mentioned features;

however, to this date no direct and accurate measurement of the higher lying singlet lifetimes or a systematic study about the factors that govern the upper state dynamics in different cyanines has been made.

In this contribution we report on direct measurements of the lifetimes of the second excited singlet states of three cyanine families each with varying conjugation lengths. We studied these series in order to determine the structural features that contribute to a slow internal conversion from  $S_2$ . We focused on the photophysics of cyanines with the following end groups: 4-quinolyl, 2-quinolyl, and benzothiazolyl. The structures of these cyanines are summarized in Scheme 1 together with the abbreviations used herein and in previous studies.

Molecules with a long-lived upper excited state could have significant applications since the energy available through the population of the upper singlets can be significantly larger than that of the  $S_1$  state (around 3 eV for the  $S_2$  state in certain cyanines against 1.5–2 eV for the  $S_1$  state). This has been proven to redound in interesting electron transfer schemes in different molecular systems.<sup>13,17–20</sup> Also, the long  $S_2$  lifetimes

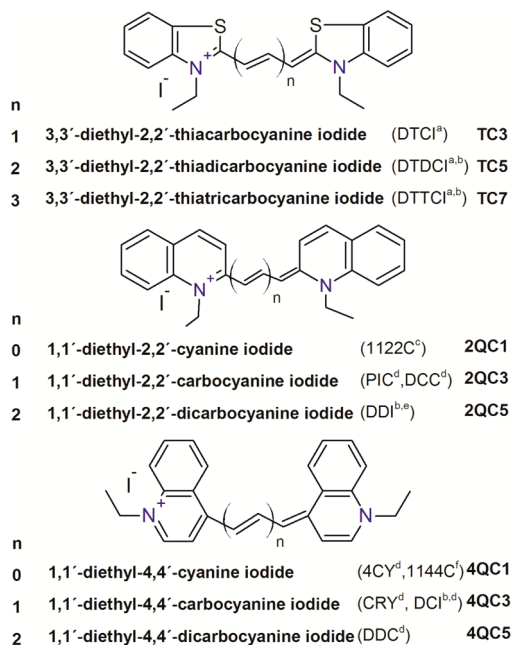
Received: January 9, 2013

Revised: May 14, 2013

Published: May 22, 2013



**Scheme 1. Molecular Structure and Abbreviations for the Cyanines of This Study (Abbreviations Used in Previous Publications Are Indicated in Parentheses)**



<sup>a</sup>Reference 45. <sup>b</sup>Reference 16. <sup>c</sup>Reference 43. <sup>d</sup>Reference 55. <sup>e</sup>Reference 41. <sup>f</sup>Reference 37.

in certain cyanines are related to applications like optical limiting.<sup>16,21,22</sup>

Cyanine dyes have an additional aspect that makes them interesting in regards to their upper states: Because of the symmetry relations between their ground, first excited, and upper excited states, it has been shown extensively that these compounds have considerably large two-photon absorption cross sections for near-IR wavelengths (for example, for  $C_{2v}$  symmetry,  $S_0: A_1, S_1: B_1, S_2: A_1$  for a near-resonant two-photon process with an intermediate state).<sup>23–26</sup> These symmetry relations go in addition to an intense one-photon allowed first transition with a sharp onset in the near-IR which augments their nonlinear absorption for photons near the  $S_1$  edge.<sup>24,26–28</sup> Such ease to form the upper electronic states through two-photon absorption, together with the relatively long lifetime of these states, opens the possibility of interesting applications in which the cyanines may transfer energy from their upper states to other chromophores after two-photon excitation of the cyanine. Such a concept of a two-photon photosensitizer or antenna requires as a first step the kind of characterization of the present studies to understand and predict which type of cyanines may have a long-lived  $S_2$  state.

The experiments presented herein determine the dynamics of the upper states by exciting the compounds in the UV region (266 or 400 nm), which correspond to direct excitations to the second singlet  $S_2$  or higher lying singlets  $S_n$  ( $n > 2$ ). We followed the upper state dynamics by time-resolving the transient spontaneous emission from the second singlet excited states using the femtosecond fluorescence up-conversion technique. Additionally, we monitored the population growth of the first singlet excited state (forming from internal conversion) by resolving the emission from the  $S_1$  fluorescent state. These experiments were able to observe for the first time in a direct way the one to one kinetics of the  $S_2$ – $S_1$  internal

conversion. Our results also show for the first time clear differences about the upper state relaxation times of the different cyanine series and the dependence on their conjugated skeleton size. As we show, the  $S_2$  lifetimes can vary by more than 2 orders of magnitude depending on the system size and the kind of end groups. In order to determine the feasibility of producing a long-lived upper state through two-photon excitation, we also include experiments that form the upper singlets by degenerate two photon excitation in the near-IR (800 nm), demonstrating that the long-lived  $S_2$  states may also be formed by nonlinear excitation.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** The cyanines in Scheme 1 were purchased from Aldrich and were used after extensive recrystallization from methanol and the solvent mixture dichloromethane–ether, until large high-purity crystal samples were obtained. After the purification stage, the samples were kept in dark conditions before the laser studies. HPLC quality solvents from Aldrich were used.

**Synthesis of 2-(2-(2-Chloro-3-[2-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-ylidene)ethylidene]cyclohex-1-enyl)(vinyl)-3-ethylbenzothiazol-3-ium iodide (Cl-TC7).** This dye (Cl-TC7) was synthesized from a solution of 1.6 g of 3-ethyl-2-methylbenzothiazolium iodide, 0.75 g of  $N$ -[(3-(anilino-methylene)-2-chloro-1-cyclohexen-1-yl)methylene]aniline monohydrochloride, and 0.47 g of sodium acetate in 100 mL of absolute ethanol. The mixture was heated under reflux for 20 min. After cooling overnight at  $-5$  °C, the resulting crystals were washed with water, cold ethanol, and diethyl ether.<sup>29</sup> Green crystals were obtained after recrystallization from methanol. Yield 70%; mp 269 °C;  $\lambda_{\max}$  (ethanol) = 798.5 nm. The NMR spectra was compared with the one reported by Li et al.<sup>30</sup>

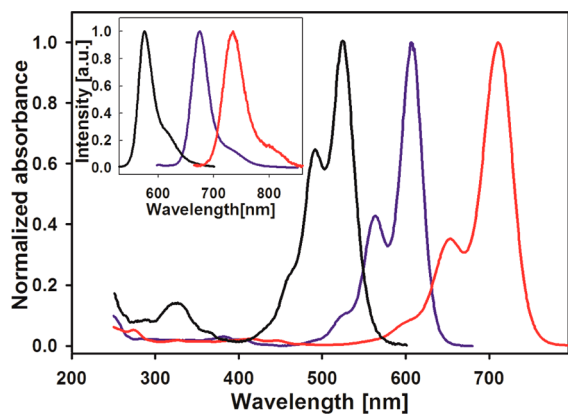
**Optical Spectroscopy.** The steady state absorption spectra were acquired in a Cary-50 (Varian) spectrophotometer, and for the emission spectra, a Cary Eclipse (Varian) fluorimeter was used. The emission and excitation spectra were corrected for the instrumental response. All experiments were performed at room temperature ( $20 \pm 1$  °C) under aerated conditions. For the emission measurements from the upper states, the absorption at the excitation wavelength was kept below 0.05, except for the 2QC series, 4QC1, and TC3 for which higher concentrations were necessary in order to observe the emission from the higher lying states. For these cyanines, the absorbance at the excitation wavelength was of 0.15.

The femtosecond fluorescence up-conversion setup has been described previously.<sup>31–34</sup> It is based on a regeneratively amplified, 1 kHz Ti:sapphire laser centered at 800 nm, producing a 0.7 W pulse train of 150 fs in duration. The second or third harmonic was used for excitation and was obtained by sum frequency mixing in 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystals. The samples were studied in 1 mm flow cells, and the fluorescence was collected with a pair of parabolic mirrors and refocused to the up-conversion  $\beta$ -BBO crystal where it was crossed with  $\sim 1$  mW of the 800 nm fundamental beam split previously. The sum frequency signal was collected with a CaF<sub>2</sub> lens and focused into a double 10 cm monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube. The excitation beam was modulated at 1/3 of the laser repetition rate with a phase-locked chopper, so that the up-conversion signal could be detected with a lock-in amplifier (Stanford Research Systems). The polarization of the excitation pulses was adjusted with wave

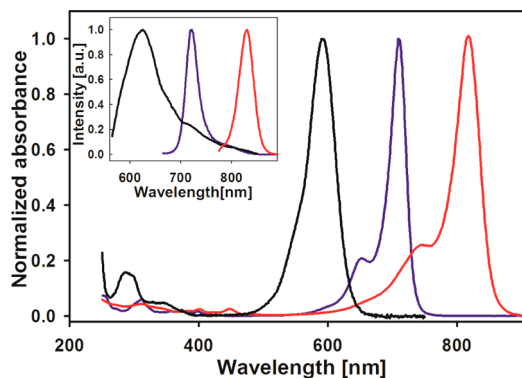
plates for magic angle conditions with respect to the up-conversion crystal (type I sum frequency process, detecting the vertical component of the fluorescence intensity). The instrument response functions (IRF) for the up-conversion experiments were determined to be Gaussian with a full width at half-maximum of 450 fs for 400 nm excitation and 500 fs for 266 nm excitation.<sup>31–33</sup> From the inspection of exponential functions convoluted with these instrumental response functions and considering the signal-to-noise ratio of our experiments, the shortest lifetimes that can be measured with this setup have time constants of  $\sim 40\%$  of the respective IRF. Some of the emission decay times in this contribution are reported as being below this instrumental limit. For all up-conversion experiments, solvent-only traces were taken back-to-back and with identical alignment to the solution measurements to ensure the absence of signals near  $t = 0$  due to scattering from the solvent.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Steady State Spectroscopy.** Figures 1–3 show the steady state absorption and emission spectra of the molecules of

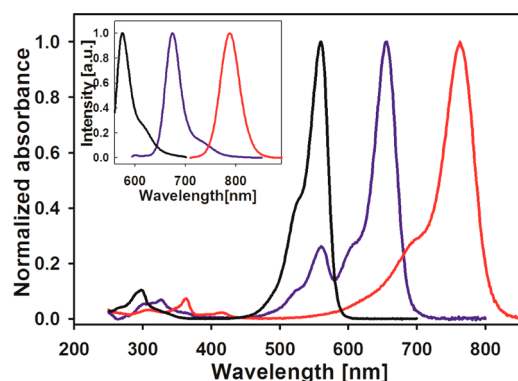


**Figure 1.** Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines 2QC1 (black), 2QC3 (blue), and 2QC5 (red) in ethanol solution.



**Figure 2.** Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines 4QC1 (black), 4QC3 (blue), and 4QC5 (red) ethanol solution.

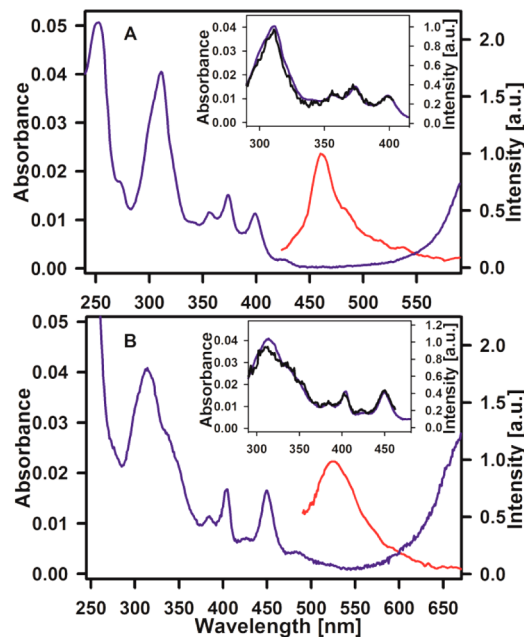
Scheme 1 in ethanol solution. For the three cyanine series, it can be seen that the first and higher transitions undergo systematic shifts when the conjugation length is changed. However, the  $S_0$ – $S_1$  absorptions undergo somewhat different shifts as the polymethinic length is increased in comparison



**Figure 3.** Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines TC3 (black), TC5 (blue), and TC7 (red) in ethanol solution.

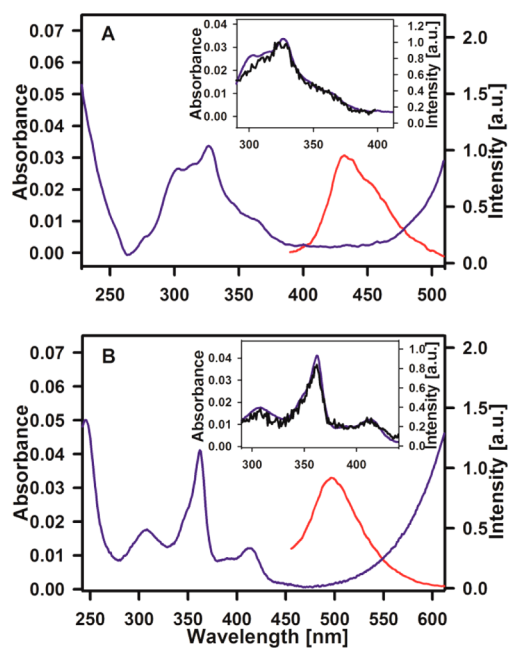
with the transitions at higher energies. This redounds changes in the  $S_2$ – $S_1$  gap as the polymethinic chain increases. The quantification and dynamical effects of this observation are presented in a latter paragraph.

Figure 4 shows emission spectra in the visible range, in the region between the first and second absorption transitions for



**Figure 4.** Corrected emission spectra from the  $S_2$  state (red), absorption (blue), and corrected excitation spectra (black, insets) for 4QC3 (A,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm,  $\lambda_{\text{det}} = 460$  nm) and 4QC5 (B,  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm,  $\lambda_{\text{det}} = 540$  nm).

4QC3 and 4QC5. As can be seen, a clear emission is detected with peaks at 460 nm for 4QC3 and 523 nm for 4QC5. The respective emission spectra for 4QC1, TC3, and the 2QC series are included in the Supporting Information. From the position of the emission bands in Figure 4 and the excitation spectra (see below), such fluorescence signals can be readily assigned to the radiative decay of the  $S_2$  states of the respective cyanines.<sup>14,16</sup> Similarly, for the benzothiazolyl type cyanines (TC series), the fluorescence spectra in the 400–600 nm region show clear emission peaks with maxima at 429 nm for TC5 and 494 nm for TC7 as shown in Figure 5. As in the case of the 2QC series, for the shortest cyanine TC3, weak  $S_2$

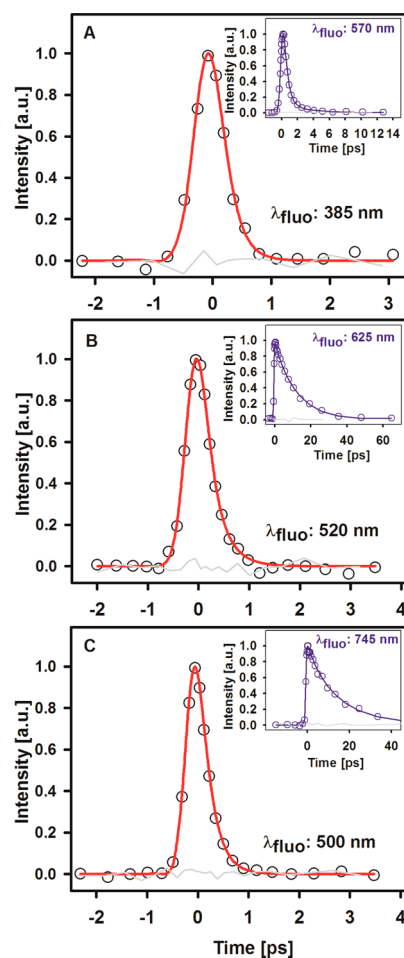


**Figure 5.** Corrected emission spectra from the  $S_2$  state (red), absorption (blue), and corrected excitation spectra (black, insets) for TC5 (A,  $\lambda_{\text{exc}} = 330$  nm,  $\lambda_{\text{det}} = 450$  nm) and TC7 (B,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm,  $\lambda_{\text{det}} = 490$  nm).

emission is observed only with somewhat more concentrated solutions with an absorbance of 0.15 at the excitation wavelength (see Supporting Information). The quantum yields for the  $S_2$  emissions of all cyanines were determined to be  $\Phi_{\text{fluor}} < 10^{-3}$  from comparisons with the emissions of coumarin 153 and coumarin 343.

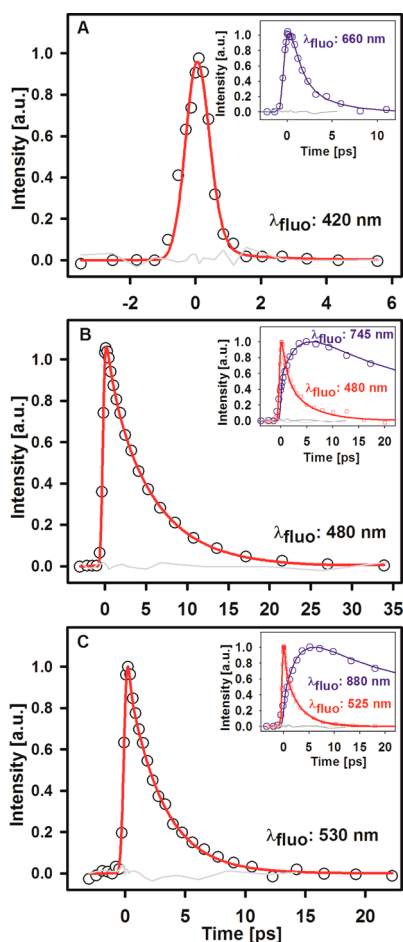
The excitation spectra with detection near the  $S_2$  emission maxima for 4QC3, 4QC5, TC5, and TC7 are shown in the respective insets of Figures 4 and 5. As can be seen, the absorption features for the UV regions of the four molecules are reproduced, indicating that the emission does not come from an impurity. From the normalization of the excitation spectra to the absorption spectra at the respective longest wavelength vibroelectronic peaks (near the blue edge of the emissions, see insets), it is clear that the quantum yield for  $S_2$  emission is nearly constant as the excitation wavelength was scanned through the band systems in the spectral regions depicted in the insets. This indicates that, considering that the multiple vibroelectronic absorption peaks on the blue side of the  $S_2$  emission correspond to a series of different electronic states  $S_n$  ( $n \geq 2$ ), the quantum yield for the formation of the transient emissive  $S_2$  state is above  $\sim 90\%$ , implying a regular highly efficient  $S_n$ - $S_2$  internal conversion. This is further studied through femtosecond experiments with different excitation wavelengths shown below.

**Time-Resolved Fluorescence.** Femtosecond fluorescence up-conversion traces for the nine cyanines of Scheme 1 are included in Figures 6–8, and the results of their analysis are summarized in Table 1. The main graphs in these figures correspond to the time-resolution of the spontaneous emission from the  $S_2$  states. Figure 6 shows the data for the 2QC series. For the 2QC3 and 2QC5 cyanines, an excitation wavelength of 400 nm was used, while 266 nm excitation was necessary to excite the upper singlets in 2QC1. As can be seen, using the up-conversion technique, ultrafast decaying transients in the  $S_2$  emission region were well resolved despite the weak emissions



**Figure 6.** Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the  $S_2$  emission for 2QC1 (A,  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm), 2QC3 (B,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm), and 2QC5 (C,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm). Insets: time-resolved fluorescence from the  $S_1$  state (blue). The detection wavelengths ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

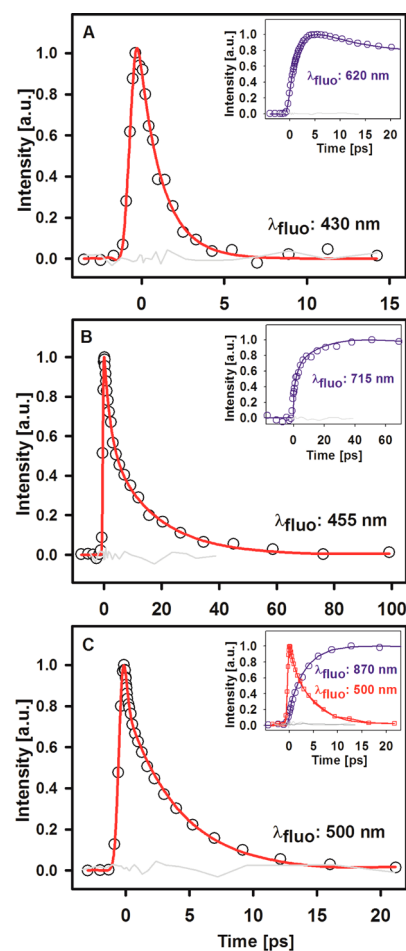
in the steady state spectra. For this series, independent of the polymethinic chain length, the full decay of this state takes place within 1 ps, and the traces were described as a single-exponential decay with a time constant of  $\tau < 0.2$  ps convoluted with our IRF ( $\tau < 0.3$  ps for 2QC3). The insets of Figure 6 show the time-resolved emission from the “fluorescent” first singlet excited states of the 2QC cyanines. Consistent with the ultrafast  $S_2$  decays, the  $S_1$  emissions show an instrument limited rise ( $\tau_{\text{rise}} < 0.3$  ps), followed by a single- or double-exponential decay. The  $S_1$  decays in these and other cyanines have been extensively studied by several groups.<sup>35–45</sup> The relatively short fluorescent state lifetimes in these systems is due to rapid fluctuations in the polymethinic chain leading to efficient isomerizations and/or internal conversion to the electronic ground state with the intermediacy of  $S_1$ - $S_0$  conical intersections.<sup>35,36,38,42,43,46</sup> Since the focus of this study are the  $S_2$  dynamics, the  $S_1$  time-resolved emission traces were acquired to verify the consistency of the kinetics of the population of the  $S_1$  fluorescent state as the  $S_2$  emission is depleted. In all cases, the  $S_1$  lifetimes are consistent with the respective previous studies,<sup>35,36,38,42,43,46</sup> while the  $S_2$  decays are reported herein for the first time with femtosecond resolution.



**Figure 7.** Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the  $S_2$  emission for 4QC1 (A,  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm), 4QC3 (B,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm), and 4QC5 (C,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm). Insets: time-resolved fluorescence from the  $S_1$  state (blue) and from the  $S_2$  state for 4QC3 (B) and 4QC5 (C) with 266 nm excitation (red). The detection wavelengths ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

The up-conversion results for the 4QC series are included in Figure 7. As can be seen, for this series there are important differences in comparison with the 2QC series, and there are also important changes in the dynamics as the polymethinic chain length is increased: the  $S_2$  emission trace of the shortest cyanine, 4QC1, is similar to the respective results of the 2QC series. That is, there is an ultrafast decay of the emission signal in the visible region with an  $S_2$  lifetime of  $\tau < 0.4$  ps (detected at 420 nm, between the first and second absorption bands). Correspondingly, we observed an instrument limited rise of the  $S_1$  fluorescence (660 nm), followed by its decay with a time constant of  $\tau = 1.8$  ps.

For the 4QC3 cyanine, the  $S_2$  fluorescence signal shows a much slower decay (see Figure 7B). This signal was followed at 480 nm and shows a biexponential decay with time constants of  $\tau_1 = 1.0$  ps and  $\tau_2 = 5.4$  ps. Such slow internal conversion and the steady state detection of the  $S_2$  emission are clear exceptions to Kasha's rule.<sup>12</sup> The slow (picoseconds) decay of the  $S_2$  state was also observed when the system was excited to an upper state  $S_n$  with 266 nm light instead of 400 nm light. This is shown in the red trace in the inset of Figure 7B. In this case, we observed a double-exponential decay with time constants of  $\tau_1 = 0.9$  and  $\tau_2 = 5.3$  ps. The similar time scales



**Figure 8.** Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the  $S_2$  emission for TC3 (A,  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm), TC5 (B,  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm), and TC7 (C,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm). Insets: time-resolved fluorescence from the  $S_1$  state (blue) and from the  $S_2$  state for TC7 (C) with 266 nm excitation (red). The detection wavelengths ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

to the 400 nm excitation show that even when different upper states are formed, the molecules nearly instantaneously form the second excited state where the population is retained for several picoseconds, giving rise to spontaneous emission signals from this state before it undergoes further internal conversion. It should be noted that the amplitude of  $\tau_1$  changes from 0.2 to 0.46 when changing the excitation wavelength from 400 to 266 nm. We consider that this is an indication that the first time constant is related to the early evolution of the system in the  $S_2$  potential energy surface and that when the excitation energy is increased by 1.56 eV, this results in the formation of a population of molecules formed from internal conversion from the higher lying states ( $S_n$ ,  $n > 2$ ). Apparently, this results in a larger fraction of the systems evolving through a faster channel most likely related to the relaxation within the  $S_2$  state ( $\sim 1$  ps). Overall, the biexponential nature of the emission decays in this zone is probably due to spectral modulations associated with the electronic and vibrational relaxation, and possibly, also from the fact that a fraction of the population may relax faster into the  $S_1$  state—possibly a sign of structural inhomogeneity in the cyanine population. In any case, these experiments show that for 4QC3 there is a transient  $S_2$  population following the



Table 1. Parameters for the Decay of the S<sub>2</sub> and S<sub>1</sub> States for the Cyanines of Scheme 1 in Ethanol Solutions

cyanine	state detected	$\lambda_{\text{doo}}$ [nm]	$\tau_1$ [ps]	$a_1$	$\tau_2$ [ps]	$a_2$	$\tau_3$ [ps]	$a_3$
2QC1	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	385	<0.2	1				
2QC1	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	570	0.6 ± 0.02	0.96	5.1 ± 0.3	0.04		
2QC3	S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	520	<0.3	1				
2QC3	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	625			11.9 ± 0.2	1		
2QC5	S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	500	<0.2	1				
2QC5	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	745			14.3 ± 0.6	1		
4QC1	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	420	<0.4	1				
4QC1	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	660	<0.4	-0.42	1.8 ± 0.1	0.58		
4QC3	S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	480	1.0 ± 0.05	0.20	5.4 ± 0.3	0.80		
4QC3	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	480	0.9 ± 0.3	0.46	5.3 ± 0.5	0.54		
4QC3	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	745	2.8 ± 0.2	-0.50	7.5 ± 0.9	0.26	57 ± 1	0.24
4QC5	S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	530	0.5 ± 0.04	0.84	2.9 ± 0.1	0.16		
4QC5	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	525	<0.4	0.53	3.1 ± 0.1	0.47		
4QC5	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	880	3.0 ± 0.3	-0.50	10.0 ± 1.0	0.29	106 ± 8	0.21
TC3	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	430			1.5 ± 0.07	1		
TC3	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	620			2.2 ± 0.04	-0.49	155 ± 3	0.51
TC5	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	455	1.9 ± 0.06	0.49	17.3 ± 0.1	0.51		
TC5	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	715	2.0 ± 0.4	-0.26	17.2 ± 3.0	-0.24	562 ± 15	0.50
TC7	S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	500	<0.3	0.53	4.3 ± 0.1	0.47		
TC7	S <sub>2</sub> <sup>a</sup>	500	0.8 ± 0.1	0.22	4.6 ± 0.2	0.78		
TC7	S <sub>1</sub> <sup>a</sup>	870	<0.2	-0.15	3.4 ± 0.2	-0.38	845 ± 18	0.47

<sup>a</sup>Excitation wavelength ( $\lambda_{\text{exc}}$ ): 266 nm. <sup>b</sup> $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm.

formation of the upper states with a lifetime of several picoseconds.

The time-resolved S<sub>1</sub> emission of 4QC3 at 745 nm is also included in the inset of Figure 7B (blue), where a clear slow rise is observed consistent with a slow accumulation of the S<sub>1</sub> population. The first excited singlet fluorescence rise and decay were described with multiexponential terms with  $\tau_1 = 2.8$  ps (rise),  $\tau_2 = 7.5$  ps (decay), and  $\tau_3 = 57$  ps (decay, lifetime). We notice that the 2.8 ps growth is not identical to the 5.4 ps decay observed for the S<sub>2</sub> emission. This could be due to the fact that the S<sub>1</sub> state also undergoes rapid vibrational relaxation, or it may correspond to a kind of average between the 1 and 5.4 ps components observed for the S<sub>2</sub> emission. In any case, some spectral evolution is expected as the S<sub>1</sub> state is populated by internal conversion. Such spectral evolution can also be related to the relaxation of the solvent shells around the electron density distribution of the fluorescent state (ethanol, with solvent relaxation components in the range from subpicoseconds to more than 10 ps). All these relaxation events are likely to produce modulations in the intensity of the S<sub>1</sub> emission at the detection wavelength. It is clear however that the accumulation of the S<sub>1</sub> population is not instantaneous given its formation due to internal conversion from a somewhat long-lived S<sub>2</sub> state.

The 4QC5 molecule shows the same general of behavior as 4QC3; however, the overall time for the S<sub>2</sub>–S<sub>1</sub> conversion is slightly faster, having time constants of  $\tau_1 = 0.5$  ps and  $\tau_2 = 2.9$  ps for the second excited singlet decay. For 4QC5 the S<sub>1</sub> signal accumulation is again consistent with a slow population growth as shown in the inset of Figure 7C. The excitation with 266 nm light is again included in the inset with similar observations as in the 4QC3 molecule. In summary, for the 4QC series, the slowest S<sub>2</sub>–S<sub>1</sub> conversion was observed for the medium size cyanine 4QC3 with a somewhat faster process for 4QC5 and ultrafast decay for the shortest cyanine 4QC1.

The up-conversion results for the TC family are shown in Figure 8. Again, in congruence with the observations for the

4QC series, the fastest dynamics are seen for the shortest cyanine TC3 which has a fast 1.5 ps single-exponential S<sub>2</sub> decay and a 2.2 ps growth of the S<sub>1</sub> state as shown in the inset of Figure 8A. The TC cyanine of intermediate size: TC5 actually shows by far the slowest S<sub>2</sub> decay of all the cyanines, with time constants of  $\tau_1 = 1.9$  ps and  $\tau_2 = 17.3$  ps. The corresponding slow S<sub>1</sub> accumulation was also verified and is included in the inset of Figure 8B. The 17.3 ps we observed for the second component is consistent with a previous report on the lifetime of the S<sub>2</sub> state of this cyanine, determined through transient absorption with picoseconds resolution.<sup>16</sup> Similarly to the 4QC series, the longest cyanine (here TC7) shows S<sub>2</sub> decays in an intermediate time scale in comparison with TC3 (fastest) and TC5 (slowest). This is summarized in Table 1.

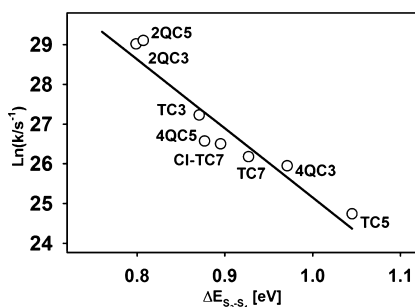
The overall tendencies of the S<sub>2</sub> states in the three cyanine series can be easily understood according to the following considerations: the structures of two shortest quinoyl cyanines 2QC1 and 4QC1 have been studied by X-ray crystallography. These compounds have been shown to be highly distorted from planarity due to steric hindrance between the aromatic end groups.<sup>44,47–50</sup> It has been established previously that such distortion from planarity makes these systems have fast and efficient photoisomerization channels upon electronic excitation.<sup>37–39,42,43,51–54</sup> More specifically, it has been shown that the nonplanar geometries of 2QC1 and 4QC1 allow a fast and predicted evolution in the potential energy surfaces toward conical intersections which drives the loss of population of the S<sub>1</sub> states. It is easy to translate this behavior to the S<sub>2</sub> dynamics observed herein for 2QC1 and 4QC1: their nonplanar geometries are associated with rapid evolution in the S<sub>2</sub> surface, moving to geometries with a large S<sub>2</sub>–S<sub>1</sub> coupling and thereby defining short S<sub>2</sub> lifetimes.

The rest of the cyanines of this study are planar according to previous studies.<sup>24,35,44,47,49,55–57</sup> The planar cyanines, 2QC3–5, 4QC3–5, and the TC series actually show a clear systematic trend in relation to their S<sub>2</sub> lifetimes as elaborated next: the energy gap between the first and second singlet excited states



can be estimated for most of these compounds using the steady state emission observed from the  $S_2$  state. The  $S_2-S_1$  gap was thus determined as the difference between the energy of the  $S_2$  emission and that of the regular  $S_1$  fluorescence (notice that the absorption spectra are significantly crowded with vibroelectronic peaks in this region, making it uncertain to establish the  $S_2$  energy from these spectra). The ordering of the planar cyanines of our study with respect to their energy gap ( $S_2-S_1$ ) is the following in order of decreasing gap: TC5, 4QC3, TC7, Cl-TC7, 4QC5, TC3, 2QC3, and 2QC5 (see below).

The log of the  $S_2$  decay rates are plotted as a function of the  $S_2-S_1$  energy gaps for these cyanines in Figure 9. As can be



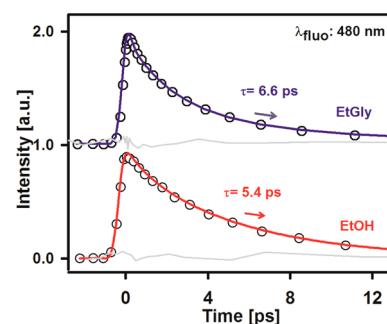
**Figure 9.** Experimental  $S_2-S_1$  internal conversion rate constants (logarithmic scale) as a function of the  $S_2-S_1$  energy gap for the cyanines of this study. The continuous line shows the linear trend for the data with a correlation coefficient of  $r = 0.95$ .

seen, a nice linear trend is observed with a correlation coefficient of  $r = 0.95$ , consistent with the second excited singlet having lifetimes governed by the energy gap law with respect to the  $S_1$  state.<sup>58,59</sup>

$$k_{IC} = C \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E_{2-1}}{h\omega_m}\right)$$

where  $C$  is a pre-exponential factor that measures the electronic coupling matrix element,  $\Delta E_{2-1}$  is the energy difference between the  $S_2$  and the  $S_1$  states,  $h\omega_m$  is the energy of the vibrational mode in the acceptor state, and  $\gamma$  is related to the degree of displacement of the potential energy surfaces between the two states. From the large similarity of the cyanine's bridges and previously studied polyenic molecules, the relevant acceptor mode can be postulated to be the C=C stretching mode.<sup>59</sup> It should be noticed that the trend shown in Figure 9 involves different types of cyanines with different conjugation sizes and different end groups. To our knowledge, this is the first time the energy gap law is recognized for the  $S_2-S_1$  internal conversion in cyanines. Such observation should serve as the primary variable in the design of cyanines with long  $S_2$  lifetimes, which, as mentioned previously, are of interest in energy or electron transfer applications.<sup>13,17,19,60,61</sup>

We have additionally tested how an increase of the viscosity of the solvent media may affect the  $S_2$  lifetimes. In order to keep a similar hydrogen bonding environment to the ethanol solvent (viscosity: 1.2 mPa·s), we made up-conversion measurements in ethylene glycol at room temperature (viscosity: 16 mPa·s). The results are summarized in Figure 10 and Table 2. As can be seen, in the more viscous ethylene glycol solutions, the  $S_2$  decays show clear but not major differences in comparison with the ethanol solutions. In particular, for the 4QC3 cyanine, the time constants go from



**Figure 10.** Time-resolved fluorescence results for 4QC3 in different solvents (ethylene glycol (EtGly) and ethanol (EtOH)). The detection wavelength ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) is indicated. The gray lines are the solvent-only signal detected at this  $\lambda_{\text{fluo}}$ .

**Table 2. Parameters for the Decay of the  $S_2$  State for Diverse Cyanines in Ethylene Glycol Solutions**

cyanine	$\lambda_{\text{fluo}}$ [nm]	$\tau_1$ [ps]	$a_1$	$\tau_2$ [ps]	$a_2$
TC5 <sup>a</sup>	435	2.1 ± 0.1	0.52	17.5 ± 0.9	0.48
TC7 <sup>b</sup>	500	<0.3	0.52	5.0 ± 0.3	0.48
4QC3 <sup>b</sup>	480	1.6 ± 0.07	0.84	6.6 ± 0.3	0.16
2QC3 <sup>b</sup>	500	<0.2	1		

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm. <sup>b</sup> $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm.

1.0 and 5.4 ps in ethanol to 1.6 and 6.6 ps in ethylene glycol, while for TC5, they go from 1.9 and 17.3 ps in ethanol to 2.1 and 17.5 ps in ethylene glycol. Results for TC7 and 2QC3 in ethylene glycol are also included in Table 2.

The overall change in the  $S_2$  decays (considering the longer component in the decay) is between 1% and 22%, showing some effect of the viscosity in the  $S_2$  lifetimes. This effect is thus related to a reduction of the rate of geometry changes in the  $S_2$  surface after excitation.<sup>14,26</sup> While the solvent viscosity certainly has an effect on the  $S_2$  lifetimes, from the clear verification of the energy gap law in Figure 9, it is clear that the  $S_2-S_1$  energy gaps are much clearer predictors of the  $S_2$  lifetimes.

Since the objective of our study was to determine which kind of cyanines may have long  $S_2$  lifetimes, for electron and energy transfer from  $S_2$  applications, we have measured the  $S_2$  decays of the heptamethine cyanine chlorinated at the meso position shown in Figure 11 (Cl-TC7). This compound is interesting from two points of view. First, it contains a labile chloride in the meso position, from which the cyanine can be easily functionalized to include electron and/or energy acceptors in future molecular designs for one- and two-photon sensitization.<sup>13,17,60</sup> In the second place, Cl-TC7 contains a rigidized middle section thanks to the six-membered cycle that joins carbons 3' and 5', limiting their relative mobility. The steady state and fluorescence up-conversion results for this compound are included in Figure 11. The time constants for the biexponential decay were determined to be <0.4 and 3.1 ps. These times are comparable and even slightly faster than those of the analogous compound TC7 which does not possess the middle cyclic system. Given the similarities between the dynamics of these two compounds, it can be concluded that the  $S_2$  decays are not strongly influenced by the geometry restrictions imparted at the central region in the Cl-TC7 cyanine. On the other hand, the  $S_2$  lifetime in this compound follows the aforementioned energy gap law in Figure 9 and remains in the picoseconds regime; a time scale large enough for energy or electron transfer events to donor molecules which

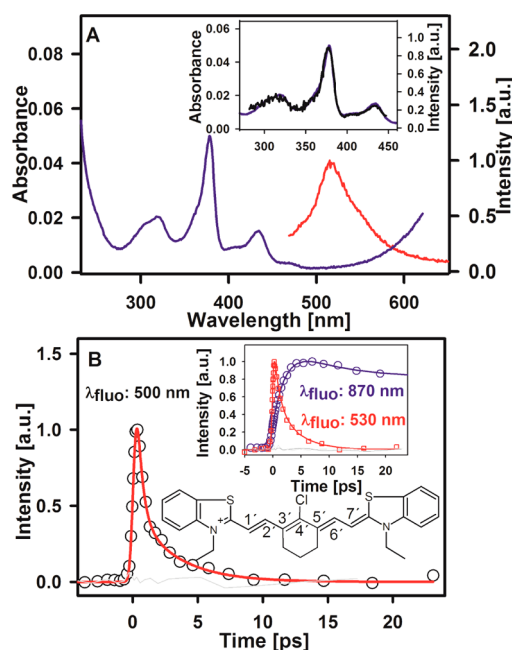
Table 3. Parameters for the Decay of the  $S_2$  and  $S_1$  States of Cl-TC7 in Ethanol Solutions

state detected	$\lambda_{\text{fluo}}$ [nm]	$\tau_1$ [ps]	$a_1$	$\tau_2$ [ps]	$a_2$	$\tau_3$ [ps]	$a_3$
$S_2^b$	500	<0.4	0.74	$3.1 \pm 0.2$	0.26		
$S_2^a$	530	<0.3	0.58	$3.1 \pm 0.4$	0.42		
$S_1^b$	870	$2.7 \pm 0.02$	-0.50	$6.0 \pm 0.2$	0.28	$720 \pm 20$	0.22

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm. <sup>b</sup> $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm.

Table 4. Parameters for the Fluorescence Decay of the  $S_2$  State upon Two-Photon Excitation at 800 nm for Three Cyanines in Ethanol Solutions

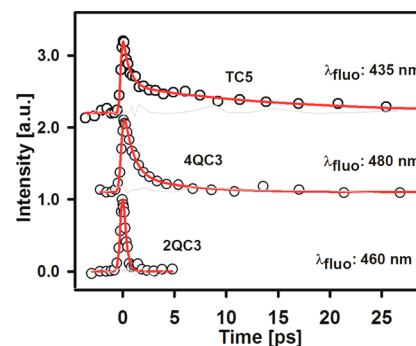
cyanine	$\lambda_{\text{fluo}}$ [nm]	$\tau_1$ [ps]	$a_1$	$\tau_2$ [ps]	$a_2$
2QC3	460	<0.3	1		
4QC3	480	$1.0 \pm 0.07$	0.85	$5.1 \pm 0.9$	0.15
TC5	435	$0.6 \pm 0.06$	0.71	$15.6 \pm 2$	0.29



**Figure 11.** (A) Absorption (blue), corrected emission (red,  $\lambda_{\text{exc}} = 375$  nm), and excitation (black, inset,  $\lambda_{\text{det}} = 530$  nm) spectra of the  $S_2$  state of Cl-TC7 (structure shown). (B) Detection of the  $S_2$  state emission with femtosecond fluorescence up-conversion (red,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm). Inset: time-resolved fluorescence from the  $S_1$  (blue) and from the  $S_2$  (red) states ( $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm). The detection wavelengths ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

can be bonded at a very near distance as substituents at the meso position.

Finally, we have performed several experiments where the cyanines were excited by degenerate two-photon absorption with 800 nm pulses. The results for 2QC5, 4QC3, and TC5 are included in Figure 12. The excitation of these molecules with two photons is an efficient process since, as has been established previously,<sup>23,25,26,62–67</sup> the excited states in the respective energy region have large cross sections for this nonlinear excitation. Such is granted by the symmetry relations of the states, taking the first singlet as an intermediate out of resonance transition with a sharp onset, ideal for the 800 nm two-photon excitation (see refs 22–28 and 62–67 for detailed descriptions of the nonlinear optical properties of cyanines and related compounds). For cyanines 4QC3 and TC5, we have measured the two-photon absorption cross sections according



**Figure 12.** Time-resolved fluorescence  $S_2$  emission from two-photon excitation at 800 nm for 2QC3, 4QC3, and TC5. The detection wavelengths ( $\lambda_{\text{fluo}}$ ) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

to the method in the Supporting Information. The resulting values for 800 nm excitation are 321 GM for TC5 and 187 GM for 4QC3, confirming that these compounds have significant two-photon cross sections at the excitation wavelength.

The up-conversion experiments in Figure 12 are among the first ones to time-resolve emission with femtosecond resolution after two-photon excitation and the first ones to detect upper state emissions after two-photon excitation.<sup>26</sup> Because of the difficulty of these experiments and the position of the  $S_1$  absorptions, here we only studied the two cyanines with the slowest  $S_2$  decays plus 2QC3 as a representative member of the 2Q series. As can be seen, the  $S_2$  dynamics from compounds 2QC3, 4QC3, and TC5 in these experiments are similar to those obtained with direct single-photon excitation with 400 or 266 nm light. The time constants for the 4QC3 system are 1.0 and 5.1 ps. For 2QC3 the  $S_2$  lifetime remained below 0.3 ps, and for TC5 the time constants are 0.6 and 15.6 ps. The experiments of Figure 12 demonstrate the feasibility of forming a relatively long-lived (picoseconds) upper excited state with the absorption of two photons at 800 nm, potentially allowing for electron or energy transfer events from  $S_2$  after the nonlinear excitation.

## CONCLUSIONS

We present the first detailed characterization of the dynamics of the upper excited states in cyanines with femtosecond resolution. It was observed that the shortest cyanines 2QC1 and 4QC1 have ultrafast (<0.4 ps)  $S_2$  lifetimes, with a correspondingly fast population of their  $S_1$  states. For these short cyanines, the rapid dynamics are associated with the fact that their ground state geometry is nonplanar due to steric hindrance between the end groups.<sup>47,48,50</sup> This distortion predisposes the systems to rapid decays in the upper states given that the resulting wave packet evolves directly to regions of high  $S_2$ – $S_1$  coupling.<sup>44</sup>

On the other hand, the rest of the cyanines of our study are planar and, for the three series 2QC, 4QC, and TC, the energy gap rule is strictly followed. From the  $S_2$ – $S_1$  gaps, it results that

for the 4QC and TC cyanines the medium size molecules (4QC3 and TC5) have the longest  $S_2$  lifetimes within their series. Particularly, TC5, the cyanine with the largest gap, is the one with the overall slowest  $S_2$  decay of all the compounds of this study, with a lifetime component of 17.3 ps in ethanol.

The influence of the solvent viscosity was tested through comparisons between ethanol and ethylene glycol solutions. Although differences among these two solvents are observed, the upper state lifetimes do not show dramatic changes upon the increment of viscosity from 1.2 mPa·s in ethanol to 16 mPa·s in ethylene glycol. Though certainly there is an influence of viscosity, the above-mentioned trend which follows the energy gap rule implies that it is the relative energies of  $S_2$  and  $S_1$  energies what most closely determines the upper state dynamics. Additionally, we verified that the  $S_2$  states can have lifetimes in the picoseconds region, independently of whether near direct  $S_2$  excitation is made (400 nm), an upper singlet state is formed ( $S_n$  with  $n > 2$  formation with 266 nm light), or degenerate two-photon excitation is made with 800 nm femtosecond pulses.

The present characterization isolates for the first time several of the variables that determine the lifetime of the upper singlets in symmetric cyanines. Transfer of energy and/or electrons from such upper states has been considered of potential relevance in photosensitization and photovoltaic applications. Our experiments set the design variables for such systems, pointing to the energy gap law as the most relevant factor determining the upper state dynamics for the planar cyanines, while for the nonplanar ones, the  $S_2$  states undergo ultrafast internal conversion to the first singlet excited state.

$S_2$  lifetimes of many picoseconds may allow for efficient processes from these states before relaxation to the first excited state takes place, thereby opening the possibility of using the near 1 eV electronic energy difference between these two states.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

$S_2$  emission spectra for 2QC1, 2QC3, 2QC5, 4QC1, and TC3 in ethanol solutions, experimental data for the energy gap and  $S_2$ – $S_1$  internal conversion rate, experimental procedures for the determination of the two-photon absorption coefficients of TC5 and 4QC3, up-conversion results at additional wavelengths, and full refs 23, 28, and 67. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail [jpeon@servidor.unam.mx](mailto:jpeon@servidor.unam.mx) (J.P.).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

For financial support we thank CONACyT Grant 178541 and PAPIIT-UNAM Grant IN 204211.

## ■ REFERENCES

- (1) Özhaliç-Ünal, H.; Pow, C. L.; Marks, S. A.; Jesper, L. D.; Silva, G. L.; Shank, N. I.; Jones, E. W.; Burnette, J. M.; Berget, P. B.; Armitage, B. A. A Rainbow of Fluoromolecules: A Promiscuous scFv Protein Binds to and Activates a Diverse Set of Fluorogenic Cyanine Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12620–12621.
- (2) Luby-Phelps, K.; Mujumdar, S.; Mujumdar, R. B.; Ernst, L. A.; Galbraith, W.; Waggoner, A. S. A Novel Fluorescence Ratiometric

Method Confirms the Low Solvent Viscosity of the Cytoplasm. *Biophys. J.* **1993**, *65*, 236–242.

- (3) Wainwright, M.; Kristiansen, J. E. Quinoline and Cyanine Dyes—Putative Anti-MRSA Drugs. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2003**, *22*, 479–486.

- (4) Luo, S.; Zhang, E.; Su, Y.; Cheng, T.; Shi, C. A Review of NIR Dyes in Cancer Targeting and Imaging. *Biomaterials* **2011**, *32*, 7127–7138.

- (5) Zhan, W.-h.; Wu, W.-j.; Hua, J.-l.; Jing, Y.-h.; Meng, F.-s.; Tian, H. Photovoltaic Properties of New Cyanine-Naphthalimide Dyads Synthesized by ‘Click’ Chemistry. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2461–2465.

- (6) Castro, F. A.; Faes, A.; Geiger, T.; Graeff, C. F. O.; Nagel, M.; Nüesch, F.; Hany, R. On the Use of cyanine Dyes as Low-bandgap Materials in Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 973–978.

- (7) Sun, R.; Yan, B.-L.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-f.; Li, N.-J.; Wu, X.-Z.; Song, Y.-L.; Lu, J.-M. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Unsymmetric Pentamethine Cyanine Dyes Possessing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 189–195.

- (8) Zheng, Q.; He, G. S.; Prasad, P. N. A Novel Near IR Two-Photon Absorbing Chromophore: Optical Limiting and Stabilization Performances at an Optical Communication Wavelength. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 250–255.

- (9) Bazylińska, U.; Pietkiewicz, J.; Saczko, J.; Nattich-Rak, M.; Rossowska, J.; Garbiec, A.; Wilk, K. A. Nanoemulsion-Templated Multilayer Nanocapsules for Cyanine-Type Photosensitizer Delivery to Human Breast Carcinoma Cells. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2012**, *47*, 406–420.

- (10) Bouit, P.-A.; Aronica, C.; Toupet, L. C.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O. Continuous Symmetry Breaking Induced by Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4328–4335.

- (11) Fabian, J.; Hartmann, H. *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*, AAA ed.; Springer-Verlag: New York, 1980.

- (12) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

- (13) Bouit, P.-A.; Spaenig, F.; Kuzmanich, G.; Krokos, E.; Oelsner, C.; Garcia-Garibay, M. A.; Delgado, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. Efficient Utilization of Higher-Lying Excited States to Trigger Charge-Transfer Events. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 9638–9645.

- (14) Kasatani, K.; Sato, H. Viscosity-Dependent Decay Dynamics of the  $S_2$  State of Cyanine Dyes with 3, 5, and 7 Methine Units by Picosecond Fluorescence Lifetime Measurements. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3455–3460.

- (15) Rěhák, V.; Novák, A.; Titz, M.  $S_2 \rightarrow S_0$  Fluorescence of Cryptocyanine Solutions. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 39–42.

- (16) Oulianov, D. A.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Optical Limiting and Picosecond Relaxation of Carbocyanines Upper Electronic States. *Opt. Commun.* **2002**, *205*, 427–436.

- (17) Kesti, T.; Tkachenko, N.; Yamada, H.; Imahori, H.; Fukuzumi, S.; Lemmetyinen, H. C70vs. C60 in Zinc Porphyrin-Fullerene Dyads: Prolonged Charge Separation and Ultrafast Energy Transfer from the Second Excited Singlet State of Porphyrin. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 251–258.

- (18) Mataga, N.; Chosrowjan, H.; Shibata, Y.; Yoshida, N.; Osuka, A.; Kikuzawa, T.; Okada, T. First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from  $S_2$  Excited State of Directly Linked Porphyrin–Imide Dyads and Its Solvent-Polarity Dependencies. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12422–12423.

- (19) LeGourriérec, D.; Andersson, M.; Davidsson, J.; Mukhtar, E.; Sun, L.; Hammarström, L. Photoinduced Electron Transfer from a Higher Excited State of a Porphyrin in a Zinc Porphyrin–Ruthenium(II) Tris-bipyridine Dyad. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 557–559.

- (20) Petersson, J.; Eklund, M.; Davidsson, J.; Hammarström, L. Variation of Excitation Energy Influences the Product Distribution of a Two-Step Electron Transfer:  $S_2$  vs  $S_1$  Electron Transfer in a



- Zn(II)porphyrin–Viologen Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7940–7941.
- (21) Gaikwad, P. On the Optical Limiting and Z-Scan of Hexamethylindotricarbocyanine Perchlorate Dye. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1559–1563.
- (22) Bouit, P.-A.; Wetzel, G.; Berginc, G.; Loiseaux, B.; Toupet, L.; Feneyrou, P.; Bretonnière, Y.; Kamada, K.; Maury, O.; Andraud, C. Near IR Nonlinear Absorbing Chromophores with Optical Limiting Properties at Telecommunication Wavelengths. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5325–5335.
- (23) Padilha, L. A.; Webster, S.; Przhonska, O. V.; Hu, H.; Peceli, D.; Rosch, J. L.; Bondar, M. V.; Gerasov, A. O.; Kovtun, Y. P.; Shandura, M. P.; et al. Nonlinear Absorption in a Series of Donor-p-Acceptor Cyanines with Different Conjugation Lengths. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7503–7513.
- (24) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, *24*, 67–76.
- (25) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer: Berlin, 2010; pp 105–147.
- (26) Kasatani, K.; Kawasaki, M.; Sato, H. Short-Wavelength Fluorescence Caused by Sequential Two-Photon Excitation of Some Cyanine Dyes: Effect of Solvent Viscosity on the Quantum Yields. *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 461–469.
- (27) Przhonska, O. V.; Lim, J. H.; Hagan, D. J.; Van, S. E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L. Nonlinear Light Absorption of Polymethine Dyes in Liquid and Solid Media. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 802–809.
- (28) Hu, H.; Fishman, D. A.; Gerasov, A. O.; Przhonska, O. V.; Webster, S.; Padilha, L. A.; Peceli, D.; Shandura, M.; Kovtun, Y. P.; Kachkovski, A. D.; et al. Two-Photon Absorption Spectrum of a Single Crystal Cyanine-Like Dye. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1222–1228.
- (29) Pais, I. R.; Nunes, M. J.; Reis, L. V.; Santos, P. F.; Almeida, P. The synthesis of Chloroheptamethinecyanine Dyes in the Absence of Water. *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 48–52.
- (30) Li, M.; Pacey, G. E. Spectrophotometric Determination of Trace Water in Organic Solvents with a Near Infrared Absorbing Dye. *Talanta* **1997**, *44*, 1949–1958.
- (31) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805–810.
- (32) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO· Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.
- (33) Rodríguez-Córdoba, W.; Noria, R.; Guarán, C. A.; Peon, J. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4698–4701.
- (34) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.
- (35) Park, J. AM1 Semiempirical Calculated Potential Energy Surfaces for the Isomerization of Symmetrical Carbocyanines. *Dyes Pigm.* **2000**, *46*, 155–161.
- (36) Yartsev, A.; Alvarez, J.-L.; Åberg, U.; Sundström, V. Overdamped Wavepacket Motion Along a Barrierless Potential Energy Surface in Excited State Isomerization. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 281–289.
- (37) Zhang, T.; Chen, C.; Gong, Q.; Yan, W.; Wang, S.; Yang, H.; Jian, H.; Xu, G. Time-Resolved Excited State Dynamics of a Cyanine Dye. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 236–240.
- (38) Petrov, N. K.; Gulakov, M. N.; Alfimov, M. V.; Busse, G.; Frederichs, B.; Techert, S. Photophysical Properties of 3,3'-Diethylthiacarbocyanine Iodide in Binary Mixtures. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6341–6344.
- (39) Sahyun, M. R. V.; Serpone, N. Photophysics of Thiocarbocyanine Dyes: Relaxation Dynamics in a Homologous Series of Thiocarbocyanines. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9877–9883.
- (40) Dietzek, B.; Yartsev, A.; Tarnovsky, A. N. Watching Ultrafast Barrierless Excited-State Isomerization of Pseudocyanine in Real Time. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4520–4526.
- (41) Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Stręk, W. Spectroscopic Behavior of 1,1'-Diethyl-2,2'-Diodide in Ethanol/Water Solutions with High Ionic Strength. *J. Mol. Struct.* **2002**, *610*, 187–190.
- (42) Sanchez-Galvez, A.; Hunt, P.; Robb, M. A.; Olivucci, M.; Vreven, T.; Schlegel, H. B. Ultrafast Radiationless Deactivation of Organic Dyes: Evidence for a Two-State Two-Mode Pathway in Polymethine Cyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2911–2924.
- (43) Dietzek, B.; Christensson, N.; Pascher, T.; Pullerits, T.; Yartsev, A. Ultrafast Excited-State Isomerization Dynamics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Studied by Four-Wave Mixing Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5396–5404.
- (44) Tredwell, C. J.; Keary, C. M. Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes. *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 307–316.
- (45) Marks, A. F.; Noah, A. K.; Sahyun, M. R. V. Bond-Length Alternation in Symmetrical Cyanine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *139*, 143–149.
- (46) Sundström, V.; Gillbro, T. Viscosity Dependent Radiationless Relaxation Rate of Cyanine Dyes. A Picosecond Laser Spectroscopy Study. *Chem. Phys.* **1981**, *61*, 257–269.
- (47) Brooker, L. G. S.; White, F. L.; Sprague, R. H.; Dent, S. G., Jr.; Van, Z. G. Steric Hindrance to Planarity in Dye Molecules. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 325–351.
- (48) Yoshioka, H.; Nakatsu, K. Crystal Structures of Two Photographic Sensitizing Dyes, 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Bromide and 1,1'-Diethyl-4,4'-Cyanine Bromide. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 255–258.
- (49) Iwasaki, M.; Kita, M.; Ito, K.; Kohno, A.; Fukunishi, K. Intercalation Characteristics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine and other Cationic Dyes in Synthetic Saponite: Orientation in the Interlayer. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 392–399.
- (50) Marchetti, A. P.; Salzberg, C. D.; Walker, E. I. P. The Optical Properties of Crystalline 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Iodide. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4693–4698.
- (51) Chapman, G.; Henary, M.; Patonay, G. The Effect of Varying Short-Chain Alkyl Substitution on the Molar Absorptivity and Quantum Yield of Cyanine Dyes. *Anal. Chem. Insights* **2011**, *6*, 29–36.
- (52) Serpone, N.; Sahyun, M. R. V. Photophysics of Dithiacarbocyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics of a Dithia-2,2'-Carbocyanine Dye and its 9-Methyl-Substituted Meso Analog. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 734–737.
- (53) Weigel, A.; Pfaffe, M.; Sajadi, M.; Mahrwald, R.; Improta, R.; Barone, V.; Polli, D.; Cerullo, G.; Ernsting, N. P.; Santoro, F. Barrierless Photoisomerisation of the “Simplest Cyanine”: Joining Computational and Femtosecond Optical Spectroscopies to Trace the Full Reaction Path. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13350–13364.
- (54) Vladimirova, K. G.; Freidzon, A. Y.; Bagatur-yants, A. A.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K.; Alfimov, M. V. Modeling the Structure, Absorption Spectra, and Cis-Trans Isomerization of Thiocarbocyanine Dyes. *High Energy Chem.* **2008**, *42*, 275–282.
- (55) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient Absorption of Symmetrical Carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *114*, 1–21.
- (56) Shi, Q.-Q.; Sun, R.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-F.; Li, N.-J.; Lu, J.-M. A Comparative Study of Symmetrical and Unsymmetrical Trimethine Cyanine Dyes Bearing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigm.* **2012**, *93*, 1506–1511.
- (57) Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R. The Geometrical Structure and Absorption Spectrum of a Cyanine Dye Aggregate. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2396–2403.

(58) Mimuro, M.; Akimoto, S.; Takaichi, S.; Yamazaki, I. Effect of Molecular Structures and Solvents on the Excited State Dynamics of the  $S_2$  State of Carotenoids Analyzed by the Femtosecond Up-Conversion Method. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1452–1453.

(59) Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Takaichi, S.; Mimuro, M. Excitation Relaxation Dynamics of Linear Carotenoids. *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 797–799.

(60) Macpherson, A. N.; Arellano, J. B.; Fraser, N. J.; Cogdell, R. J.; Gillbro, T. Efficient Energy Transfer from the Carotenoid  $S_2$  State in a Photosynthetic Light-Harvesting Complex. *Biophys. J.* **2001**, *80*, 923–930.

(61) Mataga, N.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Osuka, A.; Yoshida, N. Ultrafast Charge Transfer and Radiationless Relaxations from Higher Excited State ( $S_2$ ) of Directly Linked Zn-Porphyrin (ZP)-Acceptor Dyads: Investigations into Fundamental Problems of Exciplex Chemistry. *Chem. Phys.* **2003**, *295*, 215–228.

(62) Sissa, C.; Jahani, P. M.; Soos, Z. G.; Painelli, A. Essential State Model for Two-Photon Absorption Spectra of Polymethine Dyes. *ChemPhysChem*. **2012**, *13*, 2795–2800, S2795/2791–S2795/2795.

(63) Fuyuki, M.; Furuta, K.; Wada, A. Control of Reaction Efficiency by Two-Color Two-Pulse Excitation: Photoisomerization of Indocyanine Green in Condensed Phase. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 45–50.

(64) Kim, C. H.; Joo, T. Ultrafast Time-Resolved Fluorescence by Two Photon Absorption Excitation. *Opt. Express* **2008**, *16*, 20742–20747.

(65) Webster, S.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Comparison of Nonlinear Absorption in Three Similar Dyes: Polymethine, Squaraine and Tetraone. *Chem. Phys.* **2008**, *348*, 143–151.

(66) Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Fu, J.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Nature of the Electronic Transitions in Thiocarbocyanines with a Long Polymethine Chain. *Chem. Phys.* **2004**, *305*, 259–270.

(67) Webster, S.; Peceli, D.; Hu, H.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Masunov, A. E.; Gerasov, A. O.; Kachkovski, A. D.; Slominsky, Y. L.; Tolmachev, A. I.; et al. Near-Unity Quantum Yields for Intersystem Crossing and Singlet Oxygen Generation in Polymethine-Like Molecules: Design and Experimental Realization. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2354–2360.