



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“ESTUDIOS DE LOS PROCESOS FOTOQUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS  
POLIAROMÁTICOS NITRADOS”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. C. EDDY FRANCIS PLAZA MEDINA



TUTOR: Dr. JORGE PEÓN PERALTA    AÑO: 2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Jurado Asignado:**

**Presidente:**            **Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño**

**Vocal:**                **Dr. Miguel Antonio Costas Basín**

**Vocal:**                **Dr. Mayo Villagrán Muniz**

**Vocal:**                **Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy**

**Secretario:**         **Dr. Fernando Cortés Guzmán**

**Asesor**

---

**Dr. Jorge Peón Peralta**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Mi primer agradecimiento es para el Dr. Jorge Peón Peralta, por la dirección de este proyecto de investigación, como también por su paciencia, dedicación, aportes y apoyo, desde el momento en que me vinculé a su grupo de trabajo. También, deseo agradecer a los miembros del jurado y al Dr. Tomas Rocha Rinza por sus observaciones y comentarios de la tesis. Expreso un profundo agradecimiento a mis compañeros de grupo por su solidaridad y confianza, a mi familia por sus enseñanzas y apoyo incondicional y a mis amigos por lo momentos compartidos y las voces de aliento. Igualmente extendo mis agradecimientos a las técnicas del Instituto de Química: M. en I. Maricruz López López, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Quím. María de los Angeles Peña González por su colaboración. Por último y no por eso menos importante, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el proyecto 79494 y la beca número 211052, al DGTIC-UNAM por los recursos computacionales y a la Universidad Autónoma de México por el proyecto PAPIIT IN204211 y por la oportunidad brindada.*

*Este proyecto de investigación se desarrolló en las instalaciones del Instituto de Química, en el laboratorio de espectroscopia láser y en las sala de sistemas N° 1 del área de Fisicoquímica, bajo la dirección del Dr. Jorge Peón Peralta.*

*Los resultados de este proyecto se presentaron en el International Conference On Polymers And Advanced Materials 2009 en Huatulco, mediante cartel. También, se presentaron en los Simposios Internos (2008, 2009 y 2010) celebrados en el Instituto de Química, todas las presentaciones se realizaron en la modalidad cartel. Finalmente, se expusieron en el QUIMIUNAM 2010, mediante presentación oral.*

*Como resultado de este proyecto de investigación se publicaron cuatro artículos dos como autora principal y dos como coautora. Todos los artículos se publicaron en The Journal of Physical Chemistry, A. **2011**, 115, 577-585; **2011**, 115, 9782-9788; **2009**, 113, 13498-13508 y **2009**, 113, 805-810.*

*A Dios, a mi abuela Ana, a mi mami divina Consuelo, a mi padre Hugo,  
a mi hermanote Hugo C. y a mis sobrinos (Thomy, Techa, Sebitas y Cristian)*

## CONTENIDO

### CAPÍTULO 1

#### 1. Introducción

1.1	Objetivos generales y sistemas de estudio	5-6
1.2	Objetivos específicos	6-7
1.3	Referencias	7-9

### CAPÍTULO 2

#### 2. Antecedentes

2.1	Evolución de una molécula electrónicamente excitada	10-11
2.1.1	Estados electrónicamente excitados	12-16
2.1.2	Interacción de la radiación con la materia	16-22
2.1.3	Procesos fotofísicos y fotoquímicos	22-31
2.2	Espectroscopia óptica	31-32
2.2.1	Espectroscopia estacionaria	32-36
2.2.2	Espectroscopia con resolución temporal	36-37
2.2.2.1	Generación de los pulsos láser ultracortos	37-44
2.2.2.2	Amplificación de los pulsos	44-49
2.2.2.3	Técnica inicio-prueba	49-50
2.2.2.4	Experimento: Absorbancia transitoria	50-51
2.2.2.5	Experimento: Fluorescencia por suma de frecuencias	51-53
2.2.2.6	Ajustes de los datos	53-55
2.3	Cálculos computacionales	55-56
2.3.1	Teoría del funcional de la densidad	56-61
2.3.2	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	61-64
2.4	Compuestos de interés: los nitroaromáticos	64
2.4.1	Importancia de los nitroaromáticos en la atmósfera	64-65
2.4.2	Fotofísica y fotoquímica primaria de los nitroaromáticos	65-67
2.4.3	Compuestos de interés	67-68
2.5	Referencias	68-71

### **CAPÍTULO 3**

#### **3. Metodología**

3.1	Químicos	72-73
3.2	Síntesis de los nitroaromáticos	73-75
3.3	Espectroscopia óptica	75
3.3.1	Espectroscopia estacionaria	75-76
3.3.2	Espectroscopia resuelta en el tiempo	76-84
3.4	Método computacional	84-85
3.5	Referencias	86

### **CAPÍTULO 4**

#### **4. Resultados y discusión**

##### **4.1 9-Nitroantraceno**

4.1.1	Espectroscopia estacionaria	88-89
4.1.2	Espectroscopia de fluorescencia por suma de frecuencias	89-98
4.1.3	Espectroscopia de absorbancia transitoria	98-115
4.1.4	Resultados computacionales	115-123

##### **4.2 Nitropirenos**

4.2.1	Espectroscopia Estacionaria	124-128
4.2.2	Espectroscopia de fluorescencia por suma de frecuencias	129-137
4.2.3	Resultados computacionales	138-142
4.2.4	Resumen y contexto de la Fotoquímica de los mononitropirenos	142-145
4.3	Referencias	146-147

### **CAPÍTULO 5**

#### **5. Conclusiones**

5.1	Referencias	148-152
-----	-------------	---------

### **APÉNDICES**

Apéndice 1	Coeficientes de Einsten	153-154
Apéndice 2	Anisotropía de fluorescencia	155-156
Apéndice 3	Solución ecuación diferencial	157-159
Apéndice 4	Transiciones de los nitropirenos	160-161



## **PUBLICACIONES**

Artículos primera Autora

Artículos Coautora

## Lista de acrónimos y abreviaturas

NPAHs	Compuestos nitroaromáticos
9NA	9-nitroantraceno
4NP	4-nitropireno
2NP	2-nitropireno
1NP	1-nitropireno
9-ACA	Ácido antracén-9-carboxílico
9-ACOO <sup>-</sup>	Sal antracén-9-carboxilato
OM	Orbital molecular
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
fs	Femtosegundos
ps	Picosegundos
ns	Nanosegundos
ms	Milisegundos
LASER	<i>“Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”</i>
β-BBO	Beta Borato de Bario
CI	Conversión interna
CES	Cruce entre sistemas
RV	Relajación vibracional
GDD	<i>“Group Delay Dispersion”</i> Dispersión del retardo de grupo
T	Estado triplete
S	Estado singulete
FWHM	<i>“full width at half maximum”</i> Ancho de banda a la mitad del máximo
Nd:YAG	<i>“Neodymium-doped yttrium aluminium garnet”</i>
<i>t</i>	tiempo
TD-DFT	<i>“Time-Dependent DensityFunctional Theory”</i> Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
Abs	Absorbancia
<i>c</i>	Velocidad de la luz

s	Singulete
d	Doblete
m	Multiplete
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
KS	Kohn Sham
PCM	Modelo contínuo polarizable
nm	Nanometros
µm	Micrometros
µJ	Microjulio
cm	Centímetros
mm	Milímetros
mL	Militros
g	Gramos
RMN	Resonancia magnética nuclear
MHz	Megahertz
kHz	Kilohertz
mW	Miliwatts
nJ	Nanojulio
fs	Femtosegundos
ps	Picosegundos

## RESUMEN

La presencia del grupo nitro en el sistema aromático hace que la fotofísica y fotoquímica de estos policíclicos cambie drásticamente, debido a la existencia de los orbitales de no enlace. De hecho, estos orbitales gobiernan los procesos que dan origen a la evolución de los estados excitados, de tal forma que uno de los procesos que se favorece es el cruce entre sistemas. En recientes investigaciones de nuestro grupo, se concluyó que el tiempo de vida del primer singulete excitado de varios nitroaromáticos, es del orden de los femtosegundos. Esto explicó la escasez de la fluorescencia y reveló, por primera vez, la rapidez con que se da el cruce entre sistemas en los nitroaromáticos. Antes de estas conclusiones se creía que el cruce entre sistemas era incapaz de competir cinéticamente con la conversión interna y otros procesos fotofísicos y fotoquímicos. A la fecha este cambio de concepción ha despertado el interés de muchos grupos de investigación por estudiar el proceso no radiativo, cruce entre sistemas. A raíz de esto, nos hemos enfocado en comprender detalles del acoplamiento espín-orbita en los nitroaromáticos, pues esto en parte determina la fotofísica y fotoquímica de estos compuestos. En particular, nosotros hemos estudiado la dinámica de los estados excitados del 9-nitroantraceno, 4-nitropireno, 2-nitropireno y 1-nitropireno con técnicas experimentales como la espectroscopia láser con resolución temporal y cálculos computacionales con el nivel de teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Mediante experimentos de fluorescencia por suma de frecuencias se observó el rápido decaimiento del primer singulete excitado del 9-nitroantraceno y con experimentos de absorbancia transitoria se observó la evolución espectral asociada con la formación del estado fosforescente  $T_1$ . También, con esta última técnica se detectó por primera vez la acumulación del radical antriloxi, el cual proviene de un rearrreglo del grupo nitro y de la disociación del radical óxido nítrico desde el 9-nitroantraceno fotoexcitado. Se determinó que este canal fotoquímico se da simultáneamente con la formación del estado fosforescente. En adición al trabajo experimental, nosotros incluimos cálculos con el nivel de teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Con estos cálculos se logró identificar los orbitales responsables del carácter  $n-\pi^*$  del estado triplete receptor, responsable del acoplamiento espín-orbita y el cual promueve la desactivación ultrarrápida del primer singulete excitado. Comparaciones con los compuestos isoelectrónicos al 9-nitroantraceno, como son el ácido antracen-9-carboxílico y la sal antracen-9-carboxilato, mostraron que la pérdida de isoenergicidad entre el primer singulete excitado y el triplete receptor apoya la idea de que la coincidencia energética es importante para que se favorezca la población del triplete

receptor en los compuestos nitroaromáticos. Los compuestos isoelectrónicos al 9-nitroantraceno son muy fluorescentes. Hasta aquí las diferentes investigaciones nos han indicado que el cruce entre sistemas requiere de un estado triplete receptor específico, sin embargo algunas preguntas permanecían acerca de la naturaleza del estado receptor, el cual ha sido asignado a un triplete específico de diferente configuración electrónica a la de  $T_1$ . El estudio de ocho nitroaromáticos, los cuales todos presentan un rápido cruce entre sistemas, nos han llevado a preguntarnos ¿es posible que todos estos compuestos tengan siempre un triplete receptor específico para que se dé el acoplamiento espín-orbita?, porque podría sugerirse que incluso un pequeño grado de carácter  $n-\pi^*$  del estado  $T_1$  puede ser suficiente para permitir que el estado  $S_1$  se acople con la energía vibracional en exceso del triplete de menor energía. Estas observaciones nos motivaron a estudiar los nitropirenos. Con estos estudios logramos mostrar que hay compuestos nitroaromáticos que no presentan un cruce entre sistemas ultrarrápido, pero a cambio el estado  $S_1$  vive largo tiempo, dos o tres órdenes de magnitud más que la mayoría de los nitroaromáticos. Esto puede resumirse como “la excepción que demuestra la regla”. Con la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias se determinó que el estado  $S_1$  del 1-nitropireno es de corta vida (aproximadamente 3 ps), mientras que el 4-nitropireno y el 2-nitropireno tienen tiempos de vida de 0.41 y 1.2 ns respectivamente, en acetonitrilo. Con esto se concluyó que la fotofísica de los nitropirenos tiene una fuerte dependencia de la posición del grupo nitro. Al medir estos nitropirenos en ciclohexano se observó una disminución significativa del tiempo de vida del estado fluorescente, 4.4 ps para el 4-nitropireno y 10 ps para el 2-nitropireno, este comportamiento nos permitió deducir que la dinámica de los estados excitados de estos nitropirenos muestra una fuerte dependencia con el solvente. Los resultados computacionales con el nivel de teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, nos indican que el incremento del tiempo de vida del primer singulete excitado se puede explicar; en efecto; por la pérdida de coincidencia energética entre el estado  $S_1$  con el triplete superior específico, formado desde las transiciones que involucran los orbitales de no enlace.

## ABSTRACT

Previous studies of nitroaromatic compounds have revealed that they show negligible fluorescence but have a highly phosphorescent character. This behavior is probably due to the nonbonding electrons located at the nitro group, which allow the existence of low lying  $n-\pi^*$  triplet states. These triplet states are believed to be responsible for the spin-orbit coupling between the fluorescent  $S_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) state and the triplet manifold. Such coupling results in an ultrafast intersystem crossing which eventually leads to the phosphorescent  $T_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) state. Because of this efficient intersystem crossing and thus large triplet yield, the photochemistry of most nitroaromatic compounds essentially take place from the  $T_1$  state. For a long time, intersystem crossing was believed to be much slower than internal conversion because these transitions are forbidden for spin. In this contribution we have been interested to know about of the requirement for the intersystem crossing, specially, detailed about the spin-orbit coupling. We report here on detailed investigation of the excited state dynamics of 9-nitroanthracene, 4-nitropyrene, 2-nitropyrene, 1-nitropyrene using femtosecond resolved experiments. In addition to experimental work we included calculations at the time-dependent density functional level of theory. With time resolved fluorescent experiments of 9-nitroanthracene we observed the ultrafast decay of the first excited singlet state and with transient absorption experiments we measured the formation of phosphorescent  $T_1$  state of this compound. With the latter experiment we measured for first time the accumulation of the antriloxy radical with a time constant of 8.7 ps. The calculations time dependent density functional level of theory suggests us that the receiver triplet should be nearly isoenergetic to the  $S_1$  state with character  $n-\pi^*$ . These observations have been supported with the study of two isoelectronic compounds (anthracene-9-carboxylic acid and anthracene-9-carboxylate salt) to 9-nitroanthracene. These compounds are highly fluorescent and the  $n-\pi^*$  state nature of an isoenergetic triplet state  $S_1$  energy coincidence is disturbed. This behavior supports to the idea that a specific energy coincidence between  $S_1$  and receiver triplet states is important for the ultrafast intersystem crossing. However, when we measure the nitropyrenes we found that 4-nitropyrene and 2-nitropyrene have fluorescence lifetimes two to three orders of magnitude longer than 1-nitropyrene. According to the TD-DFT calculations, such long lifetimes are indeed related to a de-stabilization of specific upper triplet states in 4 and 2-nitropyrene and the corresponding lack of singlet-triplet couplings. Our results are direct evidence of the photophysical implications of the energetic coincidence between the first singlet excited state, and specific upper triplet states in

nitroaromatic compounds. In conclusion the intersystem crossing rates and the group orientation are determinant in the overall photochemistry of these compounds.

## CAPÍTULO 1

*“Atrapada en una caja de paredes infinitas”*

### 1. Introducción

La mayoría de los compuestos aromáticos son fluorescentes, sin embargo, su fotoquímica cambia drásticamente cuando el grupo nitro se enlaza directamente al sistema aromático.<sup>1-4</sup> La presencia de los orbitales de no enlace del grupo nitro favorecen el acoplamiento espín-orbita entre el estado fluorescente y un conjunto particular de estados tripletes. Esta característica hace que la mayoría de los compuestos nitroaromáticos (NPAHs) sean considerados no fluorescentes pero sí altamente fosforescentes. Además, toda la fotoquímica bimolecular secundaria de los nitroaromáticos, como por ejemplo los procesos de transferencia de protones y electrones ocurre desde el estado triplete de menor energía.<sup>5-7</sup>

La transición no radiativa entre dos estados de diferente multiplicidad juega un papel muy importante en fotoquímica y fotofísica, con un rango amplio de aplicaciones incluyendo fotónica molecular, fotosensores biológicos, terapia fotodinámica y ciencias de los materiales.<sup>8</sup> Los NPAHs son importantes desde el punto de vista de las aplicaciones debido a su capacidad de producir el radical óxido nítrico y otras especies reactivas como el radical ariloxi, los cuales han sido sugeridos y ensayados como agentes para terapia fotodinámica.<sup>9-11</sup> Los nitroaromáticos también son excelentes candidatos como iniciadores de reacciones de polimerización, debido a que el triplete fosforescente de estos compuestos participa en la activación de los precursores de la reacción (coiniciadores) a través del mecanismo de transferencia de energía.<sup>12,13</sup>

Por largo tiempo se pensó que el proceso no radiativo de cruce entre sistemas era un proceso “lento” debido a su particularidad de ser una transición prohibida por las reglas de selección de espín.<sup>14</sup> Sin embargo, investigaciones recientes de nuestro grupo de trabajo permitieron concluir que el decaimiento del estado fluorescente de algunos nitroaromáticos ocurre en una escala de tiempo de unas decenas de femtosegundos.<sup>15,16</sup> Este resultado apoya la idea de un cruce entre sistemas ultrarrápido como el principal canal de desactivación del primer estado singulete excitado, capaz de competir cinéticamente con procesos como la fotodisociación, conversión interna, etc. De hecho, se llegó a pensar que la benzofenona con una constante cinética de cruce entre sistemas de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  contradecía las



reglas de El-Sayed,<sup>17,18</sup> las cuales predecían un proceso lento para las transiciones prohibidas.<sup>19</sup> Esta constante cinética para el cruce entre sistemas, en su momento fue considerada la más rápida para una transición prohibida.<sup>20</sup>

Las transiciones entre estados de diferente multiplicidad son prohibidas en principio, sin embargo, siempre hay una débil interacción entre las funciones de onda de diferente multiplicidad a través del acoplamiento espín-orbita. De hecho, dicho acoplamiento hace que una función de onda para un estado singulete siempre contenga una pequeña fracción de la función de onda de un triplete o un triplete siempre contenga una fracción de la función de onda de un singulete, este aspecto conduce a pequeños pero no despreciables valores de la intensidad durante una transición óptica entre el estado singulete y un estado triplete o viceversa.<sup>21</sup> De acuerdo a las reglas de El-Sayed, la velocidad del cruce entre sistemas es relativamente grande si las transiciones no radiativas involucran un cambio del tipo de orbital. Las reglas de El-Sayed predicen que el cruce entre sistemas entre  $^1(\pi-\pi^*) \rightarrow ^3(n-\pi^*)$  es más rápido que para las transiciones  $^1(\pi-\pi^*) \rightarrow ^3(\pi-\pi^*)$  y el cruce entre sistemas entre  $^1(n-\pi^*) \rightarrow ^3(\pi-\pi^*)$  es más rápido que para las transiciones  $^1(n-\pi^*) \rightarrow ^3(n-\pi^*)$ . Estas reglas son fácilmente deducibles a partir de la estructura matemática del operador acoplamiento espín-orbita (ver sección 2.1.3, regla de oro de Fermi).<sup>8</sup>

Debido a que los nitroaromáticos son compuestos contaminantes del medio ambiente, producto de la combustión incompleta de la materia orgánica o de reacciones directas de los policíclicos aromáticos con óxido de nitrógeno, estos compuestos han cobrado un interés particular teniendo en cuenta que su principal ruta de eliminación en la atmósfera es la fotodegradación.<sup>22-24</sup> La importancia de estudiar la dinámica de los estados excitados de los compuestos nitroaromáticos, radica en poder comprender el mecanismo de fotodegradación de estos compuestos y extrapolar esta información al desarrollo de posibles estrategias efectivas para el control de la polución. Sin embargo, para comprender los detalles de la fotólisis es menester entender la fotofísica de estos compuestos, en particular los requerimientos para que se favorezca el acoplamiento espín-orbita en el cruce entre sistemas. Con estas investigaciones pretendemos contribuir a la elucidación de posibles rutas de control para la fotoluminiscencia y degradación de los nitroaromáticos, además, de participar en la construcción de un posible modelo básico acerca de la fotoquímica de los NPAHs que servirá como herramienta para futuros estudios.

Las primeras investigaciones realizadas en nuestro grupo de trabajo sobre los policíclicos nitrados permitieron concluir que el 1-nitronaftaleno presenta el cruce entre sistemas más rápido medido hasta la fecha, con una constante de velocidad del orden de  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ .<sup>15</sup> Este cruce entre sistemas se ve favorecido gracias a la coincidencia energética que presenta el estado fluorescente  $S_1$  con un triplete receptor  $T_n$ . La viabilidad de esta transición está de acuerdo con las reglas de El-Sayed dado que ocurre un cambio de la configuración electrónica  $^1(\pi-\pi^*) \rightarrow ^3(n-\pi^*)$ . En principio, esta transición es prohibida por las reglas de selección de espín.<sup>17,18</sup> Estos resultados despertaron el interés de otros grupos de investigación para resolver en una escala temporal adecuada la fotoquímica de este tipo de sistemas a través de técnicas espectroscópicas y de cálculos computacionales como por ejemplo métodos híbridos de mecánica cuántica y dinámica molecular.<sup>4,25-28</sup>

En nuestro grupo también se han estudiado otros nitroaromáticos como son: 9-nitroantraceno, 3-nitrofluoreno, 6-nitrocriseno, 1-nitropireno, 4-nitronaftilamina y 4-metoxi-1-nitronaftaleno. Todos estos NPAHs podríamos denominarlos nitroaromáticos típicos, puesto que se caracterizan por presentar un rápido cruce entre sistemas.<sup>15,29</sup> De acuerdo a estos resultados surge el interrogante: ¿es posible que absolutamente todos los NPAHs presenten un rápido cruce entre sistemas?. Desde luego que si este interrogante es cierto, esto implicaría que todos los NPAHs deben tener un triplete receptor isoenergético al primer singulete excitado y además, que estos estados deben diferir en su configuración, o incluso se puede pensar que un posible estado receptor podría ser el estado  $T_1$ , el cual siempre es de menor energía que el estado  $S_1$ . También tendríamos que considerar que la fotoquímica de estos compuestos debería en principio ser independiente del tamaño y del tipo de nitroaromático.

En cuanto a la fotodisociación de los NPAHs se cree que ésta se origina después o bien al mismo tiempo que en los procesos fotofísicos. Una vez que los NPAHs son irradiados con una fuente en el rango del ultravioleta al visible, el singulete excitado  $S_1$  de estos compuestos evoluciona al triplete superior  $T_n$  por medio del cruce entre sistemas  $S_1 \rightarrow T_n$ , donde se favorece el acoplamiento espín-orbita. Posteriormente, el triplete superior se relaja para dar origen al triplete de menor energía. Probablemente los fotoproductos procedan de una competencia cinética, ya sea, con la emisión del estado fluorescente o con la relajación vibracional de un estado triplete superior. Esta es la razón por la cual enfocamos nuestra investigación en los procesos fotofísicos, en especial sobre las particularidades del

acoplamiento espín-orbita, de tal manera que fuera posible obtener la información necesaria para proponer una ruta de la formación de los fotoproductos radicalarios.

Se considera que los radicales provienen de un rearrreglo molecular del nitrocompuesto, debido a que el carbono del sistema aromático inicialmente enlazado al nitrógeno termina enlazado al oxígeno, después de que éste ha sido irradiado. Chapman propuso al respecto un mecanismo intramolecular para el rearrreglo nitro a nitrito, sugirió la formación de un intermediario tipo oxaziridina (arreglo cíclico entre los átomos  $C_{arom.}$ , N y O) que colapsa en el nitrito.<sup>30</sup> El interés en el proceso de fotodisociación se debe a que no se sabe si existe dicho intermediario tipo oxaziridina, y en su caso, si éste se forma a partir del primer estado singulete excitado  $S_1$  o a partir de un triplete excitado.

Para estudiar la dinámica de los estados excitados de los compuestos nitroaromáticos, nos hemos apoyado principalmente en la espectroscopia láser con resolución temporal y hemos complementado la información obtenida con cálculos teóricos del estado excitado. La espectroscopia láser con resolución temporal surge como solución a la necesidad de medir fenómenos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren en una escala de tiempo comparable a los períodos de las vibraciones moleculares. Para estudiar estos procesos se requieren herramientas que se encuentren en el orden temporal de dichos períodos. Los pulsos láser ultracortos han hecho posible la exploración directa de estos movimientos, los cuales nunca antes se habían podido medir.<sup>31</sup> Actualmente, la espectroscopia láser de pulsos ultracortos es la técnica que nos permite estudiar fenómenos que ocurren en la escala temporal de los movimientos vibracionales moleculares, porque los pulsos tienen una duración del orden de los femtosegundos ( $1 \times 10^{-15}$  s). Al estudio de estos procesos en el orden de los femtosegundos se le conoce como femtoquímica. Esta ciencia es una de las ideas más revolucionarias en el campo de la química y ha sido reconocida con el premio nobel otorgado al Dr. Zewail en 1999.<sup>32-34</sup> Con los pulsos láser ultracortos ha sido posible estudiar fenómenos como transferencia de protones y electrones, la dinámica de procesos unimoleculares y bimoleculares, así como procesos fotofísicos (por ejemplo transferencia de energía).<sup>21</sup> Hay diferentes clases de espectroscopia láser resuelta en el tiempo, pero en esta tesis básicamente se hará énfasis en los experimentos de suma de frecuencias y de absorbancia transitoria, los cuales se describirán más adelante.

Por otra parte, las metodologías teóricas de las que se disponen actualmente para estudiar los estados electrónicos excitados de sistemas moleculares son variadas, podemos

mencionar dos categorías generales: los métodos *ab-initio* (interacción de configuraciones) y los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad. Debido al éxito que la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) ha mostrado en el estudio de los estados excitados,<sup>35-38</sup> nosotros recurrimos a esta metodología para estudiar las transiciones verticales de los compuestos nitroaromáticos. Actualmente, TD-DFT representa una de las más prominentes aproximaciones para estudiar la dinámica de los estados excitados, especialmente, para el caso de moléculas de tamaño mediano o grande.<sup>39</sup> Este método es una extensión de la teoría del funcional de la densidad, la cual tiene la ventaja de utilizar la densidad en lugar de funciones de onda de múltiples partículas. La mayor ventaja de TD-DFT es su bajo costo computacional, además, esta metodología es muy amigable al usuario (no requieren definir un espacio activo, o seleccionar configuraciones de referencia).<sup>40</sup> Aunque la precisión disponible de estos métodos no es la mejor (errores 0.3 eV)<sup>39</sup> ésta es suficiente para satisfacer los objetivos de este proyecto ya que lo importante es la energía relativa de los estados.

### **1.1 Objetivos generales y sistemas de estudio**

Como se mencionó al inicio, la presencia del grupo nitro en el sistema aromático favorece los procesos de cambio de multiplicidad, los cuales en la mayoría de los casos de los NPAHs, incrementa significativamente el acoplamiento espín-orbita y como consecuencia se observa un cambio drástico de la fotofísica y fotoquímica de estos compuestos comparados con el sistema aromático. Esta característica acelera el cruce entre sistemas y además le confiere a estas moléculas un carácter altamente no fluorescente con rendimientos cuánticos de fluorescencia del orden de  $10^{-3}$ .<sup>7</sup> Con la finalidad de ampliar el conocimiento sobre la fotoquímica y fotofísica de los nitroaromáticos y de contribuir a la elucidación del mecanismo de fotodegradación, nosotros estudiamos la dinámica de los estados excitados de algunos nitroaromáticos, utilizando la espectroscopia láser con resolución temporal, en conjunto con cálculos teóricos como es la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.

En el presente proyecto de investigación nosotros estudiamos en particular el 9-nitroantraceno. Este compuesto despertó nuestro interés debido a que el fotoproducto primario (ariloxi) tiene un rendimiento cuántico del 7% (porcentaje de moléculas excitadas que evolucionan por la ruta de disociación del NO, el resto corresponde a la formación de tripletes), lo que permite considerar a esta molécula como sistema modelo para entender los detalles de la fotodisociación y de la competencia cinética antes mencionada. Con la

finalidad de saber sobre los detalles del proceso cruce entre sistemas y los factores que favorecen el acoplamiento espín-orbita, también, se estudiaron dos compuestos los cuales son isoelectrónicos al 9-nitroantraceno estos son el ácido antracén-9-carboxílico y la sal antracén-9-carboxilato. Estos compuestos a pesar de ser isoelectrónicos al 9-nitroantraceno son altamente fluorescentes, estas diferencias en la fotofísica con respecto al nitroaromático los hacen muy interesantes. También, son de particular interés el 1-nitropireno, 2-nitropireno y 4-nitropireno, puesto que por ser éstos compuestos isómeros entre sí, nos permiten evaluar si la fotoquímica de los nitroaromáticos es independiente o no del tipo de nitroaromático, como se verá más adelante, en estos sistemas existen diferencias importantes en las energías de los estados triplete.

Nosotros hemos utilizado TD-DFT para calcular el ordenamiento y el carácter de los estados que están involucrados en el proceso de cruce entre sistemas para los nitrocompuestos reportados en esta tesis.

## 1.2 Objetivos específicos

- i) Comparar los espectros de absorción del 9-nitroantraceno con los del sistema aromático con la finalidad de observar los efectos del grupo nitro en el sistema aromático.
- ii) Determinar el tiempo de vida del estado fluorescente del 9-nitroantraceno.
- iii) Realizar experimentos para resolver la anisotropía de fluorescencia del 9-nitroantraceno con la finalidad de determinar la orientación relativa de los momentos dipolares de transición involucrados en los eventos de excitación y fluorescencia, además de distinguir si hay otros estados singuletes implicados en la primera banda de absorción.
- iv) Estudiar sistemas isoelectrónicos (ácido antracén-9-carboxílico y la sal antracén-9-carboxilato) al 9-nitroantraceno con la finalidad de comprender como las propiedades de los orbitales y el ordenamiento de los estados excitados afectan el decaimiento del estado fluorescente.
- v) Obtener la evolución de los espectros de absorbancia transitoria del 9-nitroantraceno con la finalidad de monitorear el estado fosforescente.
- vi) Medir el tiempo de acumulación del radical antriloxi del 9-nitroantraceno para determinar detalles de su origen.
- vii) Proponer esquemas cinéticos para explicar los tiempos obtenidos del 9-nitroantraceno en los experimentos de suma de frecuencias y de absorbancia transitoria.

- viii) Sintetizar el 4-nitropireno y el 2-nitropireno.
- ix) Medir el tiempo de vida del estado fluorescente del 4-nitropireno y del 2-nitropireno tanto en acetonitrilo como en ciclohexano.
- x) Realizar cálculos teóricos al nivel TD-DFT de los estados excitados con la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo del 9-nitroantraceno, 1-nitropireno, 4-nitropireno y 2-nitropireno, con la finalidad de calcular el orden y el carácter de los estados que están involucrados en el proceso de cruce entre sistemas.

### 1.3 Referencias

- (1) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. Measurements of Intersystem Crossing Kinetics Using 3545 Ang. Picosecond Pulses. Nitronaphthalenes and Benzophenone. *Chem. Phys. Lett.* 1974, 28, 153-7.
- (2) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. Nonradiative Relaxation Process of the Higher Excited States of Meso-Substituted Anthracenes. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 2074-8.
- (3) Capellos, C.; Porter, G. Triplet State of a-Nitronaphthalene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1974, 70, 1159-64.
- (4) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. Excited-State Dynamics of Nitroperylene in Solution: Solvent and Excitation Wavelength Dependence. *J. Phys. Chem. A.* 2008, 112, 3823-3830.
- (5) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. Competitive Energy and Electron-Transfer Reactions of the Triplet State of 1-Nitronaphthalene: A Laser Flash Photolysis and Time-Resolved Resonance Raman Study. *J. Phys. Chem. A.* 1997, 101, 5320-5326.
- (6) Bunce, N. J.; Cater, S. R.; Scaiano, J. C.; Johnston, L. J. Photosubstitution of 1-Methoxy-4-Nitronaphthalene with Amine Nucleophiles: Dual Pathways. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4214-23.
- (7) Goerner, H. Photoreduction of Nitronaphthalenes in Benzene by N,N-Dialkylanilines and Triethylamine: A Time-Resolved Uv-Vis Spectroscopic Study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2002, 1778-1783.
- (8) Marian, C. M. Spin-Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* n/a-n/a.
- (9) Fukuhara, K.; Kurihara, M.; Miyata, N. Photochemical Generation of Nitric Oxide from 6-Nitrobenzo[a]Pyrene. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8662-8666.
- (10) Fukuhara, K.; Oikawa, S.; Hakoda, N.; Sakai, Y.; Hiraku, Y.; Shoda, T.; Saito, S.; Miyata, N.; Kawanishi, S.; Okuda, H. 9-Nitroanthracene Derivative as a Precursor of Anthraquinone for Photodynamic Therapy. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 3869-3873.
- (11) Suzuki, T.; Nagae, O.; Kato, Y.; Nakagawa, H.; Fukuhara, K.; Miyata, N. Photoinduced Nitric Oxide Release from Nitrobenzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 11720-11726.
- (12) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. P-Nitronaphthylamine in the Presence of N,N-Dimethylaniline as Bimolecular Photoinitiating System of Polymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry.* 2000, 131, 133-140.
- (13) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. Laser-Induced Photochemistry of 4-Nitroaromatic Initiators of Polymerization. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 322, 267-272.
- (14) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
- (15) 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.

- (16) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 358-365.
- (17) El-Sayed, M. A. Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* 1963, *38*, 2834-8.
- (18) Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules. *Chem. Rev.* 1966, *66*, 199-241.
- (19) Aloise, S.; Ruckebusch, C.; Blanchet, L.; Réhault, J.; Buntinx, G.; Huvenne, J.-P. The Benzophenone S1(N,π\*) → T1(N,π\*) States Intersystem Crossing Reinvestigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy and Multivariate Curve Resolution. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 224-31.
- (20) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; The Benjamin Cummings: California, 1978.
- (21) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, 2002.
- (22) Cvrckova, 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.
- (23) 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*, 1358-64.
- (24) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. A Methodology for Modeling the Formation and Decay of Nitro-Pah in the Atmosphere. *Chemosphere*. 1994, *28*, 1623-32.
- (25) Crespo-Hernandez, 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.
- (26) Reichardt, C.; Vogt, R. A.; Crespo-Hernandez, E. On the Origin of Ultrafast Nonradiative Transitions in Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Excited-State Dynamics in 1-Nitronaphthalene. *J. Chem. Phys.* 2009, *131*.
- (27) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Agreda, J. Photophysics and Photochemistry of 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 10294-10304.
- (28) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Negroñán-Encarnación, I.; Morel, M. a. A Comparative Photophysical and Photochemical Study of Nitropyrene Isomers Occurring in the Environment. *The Journal of Physical Chemistry A*. null-null.
- (29) 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.
- (30) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. Photochemical Transformations. Xvii. Photochemical Studies on 9-Nitroanthracene. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, *88*, 5550-4.
- (31) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (32) Zewail, A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 2586-2631.
- (33) De Schryver, F.; De Feyter, S.; Schweitzer, G. *Femtochemistry*; WILEY-VCH: Germany, 2001.
- (34) Foggi, P.; Bussotti, L.; Neuwahl, F. V. R. Photophysical and Photochemical Applications of Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy. *International Journal of Photoenergy*. 2001, *3*, 103-109.
- (35) Zhao, X.; Zheng, Z. B.; Feng, S. A.; Shi, Z. Q.; Chen, D. Z. A Td-Dft Study on the Photo-Physicochemical Properties of Chrysophanol from Rheum. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, *10*, 3186-3193.
- (36) Llano, J.; Raber, J.; Eriksson, L. A. Theoretical Study of Phototoxic Reactions of Psoralens. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. 2003, *154*, 235-243.
- (37) Guedes, R. C.; Eriksson, L. A. Theoretical Study of Hypericin. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. 2005, *172*, 293-299.

- (38) 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 Photo Sensitizing Mechanisms of the Pigment. *Chem. Phys. Lett.* 2005, *409*, 300-303.
- (39) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chem. Rev.* 2005, *105*, 4009-4037.
- (40) Silva, 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*.



## CAPÍTULO 2

*“Siento que mi vida es como un experimento de la doble rendija,  
una superposición de estados”*

### 2. Antecedentes

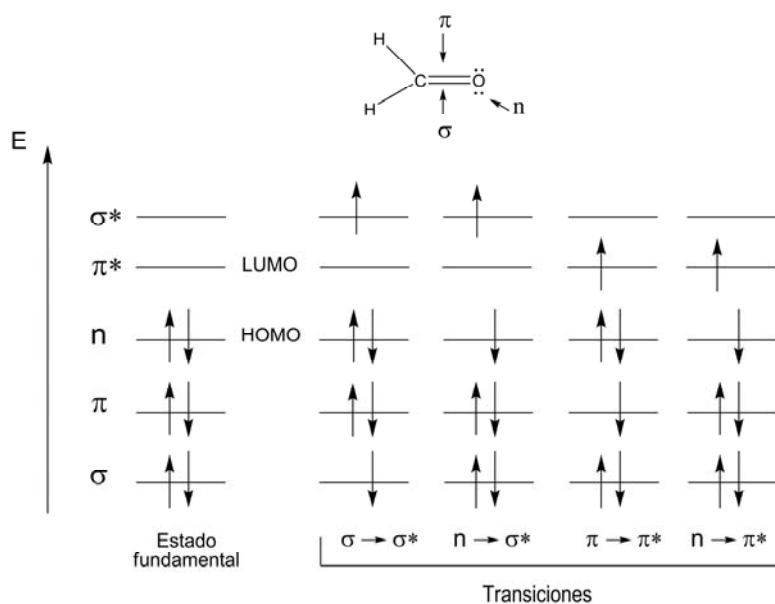
Este capítulo es un compendio de la información que implica el estudio de la dinámica de los estados excitados de los compuestos nitroaromáticos. Éste se ha dividido en cuatro secciones. En la primera sección se describe en forma muy breve cuando una molécula se encuentra en el estado excitado y los canales a través de los cuales se puede relajar, además, se hace énfasis en la regla de oro de Fermi y el acoplamiento espín-orbita para explicar el proceso cruce entre sistemas (CES). Éste ha sido el eje central de este proyecto de investigación, debido a la rapidez con que se da este proceso en los NPAHs (antes se creía que este proceso no era capaz de competir cinéticamente con la conversión interna, la fluorescencia, la fotodisociación, etc.). En la segunda y tercera sección se describen las herramientas experimentales y computacionales que se emplearon para cumplir con los objetivos de este proyecto de investigación. En la cuarta sección se presentan los compuestos de interés de esta tesis.

#### 2.1 Evolución de una molécula electrónicamente excitada

En el contexto de la teoría de orbitales moleculares (OM), una molécula se encuentra en su estado fundamental cuando los OM de menor energía están ocupados y los OM de mayor energía están desocupados. En la Figura 2.1 se ilustra el diagrama de energía para los orbitales del formaldehído tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. En el diagrama se pueden distinguir dos tipos de orbitales, los cuales constantemente son mencionados en espectroscopia, estos son el HOMO (por sus iniciales en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) orbital ocupado de mayor energía y el LUMO (LUMO, por sus iniciales en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbital desocupado de menor energía.

Una molécula tiende a permanecer en el estado fundamental indefinidamente a menos de que sufra una perturbación. Cuando una molécula se perturba con un campo electromagnético oscilante (luz), los electrones de la molécula que inicialmente se encuentran en los orbitales moleculares de menor energía (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, etc.), tienden a ubicarse en los orbitales moleculares desocupados de mayor energía (LUMO,

LUMO+1, LUMO+2, etc.) como se muestra en la Figura 2.1. Las transiciones desde un orbital de menor energía a otros de mayor energía definen diferentes estados excitados. Estas transiciones pueden ser:  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . En este documento, a las etiquetas de las transiciones le hemos denominado “carácter” con la finalidad de guardar concordancia con la nomenclatura utilizada en los diferentes artículos. Estas transiciones, las cuales dan origen a los diferentes estados con un respectivo carácter, se pueden representar matemáticamente por una función de onda  $\Psi$ . Por ejemplo el estado fundamental se representa por  $\Psi_0$ , el primer estado excitado por  $\Psi_1$  y así sucesivamente. La función de onda correspondiente a un estado se puede aproximar mediante determinantes de Slater, puesto que un determinante satisface la condición de antisimetría de la función de onda ante la permutación de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones. Para representar un estado excitado se deben emplear por lo menos dos o más determinantes de Slater con la finalidad de incluir la energía de correlación (ver teoría del funcional de la densidad, sección 2.3.1).



**Figura 2.1.** Diagrama de energías de los orbitales moleculares del formaldehído que representan el estado fundamental (sistema sin perturbar) y los estados excitados (sistema perturbado). Los estados excitados involucran diferentes transiciones. A cada transición le corresponde una etiqueta de acuerdo con los orbitales moleculares involucrados en la excitación. La Figura muestra las transiciones con carácter  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ .

### 2.1.1. Estados electrónicamente excitados

Para definir un estado electrónico de una molécula recurrimos al tratamiento riguroso de la mecánica cuántica. De acuerdo al primer postulado de la mecánica cuántica, el estado de un sistema queda descrito por una función  $\Psi$  dependiente de las coordenadas de posición de los electrones y del tiempo  $\Psi(x, t)$ , que se denomina función de estado o función de onda. Si el Hamiltoniano no contiene explícitamente el tiempo, como es el caso de la mayoría de los sistemas moleculares estudiados en química física, entonces la función de onda se puede escribir como el producto de la parte espacial por otra temporal de acuerdo a la expresión:

$$\Psi(x, t) = \varphi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (2.1)$$

donde  $E$  es la energía,  $t$  el tiempo y  $\hbar$  la constante reducida de Planck. Estas funciones de onda corresponden a estados de energía constante. En mecánica cuántica la función de onda contiene toda la información que puede determinarse acerca del sistema.<sup>1</sup> Cuando no hay interés en saber como el sistema cambia en función del tiempo, entonces la función de onda se puede denotar como  $\varphi(r_1, r_2, \dots)$  y ésta es conocida como la función de onda independiente del tiempo. La función de onda que especifica el estado electrónico de un sistema no sólo depende de las coordenadas  $x, y, z$ , que describen el estado de un electrón, sino también de una función de espín.<sup>2</sup> Debido a que el Hamiltoniano para un sistema de un electrón no contiene las variables de espín, entonces es posible expresar la función de onda correspondiente a un electrón como el producto de una parte espacial por la función de espín así:

$$\Psi(x, y, z) = \varphi(r_1, r_2, \dots) g(m_s) \quad (2.2)$$

donde  $g(m_s)$  es alguna de las funciones de espín  $\alpha$  o  $\beta$ , dependiendo de si  $m_s=1/2$  ó  $m_s=-1/2$  y  $\varphi(r_1, r_2, \dots)$  es la función espacial.

La función de onda de un sistema de partículas idénticas puede ser simétrica o antisimétrica. Se ha demostrado que las funciones de onda para los electrones deben ser antisimétricas.<sup>1</sup> De acuerdo a lo anterior, el principio de Pauli establece que la función de

onda de un sistema de electrones deber ser antisimétrica con respecto a la permutación de dos electrones cualesquiera, es decir:

$$\hat{P}_{ab} \psi = -\psi \quad (2.3)$$

donde  $\hat{P}$  es el operador de permutación y  $a$  y  $b$  son los electrones. Considérese un sistema de dos electrones. Algunas funciones propias del operador  $\hat{P}_{ab}$  son:

$$\left. \begin{array}{l} \text{simétricas} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \alpha(a)\alpha(b) \\ \beta(a)\beta(b) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(a)\beta(b) - \alpha(b)\beta(a)] \end{array} \quad \begin{array}{l} (2.4) \\ (2.5) \\ (2.6) \end{array}$$

$$\text{antisimétrica} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\alpha(a)\beta(b) + \alpha(b)\beta(a)] \quad (2.7)$$

Como se mencionó, la función de onda total de un sistema es el producto de la parte espacial por la parte de espín. En vista de que la función de onda total debe ser antisimétrica, entonces el producto de la parte espacial por la parte de espín siempre debe ser antisimétrica. Si la función espacial es simétrica entonces la función de espín debe ser antisimétrica, o por el contrario, si la función espacial es antisimétrica entonces la función de espín debe ser simétrica. La consideración de los operadores de momento angular de espín permite clasificar a las funciones (2.4-2.7) como singuletes y tripletes, las cuales constantemente se mencionan en esta tesis.

A continuación se representa la función de onda que describe el estado fundamental de un sistema para dos electrones. Como ejemplo consideramos los electrones de no enlace del estado fundamental de la Figura 2.1. Esta función se puede aproximar mediante una función de onda del tipo singulete:

$$S_0 = \varphi_1(a)\varphi_1(b) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(a)\beta(b) - \alpha(b)\beta(a)] \quad (2.8)$$

donde  $S_0$  se refiere al estado fundamental  $a$  y  $b$  son los electrones,  $\varphi$  representan orbitales espaciales y  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a las funciones de espín. La ecuación (2.8) corresponde al producto de la parte espacial por la parte de espín. De acuerdo al principio de Pauli el producto de estas dos funciones debe ser antisimétrico. En este caso, la parte de espín (antisimétrica) por la parte espacial (simétrica) origina una función de onda antisimétrica que representa el estado fundamental o singulete basal  $S_0$ . A este estado se le denomina singulete debido a que su número de espín  $S_T$  es igual a cero y por ende la multiplicidad  $M$

$$M = 2S_T + 1 \quad (2.9)$$

es igual a 1. La función de onda (2.8) representa un estado en el que dos electrones están ubicados en el orbital  $\varphi$  con espines opuestos. Entonces, el número cuántico de espín total

$S_T$  es cero. Los valores de  $S_T = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  corresponden a valores de multiplicidad de

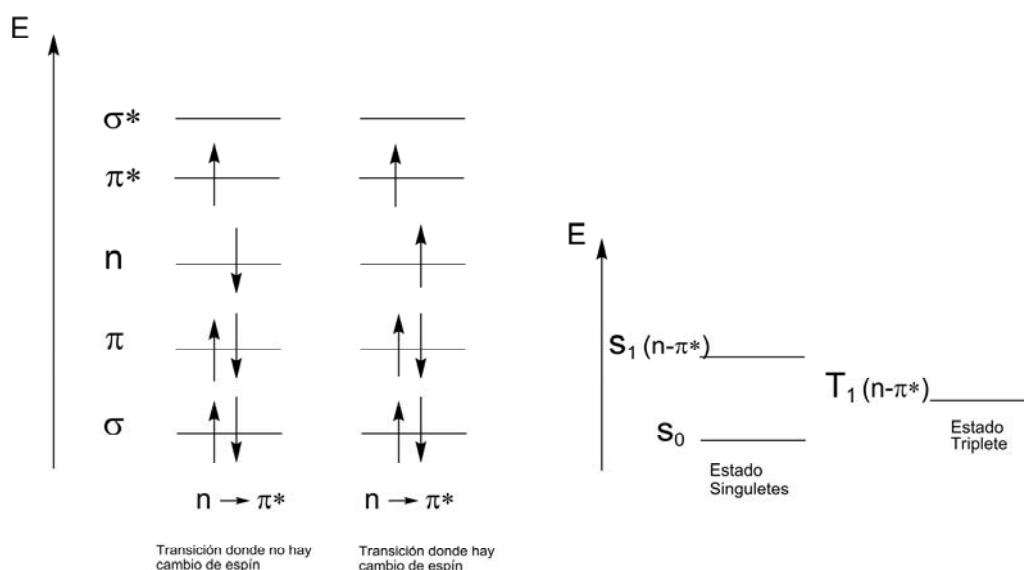
$M = 2, 3, 4, \dots$  que se denominan como dobletes, tripletes, etc.

Para describir la función de onda de dos electrones correspondiente a un estado excitado, vamos a considerar dos situaciones: la primera cuando el electrón es promovido a un orbital de alta energía, pero su espín no cambia. En este caso, la función de onda se representa por:

$$S_1 = [\varphi_1(a)\varphi_2^*(b) + \varphi_1(b)\varphi_2^*(a)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(a)\beta(b) - \alpha(b)\beta(a)] \quad (2.10)$$

donde  $S_1$  es la función de onda del primer singulete excitado,  $\varphi_1$  y  $\varphi_2^*$  son orbitales moleculares y  $\alpha$  y  $\beta$  son las funciones de espín. El primer factor del producto corresponde a la parte espacial de la función, la cual es simétrica y al segundo factor le concierne a la parte de espín, la cual es antisimétrica respecto al intercambio de los electrones. La función  $S_1$  representa el estado final de la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de la Figura 2.2 donde no hay cambio

de espín. Al aplicar la regla de multiplicidad de espín electrónico, también encontramos que este estado tiene multiplicidad uno, por lo tanto se trata de un estado singulete excitado. Vale la pena mencionar que en este caso la antisimetría se debe a la parte de espín de la función, como ocurre para la función de onda del singulete basal.



**Figura 2.2.** El diagrama de la izquierda representa las transiciones en presencia y en ausencia de cambio de espín. El diagrama de la derecha ilustra el estado singulete y triplete que se originan de las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ .

La segunda situación corresponde a la excitación de un electrón a un orbital de mayor energía, donde el electrón presenta un cambio de espín (ver Figura 2.2). El nuevo estado excitado, considerando la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , se describe con el siguiente conjunto de funciones:

$$T_1 = [\varphi_1(a)\varphi_2^*(b) - \varphi_1(b)\varphi_2^*(a)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(a)\beta(b) + \alpha(b)\beta(a)] \quad (2.11)$$

$$T_1 = [\varphi_1(a)\varphi_2^*(b) - \varphi_1(b)\varphi_2^*(a)] \cdot [\alpha(a)\alpha(b)] \quad (2.12)$$

$$T_1 = [\varphi_1(a)\varphi_2^*(b) - \varphi_1(b)\varphi_2^*(a)] \cdot [\beta(a)\beta(b)] \quad (2.13)$$

donde  $T_1$  es la función de onda del primer triplete excitado,  $\varphi_1$  y  $\varphi_2^*$  son orbitales moleculares de no enlace y de antienlace de acuerdo a la Figura 2.2 y  $\alpha$  y  $\beta$  son las funciones de espín. Al aplicar la regla de la multiplicidad a dos electrones que tienen el mismo espín, el número cuántico de espín es uno, al reemplazar este valor en la ecuación (2.9) se obtiene un valor de tres, de ahí que se hable de un estado triplete (T). Las tres funciones corresponden a tres estados de igual energía (estados degenerados), donde la antisimetría de cada una de las funciones del triplete se debe a la parte espacial. En la Figura 2.2 se representan los estados singulete y triplete con su respectivo carácter.

### 2.1.2. Interacción radiación materia

Hasta el momento se han representado estados electrónicos en términos de orbitales moleculares y se ha mencionado que las moléculas existen en el estado fundamental o en algún estado excitado. También, se ha indicado que los estados pueden ser descritos por funciones de onda correspondientes a un estado de espín. Además, se ha especificado que los estados electrónicos tienen etiquetas a las cuales se les ha denominado carácter. Esta sección describe los mecanismos de la interacción radiación materia, haciendo énfasis en el proceso de absorción. Esta explicación es pertinente porque nos hemos enfocado en el estudio de la dinámica de los estados excitados de los compuestos nitroaromáticos, en particular en el proceso CES. Este proceso no radiativo es relevante en el campo de las aplicaciones (terapia fotodinámica e iniciación de reacciones de polimerización) y en la comprensión del proceso de fotodegradación de estos compuestos en la atmósfera. Básicamente, nuestros experimentos consisten en irradiar una molécula con luz de 385 nm y mediante la técnica de suma de frecuencias monitorear el tiempo de vida del primer singulete excitado, además, de detectar especies transitorias con la técnica de absorbancia transitoria. A continuación se explica la forma como una molécula alcanza un estado excitado.

El estado natural de una molécula es el estado fundamental. Para que una molécula alcance un estado electrónico excitado debe ser irradiada con una fuente de energía en el rango del ultravioleta al visible. Las longitudes de onda inferiores a este rango, llevan el sistema a la ionización, lo cual no es de interés en esta tesis. Nuestro objetivo es excitar la molécula y estudiar la evolución de ésta después de la excitación. En los siguientes párrafos vamos a describir como una molécula puede ser excitada desde un estado  $\Psi_m$  a un estado  $\Psi_n$  debido a una perturbación, como es la radiación electromagnética.

En vista que la función de onda que describe el sistema evoluciona con el tiempo, entonces es conveniente utilizar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en presencia de una perturbación. Un método adecuado para resolver esta ecuación es la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. A continuación se escribe la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo considerando la perturbación:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \hat{H}') \Psi(t) \quad (2.14)$$

donde  $\hat{H}^0$  es el Hamiltoniano independiente del tiempo en ausencia de la perturbación,  $\hat{H}'$  es la perturbación dependiente del tiempo y  $\Psi$  es la función de estado dependiente de las coordenadas espaciales y del tiempo. El Hamiltoniano sin perturbar está asociado con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}^0 \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (2.15)$$

donde  $E_n$  y  $\varphi_n$  son las energías y las funciones de onda estacionarias respectivamente. Estas funciones están relacionadas con las funciones de onda dependientes del tiempo sin perturbar mediante la ecuación:

$$\Psi_n(t) = \varphi_n e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.16)$$

Un método adecuado para resolver esta ecuación es la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. La función de onda de nuestro sistema a un tiempo  $t$ , se puede expresar como una combinación lineal de las funciones base  $\varphi_n$ :

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t / \hbar} \varphi_n \quad (2.17)$$

A continuación se sustituye esta relación en la ecuación (2.14) y se proyecta el resultado en  $\varphi_k$  obteniéndose:



$$\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t) \hat{H}'_{kn} e^{i\omega_{kn}t} \quad (2.18)$$

donde

$$\hat{H}'_{kn} = \langle \varphi_k | \hat{H}' | \varphi_n \rangle$$

$$\omega_{nk} = (E_k - E_n) / \hbar$$

Para llegar a la ecuación (2.18) no fue necesario considerar ninguna aproximación. Pero para resolver esta ecuación es pertinente considerar dos suposiciones debido a que se desconocen los coeficientes. Estas aproximaciones son:

- En principio el sistema está en uno de los estados estacionarios, por lo tanto todos los coeficientes a  $t = 0$  son iguales a cero, excepto para  $c_i(t=0) = 1$
- La perturbación es muy débil y se aplica por un periodo de tiempo corto, por lo tanto los coeficientes  $c_k$  son cercanos a su valor inicial.

Con la primera aproximación la ecuación (2.18) queda:

$$\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} c_i(t) \hat{H}'_{ki}(t) e^{i\omega_{ki}t} \quad (2.19)$$

De acuerdo a la segunda aproximación se tiene que para algún estado final el coeficiente será  $c_f(t) = c_f(0) = 0$ . Suponiendo que la perturbación actúa desde  $t=0$  hasta  $t=t$  entonces al integrar la ecuación (2.19) en este intervalo de tiempo se obtiene:

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t} dt \quad (2.20)$$

El cuadrado de estos coeficientes equivale a la probabilidad de encontrar el sistema en un estado  $f$ :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \hat{H}'_{fi} e^{(i\omega_{fi}t)} dt \right|^2 \quad (2.21)$$

Hasta el momento tenemos la expresión adecuada para calcular los coeficientes de un sistema que ha sido perturbado, al igual que la expresión correspondiente para calcular la probabilidad de encontrar el sistema en un estado  $\varphi_n$ . Para resolver esta ecuación es necesario definir el Hamiltoniano de perturbación. En este caso, vamos a considerar la radiación electromagnética. Para definir el Hamiltoniano de perturbación se ha considerado la descripción clásica de la luz y se ha despreciado la interacción del campo magnético con las cargas debido a que esta interacción es muy débil.

La energía potencial de un sistema de partículas en un campo eléctrico que apunta en la dirección  $x$  es:

$$V = -\sum_i Q_i E_x x_i \quad (2.22)$$

donde  $E_x$  es el campo eléctrico orientado en  $x$  y  $Q_i$  es la carga de la  $i$ -ésima partícula. Por otro lado, el campo eléctrico de una onda electromagnética que se propaga en la dirección "y" y está polarizada en el plano "xy" viene dada por:

$$E_x = E_o \cos(\omega t - ky) \quad (2.23)$$

Entonces, el Hamiltoniano de perturbación se puede aproximar como:

$$\hat{H}' = -E_o \sum_i Q_i x_i \cos(\omega t - 2\pi y_i / \lambda) \quad (2.24)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $\lambda$  la longitud de onda. Como  $\lambda$  es grande (radiación en el visible, infrarroja, microondas) en comparación con las distancias interatómicas en una molécula, entonces el término  $2\pi y_i / \lambda$  se puede despreciar. Después de sustituir esta expresión en la ecuación (2.20), de utilizar la identidad  $\cos \omega t = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$  de integrar y de considerar la probabilidad de transición se obtiene:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{E_{0x}^2}{4\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | \sum_i Q_i x_i | \varphi_i \rangle \right|^2 \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right]^2 \quad (2.25)$$

Esta ecuación nos da información sobre la probabilidad de transición del sistema desde un estado de menor energía a uno de mayor energía. La cantidad  $\sum_i Q_i x_i$  es la componente  $x$  del operador momento dipolar eléctrico que viene dado por la ecuación:

$$\hat{\mu} = i \sum_i Q_i x_i + j \sum_i Q_i y_i + k \sum_i Q_i z_i = i \hat{\mu}_x + j \hat{\mu}_y + k \hat{\mu}_z \quad (2.26)$$

donde  $i, j, k$  son los vectores unidad a lo largo de los ejes cartesianos y  $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$  son las componentes del vector  $\hat{\mu}$ . La integral:

$$\mu_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \quad (2.27)$$

se le conoce como momento dipolar de transición. Para que ocurra la transición entre dos estados es necesario que el momento dipolar de transición sea diferente de cero. De considerar las condiciones para que el momento dipolar de transición no se anule es que surgen las reglas de selección para las transiciones entre estados electrónicos, de las cuales hablaremos más adelante.

Con la ecuación (2.25) se pueden explicar los procesos de absorción y de emisión estimulada al considerar dos aproximaciones. Para la absorción consideramos que  $\omega_{fi} = \omega$ . En este caso el denominador de la segunda fracción de la ecuación 2.25 que se encuentra entre corchetes vale cero y el valor absoluto de esta fracción es grande. La primera fracción se hace más pequeña que la segunda y se puede despreciar. Para la emisión estimulada se considera que  $\omega_{fi} = -\omega$ , en esta situación la primera fracción es la que tiene un cero en el denominador y, por lo tanto, su valor absoluto es el grande. Los valores de  $\omega_{fi}$  usualmente son del orden de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Vale la pena aclarar que de la interacción radiación materia, no solamente se dan los mecanismos de absorción y emisión estimulada, también se da el mecanismo de emisión espontánea. Este básicamente ocurre cuando una molécula en un estado excitado emite espontáneamente un fotón y se relaja a un estado inferior. Sin

embargo, la emisión espontánea no se puede explicar con la ecuación (2.25) puesto que de acuerdo con el tratamiento de esta ecuación, si la molécula está en un estado excitado y no sufre ninguna perturbación externa, debería continuar indefinidamente en dicho estado. Para explicar este mecanismo se requiere de la utilización de la teoría cuántica de la radiación electromagnética, pero debido a su complejidad se suelen considerar los coeficientes de Einstein propuestos en 1917 como se describe en el apéndice 1. A continuación se hace énfasis en el proceso de absorción.

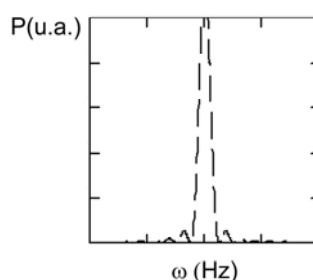
Nuestro principal interés, durante el desarrollo de este proyecto de investigación, consistió en monitorear la dinámica de los estados excitados de los NPAHs. Para que una molécula alcance los estados electrónicamente excitados debe absorber la energía necesaria que le permita ubicarse en el estado deseado, a continuación se describe el proceso de absorción. Para explicar el proceso de absorción se considera la aproximación  $\omega_{fi} = \omega$  donde el segundo término de la ecuación (2.25) permanece y el primero se desprecia. Para desarrollar el módulo al cuadrado del término que sobrevive se considera la relación  $e^{i\alpha} - 1 = e^{i\alpha/2} \left( e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2} \right) = 2ie^{i\alpha/2} \text{sen} \frac{\alpha}{2}$  y de esta forma se obtiene la expresión:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{E_{0x}^2}{\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | \sum_i Q_i x_i | \varphi_i \rangle \right|^2 \left[ \frac{\text{sen}^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \right]^2 \quad (2.28)$$

La Figura 2.3 muestra la probabilidad de transición desde  $P_{i \rightarrow f}$  en función de la frecuencia angular de la radiación. Esta gráfica presenta un comportamiento oscilante con un máximo absoluto cuando  $\omega = \omega_{fi}$ . Esta ecuación significa que la probabilidad de transición entre el estado estacionario inicial y el estado estacionario final aumenta cuando la frecuencia de radiación externa coincide exactamente con la diferencia entre los niveles.

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (2.29)$$

donde  $E_0$  y  $E_1$  son las energías del estado inicial  $S_0$  y del estado excitado  $S_1$ ,  $\nu$  es la frecuencia de transición y  $h$  es la constante de Planck. Cuando esta condición se cumple, se dice que la radiación está en resonancia con la transición. Otro aspecto para que se dé la transición considera que los orbitales implicados deben pertenecer a ciertas representaciones irreducibles del grupo puntual de la molécula y además deben de estar orientados en una forma apropiada con respecto al campo eléctrico oscilante.



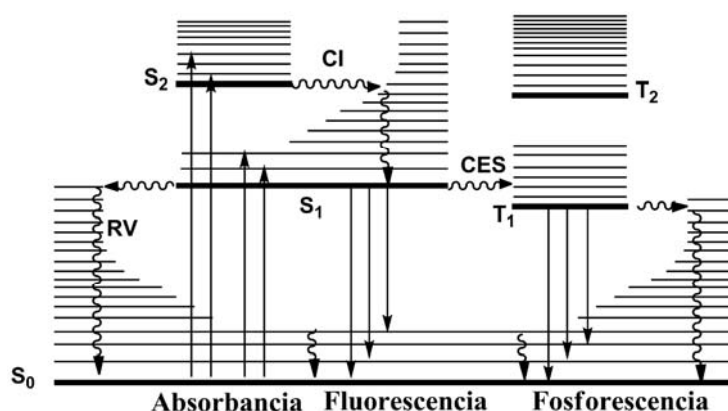
**Figura 2.3.** Variación de la probabilidad de transición con respecto a la frecuencia angular.

### 2.1.3. Procesos fotofísicos y fotoquímicos

En la sección anterior se describió con ayuda de la teoría de perturbaciones, como una molécula cuando se expone a la radiación electromagnética en el rango del ultravioleta al visible, evoluciona desde un estado electrónico inicial a un estado final (estado excitado). En esta sección se pretenden describir los canales fotofísicos y fotoquímicos de desactivación que presenta una molécula después de que ha sido excitada. Estos canales son de particular interés en el desarrollo de esta tesis debido a que el tiempo de vida del primer singulete excitado en la mayoría de los nitroaromáticos es del orden de los femtosegundos y la fotoquímica bimolecular secundaria de estos compuestos tiene lugar desde el estado triplete de menor energía  $T_1$ . Otro importante aspecto a considerar es que algunos de los nitroaromáticos se fotodegradan en los radicales óxido nítrico y ariloxi, lo cual es relevante debido a que los NAPHs son contaminantes del medio ambiente. Es de nuestro interés explicar estas observaciones y para ello consideramos a continuación los diferentes canales cinéticos a través de los cuales se puede desactivar una molécula que se encuentra en un estado excitado.

La irradiación de una molécula que se encuentra en su estado fundamental a través de una fuente de fotones trae consigo transiciones vibroelectrónicas que ubican a la molécula en un estado excitado, correspondiente a una nueva superficie de energía

potencial. La molécula excitada explora la nueva superficie de energía potencial hasta relajarse, ya sea por procesos fotofísicos o fotoquímicos que compiten cinéticamente entre sí. Dentro de los procesos fotofísicos se encuentran la fluorescencia, la fosforescencia, la conversión interna (CI), el cruce entre sistemas (CES) y la relajación vibracional (RV) (ver Figura 2.4). Los procesos fotoquímicos comprenden diversas reacciones, como: la fotodisociación, la fotoisomerización, la fotodimerización, la transferencia de electrones, etc.



**Figura 2.4.** El esquema representa el proceso de excitación y relajación de las moléculas. Las líneas horizontales gruesas representan los estados electrónicos y las más delgadas los estados vibracionales. Las flechas verticales con dirección  $S_0$  a  $S_1$  y  $S_2$ , indican la absorción de energía. Las flechas con dirección  $S_1$  a  $S_0$  representan la fluorescencia y las flechas con dirección  $T_1$  a  $S_0$ , ejemplifican la fosforescencia. Las flechas horizontales onduladas que parten de  $S_1$  hacia a los estados vibroelectrónicos de  $T_1$  corresponden al cruce entre sistemas (CES) y la flecha horizontal ondulada con dirección  $S_2$  a un estado vibroelectrónico de  $S_1$ , indica la conversión interna (CI). La flecha vertical ondulada desde los niveles vibracionales superiores de  $S_0$  al primer nivel vibracional de  $S_0$  representa la relajación vibracional (RV).

### Procesos fotofísicos

Estudios acerca de la fotofísica primaria de los NPAHs han confirmado que estos compuestos se desactivan principalmente a través de un CES que ocurre rápidamente y concuerda con la escasa fluorescencia y la alta fosforescencia que presentan estos compuestos. La fotofísica de los policíclicos nitrados abarca desde los procesos fotofísicos emisivos hasta los procesos no emisivos, por esta razón a continuación se definen estos

procesos, haciendo énfasis en CES, debido a que éste en parte es el que determina la fotofísica de los NPAHs.

Los procesos fotofísicos son aquellos procesos unimoleculares que permiten que los electrones de la molécula excitada se ubiquen de nuevo en el estado fundamental, con la principal característica que la molécula permanece inalterada después de la excitación. Los procesos fotofísicos a través de los cuales las moléculas se relajan pueden ser radiativos (emisión de luz) y no radiativos (no emiten luz).<sup>3-5</sup>

A continuación se describe el diagrama de Perrin-Jablonski con la finalidad de explicar los diferentes procesos fotofísicos (ver Figura 2.4). En el diagrama las líneas gruesas horizontales corresponden a los estados electrónicos (estado fundamental  $S_0$ , el estado excitado  $S_1$ , el estado excitado  $S_2$ , el estado excitado  $T_1$  y el estado excitado  $T_2$ ), las líneas horizontales delgadas corresponden a los niveles vibracionales, las líneas verticales rectas hacia arriba y hacia abajo indican la absorción y la emisión de luz respectivamente, y las flechas onduladas indican los procesos no radiativos. En el diagrama también se puede observar la disminución del espacio entre los niveles vibracionales a medida que aumenta la energía del sistema, al igual que el aumento de la densidad de estados vibroelectrónicos conforme incrementa la energía vibracional.

### Procesos fotofísicos no radiativos

Un aspecto importante de los NPAHs, es que la presencia del grupo nitro en el sistema aromático cambia radicalmente la fotofísica de estos policíclos. Probablemente este comportamiento se deba a los electrones no enlazantes localizados en el grupo nitro, los cuales participan en las transiciones electrónicas que dan origen a un estado triplete receptor con carácter  $n \rightarrow \pi^*$ . Este triplete probablemente es el responsable del acoplamiento espín orbita entre el estado fluorescente y el triplete receptor. Este acoplamiento resulta en un CES ultrarrápido, el cual finalmente da origen al triplete fosforescente. Como se puede notar la fotofísica de estos compuestos en parte está determinada por el CES, el cual compete cinéticamente con otros procesos fotofísicos. Es de nuestro interés saber sobre los aspectos que favorecen el acoplamiento espín orbita. Antes se pensaba que el CES era incapaz de competir cinéticamente con procesos como la conversión interna, la fluorescencia etc., debido a que este proceso no radiativo, implica en principio una transición prohibida por las

reglas de selección de espín. Esta es la razón por la cual en esta sección hacemos énfasis en el proceso no radiativo CES.

Dentro de los procesos no radiativos se encuentran: CI, RV y CES. CI es un proceso no radiativo, isoenergético entre los niveles vibraciones de dos estados electrónicos que tienen la misma multiplicidad (proceso que se desencadena entre singuletes  $S_2 \rightarrow S_1$  o entre tripletes  $T_2 \rightarrow T_1$ ). La RV es un proceso no radiativo que ocurre entre los niveles vibracionales de un mismo estado electrónico. Finalmente tenemos que el CES es un proceso no radiativo, isoenergético entre los niveles vibracionales de dos estados con diferente multiplicidad (procesos que se desencadenan entre singuletes y tripletes  $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$ ). Los anteriores procesos se ilustran en la Figura 2.4.

La probabilidad para que se realicen las transiciones no radiativas entre diferentes estados es particularmente grande, cuando las superficies de energía potencial de los correspondientes estados son isoenergéticas. El estudio cinético de los procesos fotoquímicos puede dar información sobre la naturaleza y las propiedades de los estados electrónicamente excitados, además de indicar el rol de estos estados en los procesos fotoquímicos. En el caso particular de los procesos no radiativos, la idea es emplear la mecánica cuántica con la finalidad de hacer una interpretación de los resultados experimentales. A continuación se muestra la deducción de la regla de oro de Fermi, la cual nos da información sobre las constantes cinéticas de los procesos no radiativos y de las reglas de selección para la cual se favorecen estos procesos.

### **Regla de oro de Fermi<sup>2,3,6</sup>**

Las transiciones electrónicas en sistemas poliatómicos no incluyen solamente un nivel vibracional, por el contrario incluyen muchos niveles. El número de niveles vibracionales en el rango de energías  $E_n$  a  $E_n + dE$  por unidad de energía se denomina densidad de estados y se representa como  $\rho_n$ . Para incluir todos los posibles niveles vibracionales a los cuales puede llegar la molécula después de una perturbación, se debe integrar la probabilidad de transición dada por la ecuación 2.28 con la densidad de estados de la siguiente manera:



$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{H_{fi}^2}{\hbar^2} \int_{\text{banda}} \left[ \frac{\text{sen}^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \right]^2 \rho_n dE \quad (2.30)$$

Si consideramos un intervalo de energías muy pequeño, entonces la densidad de estados se puede asumir constante y como  $E = \hbar\omega$ ,  $dE = \hbar d\omega$ , entonces la expresión para  $P_{i \rightarrow f}$  puede ser descrita por:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{H_{fi}^2 \rho_n}{\hbar} \int_{\text{banda}} \left[ \frac{\text{sen}^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \right]^2 d\omega \quad (2.31)$$

Si se sustituye  $x = \frac{1}{2} \Delta\omega t$  y si se consideran los límites de la integral entre  $-\infty$  a  $+\infty$  se obtiene:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{H_{fi}^2 \rho_n t^2}{\hbar} \left( \frac{2}{t} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\text{sen}^2 x}{x^2} \right] dx \quad (2.32)$$

La anterior sustitución y el cambio de límites permiten que la integral tenga el valor de  $\pi$ , por lo tanto  $P_{i \rightarrow f}$  queda definido por:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} H_{fi}^2 \rho_n t \quad (2.33)$$

La velocidad a la cual la transición ocurre, está dada por:  $\frac{dP(t)}{dt}$ , por lo tanto se obtiene:

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{2\pi H_{fi}^2}{\hbar} \rho_n \quad (2.34)$$

Esta expresión es conocida como la “regla de oro de Fermi” para la dinámica de transiciones entre estados. Cada proceso no radiativo se puede analizar con esta ecuación. Esta ecuación para cada proceso no radiativo va a diferir en el Hamiltoniano que acopla los

estados. Por ejemplo el Hamiltoniano para el proceso CI es el operador de energía cinética de los núcleos y para el CES es el acoplamiento espín-orbita.

A continuación se analiza la regla de oro de Fermi para CES debido a que la fotofísica primaria de los nitroaromáticos, compuestos de interés de esta tesis, involucra una alta producción del estado triplete fosforescente. Este estado se forma a partir de CES, el cual en principio implica una transición prohibida por la regla de selección de espín. Esta regla es una consecuencia del hecho de que del operador momento dipolar eléctrico no involucra al espín electrónico. La evaluación del elemento matricial  $H_{fi}$  de la regla de oro de Fermi, donde las funciones final e inicial corresponden al triplete y singulete respectivamente, conlleva a que al integrar sobre las variables de espín se obtenga un valor de cero. Esto se debe a que las funciones empleadas tienen diferente multiplicidad. La transición singulete triplete ha sido observada en espectroscopia de pérdida de energía electrónica.<sup>3</sup> Para explicar los casos en los cuales la transición singulete triplete es permitida, debemos considerar el acoplamiento espín-orbita. El acoplamiento entre los movimientos nuclear y electrónico pueden transformar las transiciones prohibidas en débilmente permitidas.<sup>6</sup> La interacción entre el momento angular de espín de un electrón y el momento angular orbital del mismo electrón puede ser descrito como:<sup>3</sup>

$$\hat{H}_{so} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \sum_j \sum_\mu \frac{Z_\mu}{|r_j^\mu|^3} \hat{l}_j^\mu \cdot \hat{s}_j \quad (2.35)$$

donde  $\hat{l}$  es el operador momento angular orbital del electrón  $j$ ,  $r_j^\mu$  es el vector de desplazamiento desde el núcleo  $\mu$  al electrón  $j$ ,  $\hat{s}$  es operador del momento angular de espín,  $Z$  es el número atómico,  $m$  es la masa del electrón,  $e$  es la carga del electrón y  $c$  la velocidad de la luz. La suma corre sobre todos los electrones  $j$  y los núcleos  $\mu$ .

Como el CES de los nitroaromáticos involucra el primer estado singulete excitado y un estado triplete receptor, entonces para evaluar el Hamiltoniano de acoplamiento espín orbita en el elemento matricial de la ecuación de la regla de oro de Fermi, debemos considerar las funciones triplete y singulete, así:

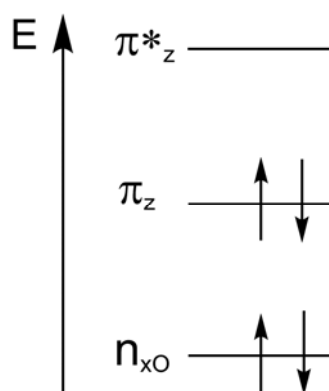
$$H_{fi} = \langle T | \hat{H}_{so} | S \rangle \quad (2.36)$$

donde la función triplete  $T$  corresponde al estado final  $f$  y la función singulete  $S$  al estado inicial  $i$ . El producto escalar de los operadores  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  de la ecuación (2.35) acopla funciones de onda de diferente multiplicidad. El operador  $\hat{l}$  actúa solamente sobre la parte espacial de la función de onda total y el operador  $\hat{s}$  actúa solamente sobre la parte de espín. Si el elemento matricial de la ecuación (2.36) es diferente de cero entonces se dice que la transición es permitida, por el contrario si el elemento matricial es igual a cero entonces se dice que la transición es prohibida. Se ha encontrado que este elemento matricial es diferente de cero cuando las funciones triplete y singulete difieren en su carácter. A estas reglas de selección para las cuales el CES es permitido se les conoce como reglas de El-Sayed.<sup>7,8</sup>

**Tabla 2.1.** Reglas de selección para el proceso cruce entre sistemas

Transiciones permitidas	Transiciones prohibidas
$^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$	$^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$
$^3(n, \pi^*) \rightarrow ^1(\pi, \pi^*)$	$^3(\pi, \pi^*) \rightarrow ^1(\pi, \pi^*)$

A continuación, se ejemplifica la interacción espín orbita entre un estado singulete ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) y un estado triplete ( $n \rightarrow \pi^*$ ) de un carbonilo. La idea es mostrar en forma concisa en qué casos se anula o no se anula el elemento matricial. Considérese los orbitales atómicos  $2p_x$  ( $n_{xO}$ ) y  $2p_z$  ( $\pi_z$ ) del oxígeno y el orbital atómico  $2p_z$  ( $\pi_z^*$ ) del carbono. El diagrama de energías de los orbitales moleculares se presenta en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Diagrama de los orbitales moleculares del carbonilo.

De acuerdo a la Figura 2.5 podemos deducir que el estado singulete  $\pi \rightarrow \pi^*$  se forma de la transición entre el orbital  $\pi_z$  y el orbital  $(\pi_z^*)$ , por lo tanto la función de onda para este estado la podemos representar como:

$$\pi \rightarrow \pi^* = \left| n_{x0} \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z^* \right| - \left| n_{x0} \bar{n}_{x0} \bar{\pi}_z \pi_z^* \right| \quad (2.37)$$

donde  $|\chi\bar{\chi}\dots|$  representa un determinante de Slater constituido por funciones de onda espín-orbital  $\chi$  con una función de espín alfa y  $\bar{\chi}$  con una función de espín beta.

Para el caso del triplete, se infiere que este estado resulta de la transición entre  $n_{x0}$  y  $\pi_z^*$ , por lo tanto la función de onda del triplete se representa como:

$$n \rightarrow \pi^* = \left\{ \begin{array}{l} \left| n_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^* \right| \\ \left| n_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^* \right| + \left| \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^* \right| \\ \left| \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^* \right| \end{array} \right\} \quad (2.38)$$

Ya definidos los estados, procedemos a evaluarlos en el elemento matricial de la ecuación (2.36) así:

$$\langle n\pi^* / \hat{H}_{so} / \pi\pi^* \rangle \quad (2.39)$$

Para la evaluación del elemento matricial, primero se determina el efecto del producto escalar  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  en la función singulete. Dependiendo de la componente del operador  $\hat{s}$  que actúe sobre la parte del espín se tiene:<sup>9</sup>

$$\begin{array}{lll} \hat{s}_y \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar i}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \hat{s}_z \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \hat{s}_x \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \hat{s}_y \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar i}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \hat{s}_z \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \hat{s}_x \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \quad (2.40)$$

En cuanto al efecto del operador  $\hat{l}$  de acuerdo a sus componentes, tenemos que:<sup>9</sup>

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x|1\rangle &= \frac{\hbar}{2}|0\rangle & \hat{l}_y|1\rangle &= \frac{i\hbar}{2}|0\rangle & \hat{l}_z|1\rangle &= \hbar|1\rangle \\
\hat{l}_x|0\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|-1\rangle) & \hat{l}_y|0\rangle &= \frac{i\hbar}{\sqrt{2}}(|-1\rangle-|1\rangle) & \hat{l}_z|0\rangle &= 0 \\
\hat{l}_x|-1\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}|0\rangle & \hat{l}_y|-1\rangle &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}}|0\rangle & \hat{l}_z|-1\rangle &= -\hbar|-1\rangle
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Después de evaluar el producto escalar se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\left\langle \left[ |n_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \bar{\pi}_z^*| + |\bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^*| \right] / \sqrt{2} / \hat{l} \cdot \hat{s} / \left[ |n_{x0} \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z^*| - |n_{x0} \bar{n}_{x0} \bar{\pi}_z \pi_z^*| \right] / \sqrt{2} \right\rangle &= \hbar^2 \\
\left\langle |n_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \pi_z^*| / \hat{l} \cdot \hat{s} / \left[ |n_{x0} \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z^*| - |n_{x0} \bar{n}_{x0} \bar{\pi}_z \pi_z^*| \right] / \sqrt{2} \right\rangle &= 0 \\
\left\langle |\bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z \bar{\pi}_z^*| / \hat{l} \cdot \hat{s} / \left[ |n_{x0} \bar{n}_{x0} \pi_z \bar{\pi}_z^*| - |n_{x0} \bar{n}_{x0} \bar{\pi}_z \pi_z^*| \right] / \sqrt{2} \right\rangle &= 0
\end{aligned} \tag{2.42}$$

El CES involucra cambios en el momento angular de espín y orbital de manera tal que se conserve el momento angular total. Por lo tanto, aquellas transiciones en las cuales únicamente cambia el momento angular de espín son prohibidas. En general, si los orbitales participantes están centrados en el mismo átomo, existe la posibilidad de un acoplamiento espín-orbita importante.

### Procesos fotofísicos radiativos

Los procesos radiativos mediante los cuales una molécula que absorbe un fotón decae a un estado electrónico inferior son la fluorescencia y la fosforescencia. La fluorescencia es la emisión de fotones entre los niveles vibracionales de dos estados electrónicos con la misma multiplicidad de espín. En la mayoría de los casos la fluorescencia se observa desde el estado  $S_1$  al estado  $S_0$ , salvo en contadas excepciones como por ejemplo el azuleno donde la fluorescencia se da desde el estado  $S_2$ . La fosforescencia es la emisión de fotones entre niveles vibracionales de dos estados electrónicos con diferente multiplicidad de espín. Este proceso normalmente se observa desde el estado  $T_1$  (estado fosforescente) al estado  $S_0$ .

## Procesos fotoquímicos

En los procesos fotoquímicos, la identidad química de la molécula cambia, es decir la molécula inicial se transforma a otra molécula. Un ejemplo de este caso es el estilbena el cual cambia su configuración de cis a trans en presencia de un haz de fotones, cuando se excita con la longitud de onda adecuada. Como se mencionó al inicio de esta sección, son diversos los procesos fotoquímicos que se pueden observar en las moléculas, pero en nuestro caso el proceso que nos interesa es la fotodisociación debido a que los nitroaromáticos se disocian en el radical ariloxi y el radical óxido nítrico. Hablamos de fotodisociación o fotólisis cuando hay fragmentación en la molécula por efecto del campo electromagnético oscilante. Si la fotodisociación ocurre inmediatamente después de la excitación, entonces se dice que la disociación es directa, pero si la excitación provoca que el sistema alcance un primer estado electrónico ligado y a partir de este nuevo estado se dé la disociación entonces se trata de una disociación indirecta.<sup>10</sup> En nuestro caso es de interés la disociación indirecta puesto que los nitroaromáticos ante la exposición de luz electromagnética primero se excitan y posteriormente se disocian.

## 2.2 Espectroscopia óptica

En la sección 2.1 se describió cómo una molécula evoluciona desde el momento que interactúa con la luz hasta sufrir la desexcitación a través de procesos fotofísicos o fotoquímicos. En esta sección se tiene como finalidad describir las herramientas experimentales que han permitido monitorear el estudio de las moléculas en los estados electrónicamente excitados. Estas herramientas se agrupan en lo que se conoce como espectroscopia óptica.

La espectroscopia óptica estudia la interacción de la luz con la materia en el rango del ultravioleta (200 nm) y el infrarrojo cercano (1500 nm), aunque estrictamente hablando solamente la transición electrónica cae en el rango óptico. Sin embargo, todos los niveles (electrónicos, vibracionales y rotacionales) contribuyen con esta espectroscopia. Las formas más comunes de interacción con la materia son la absorción y la emisión. Esta espectroscopia proporciona información sobre la estructura y permite la investigación de mecanismos moleculares y celulares.<sup>11,12</sup>

La espectroscopia óptica comprende la ventana de tiempo más grande de la investigación, pues proporciona información sobre estudios con espectroscopia estacionaria

hasta estudios con espectroscopia óptica resuelta en el tiempo (femtosegundos). Esta sección se divide en dos partes. La primera discute la espectroscopia estacionaria mientras que la segunda considera la espectroscopia con resolución temporal. En las dos secciones nos enfocaremos sobre la información que proporciona cada técnica espectroscópica.

### 2.2.1 Espectroscopia estacionaria

La espectroscopia estacionaria es la más común de los métodos espectroscópicos y las mediciones son ejecutadas con luz continua. Con esta espectroscopia se pueden obtener espectros de absorción, de emisión y de excitación. Los espectros de absorción, emisión y excitación de una molécula proporcionan información acerca de la estructura, energía y dinámica de los estados electrónicamente excitados. La configuración electrónica del estado y la multiplicidad del mismo son frecuentemente inferidas a partir de los espectros de absorción o de emisión.<sup>5,13</sup> Las geometrías de las moléculas son más difíciles de obtener, pero en algunos casos se pueden conseguir a partir del análisis de la estructura vibracional de los espectros de absorción o emisión. Los coeficientes de absorción  $\varepsilon$  y las constantes cinéticas  $k$ , también, se pueden obtener a partir de estos espectros. Estos valores a su vez están relacionados con el elemento matricial que describe la probabilidad de las transiciones entre un estado inicial y un estado final, mediante la ecuación:

$$P_{i \rightarrow f} \approx \left\langle \Psi_i \left| \hat{H} \right| \Psi_f \right\rangle^2 \quad (2.43)$$

donde  $\Psi_i$  es el estado inicial,  $\Psi_f$  es el estado final y  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano de la interacción entre el campo oscilante y la molécula. La aproximación de Born-Oppenheimer permite escribir la función de onda total de un sistema electrónico como un producto de las funciones de onda electrónica y vibracional. En este caso el Hamiltoniano corresponde al momento dipolar eléctrico  $\mu$  (ver sección interacción radiación materia). Este operador se puede dividir en parte electrónica (subíndice  $e$ ) y parte nuclear (subíndice  $N$ ) por lo tanto la anterior ecuación se puede escribir como:

$$P_{i \rightarrow f} \approx \left\langle \psi_i \chi_i \left| \mu_e + \mu_N \right| \psi_f \chi_f \right\rangle^2 \quad (2.44)$$

donde  $\psi$  es la función de onda electrónica y  $\chi$  es la función de onda vibracional. Los subíndices  $i$  y  $f$  se refieren al estado inicial y final respectivamente. Al desarrollar el lado derecho de la ecuación (2.44) esta se puede escribir como:

$$P_{i \rightarrow f} \approx \langle \psi_i | \mu_e | \psi_f \rangle^2 \langle \chi_i | \chi_f \rangle^2 \quad (2.45)$$

donde  $\langle \psi_i | \mu_e | \psi_f \rangle$  corresponde al momento dipolar de transición y  $\langle \chi_i | \chi_f \rangle$  al factor de Franck-Condon. El momento dipolar de transición mide la fuerza intrínseca de una excitación electrónica, mientras el factor de Franck-Condon determina como la intensidad es distribuida entre las bandas vibracionales. El principio de de Franck-Condon tiene dos versiones una clásica y una cuántica. La clásica se basa en la idea de que la transición electrónica ocurre muy rápidamente, en menos de  $10^{-15}$  s, en este lapso de tiempo el núcleo no tiene tiempo para vibrar, rotar o trasladarse. Por otro lado, la versión cuántica establece que la intensidad de una transición es proporcional al cuadrado de la integral del momento de transición y a la integral de traslape vibracional.

$$I \propto \langle \psi_i | \mu_e | \psi_f \rangle^2 \langle \chi_i | \chi_f \rangle^2 \quad (2.46)$$

En otras palabras, las intensidades de las bandas correspondientes a excitaciones electrónicas están determinadas por tres factores: la fuerza intrínseca de la transición electrónica, la población de los niveles vibracionales y el factor de Franck-Condon.<sup>14</sup>

La ecuación (2.46) se presenta con la finalidad de correlacionar la probabilidad de transición entre un estado inicial y un estado final con el coeficiente de absortividad molar. Este coeficiente expresa la capacidad de la molécula de absorber luz en un determinado disolvente. En la teoría clásica, la absorción molecular de la luz puede ser descrita considerando a la molécula como un dipolo oscilante, lo cual permite introducir la cantidad de fuerza del oscilador, que está directamente relacionada con las bandas de absorción como se muestra en la siguiente ecuación:



$$f \equiv 4.3 \times 10^{-9} \int \varepsilon d\bar{\nu} \quad (2.47)$$

donde  $f$  es la fuerza oscilador,  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar experimental y  $\bar{\nu}$  es el número de onda. La fuerza oscilador es una cantidad adimensional, donde sus valores están normalizados y por lo que su valor máximo es uno. La constante de velocidad  $k$  para la emisión, de acuerdo a la teoría clásica, está descrita por:

$$k = \bar{\nu}_0^2 f \quad (2.48)$$

donde  $\bar{\nu}_0$  es la energía del máximo de la longitud de onda de absorción y  $f$  corresponde a la ecuación 2.47. La constante de velocidad tiene unidades de  $s^{-1}$ .

Finalmente, se tiene que la relación entre el concepto clásico de la fuerza oscilador y el concepto cuántico de la integral del momento dipolar de transición está dada por la ecuación:

$$f \propto \langle \psi_i | \mu_e | \psi_f \rangle^2 \quad (2.49)$$

donde  $\mu_e$  es el momento dipolar correspondiente a la transición electrónica. La expresión cuantitativa que relaciona la fuerza oscilador con el momento dipolar de transición es:

$$f = \left( \frac{8\pi^2 m_e \bar{\nu}}{3he^2} \right) \langle \psi_i | \mu_e | \psi_f \rangle^2 \quad (2.50)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  es la masa del electrón,  $\bar{\nu}$  corresponde a la energía de transición en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y  $h$  es la constante de Planck. Esta expresión es la conexión entre la teoría clásica y mecano cuántica, con ella se puede derivar la relación que hay entre el momento dipolar de transición y las cantidades experimentales de tal forma que conociendo el máximo coeficiente absorción molar y el espectro de absorción se puede conocer el momento dipolar de transición a través de las ecuaciones (2.48) y (2.50).<sup>4,5</sup>

En resumen, el coeficiente de absorción máximo y la fuerza oscilador de un espectro de absorción nos dan información sobre la viabilidad de la transición. Por ejemplo, la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  del para terfernilo es del orden de  $10^4 \text{ L mol cm}^{-1}$ , esto es un referente de una transición permitida a la cual le corresponde una fuerza oscilador de 1 tras el proceso de

normalización.<sup>5</sup> Mientras que la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  del pireno tiene un coeficiente de absorptividad máximo del orden de  $10^2 \text{ L mol cm}^{-1}$  y una fuerza oscilador del orden de  $10^{-3}$ , lo cual indica que es una transición poco probable. Esta terminología se utiliza independiente de si hay o no hay transiciones que consideren la inversión del espín. En conclusión, estos parámetros nos permiten comparar los espectros de los sistemas aromáticos en ausencia y en presencia del grupo nitro, además, los espectros de absorción y emisión son una guía para saber a qué longitud de onda excitar y en que parte de la región espectral esperar la emisión. A continuación se discuten los espectros de absorción, emisión y excitación.

Las mediciones del espectro de absorción se basan en la ley de Beer-Lambert, la cual relaciona la intensidad de luz que ingresa a un medio con la intensidad saliente, después de que se ha dado la absorción en ese medio. Un espectro de absorción es descrito por una gráfica de intensidad de absorción como la ordenada y la longitud de onda como la abscisa.<sup>5</sup>

Un espectro de emisión se obtiene excitando la muestra a una longitud de onda fija y haciendo un barrido de las longitudes de onda de emisión. Este espectro se representa por una gráfica entre la intensidad de emisión como función de la longitud de onda de emisión. Los parámetros importantes de un espectro de emisión son: la forma del espectro, la eficiencia cuántica y el tiempo de vida.<sup>5</sup>

Un espectro de excitación es una gráfica de la intensidad de emisión como función de la longitud de onda de excitación. Este espectro se obtiene fijando la longitud de emisión y haciendo un barrido de las longitudes de onda de excitación. El espectro de excitación tiene la misma apariencia espectral que el espectro de absorción.<sup>5</sup>

En conjunto los espectros de absorción y emisión pueden dar información sobre la similitud o diferencias entre las superficies de energía potencial del estado fundamental y del estado excitado. Si las superficies son similares o más o menos verticalmente desplazadas, es decir la separación de equilibrio  $r_{xy}$  es la misma para las dos superficies, entonces en ese caso las geometrías de equilibrio podrían ser similares y la transición  $\nu_{00}$  sería la más intensa tanto en el espectro de absorción como en el espectro de emisión y los espectros de absorción y de emisión se traslaparían. De hecho, si las dos superficies de energía potencial fueran semejantes, entonces el espectro de absorción y emisión serían imágenes especulares.<sup>13</sup> Por el contrario si la separación de equilibrio  $r_{xy}$  es diferente para las dos

superficies entonces se tienen geometrías de equilibrio diferentes y la transición  $\nu_{00}$  ya no sería la más intensa y el traslape entre los espectros de absorción y emisión disminuiría.<sup>5,15</sup>

La mayoría de los nitroaromáticos carecen de espectro de emisión y de espectro de excitación, esto es consistente con el hecho de que estos compuestos son altamente fosforescentes. Sin embargo, como se mostrará más adelante el 4-nitropireno y el 2-nitropireno a diferencia de otros nitroaromáticos presentan espectro de emisión y de excitación. Cuando una molécula tiene espectro de excitación entonces se dice, de acuerdo a la regla de Kasha-Valivov, que la fluorescencia es independiente de la longitud de onda de excitación.<sup>5</sup> En este caso el 100% de la fluorescencia proviene del primer singulete excitado, es decir, que una vez la molécula absorbe luz esta se relaja rápidamente por CI al estado fluorescente para luego emitir radiación (regla de Kasha). Este proceso se puede explicar con los factores de Franck Condon, los cuales expresan el grado de traslape entre las funciones de onda vibracionales. Entre mayor sea el traslape, la molécula evolucionará más rápidamente desde el singulete excitado más alto al primer singulete excitado. El traslape aumenta conforme dos niveles vibracionales están más cercanos en energía.<sup>5</sup>

La consecuencia más importante de la regla de Kasha, radica en que la luz emitida siempre tiene menor frecuencia que la luz absorbida para la misma transición. Esta diferencia se le conoce como desplazamientos de Stokes. Cuando las diferencias geométricas entre el estado fundamental y el estado excitado son grandes, es decir, si las dos superficies están bastante desplazadas la una con respecto a la otra, entonces el desplazamiento de Stokes es notable. Cuando las superficies de energía están poco desplazadas entonces los desplazamientos de Stokes son pequeños y las geométricas del estado fundamental y del estado excitado son similares.<sup>16</sup>

### **2.2.2 Espectroscopia con resolución temporal**

La espectroscopia láser resuelta en el tiempo estudia la evolución temporal de la absorción y la emisión, con la finalidad de obtener información acerca de los procesos fotofísicos, fotoquímicos y fotobiológicos. Históricamente, esta espectroscopia empieza en la escala de tiempo de los milisegundos con la técnica de flujo detenido (stopped-flow), la cual estudia la cinética química de una reacción en solución. Posteriormente se desarrolló la técnica flash fotólisis, con la cual se pueden monitorear las reacciones cinéticas en el orden de los

microsegundos e incluso de los nanosegundos. En su momento estas técnicas fueron extremadamente rápidas y suficientes para resolver problemas relevantes de la química.<sup>17</sup>

Después de la aparición del primer láser de Ruby fue posible la generación de pulsos cortos e intensos, los cuales dieron origen a las técnicas: de pulso gigante (Q-switching) en el orden de los nanosegundos y ajuste de fases (mode-locking) en el orden de los picosegundos. Con esta última técnica fue posible el estudio de los procesos no radiativos, sin embargo, las colisiones moleculares que ocurren en tiempos más cortos que los picosegundos no fue posible estudiarlas. Con el desarrollo de los pulsos láser ultracortos en el orden de femtosegundos fue posible estudiar los cambios químicos, físicos y biológicos, debido a que estos cambios se encuentran en la escala de tiempo de las vibraciones moleculares (movimientos nucleares). En este sentido la femtoquímica representa el final de la carrera contra el tiempo, pues toda la química es femtoquímica, es decir, con la espectroscopia láser con resolución temporal se pueden estudiar los movimientos vibracionales, rotacionales y las transiciones electrónicas que están presentes en las reacciones químicas.<sup>17</sup>

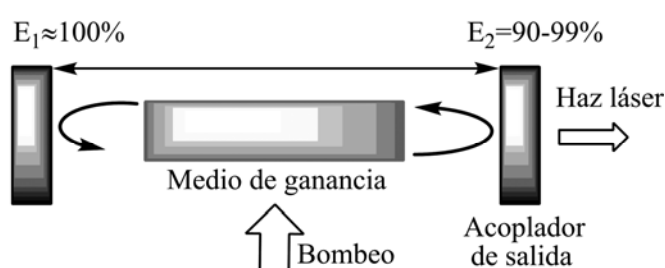
Los movimientos moleculares involucrados en la dinámica de las reacciones químicas tales como el rompimiento, la formación de enlaces y las transformaciones ultrarrápidas pueden hoy en día ser monitoreados en tiempo real, gracias a la femtoquímica. En esta sección se discutirán todos los aspectos relacionados con la femtoquímica como son: la formación de los pulsos, la amplificación de los mismos, la técnica inicio-prueba, la absorbancia transitoria, la fluorescencia por suma de frecuencias y el tratamiento de la señal.

#### **2.2.2.1 Generación de los pulsos láser ultracortos<sup>18</sup>**

La luz láser puede ser continua o pulsada, en el primer caso la intensidad de la luz emitida es constante en el tiempo, en el segundo caso la energía se libera en forma de pulsos cortos y con una frecuencia de repetición. Para generar la luz láser se requiere de tres elementos esenciales indicados en la Figura 2.5: 1) un medio de ganancia que amplifica la luz, 2) una fuente de bombeo que excita el medio de ganancia y 3) una cavidad óptica constituida por dos espejos que direccionan el haz de luz a través del medio de ganancia. A continuación se discutirán estos componentes.

## Medio de ganancia

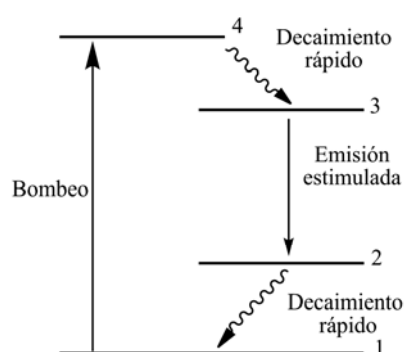
El medio de ganancia de un láser es el sitio donde se da la emisión estimulada, este componente puede ser sólido (cristal de rubí, Titanio-Zafiro), líquido (tinta orgánica disuelta en un solvente) o gaseoso (Helio-Neón, dióxido de carbono). En la emisión estimulada un fotón de radiación incidente  $h\nu_{12}$  interactúa con una molécula que se encuentra en el estado excitado para emitir dos fotones de la misma frecuencia  $h\nu_{12}$  (ver apéndice 1). Mediante este proceso se amplifica la intensidad de la luz. Recordemos que los láseres son dispositivos que aprovechan la emisión estimulada para amplificar la luz (El acrónimo Láser se deriva de sus siglas en inglés: light amplification by stimulated emission of radiation)<sup>19</sup>



**Figura 2.6.** Componentes básicos de un láser. Se distinguen el medio de ganancia, la cavidad óptica la cual está delimitada por los dos espejos  $E_1$  y  $E_2$  y la fuente de bombeo.

Para que la amplificación ocurra, el número de transiciones de absorción en el medio de ganancia debe ser más pequeño que el número de transiciones de emisión. Sin embargo, de acuerdo a la distribución de Boltzmann hay menos moléculas en el estado excitado que en el estado fundamental, lo cual significa que el número total de eventos de absorción es más grande que el número de eventos de emisión. Por lo tanto, para que se favorezca la emisión estimulada se requiere de la inversión de la población. Para que la inversión de población se desencadene es necesario una fuente de bombeo, de la cual hablaremos más adelante.<sup>20</sup>

La inversión de población se puede explicar mediante esquemas de bombeo. Estos esquemas pueden ser de tres y de cuatro niveles. A continuación se explica el esquema de cuatro niveles el cual es propio del Titanio-zafiro y del Neodimio-Yag, medios de ganancia de los láseres de nuestro grupo de investigación.



**Figura 2.7.** Esquema de bombeo de cuatro niveles

En la Figura 2.7 se ilustra el esquema de cuatro niveles. En este esquema se observa que la emisión estimulada se da entre los niveles tres y cuatro. La ventaja de este sistema reside en que la inversión de la población se logra con mayor facilidad. Esto se puede explicar debido a que a temperatura ambiente la gran mayoría de las moléculas se encuentran en el estado fundamental y con bombear lo suficiente, se logra que la población del nivel tres exceda la población del nivel dos. También, esta situación se favorece porque la transición entre los niveles dos y uno es rápida, por lo tanto la población del nivel dos tiene un tiempo de vida corto y en general el número de moléculas en el nivel dos es despreciable en comparación con el nivel uno y el nivel tres.

### Fuentes de bombeo

Existen dos formas de bombear o excitar el medio de ganancia: la excitación óptica y la excitación eléctrica. Para la excitación óptica se utiliza una fuente de luz de alta intensidad como por ejemplo lámparas continuas y láseres. Para la excitación eléctrica se utilizan descargas eléctricas intensas, estas descargas pueden ser continuas o de pulsos cortos.

### Cavidad óptica

Después de excitar el medio de ganancia con una fuente de bombeo y de alcanzar la inversión de población, la luz de una frecuencia específica puede ser amplificada. Desafortunadamente, una sola pasada del haz de bombeo a través del medio de ganancia no amplifica mucho la intensidad de la luz. La efectividad de la amplificación aumenta significativamente cuando el medio de ganancia se coloca entre dos espejos ( $E_1$  y  $E_2$ ), los cuales tienen un alto grado de reflectividad (ver Figura 2.6). El medio de ganancia entre los dos espejos se le conoce como cavidad o resonador óptico. Solamente el haz de luz que

viaja a lo largo del resonador y se regresa puede ser amplificado. En un láser, uno de los espejos es 100% reflectivo y el otro es menos del 100%, esto permite que salga algo de luz del resonador. En resumen, la cavidad óptica es el mayor componente de un láser, rodea el medio de ganancia y produce un mecanismo de retro-alimentación de fotones generados en el medio de amplificación.<sup>20</sup>

En la cavidad óptica se forman las ondas electromagnéticas estacionarias, estas solamente se generan cuando existe un número entero de mitades de longitudes de onda entre los espejos, de acuerdo a la ecuación:

$$L = m \left( \frac{\lambda}{2} \right) \quad (2.51)$$

donde  $L$  es la distancia que separa los dos espejos (ver Figura 2.6),  $\lambda$  es la longitud de onda de emisión y  $m$  corresponde a un posible modo longitudinal de la cavidad. Se le denomina modo longitudinal a cada componente espectral que se forma a lo largo del eje del resonador con una longitud de onda característica.

Hasta el momento se ha explicado el proceso para generar los fotones por emisión estimulada, los cuales se caracterizan por tener la misma energía que el fotón incidente y por presentar coherencia espacial y temporal. A continuación se pretende explicar la forma como se generan los pulsos láser ultracortos, lo cual ha sido relevante en este proyecto de investigación, pues gracias a esta técnica ha sido posible estudiar los procesos a nivel molecular que se dan en el orden de los femtosegundos.

Hasta hace aproximadamente una década, los láseres de tintas eran utilizados para generar los pulsos láser ultracortos. Ahora, ellos han sido reemplazados por tecnología de láseres en el estado sólido y láseres de fibra. En nuestro caso hablaremos en particular sobre el láser en el estado sólido Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para generar los pulsos láser ultracortos se requiere de la técnica acoplamiento de modos (en inglés se conoce como mode-locking). Con esta técnica es posible producir pulsos del orden de los picosegundos ( $10^{-12}$  s) o femtosegundos ( $10^{-15}$  s). En un láser típico cada modo longitudinal oscila de forma independiente, es decir, las fases relativas entre los modos son aleatorias  $\Delta\varphi = f(t)$ . Si por el contrario la fase relativa entre los modos tiene la relación

fija  $\Delta\varphi = \textit{constante}$ , entonces en este caso se acoplan los modos y se forman los pulsos. La secuencia de pulsos ocurre con un periodo  $T$  dado por la ecuación:

$$T = \frac{2L}{c} \quad (2.52)$$

donde  $L$  es la distancia de la cavidad del láser y  $c$  la velocidad de la luz. En resumen, el ajuste de los modos longitudinales origina un tren de pulsos con un periodo de repetición,  $T$ , igual al tiempo de ida y vuelta en el resonador.

La duración del pulso depende del número de modos longitudinales, a su vez, la cantidad de modos depende del ancho de banda del medio de ganancia. Cuando la distribución espectral es gaussiana la duración del pulso  $\Delta\tau_p$  está dado por:

$$\Delta\tau_p = \frac{0.441}{\Delta\nu_L} \quad (2.53)$$

donde  $\Delta\nu_L$  es la diferencia entre el primer modo y el último modo longitudinal. De acuerdo a la ecuación (2.53) se tiene que entre más ancha sea la banda del espectro de emisión del medio de ganancia, mayor cantidad de modos longitudinales se pueden acoplar y por lo tanto el pulso tendrá una menor duración. Cuando el pulso satisface (2.53) se dice que éste está limitado por transformación.

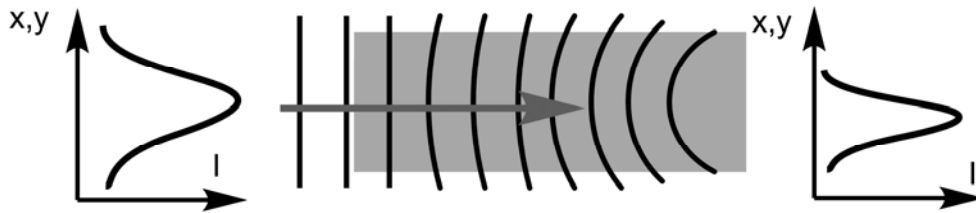
Después de explicar que para generar los pulsos laser ultracortos, las fases deben coexistir en una relación fija, uno se pregunta ¿cómo es posible ajustar las fases de los modos longitudinales tal que éstos tengan una relación fija  $\Delta\varphi = \textit{constante}$ ? La respuesta está en el efecto de auto-enfoque Kerr. Este efecto ha sido conocido por largo tiempo en óptica no lineal, e implica que el índice de refracción ( $n$ ) del medio depende de la intensidad ( $I$ ) de la luz de acuerdo a la ecuación:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.54)$$

donde  $n_0$  se refiere al índice de refracción del medio y  $n_2$  es un valor constante del orden de  $1 \times 10^{-13}$ . Si la intensidad corresponde a un valor muy pequeño este término se desprecia, si por el contrario la intensidad es un valor grande entonces el índice de refracción tiene un efecto significativo en el sistema y se da el auto-enfoque Kerr.



En la Figura 2.8 se observa que el índice de refracción presenta un perfil gaussiano, además se puede ver que el aumento del índice de refracción en el medio reduce el ancho del perfil de la intensidad, debido a que el índice es mayor en el eje de propagación que en los extremos. Este comportamiento es semejante a tener una lente en el medio.



**Figura 2.8.** Evolución del perfil de intensidad gaussiano

Como se puede notar, para que se formen los pulsos láser ultracortos en la cavidad óptica, es necesario que se formen nuevas componentes y a su vez éstas tengan una relación de fase constante, lo cual es posible gracias al autoenfoque-Kerr. A continuación se explica en forma muy breve el fenómeno a través del cual se forman las nuevas componentes.

Cuando un pulso ultracorto de alta intensidad atraviesa un medio, éste induce un aumento del índice de refracción como consecuencia del autoenfoque-Kerr. Esta variación del índice de refracción se manifiesta en el desplazamiento de la fase del pulso, lo cual conduce un cambio de las frecuencias del pulso, a éste fenómeno se le conoce como automodulación de la fase. La siguiente ecuación representa un pulso ultracorto:

$$E(t) = A(t) \exp i \{ \omega_0 t - k_0 z \} \quad (2.55)$$

donde  $E(t)$  es el campo eléctrico en función del tiempo,  $A(t)$  es el factor de la amplitud dependiente del tiempo y el restante factor corresponde a la fase, la cual está constituida por la frecuencia angular central  $\omega_0$  y el número angular  $k_0$ . La fase temporal del pulso se puede modular gracias a la dependencia de  $k_0$  con el índice de refracción de acuerdo a la ecuación:

$$k_0(n) = \frac{\omega_0}{c} (n_0 + n_2 I(t)) \quad (2.56)$$

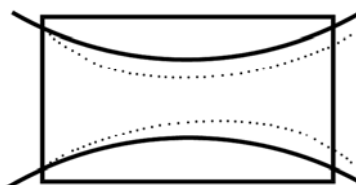
donde  $c$  es la velocidad de la luz. Al sustituir la expresión (2.56) en la ecuación (2.55) y al derivar el factor correspondiente a la fase se obtiene:

$$\omega = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2 z}{c} \frac{dI(t)}{dt} \quad (2.57)$$

Esta ecuación corresponde a la frecuencia instantánea de un pulso  $\omega(t)$ , donde el término  $\frac{dI(t)}{dt}$  muestra una dependencia de la frecuencia instantánea con la intensidad del pulso. Si esta derivada es positiva las nuevas componentes espectrales son de frecuencias pequeñas, pero si la derivada se hace negativa entonces las nuevas componentes espectrales tienen frecuencias grandes. Si la derivada es cero entonces  $\omega = \omega_0$  y esta frecuencia corresponde al máximo de la intensidad.

Para lograr que el oscilador ingrese al modo de pulsos, es decir, que se dé el autoenfoco Kerr y la automodulación de la fase, primero se requiere que el medio de ganancia sea bombeado con un haz de suficiente intensidad de tal manera que se encienda el autoenfoco Kerr. De esta forma se logra que la emisión o lásero inicial (luz continua) con un perfil de baja intensidad (fases aleatorias), evolucione a un lásero pulsado con un perfil de mayor intensidad (fases fijas). Cuando el oscilador está emitiendo luz continua predomina uno de los modos longitudinales, hay pérdida de fotones y la cavidad del oscilador no es estable, esto se representa en la Figura 2.9 con un haz de cintura grande (línea continua). Cuando en el oscilador se enciende el autoenfoco Kerr, se agrupan muchos modos longitudinales y la cavidad se torna estable, esto se representa en la Figura 2.9 con el haz de menor cintura (línea no continua). En la práctica esto se consigue sólo con perturbar ligeramente la cavidad, ya sea haciendo vibrar un espejo o moviendo uno de los prismas. En muchos casos el ajuste de fases se logra colocando una ranura en la cavidad de tal forma que esta bloqueé la propagación del campo a menos que se encienda el autoenfoco Kerr, a esta clase de osciladores se les conoce como de ranura dura. Existen osciladores que no requieren el uso de una apertura física (osciladores de ranura blanda), sino que la cavidad está diseñada a ser estable para algunos arreglos de los espejos sólo cuando está encendido el autoenfoco Kerr. En segundo lugar, después de que se enciende el

autoenfoco Kerr, se da la automodulación de la fase con la formación de las nuevas componentes espectrales de baja y alta frecuencia.

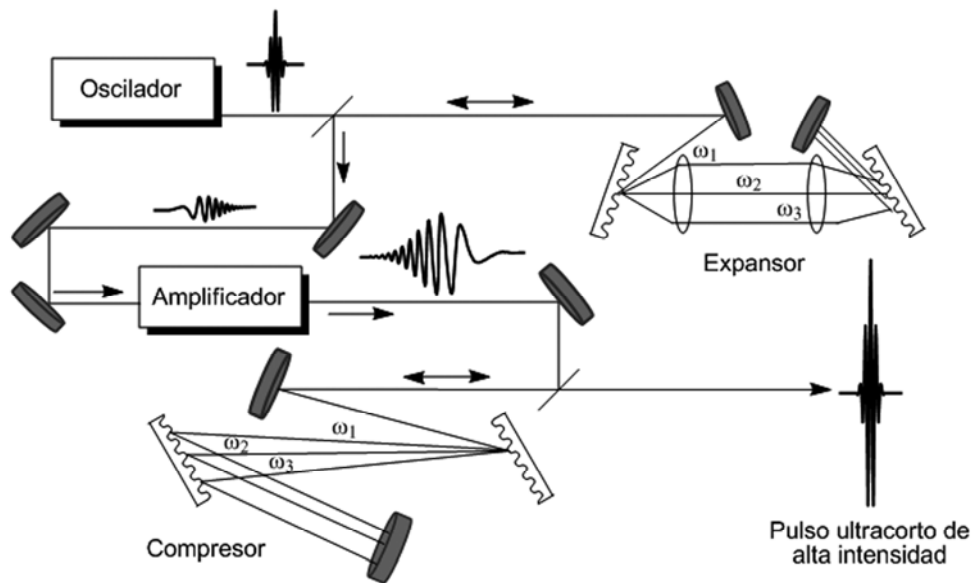


**Figura 2.9.** Oscilador de ranura blanda. Las líneas continuas representan el perfil a intensidad baja y las líneas punteadas el perfil de intensidad con el autoenfoco Kerr.

### 2.2.2.2 Amplificación de los pulsos

En la sección anterior se explicó la forma como se forman los pulsos láser ultracortos. A continuación se detalla la manera de amplificar los pulsos. Es necesario amplificarlos para obtener una mayor población de moléculas excitadas y de esta forma favorecer la detección, ya sea con el experimento de suma de frecuencias o con el de absorción transitoria, los cuales se explicarán más adelante. Normalmente la energía de los pulsos resultantes de un láser de femtosegundos no sobrepasa unos cuantos nanojulios (nJ).<sup>20</sup>

La intensidad de los pulsos emitidos desde un oscilador se puede incrementar en dispositivos llamados amplificadores. Existen varias clases de amplificadores, no obstante, se hará énfasis en la amplificación de pulsos dispersos, los cuales se utilizaron para realizar los diferentes experimentos de este proyecto de investigación. Un amplificador de pulsos dispersos consta de un expansor temporal del pulso, de un sistema amplificado regenerativo y de un compresor temporal del pulso como se indica en la Figura 2.10. Antes de describir cada etapa, primero se hablará de los procesos de dispersión que presentan los pulsos ultracortos y en los cuales se basa la expansión y compresión temporal de los pulsos.



**Figura 2.10.** Sistema amplificado para generar los pulsos láser ultracortos de alta intensidad. Este sistema consta de un amplificador donde se incrementa la energía del pulso, un expansor (se expande temporalmente el pulso) y un compresor (se comprime temporalmente el pulso) donde  $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$ .

La dispersión es el fenómeno físico mediante el cual las longitudes de onda se propagan a diferentes velocidades. Estas variaciones en la velocidad de propagación dependen del índice de refracción del material, lo cual hace que la luz para distintas longitudes de onda se refracte de manera diferente. Este fenómeno se observa cuando la luz atraviesa un material por ejemplo: un lente o un prisma. El efecto de la dispersión se puede observar, también, en los pulsos láser ultracortos. Para los láseres de femtosegundos las propiedades de dispersión del medio de ganancia y los elementos ópticos del resonador afectan significativamente la duración del pulso. A continuación se pretende explicar los cambios que presenta un pulso al viajar a través de componentes ópticos.

El campo eléctrico ( $E$ ) de un pulso está dado por:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp i\{\omega t + \varphi(\omega)\} d\omega \quad (2.58)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $\varphi$  es la fase. La fase  $\varphi(\omega)$  se puede expresar en términos de una expansión de Taylor alrededor de una frecuencia central  $\omega_0$ :

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.59)$$

De esta ecuación el primer término no influye en la forma temporal del pulso, solamente contribuye en el desplazamiento de la fase. El segundo término tampoco influye en la forma temporal del pulso, este sólo describe el tiempo de retraso de la propagación del pulso a través de un medio. Si la forma temporal del pulso no cambia, entonces el pulso continúa siendo limitado por transformación (un pulso que satisface la ecuación (2.53)). Al considerar el tercer término tenemos que la forma temporal del pulso cambia y se dice que el pulso no es limitado por transformación

Tras sustituir (2.59) en (2.58) se obtiene:

$$E(t) = \exp(i\omega_0 t + \varphi(\omega_0)) \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp i\Delta\omega \left\{ t + \varphi'_{\omega_0} + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega \right\} d\omega \quad (2.60)$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia angular central,  $\varphi$  es la fase,  $t$  es el tiempo y  $\Delta\omega$  es un valor constante. Esta ecuación corresponde al producto de dos factores, el primer factor define la fase de la onda de acarreo gracias a  $\varphi(\omega_0)$  y el segundo factor se aproxima a una gaussiana, la cual permite que se prenda y se apague la señal. Si en el segundo factor sólo consideramos hasta el término  $\varphi'_{\omega_0}$  el cual se denomina retraso de grupo  $\tau_g$ , entonces decimos que el pulso continúa siendo limitado por transformación. El  $\tau_g$  redefine el origen temporal del pulso y se define como el tiempo que transcurre antes de que aparezca la señal. Si el pulso recorre una distancia  $L$ , entonces se habla de la velocidad de grupo  $V_g$  y se define por la ecuación:

$$V_g = \frac{L}{\tau_g} \quad (2.61)$$

En resumen, el significado físico del integrando de la ecuación (2.60) considera que  $\tau_g$  es el tiempo requerido para que la componente espectral del pulso viaje con la velocidad de grupo  $V_g$ , a través de un medio de longitud  $L$ .<sup>20</sup>

Si en el segundo factor de la ecuación (2.60) consideramos hasta el término  $\varphi''_{\omega_0}$  entonces se dice que el pulso ya no es limitado por transformación. Este término describe el segundo orden de dispersión y afecta la forma temporal del pulso. Este factor ya no es independiente de la frecuencia angular, sino que cada componente adquiere un retraso dependiente de su frecuencia. Al tercer término  $\varphi''_{\omega_0}$  se le conoce como dispersión del retraso de grupo GDD (por sus iniciales en inglés Group Delay Dispersion). El segundo orden de dispersión juega un papel importante para pulsos inferiores a los cientos de femtosegundos, pero no para pulsos más largos, donde este efecto se desprecia.

Considérense dos componentes espectrales  $\omega_2$  y  $\omega_1$  con  $\omega_2 > \omega_1$ . Si al pasar por un dispositivo óptico ocurre que la componente de menor frecuencia recorre una distancia más grande que la de mayor frecuencia, se dice que ocurre una dispersión natural de retardo GDD+. Por el contrario, si la componente de menor frecuencia recorre una distancia más pequeña, entonces se tiene un GDD-. Cuando se desea expandir o comprimir un pulso temporalmente, hacemos uso del GDD+ y del GDD- respectivamente (ver Figura 2.10). Cuando un pulso del orden de los femtosegundos atraviesa un dispositivo óptico, el tiempo de duración del pulso cambia y se define por:

$$\Delta\tau_g = \varphi''_{\omega_0} (\omega_2 - \omega_1) \quad (2.62)$$

donde  $\Delta\tau_g$  es la medida de la duración del pulso después de atravesar un material. Si el valor de GDD es significativo, entonces el pulso puede resultar con una duración muy grande. Es importante destacar que este pulso ya no es limitado por transformación.

### **Expansión y compresión de pulsos ultracortos**

Los pulsos se pueden expandir o comprimir temporalmente con rejillas de difracción o prismas. Un pulso se expande o comprime temporalmente cuando este pasa del régimen de los femtosegundos a cientos de picosegundos o viceversa. Para expandir o comprimir un pulso se requiere de arreglos de prismas o rejillas que le impregnen al sistema GDD+ y GDD- respectivamente. (Ver Figura 2.10)

La expresión analítica de la dispersión de retardo de grupo neto empleando el expansor de la Figura 2.10 es:

$$GDD = \frac{8\pi^2 c}{\omega_0^3 d^2 \cos^2 \beta} (2f - 2s) \quad (2.63)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\omega_0$  es la frecuencia angular central,  $d$  es el periodo de la rejilla de difracción en metros,  $\beta$  es el ángulo de difracción para la longitud de onda central,  $f$  es la distancia focal del telescopio en el expansor y  $s$  es la distancia de las lentes a las rejillas del expansor.

La expresión analítica de la dispersión de retardo del grupo neto empleando el compresor de la Figura 2.10 es:

$$GDD = \frac{-8\pi^2 c}{\omega_0^3 d^2} \times \frac{1}{\left\{1 - \left[ \sin \alpha - \left( \frac{\lambda_0}{d} \right) \right]^2 \right\}^{3/2}} \times Lg \quad (2.64)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\omega_0$  es la frecuencia angular central,  $d$  es el periodo de la rejilla de difracción en metros,  $\alpha$  es el ángulo de incidencia respecto a la normal,  $Lg$  es la distancia entre las rejillas y  $\lambda_0$  es la longitud de onda central del pulso.

La expansión de los pulsos ultracortos resuelve el problema de las altas intensidades en el amplificador, puesto que la intensidad de los pulsos ultracortos está por encima del umbral de daño del medio de ganancia del amplificador. Finalmente, un pulso se comprime con el objetivo de restablecer sus propiedades temporales con respecto aquellas que provienen del oscilador.

### **Amplificador regenerativo**

Un amplificador regenerativo es un dispositivo utilizado para aumentar la intensidad de los pulsos ultracortos. Este consiste de un medio de ganancia (Ti:Zafiro), una cavidad óptica y un haz de bombeo (Nd:YAG). A diferencia de un láser convencional, en la cavidad óptica del amplificador hay celdas pockels  $\lambda/4$ , platos de onda y polarizadores. En conjunto estos elementos contribuyen a que el haz realice varios viajes de ida y regreso dentro del resonador, es decir, estos elementos hacen que el haz permanezca durante un tiempo suficientemente largo en la cavidad para ser amplificado. La permanencia y salida del haz en

el resonador se controla mediante la polarización de la luz con los elementos anteriormente mencionados.<sup>20</sup>

En resumen, después de que se generan los pulsos en el oscilador estos se expanden temporalmente en el expansor y luego ingresan a la cavidad óptica del amplificador. A este tren de pulsos que ingresa al resonador, se le denomina pulsos semilla. Los pulsos semilla son atrapados en la cavidad óptica con la finalidad de que pasen varias veces por el medio de ganancia (alrededor de 10-20 veces). Cada vez que el pulso pasa por el medio de ganancia, éste se amplifica. A su vez el medio de ganancia es bombeado con un láser de nanosegundos Nd:YAG, con la finalidad de desencadenar la emisión estimulada, proceso encargado de suministrar la energía para la amplificación del pulso. Finalmente, los pulsos amplificados pasan al compresor, donde se restablecen las propiedades temporales. (Ver Figura 2.8)

### 2.2.2.3 Técnica inicio-prueba

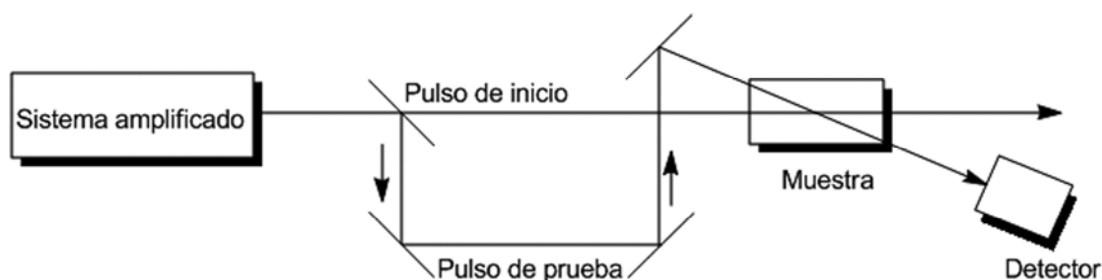
El método de inicio-prueba fue desarrollado para compensar las limitaciones de los detectores en cuanto a la resolución temporal. De acuerdo a este método ningún detector requiere de una respuesta temporal ultrarrápida para registrar la dinámica de los fenómenos que ocurren en el tiempo de escala de pico o femtosegundos.<sup>20,21</sup> La técnica inicio-prueba se muestra en la Figura 2.11. Los pulsos láser amplificados que provienen del compresor se dividen en dos haces, el haz de inicio y el haz de prueba. El haz de prueba presenta un retraso temporal con respecto al haz de inicio. Este retraso se controla mediante una etapa de retraso (platina, ver Figura 2.11) de alta precisión (resolución de movimiento de 0.1  $\mu\text{m}$ , desplazamiento total de 600 mm y rapidez de cambio de 200  $\text{mm s}^{-1}$ ). El retraso del haz de prueba con respecto al haz de inicio está dado por:

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{c} \quad (2.65)$$

donde  $\Delta x$  son las diferentes ubicaciones de la platina. La señal del detector depende del retraso del haz de prueba con respecto al haz de inicio,  $\Delta t$ . La dinámica de los estados excitados se logra monitorear mediante el registro de la señal obtenida a diferentes posiciones de la platina. El tiempo de resolución de este método no depende del tiempo de respuesta del detector pero sí de la duración del pulso.<sup>20</sup>



Para registrar las señales de los experimentos que emplean la técnica inicio prueba se utilizaron detectores fotoeléctricos, estos se caracterizan por liberar electrones cuando son expuestos a la luz. Dentro de este grupo se encuentran el fotomultiplicador y el fotodiodo, los cuales se emplearon para el desarrollo de este proyecto de investigación. El primer detector se suele emplear para registrar intensidades bajas y el segundo para registrar intensidades más altas: Ambos detectores tiene un solo canal de detección. Como la señal eléctrica de los detectores fotoeléctricos está pulsada, entonces es pertinente combinar el detector con el osciloscopio para monitorear la evolución temporal de la señal óptica. Finalmente, como las señales moduladas provenientes de la combinación detector-osciloscopio son pequeñas, para contrarrestar esta limitante se recurre a la amplificación de estas señales con el dispositivo amplificador de señales moduladas (Lock-in amplifier). Este dispositivo utiliza una frecuencia de referencia y como consecuencia sólo las señales eléctricas que tengan la misma frecuencia que la de referencia serán amplificadas y las señales de otra frecuencia no serán amplificadas. De esta forma se elimina el ruido de la señal.



**Figura 2.11.** Técnica de inicio-prueba cuando el pulso de inicio y el pulso de prueba tienen diferentes frecuencias. Las flechas representan la etapa de retraso.

#### 2.2.2.4 Experimento: Absorbancia transitoria

La absorbancia transitoria es un experimento en el cual se emplea la técnica inicio-prueba. Este experimento se utiliza con frecuencia para estudiar las transiciones electrónicas, para monitorear intermediarios y productos fotoquímicos.<sup>20</sup> En un experimento de absorbancia transitoria el pulso de inicio promueve una fracción de moléculas desde el estado fundamental al estado excitado, es decir, se observa una perturbación de la distribución de Boltzmann. Como consecuencia, existen menos moléculas en el estado fundamental que las

que habían antes de la excitación, en comparación con el estado excitado, donde hay ahora más moléculas. Por lo tanto, el pulso de prueba, el cual está retrasado con respecto al pulso de inicio por  $\Delta t$ , ahora excita las especies previamente excitadas. En esencia, la espectroscopia de absorción transitoria es “un espectro de absorción de un espectro de absorción”. Para realizar un experimento de absorción transitoria se requiere que la transición desde un estado excitado a otro estado excitado más alto, sea permitida y cuente con un momento dipolar bastante grande para que el proceso sea observado.<sup>22</sup>

Para monitorear la absorción se mide la intensidad del pulso de prueba sin excitar inicialmente la molécula ( $I_0$ ) y la intensidad del pulso excitando la molécula ( $I$ ), de tal forma que se pueda obtener la diferencia de absorción  $\Delta A$ , de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log \left( \frac{I_0 - \Delta I}{I_0} \right) = -\log \left( 1 - \frac{\Delta I}{I_0} \right) \quad (2.66)$$

donde  $\Delta I$  es la diferencia entre  $I_0$  e  $I$ .

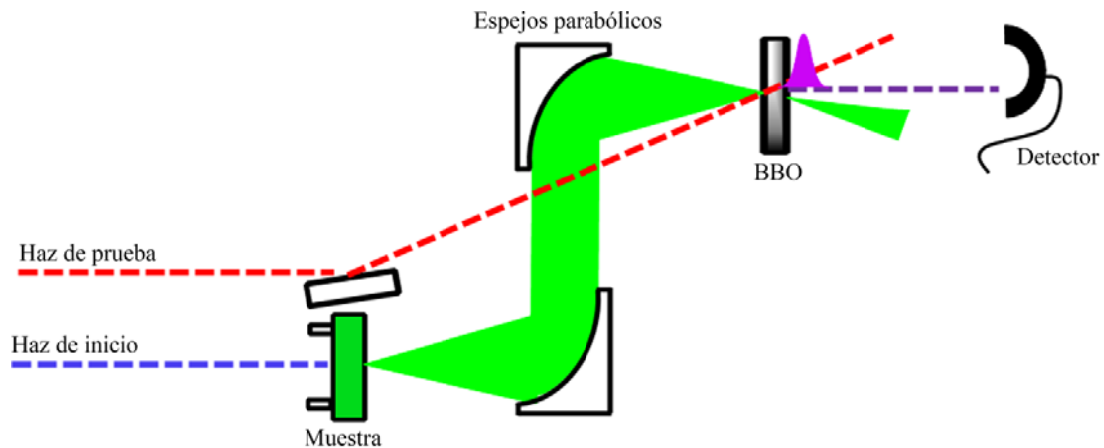
Normalmente, no se sabe cuál es el estado superior al cual se excita la molécula después de que el pulso de prueba ha incidido sobre el compuesto, sin embargo, esto provee una forma de medir el tiempo de vida del estado previamente excitado, lo cual es importante para comprender la dinámica de los estados excitados de una molécula.

Un espectro de absorción transitoria es una gráfica de  $\Delta A$  absorción en función de la longitud de onda de detección de la absorción. El espectro de absorción consiste en múltiples curvas las cuales representan diferentes tiempos después de que la luz láser incide sobre la muestra.

#### 2.2.2.5 Experimento: Fluorescencia por suma de frecuencias

Este experimento, al igual que el de absorción transitoria utiliza la técnica de inicio-prueba. Este consiste en excitar una muestra con un tren de pulsos de inicio dentro de la zona espectral UV-Vis. Una vez la molécula ha sido excitada empieza a fluorescer, la fluorescencia resultante se recolecta con dos espejos parabólicos y se enfoca en un cristal

de beta borato de bario ( $\beta$ -BBO) junto con un segundo tren de pulsos de 780 nm (prueba), para obtener un tercer pulso como se muestra en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Esquema general de la técnica suma de frecuencias.

El cristal  $\beta$ -BBO es un cristal uniaxial negativo tipo I el cual consta de tres ejes, dos ejes ordinarios y un eje extraordinario denominado eje óptico. Estos cristales anisotrópicos se caracterizan por tener uno de los ejes con un índice de refracción distinto a los otros dos ejes. Se dice que este cristal es uniaxial porque tiene un solo eje óptico y es birrefringente o de doble refracción. La birrefringencia de un cristal uniaxial negativo se da cuando el índice de refracción de los dos ejes idénticos (ejes ordinarios) es mayor que el índice de refracción del eje extraordinario. Para generar la suma de frecuencias en esta clase de cristales, la fase de la onda irradiada al inicio del cristal debe ser igual a la fase de la onda irradiada a lo largo del cristal, por ello se requiere que:

$$2k_{\omega} = k_{2\omega} \quad (2.67)$$

donde  $k$  es el número de onda y  $\omega$  es la frecuencia angular. Esta expresión se le conoce como “condición de ajuste de fases” y se deriva del tratamiento del fenómeno de óptica no lineal. Recordemos que el fenómeno de óptica no lineal es una consecuencia de la interacción de la alta intensidad de luz con la materia.

Bajo la restricción impuesta por la ecuación (2.67) habrá interferencia constructiva de todas las ondas electromagnéticas generadas en cualquier punto del cristal. Para ello en los

cristales tipo I, el haz de prueba y la emisión de fluorescencia deben ingresar paralelos a la polarización del eje ordinario y la suma de frecuencias resultante será irradiada con polarización perpendicular a esta dirección. La resultante de la suma de frecuencias está dada por la ecuación:

$$\omega_{res} = \omega_{pru} + \omega_{fluor} \quad (2.68)$$

donde  $\omega_{res}$  es la frecuencia resultante,  $\omega_{pru}$  es la frecuencia del pulso de prueba y  $\omega_{fluor}$  es la frecuencia de la fluorescencia. En este caso la condición de ajuste de fases corresponde a:

$$\bar{k}_{res} = \bar{k}_{pru} + \bar{k}_{fluor} \quad (2.69)$$

donde  $\bar{k}$  es la dirección de propagación. Esta ecuación corresponde a la suma vectorial del haz de prueba con la fluorescencia de acuerdo a la Figura 2.12. En los textos aparece que al haz de prueba se le suele llamar campo idler y corresponde a la frecuencia más baja, al haz de fluorescencia se le denomina campo señal y corresponde a la frecuencia intermedia y a la resultante se le conoce como campo de bombeo y corresponde a la frecuencia más alta.<sup>20</sup>

Como la intensidad del pulso de prueba es constante, entonces, la intensidad de la señal resultante del proceso de suma de frecuencias es proporcional a la intensidad de emisión en el momento de arribo del pulso de prueba. La evolución temporal de la fluorescencia con resolución de femtosegundos se obtiene mediante mediciones de la intensidad de la señal resultante variando el retraso temporal entre el pulso de inicio y el pulso de prueba. Por lo tanto, entre más grande sea el retraso entre los pulsos, menor será la intensidad de fluorescencia.<sup>4</sup> Como resultado se obtiene el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. Este es el principal resultado de esta técnica, el cual permite el análisis de la dinámica de estados excitados.

#### 2.2.2.6 Ajustes de los datos

La señal obtenida durante los experimentos de absorbancia transitoria y de suma de frecuencias son el resultado de la convolución de las funciones gaussianas: del pulso de inicio, del pulso de prueba y de la función temporal de la fluorescencia o absorbancia, esta última función tiene un comportamiento exponencial. Después de convolucionar la función del pulso de inicio con la función de decaimiento, de convolucionar esta resultante con el

pulso de prueba, de aplicar la ley de asociatividad y de conmutividad de la operación de convolución se obtiene la expresión:

$$I_{señal}(t_r) = \int_{t=-\infty}^{t=\infty} \left\{ \int_{t=-\infty}^{t=\infty} I_i(t') \cdot I_g(t-t') dt' \right\} \cdot e^{-\frac{(t-t_r)}{\tau}} dt \quad (2.70)$$

donde la integral entre los corchetes corresponde a la señal de correlación cruzada  $I_{cc}(t)$  debido al pulso de inicio y al pulso de prueba. Esta integral da como resultado otra gaussiana cuya expresión es:

$$I_{cc}(t) \propto e^{-\frac{t^2}{2\mathfrak{z}_{cc}^2}} \quad (2.71)$$

donde  $\mathfrak{z}_{cc}$  está definido por:

$$\mathfrak{z}_{cc} = \frac{(FWHM_{cc})}{2.35} \quad (2.72)$$

donde  $FWHM_{cc}$  (función de respuesta) se obtiene experimentalmente. Este parámetro en los experimentos de suma de frecuencias se estimó mediante los experimentos de correlación cruzada, correspondientes a la detección de la suma directa de las frecuencias del pulso de inicio y del pulso de prueba (tercer armónico). En el caso de los experimentos de absorbancia transitoria, las señales observadas ocurren en ventanas de tiempo superiores a la función de respuesta, por lo tanto la estimación experimental de la función de respuesta no es crucial en el análisis de la mayoría de los datos.

Al sustituir la expresión (2.71) en la expresión (2.70) se obtiene:

$$I_{señal}(t_r) = \int_{t=-\infty}^{t=\infty} I_{cc}(t) \cdot e^{-\frac{(t-t_r)}{\tau}} dt \quad (2.73)$$

Esta expresión es el resultado de la convolución de una gaussiana centrada en  $t = 0$  con el decaimiento exponencial de la señal. Para realizar el tratamiento de los datos, se utiliza el programa datafit, el cual fue diseñado en el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química. De estas funciones convolucionadas pretendemos extraer los tiempos  $\tau$  pero para ello el programa datafit debe ser alimentado con el valor de la función de respuesta ( $FWHM_{cc}$ ).

Para realizar el ajuste de las múltieponenciales se empleó el método de mínimos cuadrados no lineal de Levenberg-Marquadt. En general, este método consiste en ajustar a funciones exponenciales una serie de datos experimentales. El mejor ajuste se consigue cuando se minimiza el valor de  $\chi^2$ , el cual representa la suma de los cuadrados de la diferencia entre los valores experimentales y los predichos por el ajuste de acuerdo a:

$$\chi^2(p) = \sum_{j=1}^N [f_{\text{exp}}(t_j) - f_0(t_j, p)]^2 \quad (2.74)$$

donde  $p$  se refiere a los parámetros,  $N$  es el número de datos experimentales,  $t$  es el tiempo,  $f_{\text{exp}}$  es la función exponencial y  $f_0$  la función derivada del ajuste.<sup>23</sup>

El valor de  $\chi^2$  se minimiza refinando los parámetros mediante iteraciones sucesivas. En el programa datafit se proponen inicialmente los parámetros, posteriormente el programa realiza un proceso iterativo con la finalidad de minimizar  $\chi^2$ . Los métodos de mínimos cuadrados no lineal difieren entre sí, principalmente en el procedimiento empleado para determinar la dirección de los valores y estos métodos pueden ser clasificados de acuerdo al orden máximo de la derivada empleada en el cálculo. Los ajustes dan información sobre el tiempo  $\tau$  en que decae la señal.

### 2.3 Cálculos computacionales<sup>1,24-27</sup>

Además de los experimentos de absorbancia transitoria y de suma de frecuencias, también se incluyeron cálculos teóricos del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), con la finalidad de comprender como el ordenamiento de los estados puede estar relacionado con las observaciones experimentales. En esencia, estos cálculos nos dan información sobre las energías relativas de los singuletes y tripletes, incluyendo el efecto del

disolvente. También nos permiten obtener información sobre el carácter de distintos estados electrónicos mediante el análisis de orbitales de Kohn-Sham. A continuación se explica en forma muy breve los fundamentos de estos cálculos.

Esencialmente, la metodología a seguir en los cálculos computacionales fue:

1. Optimización de la geometría del estado basal con la teoría del funcional de la densidad (DFT).
2. Cálculo de energías de excitación vertical con TD-DFT.
3. Optimización de la geometría del estado excitado con TD-DFT.

Primero se explicarán los cálculos DFT y posteriormente los cálculos de TD-DFT, puesto que estos últimos extienden las ideas fundamentales de la teoría del funcional de la densidad para el estado fundamental a fenómenos dependientes del tiempo. Esto permite el estudio de excitaciones electrónicas, las cuales han sido relevantes durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

### 2.3.1 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad se basa en el cálculo de la energía electrónica, a partir de la densidad electrónica, por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional de la densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . La ventaja de esta formulación radica en el hecho de que mientras la función de onda es una función en un espacio de  $3N$  variables, donde  $N$  es el número de electrones en el sistema, la densidad depende solamente del vector tridimensional  $\vec{r}$ . La densidad electrónica está dada en términos del cuadrado del valor absoluto de la función de onda electrónica mediante la expresión:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi|^2 d\tau \quad (2.75)$$

donde  $d\tau$  denota la integración con respecto a todas las coordenadas de espín y de todas las coordenadas espaciales con excepción de una. La densidad electrónica denota la densidad de probabilidad de encontrar a un electrón en las posiciones  $\vec{r}$ .

El punto de partida de la teoría del funcional de la densidad lo constituyen los teoremas de Hohenberg y Kohn. El primero establece que la densidad electrónica del estado basal  $\rho_0(\vec{r})$  determina el potencial externo  $V_{ext}$  dentro del Hamiltoniano electrónico.

$$H_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext} \quad (2.76)$$

Como la densidad electrónica establece el número de electrones, entonces  $\rho_0(\vec{r})$  fija el Hamiltoniano y por ende la función de onda y la energía electrónica. La energía electrónica de una molécula en el estado basal se puede escribir como la suma de los valores promedio o esperados de la energía cinética electrónica  $T$ , de la energía repulsión electrón-electrón  $V_{ee}$  y la energía núcleo-electrón  $V_{Ne}$ , de acuerdo a la ecuación:

$$E_0 = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] \quad (2.77)$$

de esta ecuación se conoce la cantidad  $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$  descrita por:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \left( - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r} \right) d\vec{r} \quad (2.78)$$

donde  $Z$  es el número atómico y  $\alpha$  hace referencia al núcleo.  $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$  es el funcional correspondiente a la atracción entre núcleos y electrones y está relacionada con el potencial externo. Las cantidades  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$  y  $T[\rho_0]$  las cuales son independientes del potencial externo, se desconocen.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn indica que  $\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0]$  dará la energía basal del estado electrónico sí y solo sí, la densidad de inicio es la del estado basal, es decir,

$$E_0 < \bar{T}[\tilde{\rho}] + \bar{V}_{ee}[\tilde{\rho}] + \bar{V}_{Ne}[\tilde{\rho}] \quad (2.79)$$

donde  $\tilde{\rho}$  es una densidad de prueba que satisface las condiciones a la frontera. De acuerdo a lo anterior se puede establecer un método para calcular la energía electrónica, de tal forma que si se varía  $\tilde{\rho}$  hasta minimizar  $\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \bar{V}_{Ne}[\rho]$ , entonces es posible obtener una aproximación a  $E_0$ . Este teorema es la base del método de Kohn-Sham (KS), en el cual se basan la mayoría de implementaciones de DFT.

Para calcular el funcional de la energía cinética de los electrones, este funcional se ha dividido en dos partes  $T[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho]$  donde el último término (energía de



correlación) se incluirá en la energía de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho]$ . El término  $T_s[\rho]$  se puede calcular al considerar un sistema de referencia ficticio de  $n$  electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial y cuya función de onda está dada por el determinante de un grupo de orbitales  $\{\theta_i^{KS}\}$ .

$$\psi_s = |u_1^{KS} u_2^{KS} \dots u_n^{KS}| \quad (2.80)$$

$$u_n^{KS} = \theta_i^{KS} \cdot \sigma \quad (2.81)$$

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

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS} \rangle \quad (2.82)$$

donde  $\theta_i^{KS}$  son los orbitales de Kohn-Sham. Estos orbitales serán calculados de tal forma que produzca la densidad electrónica de mínima energía para el potencial de la molécula.

Finalmente, el funcional de la interacción electrón-electrón se divide en dos partes  $V_{ee}[\rho] = V_{repuls-coul}[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$  donde el último término también se incluirá en la energía de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho]$ . El término  $V_{repuls-coul}[\rho]$  se define como la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica  $\rho$ , de acuerdo a la expresión:

$$\bar{V}_{repul-coul}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.83)$$

En resumen, el funcional  $E[\rho]$  está constituido por:

$$E[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \bar{V}_{Ne}[\rho] + \bar{V}_{repul-coul}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.84)$$

donde la energía de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho]$  incluye la energía cinética de correlación, la energía de intercambio, la correlación electrónica y la corrección por autointercambio. En general, la energía de correlación se refiere a la interacción de los electrones en un sistema cuántico relacionada con el hecho de que un sistema está mejor

representado cuando se utilizan más de un determinante de Slater, mientras, la energía de intercambio se deriva del hecho de que la función de onda debe ser antisimétrica a la permutación de dos electrones.

Antes de evaluar los términos de la ecuación 2.84, necesitamos obtener la densidad electrónica del estado fundamental. Por construcción, la densidad electrónica del sistema real es igual a la del sistema no interactuante, entonces se tiene que la densidad está definida por:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.85)$$

La energía del sistema se puede obtener a partir de la  $\rho$  siempre y cuando se conozca el funcional  $E_{xc}$ . Los orbitales de KS que minimizan la ecuación 2.84 satisfacen:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) \right] \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.86)$$

$$\hat{h}^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

donde  $\hat{h}$  es el operador de Kohn-Sham de un electrón. Para poder aplicar el operador  $\hat{h}$  debemos conocer la  $\rho$  por lo que el método de ajuste de los orbitales de KS tiene que ser iterativo hasta conseguir la autoconsistencia, es decir, el cálculo se alimenta inicialmente con una densidad inicial, luego se calculan los orbitales de KS, posteriormente se calcula la densidad (primera iteración), luego los orbitales y así sucesivamente hasta que la densidad y la energía prácticamente no cambien de una iteración a otra. Para aplicar el operador  $\hat{h}$  no sólo basta con conocer la densidad, también, se requiere conocer el potencial de correlación e intercambio  $v_{xc}$  el cual está definido por la derivada funcional de la energía de correlación e intercambio con respecto a la densidad:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.87)$$

El método de Kohn-Sham es formalmente exacto. No obstante, no se conoce el funcional  $E_{xc}[\rho]$  por lo que en la práctica es necesario recurrir a aproximaciones de este

funcional. Por esta razón en las últimas décadas la construcción de nuevos funcionales ha sido un área de extensas investigaciones. Los primeros funcionales de la densidad se construyeron a partir de la aproximación de la densidad local, la cual incluye fórmulas para la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones en un continuo de carga positiva. Posteriormente, los funcionales derivados de la aproximación de la densidad local se mejoraron con los funcionales del gradiente corregido. Usualmente, estos funcionales se dividen en las partes de intercambio y de correlación, estos funcionales a su vez dieron origen a los funcionales híbridos los cuales mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock correspondiente a la energía de intercambio exacto  $E_{\text{int}}$ , la cual está dada por:

$$E_{\text{int}} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{\text{KS}}(1) \theta_i^{\text{KS}}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_j^{\text{KS}}(1) \theta_j^{\text{KS}}(2) \rangle \quad (2.88)$$

donde  $\theta_i^{\text{KS}}$  son los orbitales de KS. En esta ecuación la suma se considera sobre los electrones. Para realizar los cálculos en el estado excitado de los nitroaromáticos nosotros utilizamos el funcional híbrido PBE0, el cual tiene la particularidad de no utilizar parámetros ajustables para coincidir con los resultados experimentales.

Hasta el momento la descripción de los cálculos se ha hecho sin considerar el disolvente, sin embargo, es pertinente considerar el disolvente debido a que nosotros realizamos los experimentos en solución y además encontramos que la polaridad de éste afecta el orden de los estados excitados. Por ejemplo, cuando los electrones que se excitan provienen de un orbital de no enlace a un orbital  $\pi^*$ , es posible que los puentes de hidrógeno debido a solventes polares se vean afectados por la falta de este electrón excitado, originando un aumento de la energía del estado, situación que no se presentaría en caso de que se tratara de un disolvente apolar.

La interacción entre el soluto y el disolvente resulta en una polarización global del disolvente en la región de cada molécula de soluto. Esta polarización del disolvente induce un campo eléctrico, denominado campo de reacción para cada molécula de soluto. Para considerar los efectos del disolvente en la función de onda electrónica molecular del soluto, nosotros utilizamos el modelo del continuo polarizable (PCM). Este modelo trata al disolvente como un dieléctrico homogéneo, el cual es polarizado por el soluto.<sup>28</sup> Este método describe al soluto en una cavidad dentro del solvente y el tratamiento mecanocuántico considera la

interacción entre una molécula del 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 (TD-DFT)

En el apartado anterior se explicó la teoría del funcional de la densidad independiente del tiempo, propio de sistemas en el estado fundamental. En los siguientes párrafos se pretende explicar la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, propio de sistemas en el estado excitado. Esta teoría permite estudiar fenómenos dependientes del tiempo, como es el caso de la interacción radiación materia.

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo parte del teorema de Runge y Gross, quienes generalizaron el teorema de Hohenberg y Kohn para las densidades y los potenciales dependientes del tiempo. Este teorema dice que hay una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica dependiente del tiempo  $\rho(\vec{r}, t)$  y el potencial externo dependiente del tiempo  $V(\vec{r}, t)$ . Esta afirmación implica que al conocer la densidad del sistema, queda determinado el potencial externo y por lo tanto la función de onda, la cual a su vez determina todos los observables del sistema. Lo que significa que todos los observables pueden ser expresados como funcionales de la densidad dependiente del tiempo.

El accionar de DFT se basa en el principio variacional dado por el segundo teorema de Hohenberg y Kohn. El análogo en el caso dependiente del tiempo se basa en la consideración de la acción

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle \quad (2.89)$$

La cual es estacionaria con respecto a la densidad:

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0 \quad (2.90)$$

lo cual conduce al principio variacional en TD-DFT.

El funcional de acción se divide en dos partes, una parte que es independiente del potencial externo  $B[\rho]$  y la otra parte que es dependiente del potencial externo así:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}, t) \nu(\vec{r}, t) \quad (2.91)$$

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\vec{r}) - \hat{V}_{ee}(r) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle \quad (2.92)$$

En analogía a la derivación de las ecuaciones de Kohn Sham independiente del tiempo, en TD-DFT también se asume un sistema de referencia de electrones no interactuantes. El método de Kohn Sham dependiente del tiempo también considera que la densidad del sistema no interactuante es la misma que la del sistema interactuante. El sistema no interactuante de kohn-Sham satisface la ecuación de Schödinger de una partícula:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\vec{r}, t) \right] \phi_i(\vec{r}, t) \quad (2.93)$$

donde la función  $\phi_i$  corresponde a los orbitales de KS del sistema no interactuante, a partir de los cuales se obtiene la densidad del sistema interactuante de acuerdo a la ecuación:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.94)$$

La expresión (2.93) es la ecuación dependiente del tiempo de Kohn-Sham, la cual permite, a partir de un conjunto inicial de orbitales  $\phi_i^{KS}(\vec{r}, t)$ , determinar la evolución de la densidad y consecuentemente de todos los observables físicos. El potencial de Kohn y Sham  $V_{KS}$ , es un funcional de la densidad desconocido, y se define de acuerdo a la expresión:

$$V_{KS}(\vec{r}, t) = V_{ext}(\vec{r}, t) + V_H(\vec{r}, t) + V_{xc}(\vec{r}, t) \quad (2.95)$$

donde  $V_{ext}$  es el potencial externo,  $V_H$  es el potencial de Hartree, el cual tiene en cuenta la interacción electrostática y  $V_{xc}$  es el potencial de correlación e intercambio. La expresión exacta del  $V_{xc}$  es desconocida y es precisamente en la elección de la forma de este potencial donde entra en juego la única aproximación fundamental de TD-DFT, que en principio es una teoría exacta.

Con TD-DFT se pueden obtener las energías de excitación empleando las ecuaciones de Kohn Sham dependiente del tiempo, es decir, se puede calcular la respuesta de un sistema ante una perturbación externa dependiente del tiempo, la cual inicia a un tiempo  $t_0$ . En circunstancias donde la perturbación dependiente del tiempo es pequeña, no es necesario resolver completamente las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo. La teoría de perturbaciones puede ser suficiente para determinar el comportamiento del sistema. Aquí, el principal interés está en el cambio lineal de la densidad. Mark Casida desarrolló la teoría de respuesta lineal sobre el fundamento del teorema Runge-Gross y el postulado de que todas las observables son funcionales de la densidad. Casida obtuvo las energías de excitación y la fuerza oscilador a partir de la estructura divergente de la polarizabilidad dinámica mediante la ecuación:

$$\chi(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r) | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \hat{\rho}(r') | m \rangle \langle m | \hat{\rho}(r) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.96)$$

donde la cantidad  $\chi$  es la función de respuesta lineal de la densidad del sistema. Dentro del contexto de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos esta función se denomina de polarización reducible. El término  $|m\rangle$  se refiere a un estado estacionario con energía  $E_m$ . En esta expresión se interpreta que la función de respuesta tiene polos a frecuencias que corresponden a las energías de excitación del sistema interactuante.

$$\Omega = E_m - E_0 \quad (2.97)$$

La ecuación (2.96) proporciona la información sobre las transiciones electrónicas de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. El interés de usar TD-DFT radica en calcular las transiciones que conducen a los estados singuletes y tripletes, de las cuales sólo necesitamos las energías relativas, debido a que TD-DFT presenta errores en las energías de excitación de aproximadamente 0.3 eV.

Para la interpretación de los resultados se consideró que estos provienen de un cálculo tipo Interacción de configuración simple (CIS) donde los orbitales de Kohn Sham los analizamos como si fueran orbitales moleculares, este análisis nos permitió deducir el

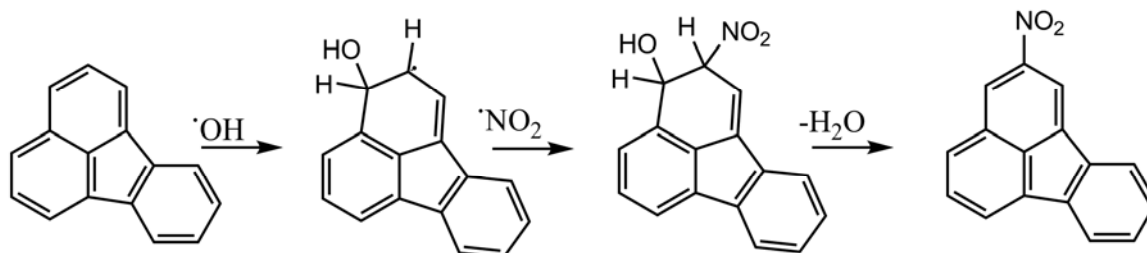
carácter de cada uno de los estados. Esta consideración es posible hacerla debido a que en los cálculos con TD-DFT dominan las transiciones simples.<sup>29</sup>

## **2.4 Compuestos de interés: los nitroaromáticos**

Este capítulo empezó con una descripción detallada de la evolución de una molécula después de su irradiación con una fuente de fotones en el rango del ultravioleta al visible, posteriormente se discutió acerca de las herramientas experimentales y teóricas que permiten estudiar la dinámica de los estados excitados. En esta sección se presentan los compuestos de interés, los cuales son objeto de estudio con las herramientas previamente descritas. A continuación, se menciona la importancia de los nitroaromáticos, se hace un breve resumen sobre los antecedentes de los mismos y se presentan los compuestos que fueron considerados en este trabajo de investigación.

### **2.4.1 Importancia de los nitroaromáticos en la atmósfera**

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y los nitroaromáticos (NPAHs) son compuestos que provienen de la combustión incompleta de la materia orgánica.<sup>30,31</sup> Esta combustión puede ser debido a eventos naturales o algunas actividades humanas, tales como erupción de volcanes, quema de bosques, quema de combustibles fósiles y operación de maquinaria que incluyen automóviles, aviones y barcos. Dentro de los compuestos nitroaromáticos que provienen de la combustión de los combustibles fósiles se encuentran: 1,3-dinitropireno, 1,6-dinitropireno, 1,8-dinitropireno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno. Los nitroaromáticos también se pueden formar en la atmósfera mediante la reacción directa de los policíclicos aromáticos con óxido de nitrógeno o mediante ataque del radical OH, seguido por la adición del radical libre NO<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 2.13. El 2-nitrofluoranteno y el 2-nitropireno, son ejemplos de compuestos que se forman directamente en la atmósfera.<sup>32-34</sup> Ohe reportó la formación de NPAHs en fase acuosa en presencia de nitrito como donador del grupo nitro.<sup>35</sup> La principal ruta de eliminación de los nitroaromáticos encontrados en la atmósfera es por fotodegradación natural.



**Figura 2.13.** Esquema de la formación del 2-nitrofluoranteno en el aire.

Varios ensayos de los nitroaromáticos en presencia de la especie *Salmonella* han mostrado el carácter mutagénico de algunos de estos compuestos como son: 1-nitropireno, 3-nitrofluoranteno, 8-nitrofluoranteno, 1,3-dinitropireno, 1,6-dinitropireno y 1,8-dinitropireno, entre otros.<sup>36</sup> En particular, el 1-nitropireno es uno de los mayores componentes mutagénicos presentes en partículas diesel.<sup>37</sup> La Agencia Internacional para la investigación del cáncer (IARC) ha considerado a varios de los nitroaromáticos como probables cancerígenos para el ser humano, algunos de ellos son: 1-nitropireno, 4-nitropireno, 9-nitroantraceno, 2-nitropireno, entre otros.<sup>38</sup> Debido al carácter mutagénico y cancerígeno de los NPAHs, ha sido menester el monitoreo constante de estos compuestos, de hecho se ha encontrado que en partículas del aire éstos aparecen con concentraciones en el rango de 4.7-3700 pg/L.<sup>39</sup> En los alimentos como vegetales, carne asada y ahumada, café, té entre otros, las concentraciones de los NPAHs se encuentran en el intervalo de 0.2-350.7 µg/Kg.<sup>40</sup>

#### 2.4.2 Fotofísica y fotoquímica primaria de los nitroaromáticos

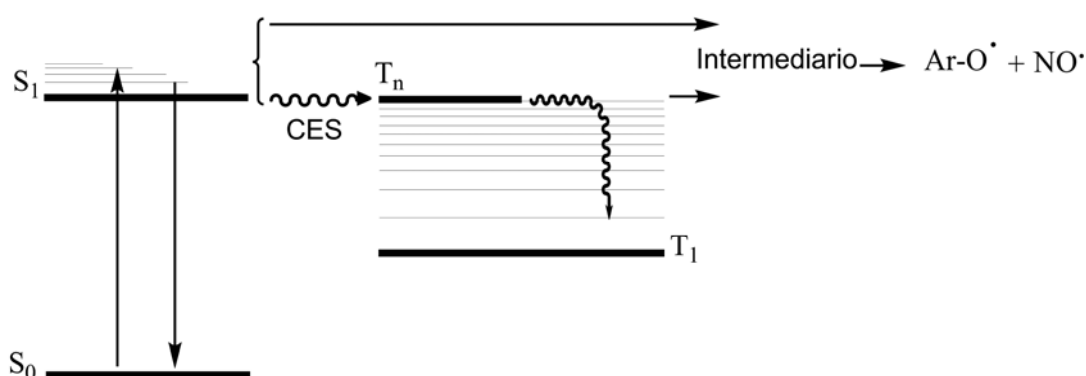
La fotofísica y la fotoquímica primaria de los nitroaromáticos han sido de gran interés debido a que la principal forma de eliminación de estos compuestos en la atmósfera es la fotodegradación.<sup>41-44</sup> Sin embargo, existen muchos aspectos de la fotoquímica primaria de los NPAHs que no han sido entendidos cabalmente.<sup>45</sup> Inicialmente, la dinámica de los estados excitados de estos compuestos despertó poco interés debido a que en ellos predominan los procesos no radiativos.<sup>46-48</sup> Hasta antes de los trabajos del grupo del Dr. Peón los NPAHs eran considerados no fluorescentes, debido al corto tiempo de vida del primer singulete excitado.<sup>49</sup>

La fotofísica primaria de los nitroaromáticos se presenta en la Figura 2.14. Este esquema es una simplificación de los procesos primarios que se dan en los NPAHs. Después de que la molécula es irradiada con una fuente de fotones, ésta puede evolucionar



a través de dos canales. El primer canal es el cruce entre sistemas, el cual da origen al triplete fosforescente  $T_1$ . El segundo canal se debe a la formación de los radicales óxido nítrico y antriloxi. Estos fotoproductos pueden provenir desde el triplete superior  $T_n$  o desde el singlete fluorescente.

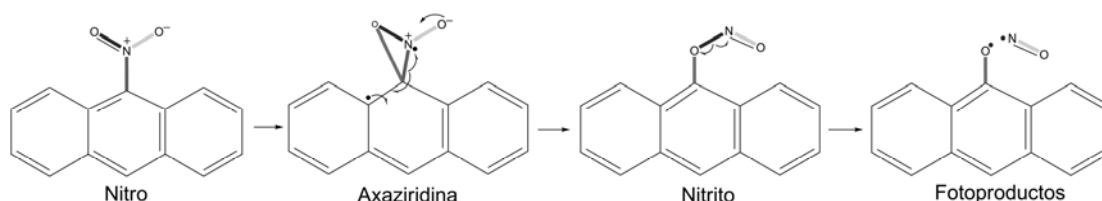
Como se ha mencionado, la característica más importante de la fotofísica de los NPAHs es su eficiente CES, debido a que la presencia del grupo nitro en los sistemas aromáticos favorece la existencia del estado  $n\pi^*$  el cual actúa como receptor o intermediario en este proceso no radiativo.<sup>50,51</sup> Experimentos de absorbancia transitoria de varios nitroaromáticos han demostrado que el tiempo de formación del triplete fosforescente es de unos pocos picosegundos.<sup>52</sup> Debido al eficiente CES y a una gran producción del triplete, la fotoquímica de la mayoría de los compuestos NPAHs se origina a partir del estado  $T_1$ .<sup>47,53</sup> En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la evolución del singlete fluorescente de varios nitroaromáticos con la técnica suma de frecuencias y se ha encontrado que el tiempo de vida del estado fluorescente es del orden de los femtosegundos. Este resultado apoya la idea que el cruce entre sistemas es el principal canal de desactivación del primer singlete excitado de los NPAHs.<sup>49,54</sup>



**Figura 2.14.** Desactivación del singlete  $S_1 \pi\pi^*$  a través de dos rutas simultáneas. La primera es la formación del estado triplete de menor energía  $T_1$  y la segunda corresponde a la reacción de fotodisociación, la cual puede ocurrir desde el singlete  $S_1$  o bien, desde el triplete superior  $T_n$  (triplete receptor tipo  $n\pi^*$ ).

En cuanto al segundo canal de los NPAHs, se ha propuesto que la fotoquímica de estos compuestos es controlada por la orientación del grupo nitro relativo al plano del

sistema aromático.<sup>55,56</sup> Chapman propuso un rearrreglo del grupo nitro al nitrito para explicar la liberación de los radicales ariloxi y óxido nítrico. Este sugirió la formación de un anillo oxaziridina de 3 átomos (carbono, oxígeno y nitrógeno) el cual colapsa en el nitrito como se muestra en la Figura 2.15.

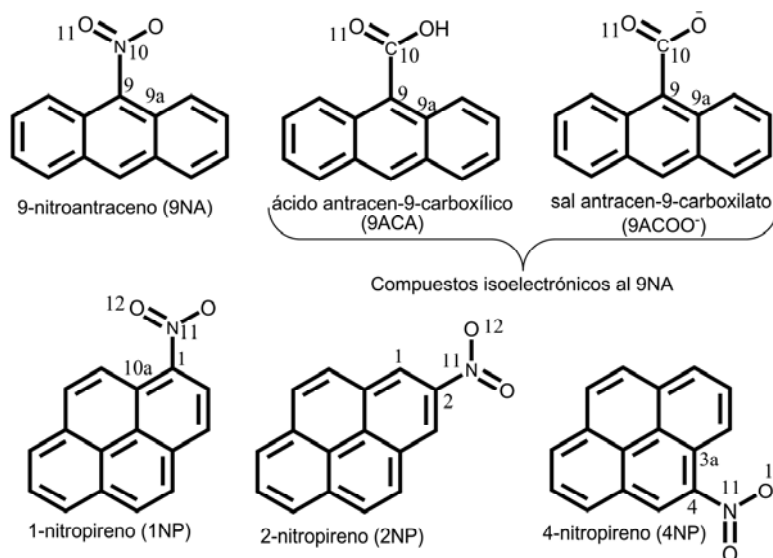


**Figura 2.15.** Mecanismo intramolecular del rearrreglo nitro a nitrito

La hipótesis que prevalece al respecto, es que este rearrreglo se favorece con la orientación perpendicular del grupo nitro con respecto al sistema aromático, debido a que hay un incremento en el traslape entre los orbitales no enlazantes del grupo nitro y los orbitales adyacentes del sistema aromático.<sup>57</sup>

### 2.4.3 Compuestos de interés

En la Figura 2.16 se presentan las estructuras de los cuatro compuestos que se estudiaron durante el desarrollo de este proyecto de investigación. Estos compuestos son: el 9-nitroantraceno (9NA), 1-nitropireno (1NP), 4-nitropireno (4NP) y el 2-nitropireno (2NP). También se presentan dos compuestos isoelectrónicos al 9-nitroantraceno. Cada estructura está enumerada de acuerdo a lo establecido por la IUPAC.



**Figura 2.16.** Nitroaromáticos de interés de este proyecto de investigación

Estos compuestos se estudiaron con el objetivo de ampliar los conocimientos sobre la fotoquímica primaria de los nitroaromáticos. En particular nos hemos interesado en saber sobre los factores que determinan el proceso CES. El 9-nitroantraceno y sus compuestos isoelectrónicos se eligieron para estudiar la dinámica de los estados excitados a raíz de que el 9NA presenta una escasa fluorescencia en comparación a la del ácido antracén-9-carboxílico (9ACA) y a la sal antracén-9-carboxilato (9ACOO<sup>-</sup>). El 9NA también se eligió con la finalidad de entender los detalles de la fotodisociación de los NPAHs porque el 7% de sus moléculas excitadas forman fotoproductos (radical óxido de nítrico y el radical antriloxi) y el resto da origen a la formación del estado triplete fosforescente. Los nitropirenos despertaron nuestro interés debido a que estos compuestos con isómeros entre sí, lo que nos permitió explorar si la fotoquímica de estos compuestos es o no independiente de la posición del grupo nitro en el sistema aromático.

## 2.5. Referencias

- (1) Levine, I. *Química Cuántica*; Prentice Hall: España, 2001.
- (2) Atkins, P.; Ronald, F. *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford: New York, 2005.
- (3) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
- (4) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, 2002.
- (5) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; The Benjamin Cummings: California, 1978.

- (6) Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*; Oxford: Blackwell Scientific Publications: London, 1991.
- (7) El-Sayed, M. A. Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-8.
- (8) Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199-241.
- (9) Peleg, Y.; Pnini, R.; Zaarur, E. *Theory and Problems of Quantum Mechanics*; McGraw-Hill: New York, 19988.
- (10) Requena, A. R.; Zúñiga, J. R. *Espectroscopía*; Prentice Hall: Madrid, 2004.
- (11) Solé, J.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2005.
- (12) Tkachenko, N. *Optical Spectroscopy Methods and Instrumentations*; Amsterdam: Chichester, 2006.
- (13) Cowan, D.; Drisko, R. *Elements of Organic Photochemistry*; Plenum Press: New York, 1978.
- (14) Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, Inc.: New York, 1995.
- (15) Parson, W. *Modern Optical Spectroscopy*; Springer: New York, 2007.
- (16) Gispert, J. R.; Michl, J. *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH: New York, 2008.
- (17) Zewail, A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586-2631.
- (18) Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*; Springer: New York, 2003.
- (19) Mcquarrie, D. A.; Simon, J. *Physical Chemistry a Molecular Approach*; University Science Books: California, 1997.
- (20) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (21) Svelto, O. *Principles of Lasers*; Plenum Press: New York, 1976.
- (22) Foggi, P.; Bussoti, L.; Neuwahl, F. Photophysical and Photochemical Applications of Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy. *International Journal of photoenergy.* **2001**, *3*, 103-109.
- (23) Istratov, A. A.; Vyvenko, O. F. Exponential Analysis in Physical Phenomena. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1233-1257.
- (24) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037.
- (25) Olivucci, M. *Computational Photochemistry*; ELSEVIER: Italy, 2005.
- (26) Burke, K.; Werschnik, J.; Gross, E. K. U. Time-Dependent Density Functional Theory: Past, Present, and Future. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- (27) Koch, W. H., M. A *Chemist'S Guide to Density Functional Theory*; WILEY-VCH: Germany, 2001.
- (28) 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*.
- (29) Silva, 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*.
- (30) Heeb, N. V.; Schmid, P.; Kohler, M.; Gujer, E.; Zennegg, M.; Wenger, D.; Wichser, A.; Ulrich, A.; Gfeller, U.; Honegger, P.; Zeyer, K.; Emmenegger, L.; Petermann, J. L.; Czerwinski, J.; Mosimann, T.; Kasper, M.; Mayer, A. Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Conversion of Pahs Versus Formation of Nitro-Pahs. *Environmental Science & Technology.* **2008**, *42*, 3773-3779.
- (31) Srogi, K. Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Environmental Chemistry Letters.* **2007**, *5*, 169-195.
- (32) Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M. Intramolecular Proton Transfer and Excited-State Relaxation in 2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5631-5.

- (33) FinlaysonPitts, B. J.; Pitts, J. N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*. **1997**, *276*, 1045-1052.
- (34) Arey, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; Ramdahl, T.; Pitts, J. N. The Formation of Nitro-Pah from the Gas-Phase Reactions of Fluoranthene and Pyrene with the Oh Radical in the Presence of Nox. *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 2339-2345.
- (35) Moller, L. In-Vivo Metabolism and Genotoxic Effects of Nitrated Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 139-146.
- (36) Salmeen, I. T.; Pero, A. M.; Zator, R.; Schuetzle, D.; Riley, T. L. Ames Assay Chromatograms and the Identification of Mutagens in Diesel Particle Extracts. *Environmental Science & Technology*. **1984**, *18*, 375-382.
- (37) Purohit, V.; Basu, A. K. Mutagenicity of Nitroaromatic Compounds. *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 673-692.
- (38) Collins, J. F.; Brown, J. P.; Alexeeff, G. V.; Salmon, A. G. Potency Equivalency Factors for Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives. *Regul. Toxicol. Pharm.* **1998**, *28*, 45-54.
- (39) Murahashi, T.; Ito, M.; Kizu, R.; Hayakawa, K. Determination of Nitroarenes in Precipitation Collected in Kanazawa, Japan. *Water Res.* **2001**, *35*, 3367-3372.
- (40) Perrini, G.; Tomasello, M.; Librando, V.; Minniti, Z. Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Formation, Occurrences and Analysis. *Anal. Chim.* **2005**, *95*, 567-577.
- (41) Gerasimov, G. Y. Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic and Nitroaromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere. *High Energy Chemistry (Translation of Khimiya Vysokikh Energii)*. **2004**, *38*, 161-166.
- (42) 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*, 1171-81.
- (43) 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*, 1358-64.
- (44) 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.
- (45) Reichardt, C.; Vogt, R. A.; Crespo-Hernandez, E. On the Origin of Ultrafast Nonradiative Transitions in Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Excited-State Dynamics in 1-Nitronaphthalene. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*.
- (46) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. Measurements of Intersystem Crossing Kinetics Using 3545 Ang. Picosecond Pulses. Nitronaphthalenes and Benzophenone. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153-7.
- (47) Capellos, C.; Porter, G. Triplet State of a-Nitronaphthalene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **1974**, *70*, 1159-64.
- (48) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. Nonradiative Relaxation Process of the Higher Excited States of Meso-Substituted Anthracenes. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2074-8.
- (49) 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.
- (50) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. Intersystem Crossing of Nitroanthracene Derivatives Studied by Picosecond Spectroscopy. *Chem. Lett.* **1980**, 407-10.
- (51) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. Electronic Spectra and Intramolecular Energy Transfer in 1-Nitronaphthalene. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350-69.
- (52) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. Excited-State Dynamics of Nitroperylene in Solution: Solvent and Excitation Wavelength Dependence. *J. Phys. Chem. A*. **2008**, *112*, 3823-3830.
- (53) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. Competitive Energy and Electron-Transfer Reactions of the Triplet State of 1-Nitronaphthalene: A Laser Flash Photolysis and Time-Resolved Resonance Raman Study. *J. Phys. Chem. A*. **1997**, *101*, 5320-5326.

- (54) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112*, 358-365.
- (55) Yu, H. T. Environmental Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Photochemistry and Phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews.* **2002**, *20*, 149-183.
- (56) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. Photochemical Transformations. Xvii. Photochemical Studies on 9-Nitroanthracene. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550-4.
- (57) Crespo-Hernandez, 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.

## CAPÍTULO 3

*“Siento que el ser humano es como una función de estado, colapsa por el mero*

*hecho de ser medido”*

### 3. Metodología

En este capítulo se hace una descripción detallada de la generación de los pulsos láser ultracortos de alta intensidad, de los cálculos realizados con DFT y TD-DFT y de la síntesis del 4NP y del 2NP.

Para generar los pulsos láser ultracortos de alta intensidad se requiere de la técnica ajuste de fases (en inglés es conocido como: modelocking) y de un sistema amplificado (ver capítulo de fundamentos). Estos pulsos son la base para la implementación de las técnicas de absorbancia transitoria y de suma de frecuencias. Con estas técnicas fue posible estudiar la dinámica de los estados excitados del 9NP, 1NP, 4NP y 2NP compuestos de interés de este proyecto de investigación.

Comprender la fotofísica de los sistemas moleculares es todo un desafío debido a la complejidad que implica un sistema en su estado excitado. Esta es la razón por la cual los experimentos y los cálculos se ejecutaron en sinergia, con la finalidad de afinar nuestros resultados experimentales. Durante el desarrollo de este capítulo primero se describe la síntesis del 4NP y 2NP, la cual fue necesaria debido a que estos compuestos no se encuentran disponibles comercialmente. Posteriormente, se explica cómo se forman los pulsos láser ultracortos y las condiciones utilizadas para realizar los experimentos respectivos. Finalmente se describe la metodología empleada para realizar los cálculos computacionales.

#### 3.1. Químicos

1,2,3,6,7,8-hexahidropireno, 9NA, 9ACA, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ),  $\text{NaNO}_3$ , Nickel raney, 10% paladio/carbono, acetato de etilo, benceno, etanol, acetonitrilo, ciclohexano y ácido trifluoroacético se compraron en Aldrich. El pireno se compró en Fluka y el anhídrido acético en Fermont. El benceno, el etanol y el anhídrido acético se destilaron antes de ser utilizados. El 9NA y el 9ACA se recrystalizaron dos veces desde etanol grado

HPLC y se aislaron de la luz. La sal del 9ACA se formó disolviendo el ácido en metanol y posteriormente se precipitó la sal por adición de solución de metanol concentrada de NaOH.

### 3.2. Síntesis de los nitroaromáticos

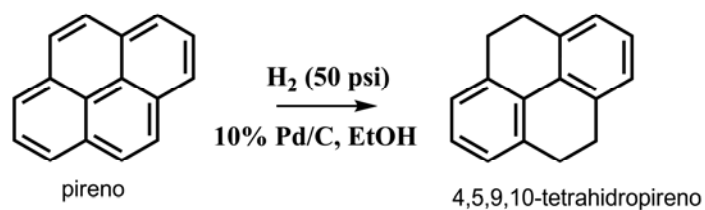
Como se desea obtener tanto el 2NP como el 4NP, y la nitración aromática directa favorece la posición 1, entonces una alternativa para obtener el pireno sustituido en la posición 2, es primero hidrogenar el sistema aromático (pireno) para obtener el 4,5,9,10-tetrahidropireno (2), luego nitrar el tetrahidropireno y posteriormente aromatizar.<sup>1</sup> Para el caso del 4NP se parte del 1,2,3,6,7,8-hexahidropireno debido a que es un compuesto comercial, posteriormente este compuesto se nitra y se aromatiza. Los productos 2-nitro-4,5,9,10-tetrahidropireno y 4-nitro-1,2,3,6,7,8-hexahidropireno son intermediarios en la síntesis del 2-nitropireno y del 4-nitropireno respectivamente (ver Figura 3.1).

#### Síntesis del 2-nitropireno

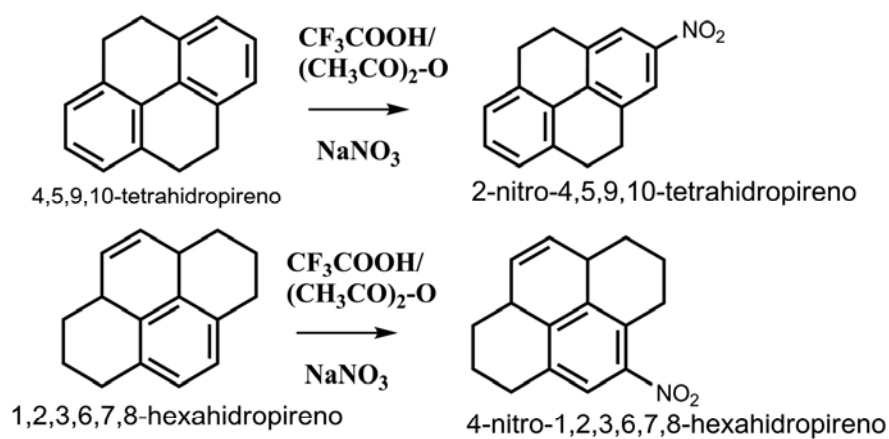
A una solución de pireno (20 g, 99 mmol) en acetato de etilo (200 mL) se le adicionó nickel raney (12.2 g), esta mezcla se agitó vigorosamente durante dos días. Posteriormente el crudo se filtró al vacío y el filtrado fue hidrogenado a 50 psi en presencia de paladio con carbono (10 g de 20% Pd/C), por un periodo de 72 horas. El crudo se filtró y finalmente se purificó con columna de cromatografía utilizando hexano como eluyente. Finalmente se obtuvo el 4,5,9,10-tetrahidropireno como un sólido blanco. RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.88 (s, 8H, bencílicos), 7.09 (m, 6H, Ar-H).<sup>2</sup> Posteriormente, el 4,5,9,10-tetrahidropireno (1.0 g, 5 mmol) se disolvió en ácido trifluoroacético (30 mL) y anhídrido acético (50 mL). A esta mezcla se le adicionó nitrato de sodio (0.42 g) en pequeñas cantidades durante un periodo de 45 minutos. Después el sistema se dejó en agitación durante dos horas a temperatura ambiente. Luego a la solución se le adicionó agua (250 mL) y ácido sulfúrico (1 mL) y se dejó en agitación durante toda la noche.<sup>3</sup> Finalmente, el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con agua y se purificó con columna de cromatografía (hexano/acetato de etilo 4/1) obteniéndose el 2-nitro-4,5,9,10-tetrahidropireno como un sólido amarillo. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.95 (s, 8H, bencílicos), 7.11-7.26 (m), 7.95 (s, 2H, H<sub>1,3</sub>).<sup>4</sup>



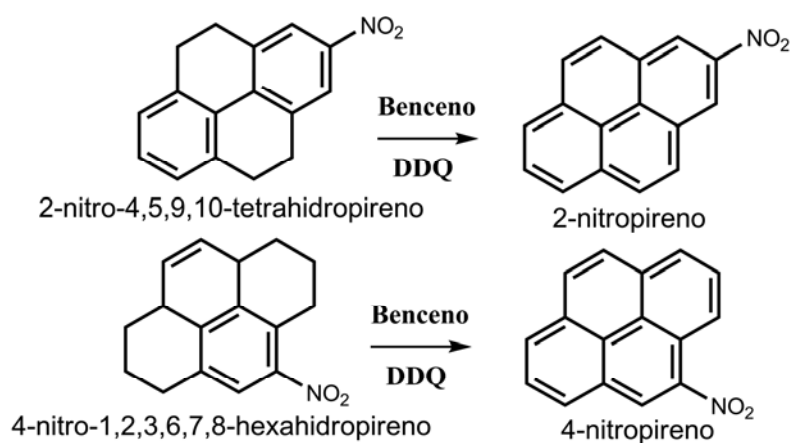
### Hidrogenación



### Nitración



### Aromatización



**Figura 3.1.** Síntesis de 2NP y del 4NP. La Síntesis del 2NP implica la hidrogenación, nitración y aromatización, mientras la síntesis del 4NP solo considera la nitración y la aromatización.

El 2-nitro-4,5,9,10-tetrahidropireno (500 mg, 2 mmol) se trató con dos equivalentes de DDQ (4 mmol) en benceno seco y se calentó a reflujo durante toda la noche. Posteriormente, la mezcla se purificó mediante cromatografía en alumina neutra con hexano/benceno como eluyente. Después de la columna de cromatografía, el producto se recristalizó con una mezcla de benceno/etanol obteniéndose así, cristales del 2NP de color amarillo. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.11-8.31(m, 7H, ArH), 8.99 (s, 2H,  $\text{H}_{1,3}$ ).<sup>5</sup>

### Síntesis del 4-nitropireno

Al 1,2,3,6,7,8-hexahidropireno (1g, 5 mmol) disuelto en ácido trifluoroacético (30 mL) y anhídrido acético (50 mL) se le adicionó nitrato de sodio (40 mg) en pequeñas cantidades durante un periodo de 45 minutos. Después el sistema se dejó en agitación durante dos horas a temperatura ambiente. Luego a la solución se le adicionó agua y ácido sulfúrico y se dejó en agitación durante toda la noche.<sup>3</sup> Finalmente, el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con agua y se purificó con columna de cromatografía (hexano) obteniéndose el 4-nitro-1,2,3,6,7,8-hexahidropireno como un sólido amarillo. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.99-2.1 (m, 4H,  $\text{H}_{2,2',7,7'}$ ), 3.05-3.24 (m, 8H,  $\text{H}_{1,1',3,3',6,6',8,8'}$ ), 7.24-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{9,10}$ ), 7.63 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ).<sup>4</sup>

4-nitro-1,2,3,6,7,8-hexahidropireno (1 g) y 2 eq. DDQ se disolvieron en benceno seco. Esta mezcla permaneció en reflujo toda la noche. La mezcla de la reacción se purificó con columna de cromatografía utilizando hexano. El compuesto se recristalizó desde agua/acetonitrilo obteniendo 4-nitropireno como un sólido amarillo. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.04-8.16 (m, 4H, ArH), 8.27-8.34 (m, 3H, ArH), 8.84 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.86-8.89 (d, 1H,  $J = 8.25 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ).<sup>5</sup>

### 3.3. Espectroscopia óptica

#### 3.3.1 Espectroscopia estacionaria

Todos los espectros de absorción se tomaron en una celda de cuarzo de 1 cm con un espectrofotómetro Cary 50 (Varian). Las soluciones empleadas siempre estuvieron dentro de un valor de absorbancia de uno. Los espectros de emisión y excitación también se tomaron en una celda de un cm y se obtuvieron con un fluorímetro Cary eclipse (Varian). Para los espectros de emisión las soluciones utilizadas tenían absorbancias inferiores a 0.5 y para los

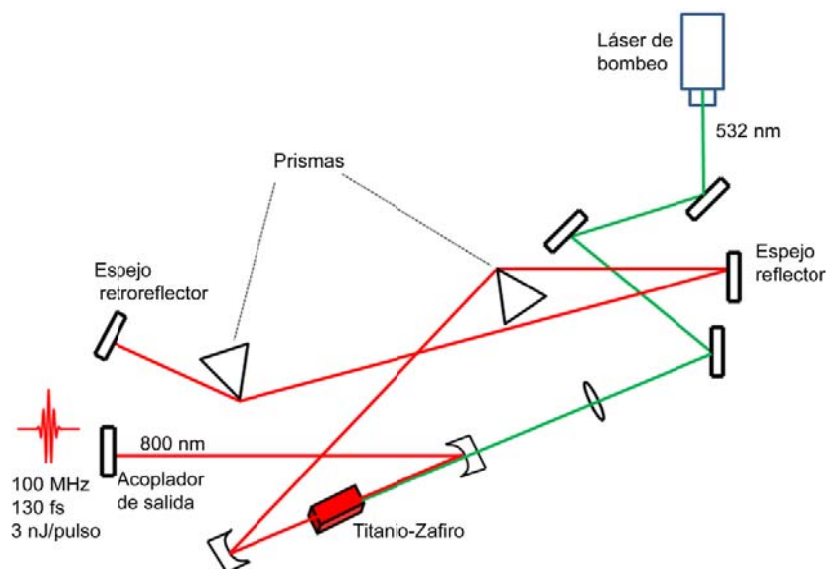
de excitación las absorbancias eran inferiores a 0.05. Todos los experimentos se hicieron a temperatura ambiente.

### **3.3.2 Espectroscopia resuelta en el tiempo**

#### **Generación de pulsos láser ultracortos de alta intensidad**

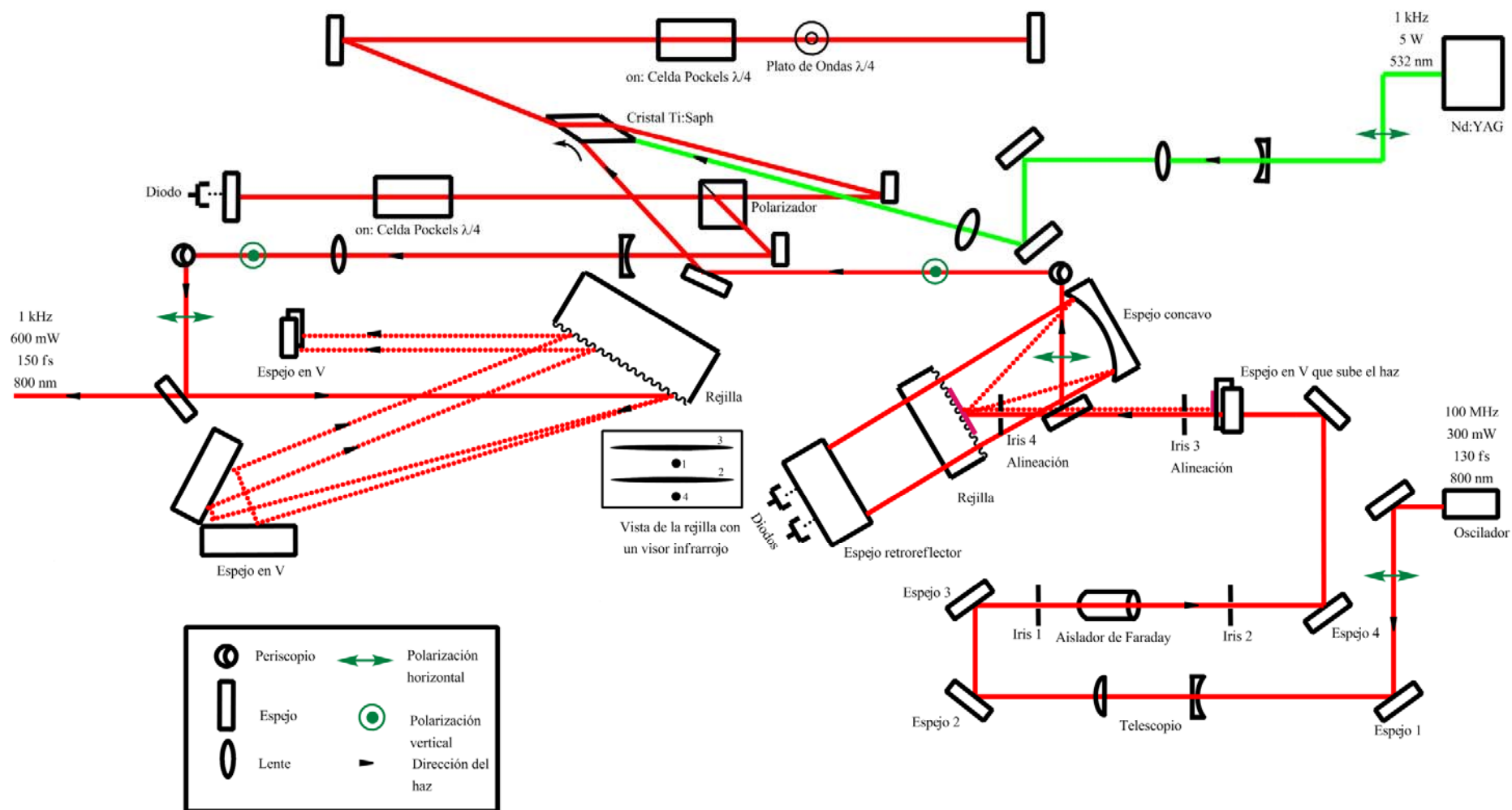
El trabajo doctoral incluyó la implementación por primera vez en Latinoamérica de las técnicas de espectroscopia láser con pulsos amplificados de alta intensidad. A continuación se explica cómo se forman los pulsos láser ultracortos de alta intensidad, los cuales son necesarios para estudiar la evolución de la emisión y la absorbancia en función del tiempo de los nitroaromáticos. Para generar los pulsos láser ultra cortos se requiere de un oscilador, un expansor, un amplificador y un compresor.

El oscilador es el dispositivo donde se generan los pulsos láser ultracortos (ver Figura 3.2). La luz pulsada se origina después de ajustar a una fase fija los diferentes modos longitudinales por el fenómeno de óptica no lineal denominado efecto Kerr. Inicialmente, el oscilador titanio zafiro es bombeado por un láser de luz continua de 532 nm con una potencia de 5 watts. Este haz incide sobre el cristal Titanio-Zafiro del oscilador (medio de ganancia), el cual genera los pulsos ultracortos (con un tiempo de duración del orden de los femtosegundos). En el oscilador se producen los pulsos con una frecuencia de repetición de 100 MHz, una energía por pulso de ~3 nJ y un tiempo de duración por pulso de 130 fs. La longitud de onda central (800 nm) del oscilador puede ser ajustada entre 750 nm a 840 nm.



**Figura 3.2.** Descripción del oscilador. Dispositivo donde se forman los pulsos láser ultracortos. Este láser es bombeado con un láser de diodos de 532 nm (línea color verde) y produce emisión de 800 nm (línea color rojo).

Para incrementar la intensidad de los pulsos generados en el oscilador, estos deben pasar por el sistema amplificado el cual consta de un expansor, un amplificador y un compresor (ver Figura 3.3). Los pulsos resultantes del oscilador se envían al expansor conservando la frecuencia de repetición y la energía por pulso. En este dispositivo el tiempo de duración del pulso es alargado con la finalidad de aumentar la intensidad del pulso sin dañar el medio de amplificación. Posteriormente de estos 100 000 000 pulsos que se generan por segundo se amplifica un pulso cada 1 ms obteniendo de esta forma una frecuencia de repetición de 1 kHz. Luego, estos pulsos pasan al compresor donde la duración del pulso disminuye y se conserva la frecuencia de repetición. Al final del proceso de amplificación se obtienen pulsos con una frecuencia de repetición de 1 kHz, una potencia de 600 mW, y una duración por pulso de 130 fs. (Ver Figura 3.3). Los pulsos generados por este sistema son la base para la implementación de las técnicas: absorbancia transitoria y suma de frecuencias, que se describen a continuación y las cuales se utilizaron para el desarrollo de este proyecto de investigación.

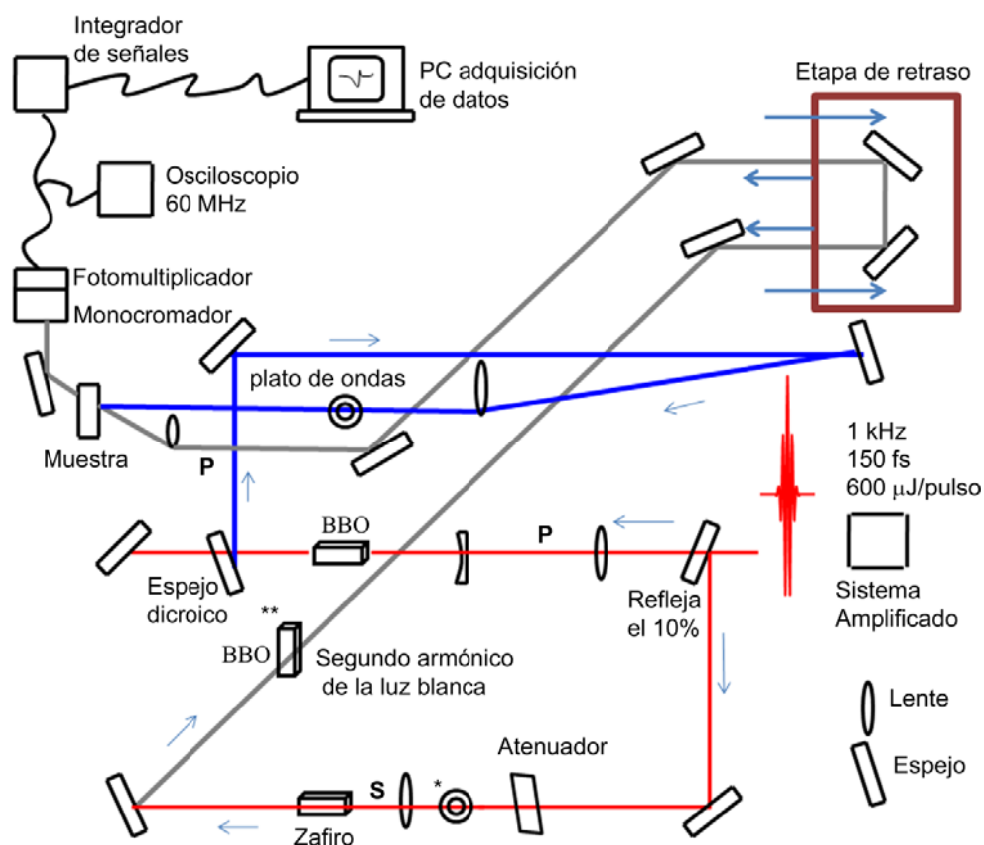


**Figura 3.3.** Instalación del sistema amplificado del laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química. Este consta de un expander, un amplificador y un compresor. Este sistema es bombeado con luz láser de 532 nm (línea color verde). En rojo se encuentra la luz de 800 nm. El  $GDD_{+} = 6.1 \times 10^{-24} \text{ s}^2$ , para un ángulo de difracción es de  $35^\circ$ , una distancia focal de 0.85 m y una distancia de la rejilla a los lentes de 0.46 m. El  $GDD_{-} = -8.93 \times 10^{-24} \text{ s}^2$ , para un ángulo de incidencia de  $48^\circ$ , una distancia entre las rejillas de 0.77 m. Las rejillas de difracción tienen 1800 líneas/mm.

## **Espectroscopia de absorbanza transitoria**

La técnica de absorbanza transitoria consiste en medir la absorbanza de una especie excitada a diferentes tiempos. Es decir, con un primer haz pulsado de fotones (pulso de inicio, 385 nm) se irradia la muestra y con otro haz, en este caso luz blanca (pulso de prueba), se mide la absorbanza después de que el sistema ha evolucionado un tiempo definido (entre algunos femtosegundos y algunos picosegundos). Para poder realizar mediciones por absorbanza transitoria requerimos de los pulsos láser ultracortos de alta intensidad, los cuales se explicaron anteriormente.

En la Figura 3.4 se presenta un gráfico sobre la técnica de absorbanza transitoria. Esta técnica requiere de dos pulsos: un pulso de inicio y un pulso de prueba. Para formar el pulso de inicio, el 90 % del haz que proviene del sistema amplificado (expansor, amplificador y compresor) con una longitud de onda central de 800 nm, se hace pasar por un cristal de  $\beta$ -borato de bario (BBO) de 0.5 mm donde se forma luz de 400 nm mediante suma de frecuencias (generación del segundo armónico, pulso de inicio). La luz de 400 nm se separó de la de 800 nm con un espejo dicróico. Posteriormente este haz de 400 nm pasa por un plato de ondas con la finalidad de ajustar su polarización al ángulo mágico (54.7) con respecto a la polarización del pulso de prueba (vertical). Luego este haz se enfoca 6 cm después de la muestra para reducir la intensidad de excitación. Finalmente, se obtiene un haz de excitación de 0.8 mm en la muestra. La energía por pulso para todos los experimentos fue de aproximadamente 50  $\mu$ J para evitar la excitación del solvente por absorbanza bifotónica.<sup>6</sup>



**Figura 3.4.** Técnica de absorción transitoria. Sin el cristal BBO (\*\*) y el plato de ondas (\*) se forma la luz blanca en el rango de 400-1000 nm, pero con estos dispositivos se obtiene el segundo armónico de la luz blanca en el rango de 350-390 nm. La polarización horizontal se representa con (P) y la polarización vertical con (S). En rojo se tiene el haz fundamental y en azul el haz de excitación. La luz blanca (haz de prueba) se representa con el color gris.

El restante 10 % de la luz de 800 nm se hace incidir sobre un cristal de zafiro o una celda con agua para generar luz blanca (pulso de referencia) con una distribución espectral que va de 400 nm a 1000 nm. La intensidad de la luz blanca se controla con un atenuador. Para realizar los experimentos de absorción transitoria a longitudes de onda inferiores a 400 nm fue necesario generar el segundo armónico de la luz blanca. En ese caso, antes de generarse la luz blanca, el haz de 800 nm se hace pasar por un plato de ondas para mantener la alineación al ángulo mágico debido al cristal  $\beta$ -BBO tipo I, donde se da el ajuste de fases. Posteriormente, se forma la luz blanca, luego, ésta se hace pasar a través de un cristal  $\beta$ -BBO para generar longitudes de onda entre 340 a 390 nm (ver Figura 3.4). El haz de

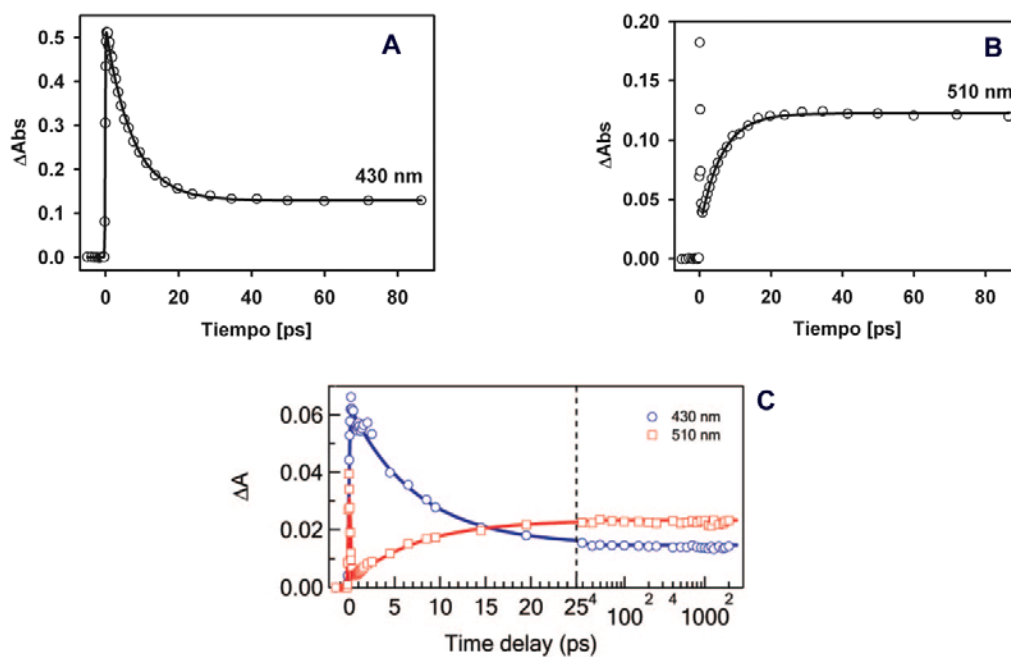
referencia se envía a una etapa de retraso y finalmente se enfoca en la muestra alcanzando un radio entre 20 y 200  $\mu\text{m}$ .<sup>7</sup>

Las soluciones circularon a través de una celda de flujo con un paso óptico de 1 mm o a través de un flujo libre (Jet) con un paso óptico de 0.45 mm. Las dos formas de manipular la muestra fueron consistentes con los resultados experimentales. Después de que el haz de referencia atraviesa la muestra, éste se enfoca a la entrada de un doble monocromador y se detecta con un fotodiodo o un tubo fotomultiplicador conectado a un amplificador (lock-in, Stanford Research Systems). El amplificador fue referenciado a la fase de un obturador de hélice (chopper, New Focus), el cual está sincronizado a bloquear dos de cada tres pulsos de excitación. A todas las longitudes de onda se observa una señal alrededor de  $t = 0$ , la cual se debe a la interacción coherente entre el pulso de inicio y el pulso de prueba (spike). Los experimentos de absorbancia transitoria del disolvente se realizaron en forma continua con los de la muestra para ponderar el efecto del disolvente. Las modulaciones del disolvente se restaron de las trazas de las muestras de acuerdo al procedimiento disponible en la literatura.<sup>8,9</sup>

En vista de que en nuestro grupo era la primera vez que se instalaba la técnica de absorbancia transitoria, entonces se realizaron algunos experimentos, los cuales habían sido reportados por otros grupos, con la finalidad de comparar los datos y mediante reproducibilidad de los mismos verificar nuestra instalación.

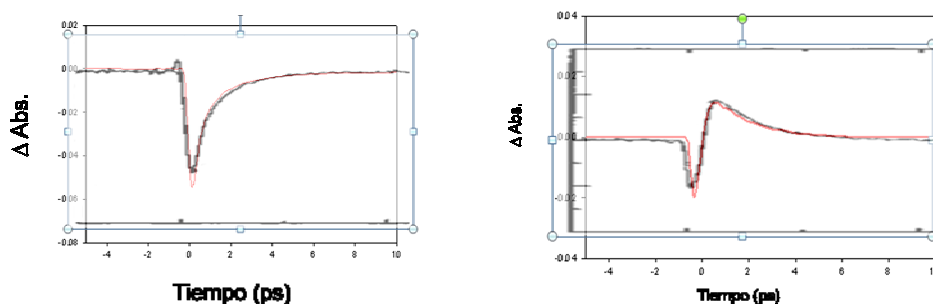
Para verificar la instalación de la técnica de absorbancia transitoria se midió el tiempo de vida del 1-nitropireno en ciclohexano en el estado excitado. Estas mediciones han sido reportadas previamente por el grupo de Crespo a dos longitudes de onda: 430 y 510 nm empleando la misma técnica.<sup>10</sup> En la Figura 3.5 se comparan los resultados del grupo de Crespo con los obtenidos en nuestro grupo. El grupo de Crespo concluyó que después de la excitación del 1-nitropireno al estado singulete excitado, la molécula se relaja para formar especies de tiempo de vida largo con máximos de absorción a 445, 520, y 550 nm. El tiempo en que se da esta relajación es de aproximadamente 7.2 ps en hexano y de 7.7 ps en ciclohexano. Nosotros al reproducir este experimento encontramos que el tiempo en el que se da la relajación es de aproximadamente 7.27 ps en ciclohexano. Al comparar el tiempo obtenido con los reportados, se puede observar que son prácticamente idénticos. Esto nos permitió verificar la instalación de la técnica de absorbancia transitoria.





**Figura 3.5.** Comparación de las señales de decaimiento de absorbancia transitoria del 1-nitropireno a longitudes de onda de 430 y 510 nm, en ciclohexano. A y B obtenidas por nuestro grupo. C obtenidas por el grupo de Crespo y colaboradores.

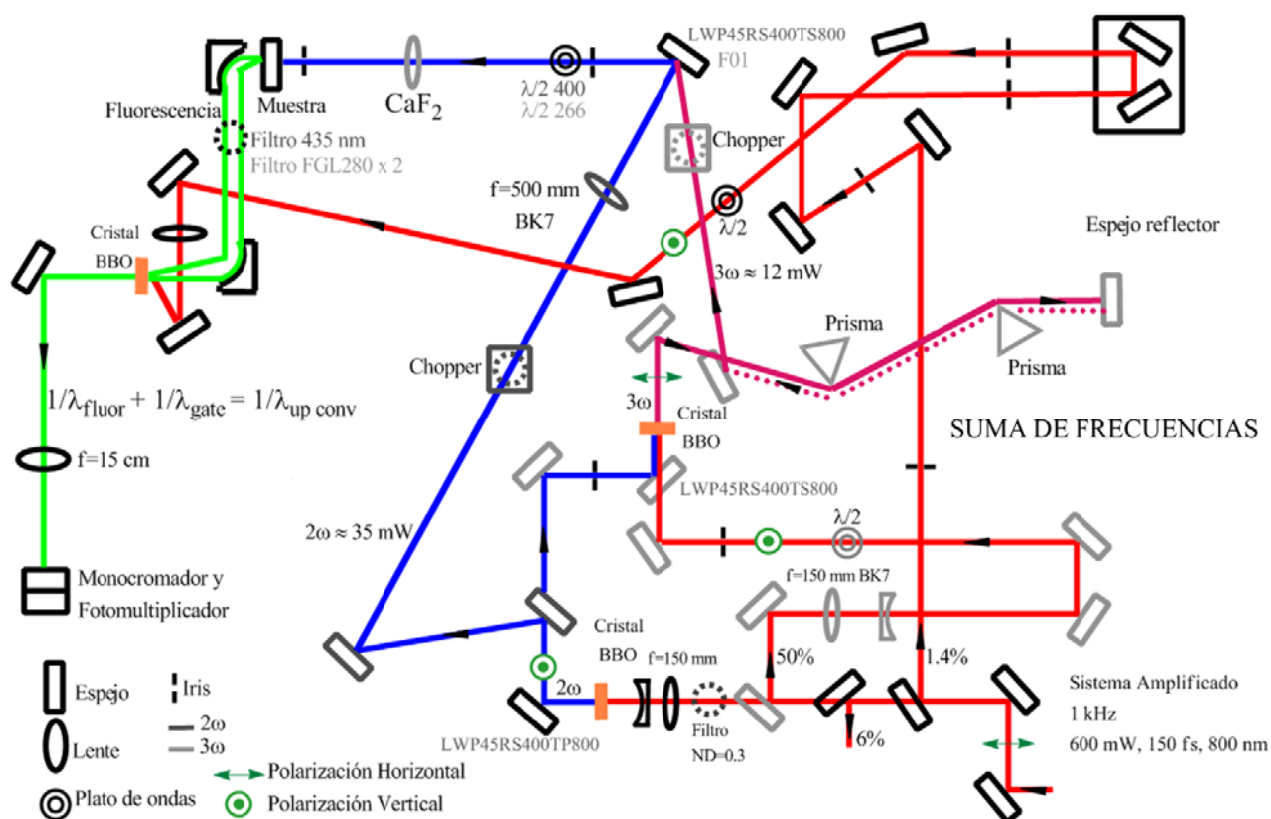
Con la finalidad de verificar la instalación del segundo armónico de la luz blanca, se midió la paranitroanilina en agua a dos longitudes de onda 365 y 428 nm. Estos datos han sido previamente reportados por el grupo de Keiding.<sup>11</sup> Para comparar las trazas obtenidas fue necesario colocarlas en la misma escala y normalizarlas con las trazas reportadas por el grupo de Keiding. Este procedimiento fue necesario debido a que en el artículo se reporta la interpretación de los resultados y no valores específicos para las diferentes trazas. La comparación de nuestros resultados con los del grupo de Keiding se pueden observar en la Figura 3.6. En la gráfica se visualiza un correcto empalme de las trazas, con este resultado verificamos la correcta instalación del segundo armónico de la generación de la luz blanca.



**Figura 3.6.** Comparación de las trazas de la paranitroanilina en agua medidas con la técnica de absorción transitoria a dos longitudes de onda 365 y 428 nm. Las trazas en rojo corresponden a las medidas por nuestro grupo y las trazas en negro corresponden a las reportadas por el grupo de Keinding.

### Espectroscopia de fluorescencia por suma de frecuencias

Esta espectroscopia da información sobre el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. En la Figura 3.7 se muestra la instalación del experimento de fluorescencia por suma de frecuencias. Esta técnica también requiere de dos pulsos, un pulso de inicio con el cual se excita la muestra y un segundo pulso (pulso de prueba) con el cual se mide. A diferencia de la espectroscopia de absorción transitoria, con esta técnica se recolecta la fluorescencia emitida por la muestra mediante dos espejos parabólicos. El primer espejo parabólico tiene una distancia focal de 1 cm y el segundo una distancia focal de 10 cm. Entre los dos espejos parabólicos se encuentra un filtro de 430 nm cuya finalidad es eliminar el residuo de la luz de excitación. La fluorescencia recolectada se suma con el haz de prueba en un cristal  $\beta$ -BBO de 0.5 mm mediante un proceso de óptica no lineal. La polarización del pulso de prueba se ajustó con un plato de ondas de tal forma que ésta coincidiera con el eje ordinario del cristal  $\beta$ -BBO donde se da la suma de frecuencias. La fluorescencia resultante de la suma de frecuencias se enfocó a 10 cm de la entrada del slit de un doble monocromador (oriel) y se detectó con un tubo fotomultiplicador el cual se conectó a un amplificador (lock-in, Stanford Research Systems) referenciado al pulso de inicio. La intensidad resultante del proceso de suma de frecuencias proporciona la medición de la concentración de los estados emisivos en función del tiempo. La anisotropía se midió rotando la polarización del pulso de inicio de tal forma que se pudieran medir las componentes de emisión espontánea paralela y perpendicular. Ver Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Instalación del experimento de fluorescencia por suma de frecuencias del laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de química. En azul se resalta el haz de excitación y en rojo el pulso de prueba. A continuación se presenta el significado de los acrónimos: ND: densidad neutral,  $2\omega$ : segundo armónico,  $3\omega$ : tercer armónico,  $f$ : es la distancia focal, LWP45RS400TP800: espejo dichroico para luz con polarización P, LWP45RS400TS800: espejo dichroico para luz con polarización S. El material de las lentes puede ser  $\text{CaF}_2$ : Fluoruro de calcio y BK7: Borosilicato. F01, se refiere a un espejo de aluminio. FGL280 es un filtro que permite el paso de longitudes desde 280 nm en adelante.

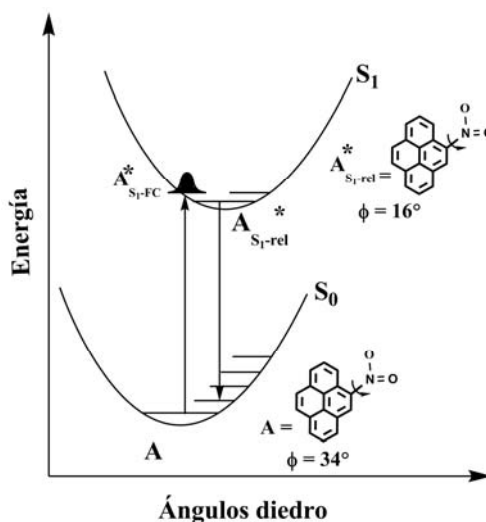
### 3.4. Método computacional

Las propiedades electrónicas de los estados fundamental y excitado de los nitroaromáticos se calcularon considerando el funcional híbrido de Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE0). Nosotros utilizamos este funcional para los cálculos en DFT y TD-DFT debido a que éste se desarrolló sin ajuste de parámetros empíricos, además muestra una adecuada descripción de la densidad electrónica de moléculas orgánicas.<sup>12</sup> En varios estudios el funcional PBE0 ha sido útil para predecir la distribución de las energías de los singuletes de varios sistemas poliaromáticos.<sup>13-15</sup>

Para efectuar los cálculos se usó la siguiente metodología (Ver Figura 3.8):

1. Optimización de la geometría del estado fundamental con el nivel de teoría DFT/PBE0/6-311++G(d,p).
2. Cálculo de las transiciones verticales considerando la geometría optimizada del estado basal con TD-DFT/PBE0/6-311++G(d,p).
3. Optimización de las geometrías del estado excitado mediante TD-DFT/PBE0/6-311++G(d,p).
4. Cálculo de las energías de emisión con TD-DFT/PBE0/6-311++G(d,p).

Para estudiar el efecto del disolvente en las propiedades electrónicas de los sistemas aromáticos se utilizó el modelo continuo polarizado (PCM). Todos los cálculos se efectuaron con Gaussian 09.



**Figura 3.8** Representación de la metodología empleada para realizar los cálculos del estado excitado de los nitroaromáticos, empleando el nivel de teoría TD DFT/PBE0/6-311++G(d,p).

### 3. 5 Referencias

- (1) Dewar, M. J. S.; Dennington, R. D. Dewar-Pi Study of Electrophilic Substitution in Selected Polycyclic Fluoranthene Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3804-3808.
- (2) Connor, D. M.; Allen, S. D.; Collard, D. M.; Liotta, C. L.; Schiraldi, D. A. Efficient Synthesis of 4,5,9,10-Tetrahydropyrene: A Useful Synthetic Intermediate for the Synthesis of 2,7-Disubstituted Pyrenes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6888-6890.
- (3) Zhou, L.; Cho, B. P. Synthesis, Characterization, and Comparative Conformational Analysis of N-(Deoxyguanosin-8-Yl)Aminospirene Adducts Derived from the Isomeric Carcinogens 1-, 2-, and 4-Nitropyrene. *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, *11*, 35-43.
- (4) Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. Spectroscopic and Photochemical Properties of Mononitropyrenes. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1987**, *106*, 120-8.
- (5) Paputa-Peck, M. C.; Marano, R. S.; Schuetzle, D.; Riley, T. L.; Hampton, C. V.; Prater, T. J.; Skewes, L. M.; Jensen, T. E.; Ruehle, P. H.; et al. Determination of Nitrated Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Particulate Extracts by Using Capillary Column Gas Chromatography with Nitrogen Selective Detection. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1946-54.
- (6) 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.
- (7) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Colodraba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and Non-Dissociation from 9-Nitroanthracene. *The Journal of Physical Chemistry A.* null-null.
- (8) Ekvall, K.; Meulen, P. v. d. M.; Dhollande, C.; Berg, L.-E.; Pommeret, S.; Naskrecki, R.; Mialocq, J.-C. Cross Phase Modulation Artifact in Liquid Phase Transient Absorption Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2340-52.
- (9) Lorenc, M.; Ziolek, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. Artifacts in Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2002**, *74*, 19-27.
- (10) Crespo-Hernandez, 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) Thomsen, C. L.; Thogersen, J.; Keiding, S. R. Ultrafast Charge-Transfer Dynamics: Studies of P-Nitroaniline in Water and Dioxane. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 1062-1067.
- (12) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange-Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- (13) Gabrielsson, A.; Matousek, P.; Towrie, M.; Hartl, F.; Zalis, S.; Vlcek, A., Jr. Excited States of Nitro-Polypyridine Metal Complexes and Their Ultrafast Decay. Time-Resolved Ir Absorption, Spectroelectrochemistry, and Td-Dft Calculations of Fac-[Re(Cl)(Co)<sub>3</sub>(5-Nitro-1,10-Phenanthroline)]. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 6147-6153.
- (14) Karunakaran, V.; Kleinermanns, K.; Improta, R.; Kovalenko, S. A. Photoinduced Dynamics of Guanosine Monophosphate in Water from Broad-Band Transient Absorption Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Journal of the American Chemical Society.* **2009**, *131*, 5839-5850.
- (15) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Harada, Y.; Suzuki, T.; Ichimura, T. Intersystem Crossing to Excited Triplet State of Aza Analogues of Nucleic Acid Bases in Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 12088-12093.

## CAPÍTULO 4

*“La felicidad me llega en paquetes, ¿por qué estará cuantizada?”*

### 4. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados de la dinámica de los estados excitados del 9NA, 4NP y 2NP, además, de una discusión detallada de los mismos. Del 9NA se muestran resultados tanto de absorbancia transitoria como de fluorescencia por suma de frecuencias. La primera técnica se utilizó para monitorear la cinética de la fotoquímica primaria de este compuesto, en particular las escalas temporales en las que ocurren los cambios de estado electrónico y la formación del radical antriloxi. Esta es la primera descripción de los tiempos involucrados en dichos procesos fundamentales de este tipo de compuestos.

Con la segunda técnica fue posible saber acerca de la dinámica del primer singulete excitado (único estado emisivo) del 9NA. Con la información adquirida se logró discernir sobre los tiempos obtenidos a través del experimento de absorbancia transitoria de este compuesto, el cual carece de un espectro de emisión estático debido al cruce entre sistemas ultrarrápido que se desencadena después de la excitación (ver resultados). De los nitropirenos se presentan resultados con la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias.

Como se comentó al inicio de la tesis, uno de los objetivos más importantes fue el de discernir si el cruce entre sistemas es un fenómeno intrínseco de todos los compuestos nitroaromáticos, o si bien, el requerimiento de la participación de estados intermedios, implica la existencia de algunos compuestos que no realicen dicho proceso, al alterarse la alineación energética entre el estado  $S_1$  y el estado receptor en el grupo de tripletes. Con los experimentos de suma de frecuencias de los nitropirenos sintetizados, se logró saber sobre la dinámica del estado fluorescente en solventes polares y no polares. Esta información permitió resolver el objetivo apenas mencionado. Tanto de los nitropirenos como del 9NA, se presentan datos acerca de los cálculos con DFT y TD-DFT, además de una correlación entre los resultados experimentales y los resultados computacionales. También se comentan los espectros de absorción, emisión y excitación de estos compuestos. Este capítulo se ha dividido en dos secciones, la sección del 9NA y la sección de los nitropirenos y a su vez cada sección se ha subdividido en espectroscopia estacionaria (espectros de absorción, emisión y excitación), espectroscopia con resolución temporal (fluorescencia por suma de frecuencias y absorbancia transitoria) y resultados computacionales.

## 4.1 9-nitroantraceno

### 4. 1.1 Espectroscopia estacionaria:

En la Figura 4.1 se muestra el espectro de absorción del 9NA. En él se observa que la estructura vibracional de la primera transición electrónica se conserva con respecto a la del antraceno (ver Figura4.2), pero a diferencia de éste, la banda se desplazada hacia longitudes de onda mayores. Este comportamiento se puede explicar como un efecto de la presencia del grupo nitro en la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , debido a que el momento dipolar de esta transición se ubica a lo largo del eje corto de la molécula. Además, la presencia del sustituyente en la posición nueve del sistema aromático incrementa el grado de conjugación. A pesar de varios intentos por obtener el espectro de emisión del 9NA en diferentes solventes, esto no fue posible, por lo tanto se concluyó que el rendimiento cuántico de fluorescencia de este compuesto podría estar en el intervalo de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ .<sup>1</sup>

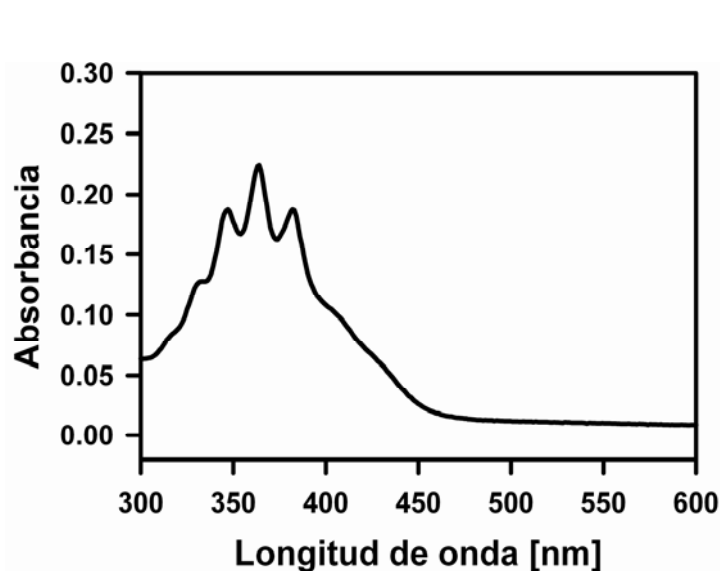
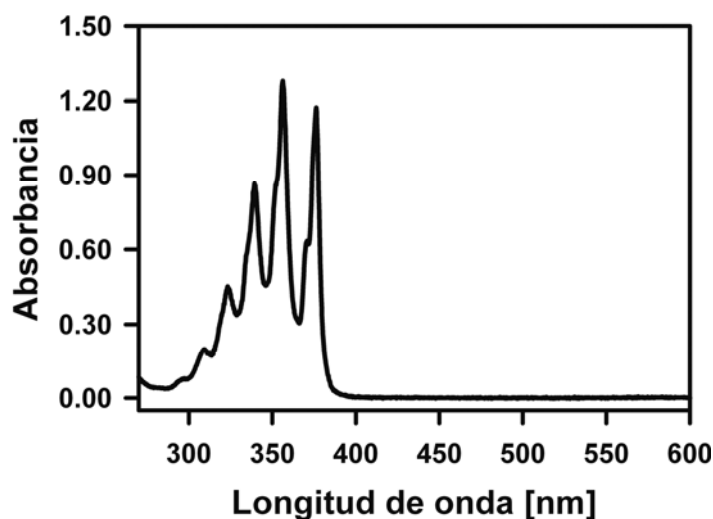


Figura 4.1. Espectro de absorción del 9-Nitroantraceno en etanol



**Figura 4.2.** Espectro de absorción del antraceno en etanol, obtenido de la base de datos photochemCAD.

#### 4.1.2 Espectroscopia de fluorescencia por suma de frecuencias

Para medir la emisión de los estados excitados se empleó la técnica suma de frecuencias. Es importante volver a mencionar que esta técnica es la única capaz de detectar y hacer el seguimiento de estados emisivos en la escala temporal que se necesita para esclarecer la fotoquímica primaria de este tipo de compuestos. Ésta consiste en hacer coincidir en un cristal de  $\beta$ -BBO, la fluorescencia proveniente del primer singulete excitado y el pulso de prueba, para dar origen a un tercer pulso llamado señal. La frecuencia resultante es la suma de las frecuencias de la fluorescencia y del haz de prueba (o haz fundamental), como se describe en la ecuación (2.68). El haz de prueba presenta un retraso temporal con respecto al pulso de inicio, lo cual permite medir la fluorescencia a diferentes tiempos. La señal resultante es proporcional a la fluorescencia emitida en el instante correspondiente al retraso entre el pulso de inicio y el pulso de prueba. Por otra parte, la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la población de moléculas en el estado emisor, lo cual se puede escribir con la expresión:

$$I \propto k_f [S_1]_0 e^{-k_T t} dt \quad (4.1)$$

donde  $k_f$  se refiere a la constante cinética de fluorescencia,  $S_1$  a la población de moléculas en el estado emisor y  $k_T$  a la constante cinética total (en este análisis  $k_T$  contiene las constantes cinéticas: cruce entre sistemas, conversión interna y fluorescencia, las tres participan en la desactivación del estado emisivo:). En principio, esta señal presenta un perfil de decaimiento exponencial con una rapidez  $k_T$ , donde la constante cinética  $k_T$  es el recíproco del tiempo de vida  $\tau$  del estado excitado. Al realizar



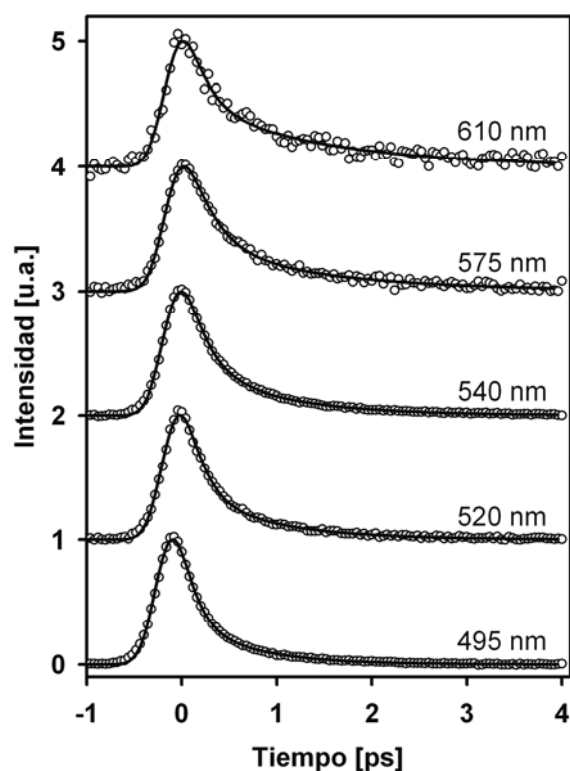
los ajustes de los decaimientos exponenciales, se obtienen los diferentes tiempos a los cuales decae la señal y para la interpretación de estos tiempos se recurre a modelos cinéticos.

Durante el desarrollo de la tesis de doctorado del Dr. Rodrigo Morales en nuestro grupo de investigación,<sup>2</sup> se realizaron por primera vez, las detecciones de la emisión de los compuestos nitroaromáticos (anteriormente consideradas como completamente no-fluorescentes). En el presente trabajo se volvió a estudiar este sistema, ahora expandiendo la zona espectral en la que se detectó la emisión del compuesto, además, se combinaron estos resultados con los de absorbancia transitoria, con lo cual, por primera ocasión fue posible establecer de manera completa el esquema fotoquímico de este compuesto modelo.

Se realizaron mediciones del 9NA con la técnica de suma de frecuencias en etanol excitando a 385 nm y detectando desde 495 nm hasta 610 nm. Todos los decaimientos presentan claramente un comportamiento biexponencial (ver Figura 4.3). Los resultados de los ajustes no lineales de las señales resultaron ser biexponenciales convolucionadas como se resume en la tabla 4.1. El primer decaimiento es ultrarrápido, éste va desde tiempos inferiores a 150 fs para longitudes de onda cortas, hasta 280 fs para longitudes de onda mayores. Los resultados son congruentes con los establecidos previamente por Morales y cols. Sin embargo, la observación de la zona espectral expandida es necesaria para el esclarecimiento de las señales de absorbancia transitoria. El componente ultrarrápido en la biexponencial comprende más del 70 % de la amplitud de la señal. Este decaimiento es seguido por un tiempo menos rápido, el cual es dependiente de la longitud de onda. A longitudes de onda mayores, el decaimiento es más lento con valores que van desde 0.68 ps (495 nm) hasta 1.4 ps (610 nm).

Estudios de la p-nitroanilina con absorbancia transitoria han mostrado que después de la excitación, este compuesto presenta una relajación como consecuencia de la torsión del grupo nitro, hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Este comportamiento está asociado con la formación de un estado de transferencia de carga.<sup>3</sup> Kovalenko y colaboradores reportaron que la torsión del grupo nitro se da en el orden de los femtosegundos. En vista de que los nitroaromáticos tienen un significativo estado de transferencia de carga, creemos que el tiempo ultrarrápido que muestran todas las trazas del 9NA, está relacionado con el equilibrio rápido de la orientación del grupo nitro, lo cual ocurre simultáneamente con el decaimiento del estado fluorescente. En recientes publicaciones de nuestro grupo, también, se ha considerado este análisis para explicar el

comportamiento biexponencial que presentan varios nitroaromáticos como son 1-nitropireno, 6-nitrocriseno etc.<sup>2,4</sup> En resumen, se considera que después de que la molécula ha sido excitada verticalmente, ésta se relaja dentro de la superficie de energía potencial del estado  $S_1$  hacia una estructura más plana con respecto a la estructura correspondiente al estado fundamental. Esta propuesta, también, se apoya en los cálculos de Crespo y colaboradores, los cuales indican que la geometría de equilibrio del estado  $S_1$  del 1-nitropireno corresponde a una estructura más plana que la del estado fundamental.<sup>5</sup>



**Figura 4.3.** Mediciones de fluorescencia por suma de frecuencias del 9-nitroantraceno en etanol para una serie de longitudes de onda de detección. La longitud de excitación fue 385 nm. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes no lineales de mínimos cuadrados.

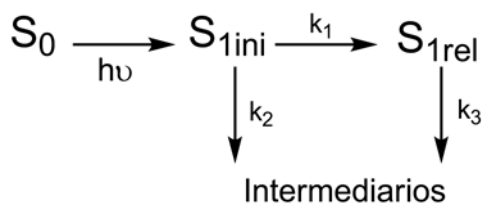
**Tabla 4.1.** Ajustes de las trazas del 9-nitroantraceno en etanol obtenidos a través de la técnica de suma de frecuencias.<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$	$\tau_2$ [ps]
495	0.81	< 150 fs	0.19	0.68
520	0.80	0.17	0.20	0.85
540	0.77	0.21	0.23	0.93
575	0.77	0.28	0.23	1.4
610	0.72	0.19	0.28	1.4

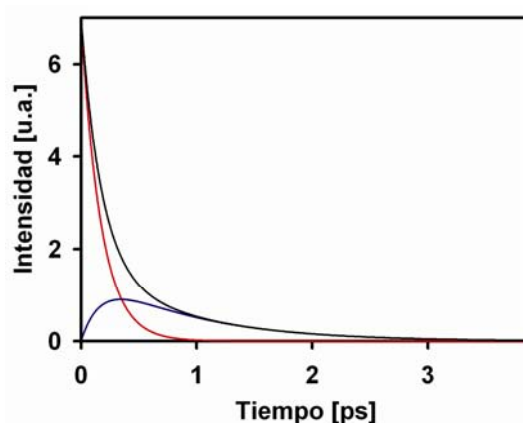
<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones biexponenciales,  $I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$  convolucionado con gaussianas de FWHM = 600 fs. La suma de los parámetro  $a_1$  y  $a_2$  están normalizados a 1.

La forma biexponencial de las trazas fluorescentes (Figura 4.3) se puede modelar a través de un sistema cinético simplificado. En el esquema 4.1 se muestra la propuesta del modelo cinético. El modelo abarca la excitación del estado fundamental y los procesos a través de los cuales se puede desactivar el estado excitado. En principio, se tiene que el estado  $S_0$  es irradiado con una fuente de fotones (pulso de inicio), dando lugar a la formación del estado excitado  $S_{1ini}$ , el cual conserva la geometría del estado basal (transición Franck Condon), finalmente, la molécula se relaja al primer singulete excitado  $S_{1rel}$ . Cuando la molécula evoluciona de  $S_{1ini}$  a  $S_{1rel}$  se considera que el grupo nitro presenta una torsión con respecto al sistema aromático, de hecho, de acuerdo a los cálculos teóricos se tiene que este ángulo diedro tiende a la planaridad (ver más adelante). En nuestro esquema se tiene que  $k_1$  es la constante cinética unimolecular debida a la relajación del estado excitado.  $k_2$  y  $k_3$  son las constantes cinéticas debidas a la evolución de las especies  $S_{1ini}$  y  $S_{1rel}$  hacia un conjunto de tripletes intermedarios y posiblemente, intermedarios involucrados en la disociación del grupo NO.

**Esquema 4.1.** Esquema cinético sobre la fotofísica primaria de los nitroaromáticos con decaimiento biexponencial



En la Figura 4.4 se muestra la simulación del esquema cinético 4.1, empleando los datos del ajuste de la traza de 495 nm (ver tabla 1). Aquí se aprecia que la especie  $S_{1ini}$  decae rápidamente y que la especie  $S_{1rel}$  se forma y desaparece. La suma de la fluorescencia de ambas poblaciones produce una traza semejante a la del perfil de 520 nm de la Figura 4.3.



**Figura 4.4.** Simulación de la traza de 520 nm obtenida a través de los experimentos de suma de frecuencias. La traza de color rojo representa la especie  $S_{1ini}$ , la de color azul la especie  $S_{1rel}$  y la de color negro la resultante de la suma de fluorescencia de estas dos especies.

Para la interpretación de los tiempos de los ajustes fue pertinente resolver el esquema cinético. Éste queda descrito por medio del siguiente conjunto expresiones:

$$\frac{d[S_{1ini}]}{dt} = -k_1[S_{1ini}] - k_2[S_{1ini}] = (k_1 - k_2)[S_{1ini}]_0 \quad (4.2)$$

$$\frac{d[S_{1rel}]}{dt} = k_1[S_{1ini}] - k_3[S_{1rel}] \quad (4.3)$$

Al integrar la ecuación (4.2) se obtiene:

$$[S_{1ini}]_t = [S_{1ini}]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (4.4)$$

Para resolver la ecuación (4.3) sustituimos  $[S_{ini}]_t$  por (4.4) y aplicamos el procedimiento descrito en el apéndice 3. El resultado del tratamiento es:

$$[S_{1ini}]_t = \frac{[S_{1ini}]_0 k_1}{k_3 - k_2 - k_1} (e^{-(k_2+k_1)t} - e^{-k_3 t}) \quad (4.5)$$

Las dos componentes de emisión la ultrarrápida y la lenta estuvieron presentes en todas las longitudes de onda que se midieron. Esto implica que hay un traslape en la región espectral para la emisión de los dos estados, el relajado y el pre-relajado. De acuerdo a lo anterior, la suma de las poblaciones se detectará a través de su canal de emisión espontánea. Las variaciones de los tiempos medidos a diferentes longitudes de onda son una consecuencia a la respuesta del disolvente, debido a que estas variaciones necesariamente se superponen con el decaimiento de la población del estado excitado.<sup>6,7</sup> La expresión (4.5) tiene la forma:

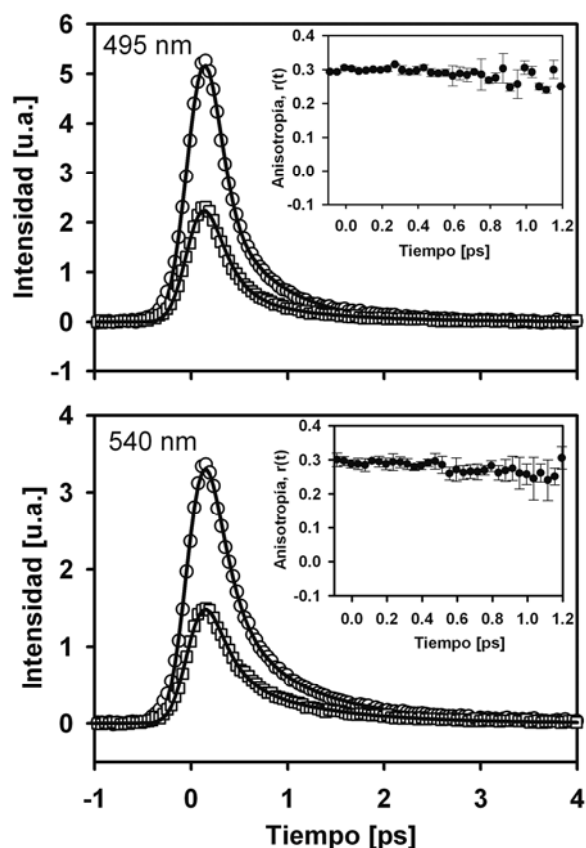
$$[S_{1ini}]_t = ae^{-t/\tau_1} + be^{-t/\tau_2} \quad (4.6)$$

Por lo tanto las componentes ultrarrápida y lenta se asignaron como sigue:  $\tau_1 = (k_2 + k_1)^{-1}$  y  $\tau_2 = (k_3)^{-1}$ .

El comportamiento biexponencial observado en las trazas del 9NA, también en principio, se puede explicar a través de la emisión simultánea de dos singuletes excitados, donde la población del singulete inicialmente excitado podría experimentar conversión interna al estado fluorescente  $S_2 \rightarrow S_1$  después de la fotoexcitación. Este esquema produce un comportamiento cinético semejante al anteriormente descrito. En este caso el decaimiento rápido se debería a los fotones emitidos desde el estado inicialmente excitado, y el decaimiento lento a la emisión del estado singulete excitado de menor energía. Esta suposición implica que la excitación a 385 nm no sólo forma el primer singulete excitado si no que también forma el segundo singulete excitado. Para saber si esta posible explicación para el comportamiento biexponencial es cierta, se ejecutaron mediciones de anisotropía a 495 y 540 nm (para más detalles acerca de la anisotropía ver apéndice 2).

Es bien sabido que los derivados del antraceno tienen el momento dipolar de transición orientado a lo largo del eje corto para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  y a lo largo del eje

largo para la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  es decir, el momento dipolar de transición para la primera y la segunda transición electrónica están orientados entre sí perpendicularmente.<sup>8</sup> Sin embargo, se desconoce si estas dos transiciones pueden estar sobrepuestas en la región de excitación del estudio (banda del espectro de absorción UV-visible). De acuerdo a lo anterior, para saber si el comportamiento biexponencial se debe a la emisión en secuencia de los estados  $S_1$  y  $S_2$  se realizaron experimentos de anisotropía. Estos experimentos son útiles para determinar la orientación relativa del dipolo de transición, el cual está involucrado en la excitación y en eventos de fluorescencia. Los resultados de los experimentos de anisotropía en etanol se observan en la Figura 4.5. En esta gráfica se muestran dos longitudes de onda de emisión obtenidas de la excitación a 385 nm. Como se puede observar no hay diferencia en la forma de las trazas tomadas por un haz de luz con polarización en paralelo o con polarización en perpendicular. Los valores de las anisotropías cercanos a  $t = 0$  se encuentran entre 0.3 y 0.4 ps y no se observan cambios abruptos en  $r(t)$  conforme termina el primer decaimiento. Estos valores nos indican que el estado inicialmente formado después de la excitación es el primer singulete excitado. Este resultado descarta la posibilidad de que el comportamiento biexponencial del 9NA se deba a la emisión de los dos estados excitados  $S_2$  y  $S_1$ , pero apoya la idea de que el primer singulete excitado es el responsable de las dos componentes de emisión, la rápida y la lenta, y que la forma biexponencial de las trazas se debe a un fenómeno intramolecular de relajación, acompañado por la respuesta del disolvente a la excitación electrónica.



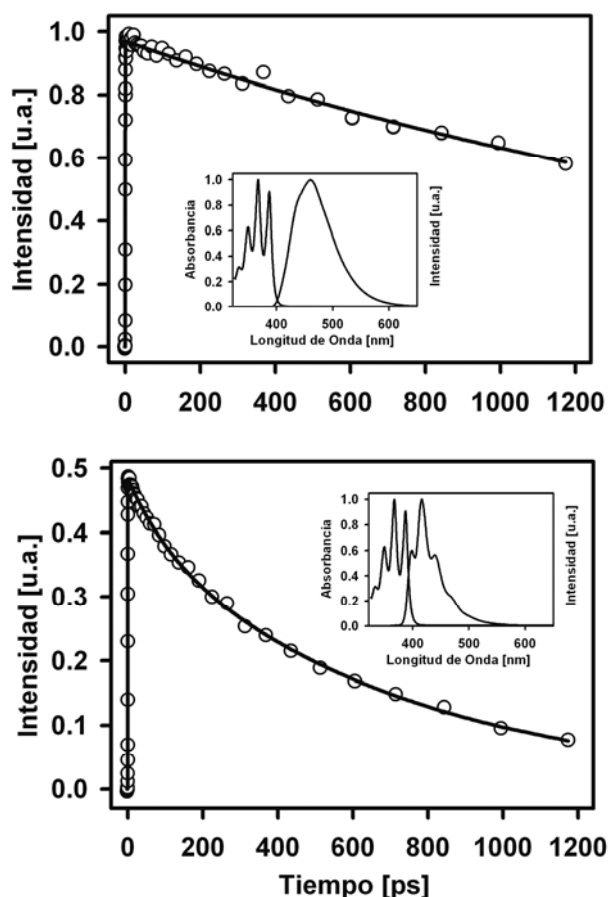
**Figura 4.5.** Mediciones de fluorescencia por suma de frecuencias del 9-nitroantraceno en etanol a 495 nm y 540 nm. La traza en círculos y la traza en cuadros se tomaron con pulsos de luz con polarización en paralelo y perpendicular respectivamente, con respecto al eje de detección. La longitud de excitación fue 385 nm. Los recuadros pequeños muestran los valores de anisotropía calculados desde las trazas experimentales.

Con la finalidad de saber cómo el ordenamiento de los orbitales y de los estados excitados se relacionan con el rápido decaimiento (ver sobre la participación tripletes receptores), se estudiaron otros dos sistemas los cuales son isoelectrónicos al 9NA, estos compuestos son: el ácido antracén-9-carboxílico (9ACA) y la sal antracén-9-carboxilato (9ACOO<sup>-</sup>). Estos antracenos monosustituídos comparten la configuración electrónica del 9NA, pero difieren completamente en la dinámica del primer singulete excitado, lo que se describe a continuación. Esta diferencia tan dramática es uno de los resultados de mayor importancia en el esclarecimiento de la participación de estados receptores en el grupo de tripletes según se abundará.

Del 9ACOO<sup>-</sup> y del 9ACA se realizaron experimentos con la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias, además de cálculos con DFT. Los resultados computacionales serán utilizados para compararlos con los del 9NA y de esta forma identificar peculiaridades en la estructura electrónica del grupo de tripletes del 9NA, los cuales son los responsables del decaimiento ultrarrápido del primer singulete excitado

debido a los fuertes acoplamientos entre estos estados. Los resultados experimentales proporcionan información sobre el tiempo de vida del estado fluorescente del 9ACA y de  $9\text{ACOO}^-$ .

En la Figura 4.6 se muestran el espectro de absorción y el de emisión tanto del ácido como de la sal en solución de acetona. Este solvente fue usado para producir una población molecular sin mezcla de especies protonadas y sin desprotonar de acuerdo a la inspección del espectro de emisión.<sup>9,10</sup> En la Figura 4.6 se puede notar que el espectro de emisión del ácido está considerablemente desplazado hacia el rojo y carece prácticamente de estructura vibracional, mientras que el espectro de emisión de la sal retiene las propiedades del antraceno (ver Figura 4.2) con respecto a la estructura vibracional y la posición de la banda.



**Figura 4.6.** Mediciones de fluorescencia por suma de frecuencias del ácido antracén-9-carboxílico (arriba) y de la sal antracén-9-carboxilato (abajo) en acetona. Los recuadros pequeños muestran el espectro de absorción y de emisión de los respectivos compuestos. La longitud de excitación fue 385 nm.



En las gráficas de la Figura 4.6 se puede observar que el tiempo de vida del estado fluorescente del ácido y de la sal es drásticamente más largo que para el 9NA. Para el ácido se midió un tiempo de vida del estado fluorescente de 2.3 ns y para la sal de 0.7 ns. Estas discrepancias en los tiempos de vida del estado emisor del 9NA y sus compuestos isoelectrónicos, claramente, indican que el canal responsable de la desactivación no radiativa vía cruce entre sistemas, no es eficiente en el 9ACA y en el 9ACOO<sup>-</sup>. Por supuesto, se puede inferir que los factores responsables de favorecer el cruce entre sistemas en el 9NA no están presentes en los dos compuestos isoelectrónicos. Más adelante se explicarán los detalles sobre los factores que incrementan el cruce entre sistemas.

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorción transitoria

Con la técnica de absorción transitoria es posible monitorear las especies previamente excitadas. Esta técnica consiste en generar una población de estados excitados con un pulso de inicio, y con un segundo pulso (pulso de prueba) retrasado temporalmente con respecto al primero, detectar las especies que se van formando con sus respectivas señales de absorción. Para registrar la señal se debe medir la intensidad del pulso de prueba antes de excitar la muestra y después de excitar la muestra, de tal forma que se pueda obtener la diferencia de absorción  $\Delta A$ , de acuerdo a la expresión (2.66). Por otra parte, de acuerdo a la ecuación de la ley de Beer tenemos que la absorción se puede describir con la expresión:

$$Abs = \sum_i \varepsilon_i \cdot [i] \cdot l \quad (4.7)$$

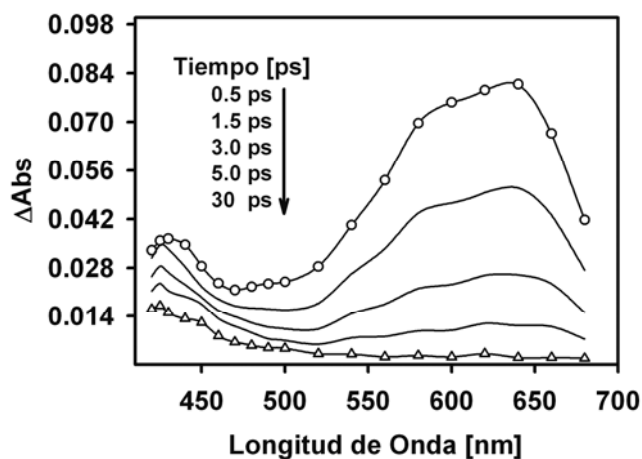
donde  $i$  se refiere a cada una de las especies involucradas en la absorción, por ejemplo  $S_1$ ,  $T_n$ ,  $T_1$  e intermedios,  $\varepsilon_i$  representa el coeficiente de absorción para cada una de las especies participantes y  $l$  es el paso óptico de la celda. De las gráficas que nos proporciona la técnica de absorción transitoria, se obtiene el tiempo  $\tau$  el cual es el inverso de la constante cinética total. Cuando se ajustan los datos experimentales la idea es obtener los tiempos  $\tau$ , los cuales se pueden interpretar mediante el empleo de modelos cinéticos. Los modelos cinéticos nos dan información sobre cada una de las concentraciones  $[i]$  que participan en los procesos fotoquímicos y fotoquímicos. Una vez se conocen las concentraciones de cada una de las especies, estas se sustituyen en la ecuación (4.7) junto con los coeficientes de absorción de cada especie y de esta forma es posible reproducir la traza experimental. La reproducibilidad de estas trazas es la verificación de que el esquema cinético propuesto es el adecuado.

Al igual que para la mayoría de los nitroaromáticos, el estado fosforescente del 9NA también tiene un tiempo de vida largo (17.5 ms).<sup>11</sup> Este comportamiento es coherente con el rápido cruce entre sistemas que presenta este compuesto. Como ya se mencionó, por el análisis de estado estacionario y los productos de fotoexcitación, el estado triplete fosforescente y el radical antriloxi se forman conjuntamente. En la literatura aparece que este fotoproducto (antriloxi) se produce en un 7% en etanol.<sup>12</sup> En el presente trabajo se establecieron por primera ocasión, los tiempos para la acumulación de población del triplete  $T_1$  y del radical antriloxi. Esta dinámica se caracterizó a través de mediciones de absorbancia transitoria, mostradas en las Figuras 4.7, 4.8, 4.12 y tomando en cuenta los resultados de fluorescencia (suma de frecuencias). De hecho, los datos de absorbancia transitoria se lograron interpretar gracias a los resultados de los experimentos de suma de frecuencias. Éstos son claves para el discernimiento de las diferentes señales observadas en absorbancia transitoria, como se verá más adelante. Antes de continuar con la interpretación de los datos de absorbancia transitoria, es menester enfatizar que de acuerdo a los resultados de los experimentos de suma de frecuencias, podemos decir que la emisión ha cesado después de 1.4 ps, por lo tanto las especies responsables de la absorbancia a tiempos mayores a este tiempo no corresponden al estado  $S_1$ .

En la Figura 4.7 se muestra la evolución de las señales de absorbancia transitoria en la región visible del 9NA en etanol. Cada una de las curvas del espectro de la Figura 4.7 corresponde a un espectro de un determinado tiempo después de que la luz blanca ha incidido sobre la muestra. En esta gráfica se observa una evolución espectral desde los 0.5 ps hasta los 30 ps donde ya no hay más transformaciones. La curva de los 30 ps corresponde al espectro del primer triplete excitado. Se logró identificar este espectro como propio del estado fosforescente, debido a que es idéntico al reportado por Hamanoue, el cual obtuvo a través de experimentos de flash fotólisis en nanosegundos.<sup>12</sup> Hamanoue logró reconocer este espectro, porque al monitorear la banda de 430 nm encontró que ésta presenta un decaimiento mono exponencial con un tiempo de vida de 17.5 ms, el cual es casi igual al tiempo de vida del estado fosforescente (17.1 ms) en las mismas condiciones experimentales.

En el espectro del primer triplete excitado se distingue una banda centrada a 425 nm con absorbancia mínima entre 500 y 650 nm (ver Figura 4.7 espectro a 30 ps). Hasta la fecha los coeficientes de absorptividad de este estado no han sido medidos. Sin embargo, se ha estimado que el principal canal de la fotofísica del 9NA es el  $T_1$ , debido a que el rendimiento de la fotoreacción de este compuesto es del 7%.<sup>12</sup> Esto es consistente

con el hecho de que la fotofísica bimolecular secundaria de la mayoría de los nitroaromáticos ocurre desde el estado fosforescente.<sup>1,13,14</sup>



**Figura 4.7.** Espectro de absorción transitoria del 9-nitroantraceno en etanol en la región visible, excitando a 385 nm.

En la Figura 4.8 se presentan los perfiles de  $\Delta Abs$  versus tiempo. Para realizar el ajuste de las trazas se emplearon funciones multiexponenciales incluyendo un término constante,  $c$ , de acuerdo a la ecuación:

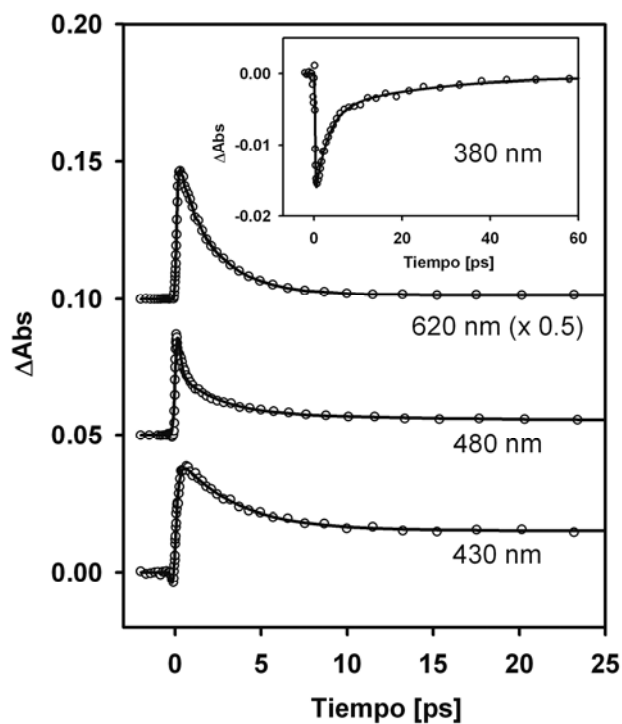
$$\Delta Abs(t) = \sum_i a_i \cdot \exp(-t/\tau_i) + c \quad (4.8)$$

donde  $a$  son los coeficientes, los cuales indican la contribución de las componentes rápidas y lentas,  $t$  es la variable independiente y  $\tau$  son los valores que arroja el ajuste. Estos datos se resumen en la tabla 4.2 y algunas trazas se presentan en la Figura 4.8. Con la finalidad de interpretar el espectro de absorción transitoria y los diferentes valores de  $\tau$ , a continuación se correlacionan las diferentes trazas de  $\Delta Abs$  versus tiempo con la Figura 4.7 (420-680 nm).

De acuerdo al comportamiento de las trazas, el espectro de absorción transitoria se puede dividir en tres regiones: la primera región que va desde 420 nm a 430 nm (comportamiento biexponencial), la segunda región que va desde 440 nm a 480 nm (comportamiento triexponencial) y una tercera región que va desde 490 nm a 680 nm (comportamiento biexponencial). Antes de continuar con la descripción de la evolución espectral, es pertinente mencionar la complejidad intrínseca de estos resultados, debido al desplazamiento de las bandas y a la disminución del ancho de las mismas. Este

comportamiento se da como consecuencia de la relajación vibracional y de la solvatación de estados fuera de equilibrio.<sup>3,15,16</sup>

En la Figura 4.8 se observan las trazas de absorbancia transitoria del 9NA en etanol, excitando a 385 nm. A continuación se presentan las simulaciones de las trazas y la interpretación de los tiempos de los ajustes.



**Figura 4.8.** Trazas de absorbancia transitoria para diferentes longitudes de onda del 9-nitroantraceno en etanol. La longitud de excitación fue de 385 nm. Las líneas solidas corresponden a funciones multiexponenciales, más una constante, convolucionadas analíticamente con la función de respuesta del instrumento.

**Tabla 4.2:** Ajustes de las trazas de absorbancia transitoria del 9-nitroantraceno en etanol.<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{det}}$ [nm]	$a_1$	$a_2$	$\tau_2$ [ps]	$a_3$	$\tau_3$ [ps]	$c$
350	0.043	0.014	3.25	-0.017	8.70	0.006
380	-	-0.012	2.8	-0.005	23	$-3 \times 10^{-4}$
420	-0.079	0.023	3.40			0.016
425	-0.087	0.027	3.50			0.017
430	-0.082	0.029	3.32			0.015
440	0.003	0.015	1.69	0.011	7.99	0.013
450	0.020	0.01	0.83	0.011	7.13	0.012
460	0.028	0.009	2.01	0.008	9.82	0.008
470	0.049	0.015	4.20			0.007
480	0.041	0.016	2.32	0.0032	14.79	0.005
490	0.043	0.021	2.37			0.005
500	0.047	0.022	2.22			0.005
520	0.046	0.030	2.13			0.003
540	0.017	0.046	2.15			0.003
560	0.014	0.064	2.10			0.002
580	-0.019	0.087	2.02			0.003
600	0.006	0.094	2.03			0.002
620	0.033	0.095	2.11			0.003
640	0.0006	0.10	2.11			0.002
660	0.031	0.079	2.32			0.002
680	0.013	0.049	2.26			0.002

<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones multiexponenciales, además de un término constante a través de la expresión:  $\Delta A(t) = \sum_i a_i \cdot \exp(-t/\tau_i) + c$ , convolucionado con gaussianas de FWHM= 250-300 fs. El primer tiempo exponencial es inferior a 150 fs. Para la longitud de onda de 380 nm la componente ultrarrápida está ausente.

Las trazas de la zona espectral entre 490-680 nm presentan un comportamiento biexponencial, donde se observa un decaimiento ultrarrápido de 150 fs seguido de un decaimiento constante de 2.1ps, como ejemplo de este comportamiento se presenta la traza de 620 nm (ver Figura 4.8). Todas las trazas de esta zona espectral no decaen a cero, como se puede observar en la traza de 620 nm. Este comportamiento es congruente con el tiempo de vida largo que presenta el estado fosforescente. Para explicar lo que sucede en este rango de longitudes de onda de 490-680 nm, se tuvo en cuenta el siguiente modelo cinético. Es muy importante mencionar que para representar estas señales, es esencial implicar un estado no emisor, previo al estado  $T_1$ . Dicho estado representa el “puente” entre el grupo de singuletes y de tripletes. La observación directa de este estado  $T_n$  es una de las contribuciones más importantes del proyecto, gracias a lo cual se puede explicar la fotoquímica primaria de estos compuestos.

**Esquema 4.2.** Esquema cinético de la evolución del estado fluorescente hasta el estado fosforescente del 9NA con decaimiento biexponencial



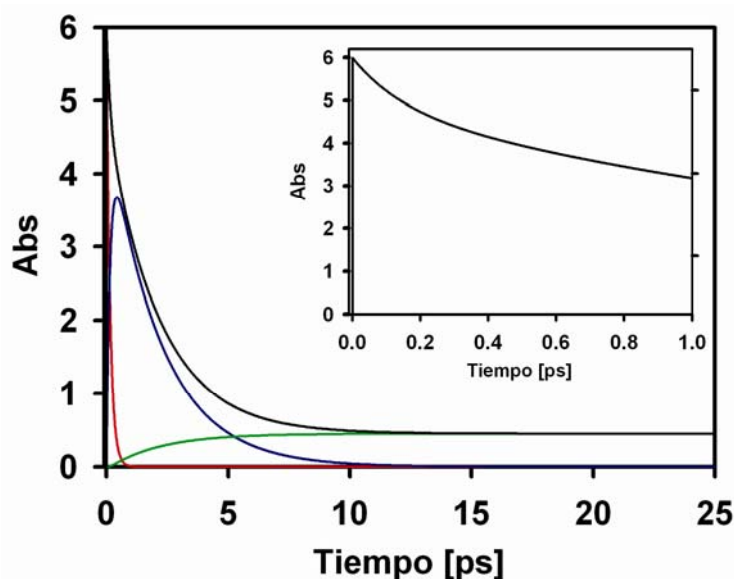
En el esquema propuesto,  $S_1$  es el primer singulete excitado,  $T_n$  es el triplete intermediario,  $T_1$  es el primer triplete excitado,  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas. De acuerdo al espectro de absorbancia transitoria de la Figura 4.7 tenemos que antes de los 30 ps, en la zona espectral entre 490-680 nm, las diferentes especies coexisten y se están transformando según el esquema cinético. Cada una de estas especies tiene un coeficiente de absorción diferente, por lo tanto las especies difieren en su absorbancia. De acuerdo a lo anterior y a la ley de Beer tenemos que la absorbancia total se puede expresar como:

$$Abs_T = \varepsilon_{S_1} [S_1] + \varepsilon_{T_n} [T_n] + \varepsilon_{T_1} [T_1] \quad (4.9)$$

donde  $\varepsilon$  representa el coeficiente de absorción para cada una de las especies. En esta expresión se ha omitido el paso óptico  $l$ , puesto que este valor contribuye por igual en cada uno de los tres términos. Con nuestro esquema cinético fue posible reproducir el comportamiento de la traza de 620 nm de la Figura 4.8. Los parámetros de la simulación de la traza de 620 nm fueron las constantes cinéticas (los inversos de los tiempos de los ajustes 150 fs y 2.1 ps) y los coeficientes de absorción, donde consideramos que el

coeficiente de  $S_1$  es mayor que el de  $T_n$  y éste a su vez es mayor que el de  $T_1$ . Recordemos que hasta el momento los coeficientes de absorptividad no han sido medidos, sin embargo, para realizar las simulaciones nosotros propusimos valores, los cuales deben conservar la relación entre ellos antes mencionada.

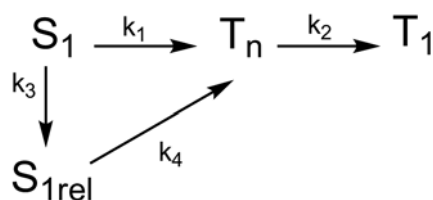
En la Figura 4.9 se presenta la simulación de la traza de 620 nm. En esta gráfica se observan tres perfiles correspondientes a las especies  $S_1$ ,  $T_n$  y  $T_1$ , en cada perfil se ha tenido en cuenta la contribución del coeficiente de absorptividad correspondiente. El primer perfil presenta un decaimiento exponencial, en el segundo perfil se aprecia una acumulación y extinción de población, es decir, un estado intermediario y en el tercer perfil se observa un crecimiento de la señal. La suma de estos tres perfiles da como resultado una traza con un decaimiento biexponencial, semejante a la de la Figura 4.8. La forma de esta traza se debe básicamente a la ponderación de cada coeficiente de absorptividad en la traza resultante. De acuerdo a nuestro esquema cinético, el tiempo de 150 fs está asociado al tiempo de vida del estado fluorescente (En el recuadro de la Figura 4.9 se hace una amplificación del decaimiento ultrarrápido correspondiente a la traza resultante) y el tiempo de 2.1 ps a la formación del estado fosforescente a partir de un estado intermediario  $T_n$ . Esta consideración se hace debido a que el tiempo de vida del estado  $S_1$  es diferente al tiempo de formación de  $T_1$ .



**Figura 4.9.** Simulación de la traza de 620 nm obtenida en los experimentos de absorbancia transitoria. El modelo cinético que se empleó fue el esquema 4.2. El perfil de color rojo corresponde a la especie  $S_1$ , el de color azul a la especie  $T_n$  y el perfil de color verde a la especie  $T_1$ . La suma de estos tres perfiles corresponde a la traza de color negro, la cual es semejante a la obtenida experimentalmente. En el recuadro se resalta el rápido decaimiento del estado fluorescente.

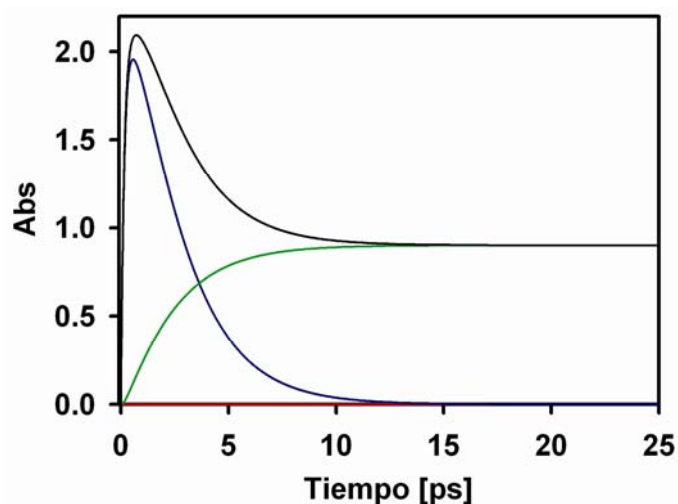
En las trazas de las longitudes de onda cercanas al máximo de absorbancia del primer triplete excitado (420-430 nm), se observa una señal negativa o “blanqueo”. Este blanqueo es debido a que a esta longitud de onda, es necesario tomar en cuenta la pérdida de población del estado basal, que tiene absorbancia significativa en esta zona. Posteriormente se contempla un aumento ultrarrápido de la señal (tiempos inferiores a 150 fs) y un decaimiento constante de 3.5 ps (ver Figura 4.8 traza 430 nm). Con la finalidad de simular la traza de 430 nm e interpretar los tiempos provenientes de los ajustes, consideramos el esquema cinético 4.3:

**Esquema 4.3.** Esquema cinético de la evolución del estado fluorescente a través de diferentes canales hasta el estado fosforescente del 9NA





donde  $S_1$  es el singulete excitado no relajado,  $S_{1rel}$  es el singulete excitado relajado,  $T_n$  es el intermediario,  $T_1$  es el primer triplete excitado y  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y  $k_4$  son las constantes cinéticas, respectivamente. Para efectuar la simulación se tuvieron en cuenta los tiempos de vida del estado fluorescente en su forma prerelajada (150 fs) y relajada (1 ps), y el tiempo de formación de la especie  $T_1$  (2.1 ps). También se tuvieron en cuenta los coeficientes de absorción, donde el coeficiente de  $T_n$  es mayor que el de  $T_1$ . En este caso el coeficiente de absorción de la especie  $S_1$  es cero porque a esta longitud de onda esta especie ha desaparecido. La simulación de la traza de 430 nm se muestra en la Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Simulación de la traza de 430 nm obtenida en los experimentos de absorción transitoria. El modelo cinético que se empleó fue el del esquema 4.3. El perfil de color azul corresponde a la especie  $T_n$ , y el de color verde a la especie  $T_1$ . La suma de estos dos perfiles corresponde a la traza de color negro, la cual es semejante a la obtenida experimentalmente.

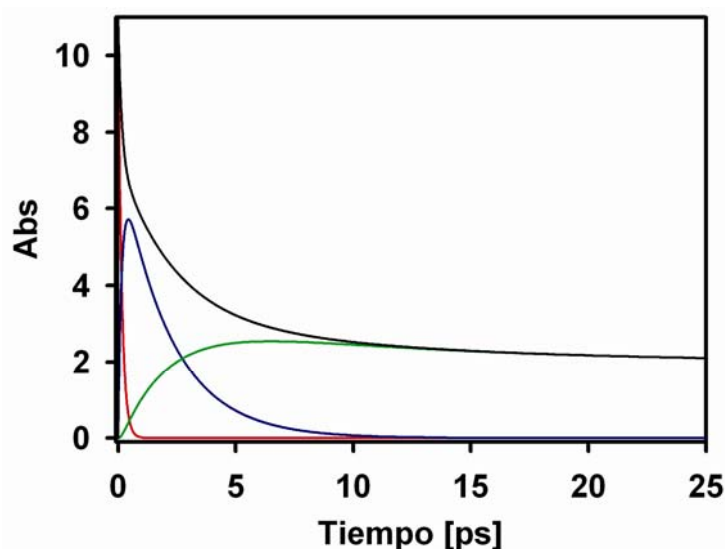
En esta gráfica se aprecia la formación y la pérdida de población de la especie  $T_n$  (perfil de color azul) y la formación de la especie  $T_1$  (perfil de color verde), además, se puede observar la resultante de la suma de éstos dos perfiles como un decaimiento (perfil de color negro). Recordemos que en todos los perfiles de la simulación se han tenido en cuenta los coeficientes de absorción. Al ajustar la traza resultante proveniente de la simulación, encontramos que hay un tiempo corto de aproximadamente 150 fs y un tiempo largo de aproximadamente 3 ps. Estos tiempos son semejantes a los tiempos obtenidos en los ajustes de la traza de 430 nm, adquirida a través de los experimentos de absorción transitoria. Esta reproducción de los tiempos experimentales en la simulación, son una evidencia de que probablemente el 9NA sigue la cinética presentada en el esquema 4.3. Además nos permite inferir que el tiempo de 3.5 ps está relacionado con la formación del estado triplete  $T_1$ . Probablemente, este tiempo sea el resultado del

traslape de los tiempos de 1.4 ps y 2 ps. El tiempo de 1.4 ps se le atribuye al tiempo de vida del estado fluorescente relajado durante la cual también se acumula una pequeña proporción de estados triplete  $T_n$  y  $T_1$ . Esta asignación fue posible gracias a los resultados de los experimentos de suma de frecuencias, de los cuales se concluyó que la especie responsable de la absorbancia a tiempos inferiores a 1.4 ps se debe al estado fluorescente (forma prerelajada y relajada). El tiempo de 2 ps, como se concluyó en el análisis de la traza de 620 nm, está asociado a la formación del triplete fosforescente a partir de un triplete intermediario.

Las trazas entre 440-480 nm presentan un comportamiento triexponencial donde se observa un decaimiento ultrarrápido de 150 fs, un decaimiento de alrededor de 2ps y finalmente una componente de 10 ps. Para interpretar estos datos se tuvo en cuenta el esquema cinético 4.2. Para este esquema cinético se consideraron los coeficientes de absorptividad de las diferentes especies, donde el coeficiente de  $S_1$  es mayor que el de  $T_n$  y éste a su vez es mayor que el de  $T_1$ . En vista de que el coeficiente de absorptividad de  $T_1$  varía en el tiempo por fenómenos de relajación vibracional y solvatación,<sup>3</sup> entonces, fue pertinente multiplicar la concentración de esta especie por una exponencial, donde la constante de la exponencial fue el inverso de 2 ps (uno de los tiempos obtenidos de ajustar la traza de 480 nm). El inverso de los otros dos tiempos proveniente de los ajustes, 150 fs y 10 ps, se tomaron como las  $k_1$  y  $k_2$  respectivamente. En la Figura 4.11 se enseña la simulación de la traza de 480 nm obtenida de los experimentos de absorbancia transitoria. En esta gráfica se observa un decaimiento ultrarrápido de la especie  $S_1$ , una pequeña acumulación y una rápida desaparición de la especie  $T_n$  y la formación de la especie  $T_1$  con un decaimiento lento. La resultante de sumar estas tres componentes origina una traza semejante a la de la Figura 4.8 (perfil de 480 nm).

De la reproducción de la traza de 480 nm con el esquema cinético 4.2 podemos confirmar que el tiempo de 2 ps está relacionado con la formación de  $T_1$  a partir de  $T_n$ . Este tiempo es semejante al obtenido en los ajustes de las trazas entre 490- 680 y 420-430 nm y del cual concluimos que está relacionado con la formación de  $T_1$  a partir del estado  $T_n$ . Si en la formación de  $T_1$  no participará el estado intermediario ( $T_n$ ) el tiempo de formación de  $T_1$  sería semejante al tiempo de vida del estado  $S_1$ . Esta diferencia en el tiempo de vida del estado fluorescente y el tiempo de formación de  $T_1$ , apoya la idea de la participación de un estado intermediario, elemento principal y determinante en la fotoquímica de los compuestos nitroaromáticos. El tiempo de 150 fs, como se ha mencionado en varias ocasiones, está relacionado con el tiempo de vida del estado fluorescente. Finalmente, tenemos que el tiempo de 10 ps se puede asociar a la

relajación vibracional del triplete fosforescente debido a que se presenta en una longitud de onda a un “lado” del máximo, donde se esperan precisamente los cambios espectrales como cambio de ancho de bandas asociadas a dichos fenómenos de relajación.<sup>3</sup>



**Figura 4.11.** Simulación de la traza de 480 nm obtenida en los experimentos de absorbancia transitoria. El modelo cinético que se empleó fue el del esquema 4.2. El perfil de color rojo corresponde a la especie S<sub>1</sub>, el de color azul a la especie T<sub>n</sub> y el de color verde a la especie T<sub>1</sub>. La suma de estos tres perfiles corresponde a la traza de color negro, la cual es semejante a la obtenida experimentalmente.

Con la finalidad de saber los tiempos de acumulación del estado T<sub>1</sub> se realizaron experimentos de absorbancia transitoria del 9NA 40 nm hacia el azul ( $\lambda$  menores) con respecto a la banda principal del estado fosforescente (425 nm). Para adquirir las trazas a longitudes de onda inferiores a los 400 nm fue necesario instalar el segundo armónico de la luz blanca (luz de detección), debido a que la luz blanca (400-1000 nm) no abarca la región entre 350-390 nm. En resumen, esta instalación consistió en hacer pasar la luz blanca a través de un cristal de BBO para generar longitudes de onda en el rango de 350-390 nm (ver Figura 3.4).

En la Figura 4.8 se presenta la traza de 380 nm del 9NA excitando a 385 nm en etanol. Esta traza inicialmente muestra una señal negativa, la cual se restablece a la línea base en dos tiempos: un tiempo corto de 2.8 ps y un tiempo más largo de hasta 23 ps. El primer tiempo es semejante al tiempo obtenido en las trazas de 620 y 480 nm, y del cual

concluimos que es el tiempo en que se da la formación del estado  $T_1$  a partir del estado  $T_n$ . El segundo tiempo es del mismo orden del tiempo obtenido en las trazas entre 440-480 nm, por lo tanto, se concluye que este valor corresponde a la relajación vibracional del estado fosforescente.<sup>3</sup>

En la tabla 4.2 se observa el resumen de los datos obtenidos con los experimentos de absorbancia transitoria. Para la interpretación de éstos, nos hemos apoyado en los resultados de los experimentos de suma de frecuencias y en los modelos cinéticos recién descritos. Los modelos son una herramienta esencial que nos ha permitido reproducir el comportamiento experimental y de esta forma establecer sobre lo que está sucediendo en el sistema.

En resumen, tenemos que la componente de 150 fs obtenida de los experimentos de absorbancia transitoria, corresponde precisamente al decaimiento del estado fluorescente (forma prerelajada), puesto que este tiempo es consistente con la primera componente del tiempo de vida del primer singulete excitado, obtenido de los experimentos por suma de frecuencias (nótese que sin dichos resultados, resultaría imposible la interpretación de los experimentos de absorbancia transitoria). También, de los resultados de fluorescencia, concluimos que las especies responsables de la absorbancia a tiempos mayores de 1.4 ps no pueden corresponder al estado  $S_1$ , puesto que la segunda componente asociada con el decaimiento del estado fluorescente es de aproximadamente un picosegundo. El tiempo que se encuentra en el intervalo de 2-3.5 ps, el cual se aprecia en todas las longitudes de onda (ver Tabla 4.2), se ha asociado a la formación de  $T_1$  a partir de un triplete receptor  $T_n$ , a través del proceso no radiativo conversión interna entre tripletes (posterior al cruce de sistemas asociado a los tiempos de desaparición de las formas del estado  $S_1$ ). El tiempo entre 10-23 ps se ha relacionado con la relajación vibracional y la solvatación, lo cual a su vez, contribuye a la formación del estado triplete fosforescente totalmente relajado (ver esquema 4.3).

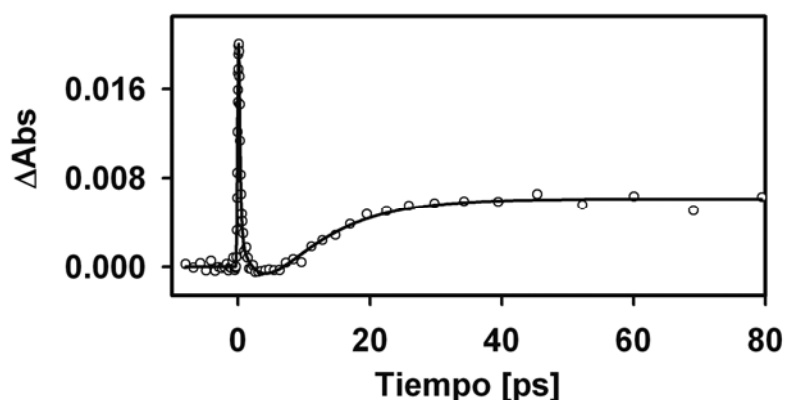
A pesar de que la interpretación de los datos de absorbancia transitoria a través de los esquemas cinéticos ha sido una labor compleja, en conjunto estos esquemas cinéticos y los resultados de los experimentos de suma de frecuencias nos han permitido concluir que la aparición del estado  $T_1$  y el decaimiento de la población del estado fluorescente no presentan una cinética uno a uno. Este comportamiento apoya la tesis de la participación de un intermediario en el acoplamiento del estado  $S_1$  con el estado  $T_1$ , sin el cual no es posible entender la cinética de acumulación del  $T_1$ . Estos resultados corresponden a las primeras evidencias experimentales de la participación de un estado

triplete superior en el proceso cruce entre sistemas de los nitroaromáticos, desde que este estado intermediario fue vagamente sugerido por Chapman.<sup>17</sup> Los tiempos en los que se forma el triplete fosforescente relajado (procesos  $T_n$  a  $T_1$ ) son consistentes con los tiempos reportados en la literatura para compuestos de naftalenos sustituidos.<sup>16,18,19</sup> Probablemente este comportamiento se deba al débil acoplamiento entre el triplete intermediario y el triplete fosforescente según se ha sugerido para sistemas de tamaño semejante.<sup>20</sup> Estas evidencias experimentales sobre el rápido cruce entre sistemas de los NAPHs, nos permite entrever que este proceso es capaz de competir cinéticamente con procesos fotofísicos y fotoquímicos. Antes se creía que el CES era un proceso del orden de los decimas de nanosegundos,<sup>8,21</sup> debido a que las transiciones entre estados de diferente multiplicidad son en principio prohibidas por espín.

Además de que el 9NA presenta un cruce entre sistemas ultrarrápido el cual es capaz de competir cinéticamente con otros canales radiativos y no radiativos, en su fotoquímica, también está presente el canal asociado a la fotólisis (disociación del fragmento NO). Aparece en la literatura que los fotoproductos de este compuesto se producen en un 7 % (rendimiento por evento de absorción de luz). Para monitorear la participación del radical antriloxi fue necesario emplear un pulso de prueba en la zona del ultravioleta, de 350 nm, debido a que esta especie presenta un único pico intenso de absorción a esta longitud de onda, de acuerdo al espectro de absorbancia transitoria reportado por Hamanoue (espectro aislado en matrices congeladas).<sup>12</sup> Para medir el tiempo de formación del radical antriloxi fue necesario recurrir al segundo armónico de la luz blanca (luz del pulso de “prueba”). Puesto que la luz blanca generada directamente (400-1000 nm) no abarca la región en la cual absorbe el radical antriloxi (340-350 nm).

En la Figura 4.12 se observa la traza que describe la formación del radical antriloxi a 350 nm. En esta traza se aprecia un decaimiento muy rápido con un tiempo constante inferior a 200 fs y otro de 3.25 ps, además, se observa un crecimiento de la señal de absorbancia la cual permanece por largo tiempo (8.7 ps). Probablemente, el primer tiempo esté relacionado con el tiempo de vida del estado  $S_1$ , debido a que este tiempo coincide con el tiempo de vida del estado fluorescente, obtenido en los experimentos de suma de frecuencias y de absorbancia transitoria. El tiempo más largo se ha asociado a la formación del radical antriloxi. La observación del incremento de la absorbancia a 350 nm nos indica que la traza sigue un crecimiento sigmoideo. Este comportamiento es una evidencia de una señal que se ha acumulado a partir de un intermediario (en nuestro caso el intermediario sería el rearreglo tipo oxaziridina).<sup>22</sup> Esta observación está de acuerdo con la propuesta de Chapman, la cual sugiere que los radicales  $NO\cdot + ArO\cdot$

proviene de un rearrreglo molecular que involucra posiblemente un intermediario tipo oxaziridina, (arreglo cíclico entre los átomos  $C_{arom.}$ , N y O) el cual posiblemente colapsa en una estructura tipo nitrito ( $Ar-O-N=O$ ) para finalmente dar origen a los radicales.<sup>17</sup> (ver Figura 2.15) Como se detalla a continuación, en este trabajo se observó directamente por primera ocasión la escala temporal de este proceso, pudiéndose ahora afirmar que ocurre en forma paralela y con competencia cinética con el cruce de sistemas y la formación del estado  $T_1$ :



**Figura 4.12.** Traza de absorción transitoria a 350 nm para el 9-nitroantraceno en etanol. La longitud de excitación fue de 385 nm. La línea sólida corresponde a una función triexponencial más una constante.

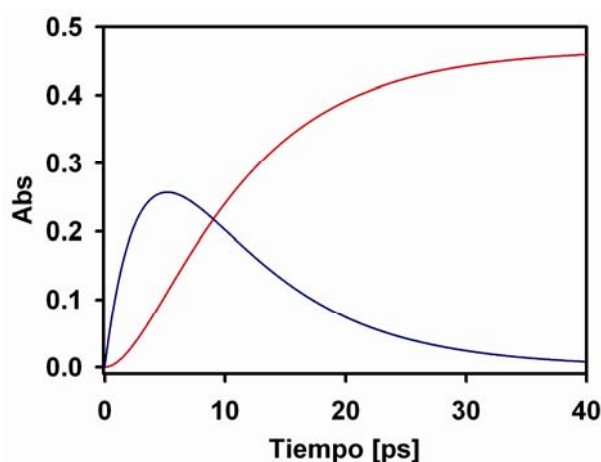
Con la finalidad de explicar porqué el tiempo largo lo asociamos con la acumulación del radical antriloxi mediante al menos una estructura intermediaria, a continuación proponemos el siguiente modelo cinético:

**Esquema 4.4.** Esquema cinético sobre la acumulación del radical antriloxi después de la fotoexcitación del 9-nitroantraceno



Este modelo incluye: un estado inicial  $\text{ArNO}_2^*$ , que puede ser el estado  $S_1$  o el triplete superior ( $T_n$ ); un intermediario (el cual se refiere al intermediario tipo oxaziridina (ver Figura 2.15); y el radical antriloxi ( $\text{ArO}\cdot$ )). De acuerdo al modelo cinético, la especie inicial no sólo da origen al fotoproducto, sino que también puede evolucionar por un segundo

canal. Si la especie inicial corresponde a  $S_1$ , este segundo canal sería el cruce entre sistemas para dar origen al triplete superior, y si corresponde a la especie  $T_n$ , entonces este canal podría ser la conversión interna para formar al estado  $T_1$  relajado.



**Figura 4.13.** Simulación de la traza de absorción transitoria de 350 nm empleando el modelo cinético 4.4. El perfil rojo corresponde al radical antriloxi y el perfil azul al intermediario.

En la Figura 4.13 se presenta la simulación del esquema cinético 4.4. En esta gráfica se aprecia, claramente, una traza que sigue el comportamiento sigmoideo semejante a la de la Figura 4.12. También, se observa la simulación de un perfil que aparece y desaparece rápidamente, representando el intermediario y del cual no obtuvimos su homólogo experimental. La reproducibilidad de la traza experimental a través de la simulación, es un indicio de que el 9NA sigue el esquema cinético 4.4. Lo anterior nos proporciona certidumbre sobre la formación del radical y de que el fotoproducto se deriva de un intermediario cuya formación se da en paralelo con los procesos fotofísicos que redundan en la formación del estado  $T_1$ . Para interpretar los datos experimentales fue pertinente resolver las ecuaciones diferenciales del intermediario y del fotoproducto derivadas del modelo cinético. A continuación se resuelven las ecuaciones para el intermediario y el radical, a partir de las expresiones de la ley de velocidad para el estado inicial  $[ArNO_2^*]$ , el intermediario y los productos que se originan ya sea por conversión interna o por CES (ver esquema 4.4):

$$\frac{d[ArNO_2^*]}{dt} = -k_1[ArNO_2^*] - k'[ArNO_2^*] \quad (4.10)$$

$$\frac{d[productos]}{dt} = k'[ArNO_2^*] \quad (4.11)$$

$$\frac{d[Int]}{dt} = k_1 [ArNO_2^*] - k_2 [Int] \quad (4.12)$$

Al integrar la ecuación diferencial (4.10) se obtiene la concentración de la especie  $[ArNO_2^*]$

:

$$[ArNO_2^*]_t = [ArNO_2^*]_0 e^{-(k_1+k')t} \quad (4.13)$$

Cuando se integra la expresión (4.11) encontramos la concentración de los productos de acuerdo a:

$$[productos] = \left[ \frac{k'}{k' + k_1} \right] [ArNO_2^*]_0 \left( 1 - e^{-(k_1+k')t} \right) \quad (4.14)$$

Para resolver la expresión (4.12) primero sustituimos  $[ArNO_2^*]_t$  por (4.13) alcanzando:

$$\frac{d[Int]}{dt} = k_1 \left( [ArNO_2^*]_0 e^{-(k_1+k')t} \right) - k_2 [Int] \quad (4.15)$$

Para resolver esta expresión la debemos transformar en una ecuación diferencial exacta como se explica en detalle en el apéndice 3. Al final se obtiene:

$$[Int]_{t'} = \frac{k_1 [ArNO_2^*]_0}{k_2 - k_1 - k'} \left( e^{-(k_1+k')t'} - e^{-k_2 t'} \right) \quad (4.16)$$

La expresión del radical la obtuvimos de considerar el balance de masa donde

$$[ArO \cdot] = [ArNO_2^*]_0 - [ArNO_2^*]_t - [Int]_t - [productos] \quad (4.17)$$

Al reemplazar (4.13), (4.16) y (4.14) en (4.17) se obtiene:

$$ArO \cdot (t) = ArNO_2^* (t_0) \left[ - \left( \frac{k_1}{k_1 + k'} + \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k'} \right) e^{-(k_1+k')t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k'} e^{-k_2 t} + \left( 1 - \frac{k'}{k_1 + k'} \right) \right] \quad (4.18)$$

Después de plantear las derivadas respecto al sistema cinético y de integrar, se obtuvieron las respectivas fórmulas cinéticas para el intermediario (int) y el radical ArO·, las cuales corresponden a la ecuación (4.16) y (4.18), respectivamente. Donde  $ArNO_2^*$  es la población del precursor excitado (estado  $S_1$  o  $T_n$ ),  $k_1$  es la constante de velocidad para

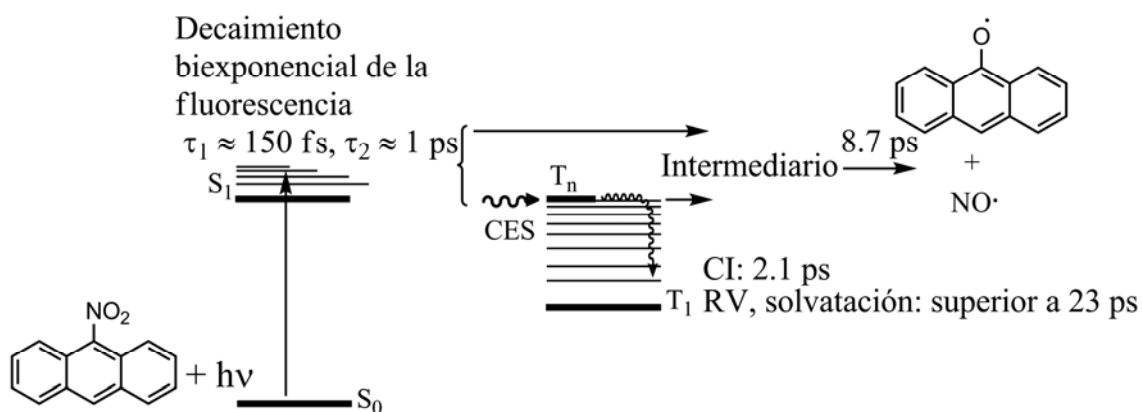


la formación del intermediario,  $k_2$  es la constante de velocidad para la formación de  $ArO\cdot$  y  $k'$  es la constante de velocidad para el segundo canal de decaimiento del precursor excitado  $ArNO_2^*$ . Con la finalidad de tener certeza sobre la solución de la ecuación (4.18) nosotros graficamos esta expresión y la comparamos con la traza de la simulación y encontramos que son iguales. La ecuación (4.18) reproduce muy bien la traza experimental que describe la formación del radical antriloxi. Esta expresión tiene la forma:

$$ArO\cdot(t) = ae^{-t/\tau_1} + be^{-t/\tau_2} + c \quad (4.19)$$

La correlación entre el esquema cinético y los resultados experimentales nos permite tener certeza sobre el tiempo de formación del radical. Sin embargo, no podemos decir lo mismo del intermediario, debido a que probablemente la señal de éste se esté traslapando con las múltiples especies que coexisten en la región visible del espectro en el rango de tiempo de 1-10 ps. Además, al parecer este intermediario no presenta una acumulación significativa y se produce en una baja proporción (rendimiento de fotoreacción reportado: 7%). Sin embargo, el periodo de inducción que se observa en la traza de la Figura 4.12 implica un rearrreglo que da origen a los radicales. Para tener más información sobre la estructura química del intermediario fotoquímico sería pertinente realizar experimentos con resolución temporal en la región del infrarrojo-medio, estos experimentos podrían proporcionar información sobre la evolución de los modos vibracionales, mismos que están en proceso mediante colaboraciones con otros grupos de investigación.

En el esquema 4.5 se resumen las escalas de tiempo de los procesos primarios derivados de la interpretación de los datos obtenidos a través de los experimentos de suma de frecuencias y de absorbancia transitoria. En el esquema se resaltan básicamente el rápido cruce entre sistemas entre el primer singulete excitado y el triplete superior, el cual es de aproximadamente 150 fs, la formación del triplete fosforescente relajado después de la conversión interna, la solvatación y la relajación vibracional y la formación del radical antriloxi en un tiempo de aproximadamente 8.7 ps.

**Esquema 4.5.** Esquema de las escalas de tiempo de los procesos primarios del 9NA

#### 4.1.4 Resultados computacionales

En esta sección se realiza una correlación entre las observaciones experimentales de dinámica de los estados excitados y los cálculos de los estados excitados a partir del formalismo de TD-DFT. Estos estudios son de suma importancia ya que el concepto mismo del estado “triplete receptor”  $T_n$  surgió en parte, de los resultados teóricos que se iban obteniendo a la par del trabajo experimental que se ha presentado (ver a continuación). Se han tomado los coeficientes de transiciones entre orbitales de Kohn Sham para indicar el carácter de la transición (tipo de configuración electrónica del estado).

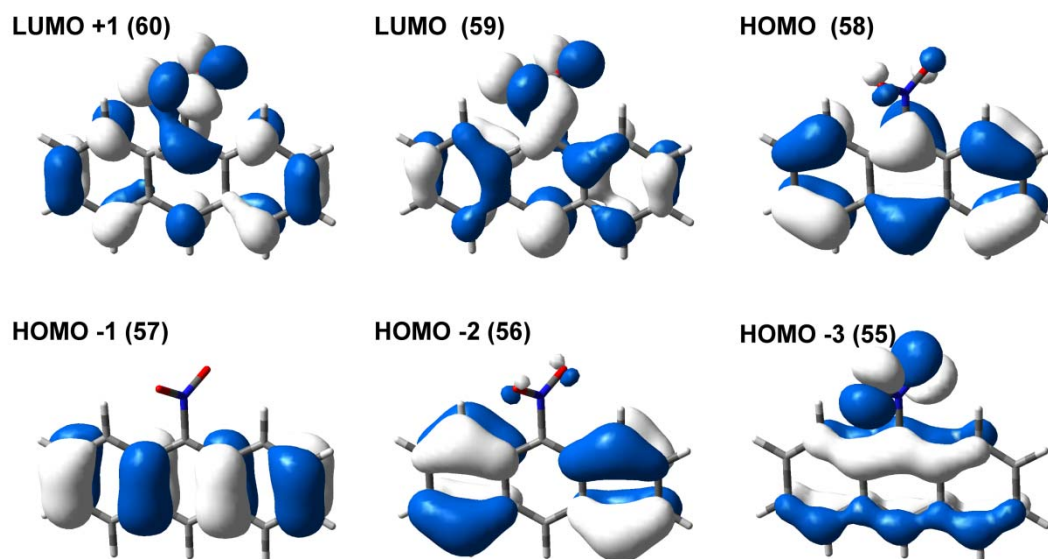
El estado fundamental del 9NA se optimizó al nivel de teoría DFT/6-311++G(d,p) con el modelo PCM para considerar los efectos de solvatación debido al etanol. Estos cálculos muestran que el grupo nitro no es coplanar con el sistema aromático, por el contrario, se forma un ángulo diedro  $C_{9a}-C_9-N-O$  de  $56^\circ$  entre el grupo nitro y el sistema aromático. Este comportamiento es consistente con estudios previos de compuestos nitrados.<sup>23</sup> Lo anterior sugiere que en esta clase de compuestos se presenta un balance entre la deslocalización y la repulsión de los hidrógenos peri

En la tabla 4.3 se pueden observar las diferentes transiciones que dan origen al estado triplete y singulete de menor energía con sus respectivos coeficientes. El primer singulete excitado se forma desde la transición HOMO-LUMO. La inspección de estos orbitales confirma que el estado fluorescente del 9NA tiene un carácter predominante  $\pi-\pi^*$  (ver los orbitales en la Figura 4.14). Consideraciones similares indican que el estado triplete de más baja energía ( $T_1$ ) también es dominado por la transición HOMO-LUMO con un carácter  $\pi-\pi^*$ . Este resultado es consistente con lo reportado por Hamanoue,

quien a partir del análisis del espectro fosforescente del 9NA en diferentes solventes, y de su estructura vibracional sugirió que el primer singulete excitado, probablemente, presenta naturaleza  $\pi-\pi^*$ .<sup>11,12</sup> Al inspeccionar los orbitales de Kohn-Sham de la Figura 4.14 se observa que los orbitales de frontera del 9NA retienen la estructura nodal de los orbitales  $b_{2g}$  y  $b_{3u}$  del antraceno, con la particularidad de que la densidad de los orbitales HOMO y LUMO se extiende hasta el sustituyente  $\text{NO}_2$ .

**Tabla 4.3.** Energías de excitación (eV), Fuerzas oscilador  $f$ , y coeficientes de excitación del 9-nitroantraceno (9NA) en diferentes medios (fase gas y etanol) calculados a través del método (PCM)TD-PBE0/6-311++G(d,p).

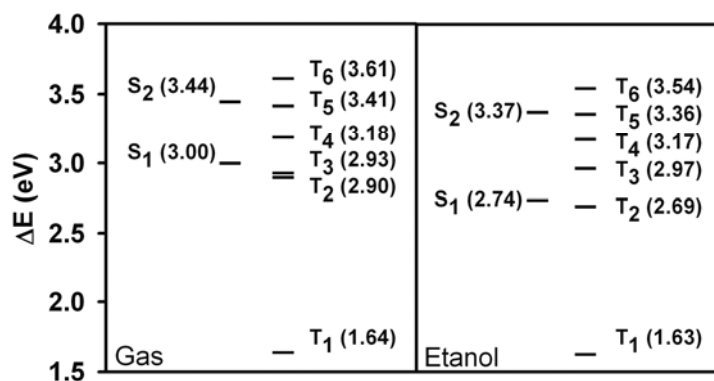
Singletes					Tripletes					
Fase Gas					Etanol					
Estado	Transición	Coficiente	Energía	$f$	Estado	Transición	Coficiente	Energía		
1	58 → 59	0.65294	2.9967	0.0675	1	56 → 62	-0.12909	1.6368		
	58 → 60	-0.24819				57 → 61	0.11120			
		58 → 59	0.66918							
		58 → 60	0.20006							
		58 ← 59	0.14784							
2	55 → 60	0.11183	3.4440	0.0143		2	53 → 59		-0.41840	2.8970
	58 → 59	0.25672				53 → 60	0.54729			
	58 → 60	0.63995				54 → 60	0.12875			
						53 ← 59	-0.10513			
						53 ← 60	0.15547			
					3	55 → 59	-0.22679	2.9261		
					55 → 60	0.21306				
					58 → 59	-0.17463				
					58 → 60	0.59453				
1	58 → 59	0.66952	2.7376	0.0749	1	56 → 62	0.12220	1.6281		
	58 → 60	0.20860				57 → 61	0.10496			
		58 → 59	0.62369							
		58 → 60	-0.31566							
		58 ← 59	0.12282							
2	58 → 59	-0.21373	3.3725	0.0339		2	55 → 59		0.17335	2.6931
	58 → 60	0.66318				58 → 59	0.30224			
						58 → 60	0.59381			
						3	48 → 59		-0.10030	2.9655
						52 → 59	0.51858			
					52 → 60	0.39886				
					53 → 59	0.18363				
					53 → 60	0.14789				
					56 → 59	-0.12652				
					52 ← 59	0.13048				
					52 ← 60	0.11227				



**Figura 4.14.** Orbitales de frontera del estado fundamental del 9-nitroantraceno calculados con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en etanol.

En la Figura 4.15 se muestran las energías de los singuletes y tripletes del 9NA en fase gaseosa y etanol a la geometría del estado  $S_0$ . En este diagrama se observa claramente la presencia de estados tripletes de menor energía con respecto al primer singulete excitado. Para el caso del 9NA en fase gaseosa, se observa que hay dos tripletes ligeramente por debajo de  $S_1$ , además, del triplete de menor energía  $T_1$ . Por otro lado, para el caso del 9NA en etanol se observa que los estados  $T_2$  y  $T_1$  son de menor energía que el estado  $S_1$ . A pesar de que los estados tripletes isoenergéticos a  $S_1$  difieren entre sí, los estados  $T_2$  en etanol y  $T_3$  en fase gaseosa, ambos estados tienen contribución de la excitación HOMO-3 al LUMO (esto se refiere a las substituciones individuales del tratamiento de Casida de TD-DFT en base a los orbitales de Kohn-Sham).<sup>24</sup> Al inspeccionar el orbital HOMO-3 de la Figura 4.14, se observa que éste se forma en parte por un orbital antracénico  $b_{2g}$  y un orbital de no enlace del grupo nitro (combinación tipo n.). Es importante recordar que el CES se vuelve una transición permitida cuando el carácter de los dos estados involucrados en este proceso, difieren entre sí. En el caso particular del 9NA, tenemos que la parte de no enlace del orbital HOMO-3, le confiere al estado triplete  $T_2$  en etanol y  $T_3$  en fase gaseosa el carácter de  $n-\pi^*$ . Este rótulo de los estados tripletes, junto con el carácter  $\pi-\pi^*$  del primer singulete excitado, implicaría un eficiente y rápido cruce entre sistemas que se observa en el nitroaromático y que es

consistente con los resultados experimentales, sobre la participación de un estado tipo “receptor  $T_n$ ” que funciona como un intermediario en el mecanismo para la formación del estado  $T_1$ . Lo anterior está de acuerdo con las reglas de El-Sayed (para más detalles ver capítulo 2, sección procesos fotofísicos y fotoquímicos).



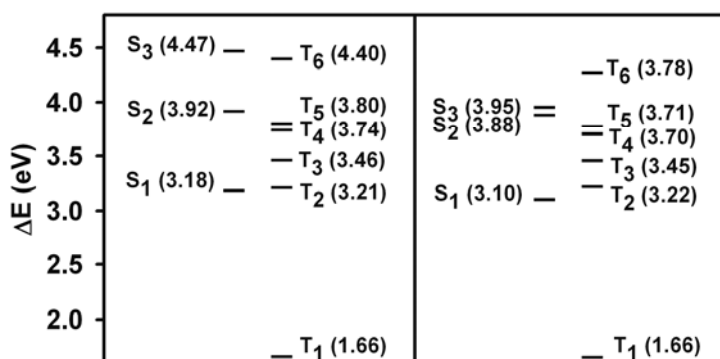
**Figura 4.15.** Diagrama de las energías de excitación del 9-nitroantraceno calculado con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en fase gaseosa (izquierda) y etanol (derecha).

A continuación se hará referencia a los resultados de los cálculos sobre los compuestos tipo carboxílicos, análogos e isoelectrónicos al 9NA (9ACA y 9ACOO<sup>-</sup>). La importancia de esto radicará en aclarar la participación de estados “receptores  $T_n$ ” en el grupo de tripletes en los procesos de CES ultrarrápidos que se han observado para los compuestos nitroaromáticos. Al comparar la geometría del estado fundamental del 9NA con la molécula isoelectrónica 9ACA, se observa claramente que al igual que el grupo nitro en el 9NA, el grupo ácido del 9ACA tampoco es coplanar con el sistema aromático, formando un ángulo diedro de 57° en fase condensada. Otra similitud entre el 9NA y el 9ACA se aprecia al confrontar los orbitales de frontera de Kohn-Sham de los dos compuestos, los cuales comparten el ordenamiento y un parecido en el aspecto de los orbitales (ver Figuras 4.14 y 4.17). También, es importante destacar de estos dos compuestos las diferencias que se observan en el diagrama de las energías de excitación, las cuales se calcularon con el nivel teoría TD-DFT (recordar que la fotofísica de estos compuestos es drásticamente diferente, mientras que en 9NA el estado  $S_1$  decae rápidamente, en 9ACA el tiempo de vida es cuatro órdenes de magnitud mayor).

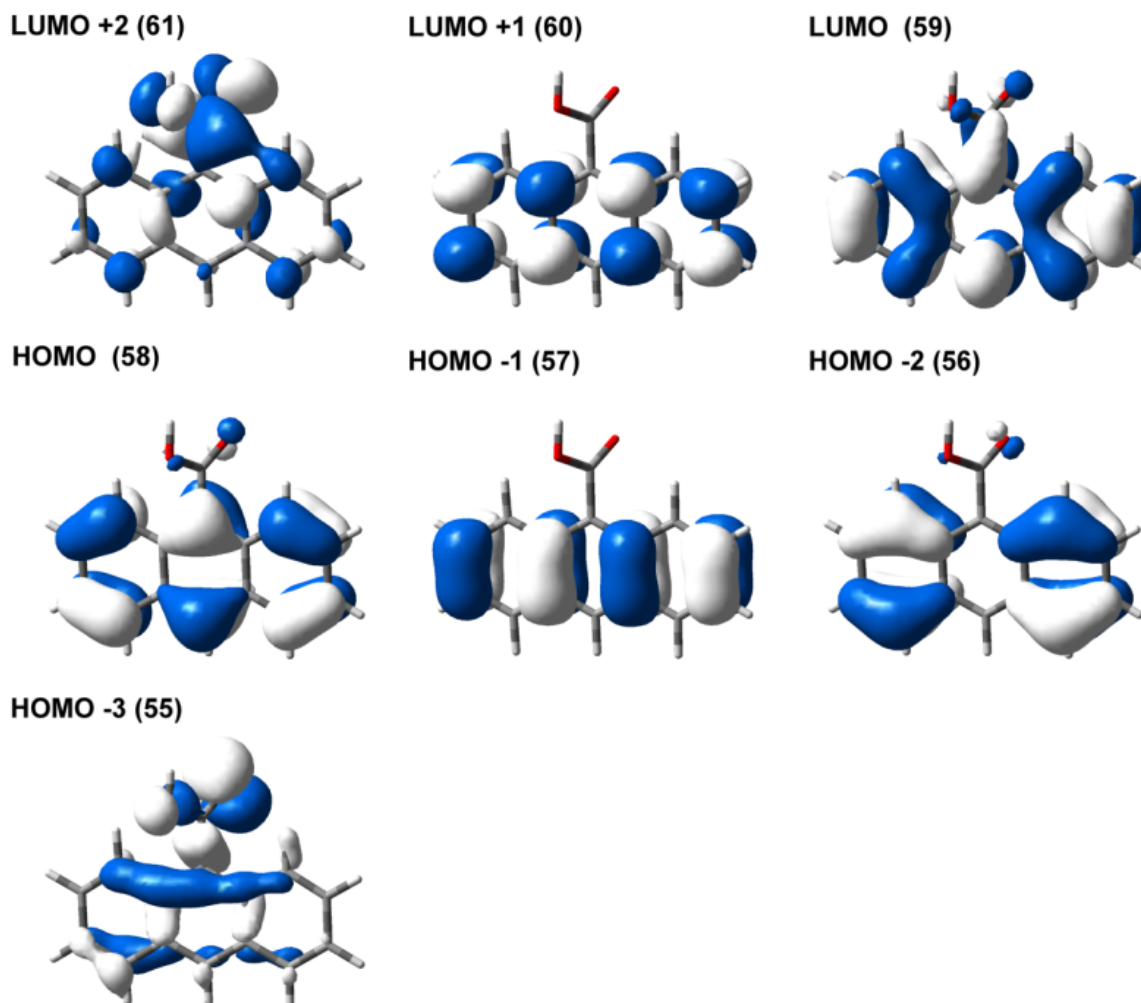
Las discrepancias observadas en las energías calculadas son muy interesantes porque nos permiten explicar las diferencias en el comportamiento fotoquímico de estos dos compuestos isoelectrónicos. En el diagrama de energías para el ácido 9ACA (ver Figura 4.16) se observa que el segundo estado triplete se encuentra ligeramente por arriba del primer singulete excitado por una fracción de un eV. Es importante resaltar que el segundo estado triplete del ácido presenta una menor contribución de la transición

desde el orbital HOMO-3 al LUMO, el cual como se mencionó anteriormente es el responsable del carácter  $n-\pi^*$  del estado  $T_2$  del 9NA en etanol.

Aún, mayores diferencias estructurales se pueden apreciar al comparar el 9NA con el  $9\text{ACOO}^-$  (también una molécula isoelectrónica al 9NA). Esta sal muestra una estructura optimizada al estado fundamental, donde el grupo carboxilato tiende a la perpendicularidad con respecto al sistema aromático. A su vez este comportamiento se refleja en un ordenamiento diferente de los orbitales de Kohn-Sham en comparación con los del 9NA (ver Figuras 4.14 y 4.18). De hecho, se puede apreciar que el orbital HOMO-3 del 9NA el cual tiene contribución parcial de orbitales “n”, se observa en la molécula de sal pero como el HOMO-6. Esto implica que prácticamente este orbital no contribuye en la formación del estado triplete de más baja energía de la sal, el cual, en este caso podría ser el mejor candidato para participar como el estado receptor en el proceso de cruce entre sistemas (ver Figura 4.16). Es claro que el ordenamiento de los estados excitados del ácido y su sal con respecto al 9NA son aparentemente críticos para determinar la velocidad del canal no radiativo. De nuevo mencionamos que el ácido y la sal tienen en común un estado fluorescente del orden de los nanosegundos y por el contrario carecen de un cruce entre sistemas del orden de femtosegundos como ocurre en el caso del 9NA.

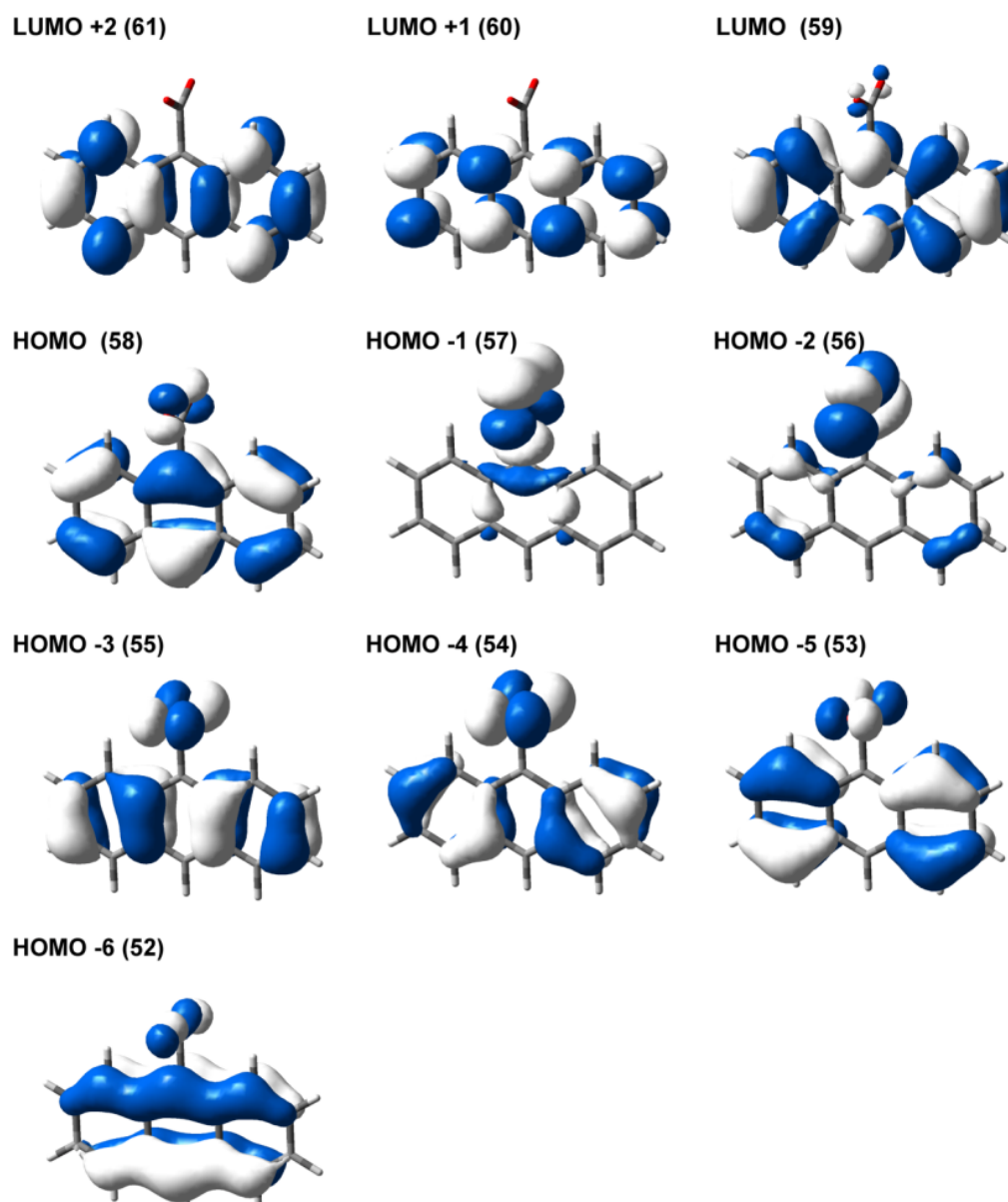


**Figura 4.16.** Diagrama de las energías de excitación del ácido antracén-9-carboxílico (izquierda) y el antracén-9-carboxilato (derecha) calculado con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en acetona.



**Figura 4.17.** Orbitales de frontera del estado fundamental del ácido antracén-9-carboxílico calculados con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en acetona.





**Figura 4.18.** Orbitales de frontera del estado fundamental de la sal antracen-9-carboxilato calculados con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en acetona.

Experimentalmente confirmamos que el 9NA presenta un ultrarrápido CES como se ha observado en otros NPAHs, del orden de los femtosegundos. Con los cálculos computacionales logramos concluir que este comportamiento se debe a la isoenergicidad entre los estados involucrados en el proceso no radiativo, además, de que los estados deben tener el carácter adecuado, de acuerdo a las reglas del El-sayed. Con el estudio de los compuestos isoelectrónicos al 9NA logramos confirmar experimentalmente y teóricamente las exigencias para un ultrarrápido CES. Esto fue posible gracias a que la fotofísica del 9ACA y del 9ACOO<sup>-</sup> es totalmente diferente con respecto a la del 9NA: El estudio de este nitroaromático, también, nos permitió inferir

sobre el requerimiento de un triplete receptor en el CES, el cual acopla el primer singulete excitado con el triplete fosforescente en un tiempo aproximado de 2-23 ps (este tiempo incluye la conversión interna y la relajación vibracional). De la fotólisis del 9NA logramos concluir que la formación del radical antriloxi se da en aproximadamente 8.7 ps, esta es la primera vez que se reporta el tiempo de formación de este radical.

## 4.2 Nitropirenos

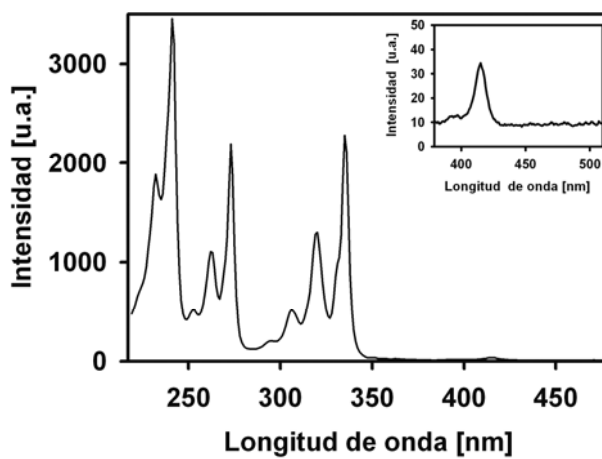
### 4.2.1 Espectroscopia estacionaria

En esta sección se presentan y analizan los espectros de absorción, emisión y excitación en acetonitrilo y ciclohexano de los compuestos sintetizados (4NP, 2NP). Recordemos que estos espectros nos dan información sobre la estructura, la energía de las transiciones electrónicas y además, nos permiten calcular los rendimientos cuánticos de fluorescencia. Para la interpretación de los espectros de absorción procedimos a compararlos con los del pireno, con la finalidad de saber los efectos del grupo nitro en el sistema aromático. En conjunto los espectros de absorción y emisión nos proporcionaron información sobre los desplazamientos de Stocks y con el espectro de excitación se logró confirmar que la fluorescencia procede del compuesto deseado, descartando de esta forma la posibilidad de alguna impureza.

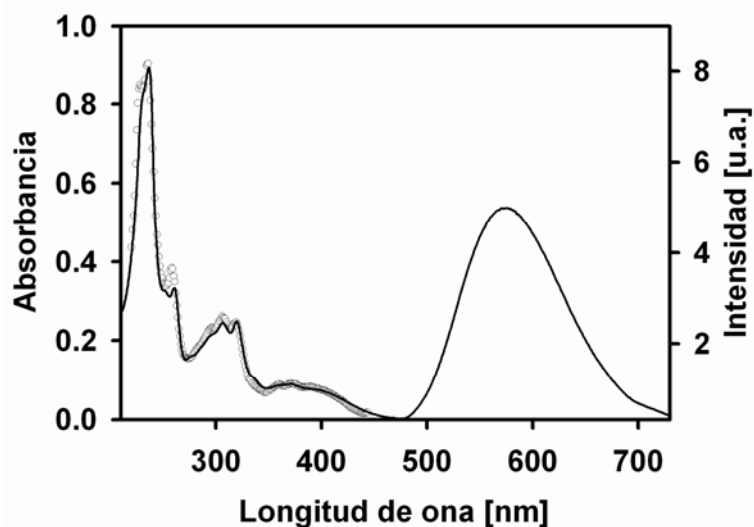
En la Figuras 4.20 y 4.21 se muestran los espectros estáticos de absorción, emisión y excitación del 4NP y del 2NP en acetonitrilo. El sistema pireno, el cual hace parte de los isómeros de los nitropirenos, presenta un espectro absorción con cuatro bandas en la región entre 384.6 nm-212.8 nm (ver Figura 4.19).<sup>25</sup> Estas cuatro transiciones presentan polarización alternada, donde el momento dipolar de la primera transición corresponde al eje corto, la segunda al eje largo y así sucesivamente. La primera banda del pireno corresponde al primer singulete excitado, en el recuadro de la Figura 4.19 se puede apreciar la ampliación de esta banda. Al comparar este espectro con el de los nitropirenos se puede notar que la primera banda del pireno se conserva en los nitropirenos (360-460 nm), de hecho, esta banda muestra un marcado efecto del grupo nitro en la fuerza oscilador, donde el efecto incrementa en el orden de 2NP, 4NP, 1NP. Esta tendencia se debe a la posición del sustituyente en relación al momento dipolar para la transición  $S_1 \leftarrow S_0$ .<sup>25,26</sup>

En general, la sustitución de un grupo electroatractor en el sistema aromático produce una fuerte estabilización gracias a que se puede extender la conjugación hasta el grupo nitro, esto se manifiesta en el desplazamiento de las bandas del pireno hacia el rojo, como se observa en las Figuras 4.20-4.21.<sup>27</sup> También, se aprecia una pérdida significativa de la estructura vibracional en cada banda del pireno. La sustitución del grupo nitro en la posición C-2 se manifiesta en un espectro de absorción muy parecido al del compuesto no sustituido (pireno), debido a la pobre interacción de los orbitales del pireno con el grupo nitro.<sup>26</sup>

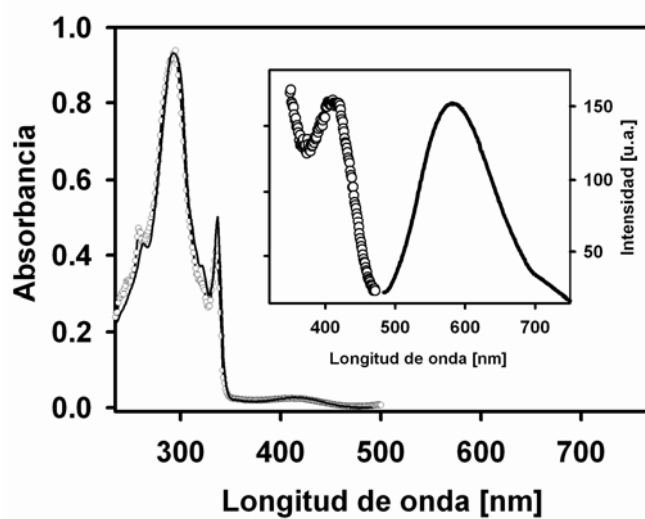
Los dos isómeros muestran espectros de emisión con un máximo entre 572-583 nm en acetonitrilo y 402-458 nm en ciclohexano (ver Figura 4.20-4.4.23). Estos espectros presentan una sola banda de emisión, la cual tiene desplazamientos de Stokes de  $9400\text{ cm}^{-1}$  ( $1.1 \times 10^3\text{ nm}$ ) para el 4NP y  $6890\text{ cm}^{-1}$  ( $1.5 \times 10^3\text{ nm}$ ) para el 2NP en acetonitrilo. Dada la coincidencia que se observa entre los espectros de excitación y los respectivos espectros de absorción tanto del 4NP como del 2NP (ver figura 4.20-4.21), se puede concluir que la producción de emisión es independiente de la longitud de excitación, además esto implica que hay una producción de 100 % del estado fluorescente, incluso cuando el sistema se excita a algún estado singulete superior.



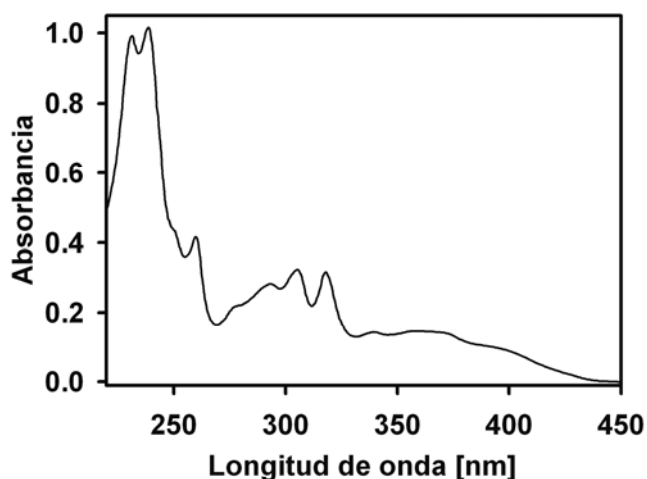
**Figura 4.19.** Espectro de absorción del pireno en acetonitrilo, obtenido de la base de datos de photochemCAD. De izquierda a derecha se distinguen cuatro bandas, las cuales tienen polarización alternada, la primera presenta un momento dipolar polarizado en el eje corto, la segunda en el eje largo, la tercera en eje corto y la cuarta en el eje largo. En el recuadro se maximiza la primera banda.



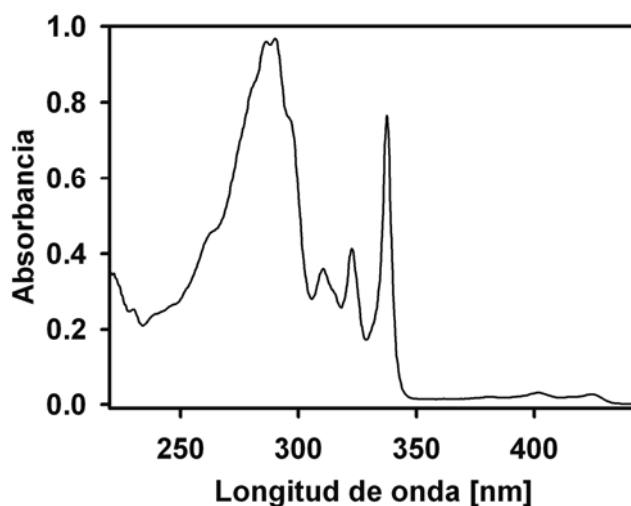
**Figura 4.20.** Espectros del 4-nitropireno en acetonitrilo a temperatura ambiente. Espectro de absorción (línea continua, izquierda). Espectro de excitación (círculos, izquierda), longitud de onda de emisión 574 nm y espectro de emisión (línea continua derecha), longitud de onda de excitación 400 nm.



**Figura 4.21.** Espectros del 2-nitropireno en acetonitrilo a temperatura ambiente. Espectro de absorción (línea continua, izquierda). Espectro de excitación (círculos, izquierda), longitud de onda de emisión 584 nm. Recuadro: Magnificación del espectro de excitación de la primera banda del nitropireno (círculos) y espectro de emisión (línea continua), longitud de onda de excitación 400 nm.



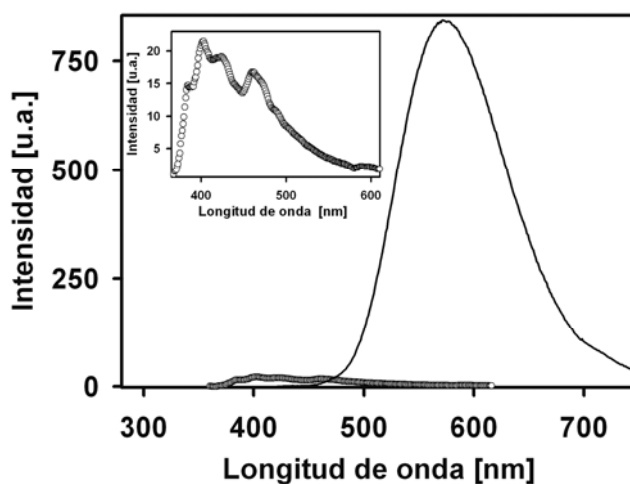
**Figura 4.22.** Espectro de absorbancia del 4-nitropireno en ciclohexano a temperatura ambiente.



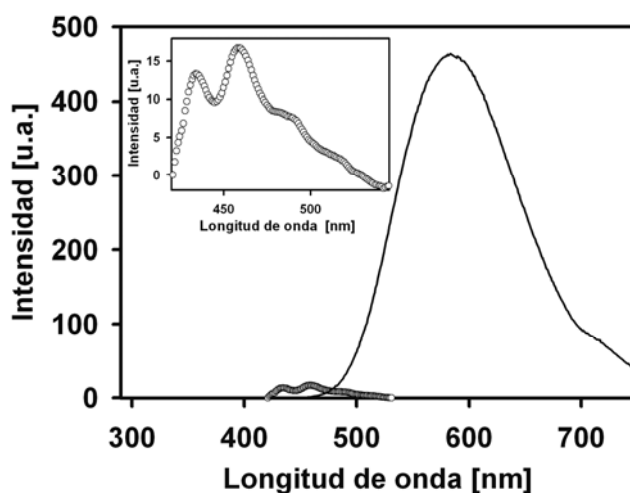
**Figura 4.23.** Espectro de absorbancia del 2-nitropireno en ciclohexano a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción de los nitropirenos en ciclohexano y en acetonitrilo muestran características estructurales similares (ver Figuras 4.20-4.23). Sin embargo, estos espectros se diferencian en que en el disolvente no polar, la primera banda muestra una mayor estructura vibracional, un comportamiento observado en el compuesto no sustituido. Por otra parte, las bandas de emisión muestran un desplazamiento de Stokes significativamente pequeño de  $2900\text{ cm}^{-1}$  ( $3.5 \times 10^3\text{ nm}$ ) para el 4NP y  $3090\text{ cm}^{-1}$  ( $3.2 \times 10^3\text{ nm}$ ) para el 2-nitropireno. Con la finalidad de saber sobre la eficiencia de la emisión del primer singulete excitado de los nitropirenos, calculamos los rendimientos cuánticos relativos de estos compuestos en acetonitrilo y ciclohexano. Encontramos que el estado  $S_1$  del 4NP y del 2NP es más fluorescente en el disolvente polar que en el apolar. Para el 4NP se observó una producción de fluorescencia 50 veces más grande en acetonitrilo

que en ciclohexano y para el 2NP 30 veces más grande en los mismos disolventes (ver Figuras 4.24-4.25). Arce y colaboradores determinaron que el rendimiento de la fluorescencia para el 4NP y el 2NP es del orden de  $10^{-3}$  en acetonitrilo.<sup>25</sup>



**Figura 4.24.** Espectros de emisión del 4-nitropireno excitando a 340 nm a temperatura ambiente. Espectro de emisión en ciclohexano (línea círculos, izquierda) y espectro de emisión en acetonitrilo (línea continua, derecha). Recuadro: magnificación del espectro de emisión en ciclohexano.



**Figura 4.25.** Espectros de emisión del 2-nitropireno excitando a 365 nm a temperatura ambiente. Espectro de emisión en ciclohexano (línea círculos, izquierda) y espectro de emisión en acetonitrilo (línea continua, derecha). Recuadro: magnificación del espectro de emisión en ciclohexano.

#### 4.2.2 Espectroscopia de fluorescencia por suma de frecuencias del 2 y 4 nitropireno

En reiteradas ocasiones, durante la escritura de este documento, se ha mencionado que la mayoría de los NPAHs presentan una fluorescencia extremadamente escasa, o, incluso ausente (se refiere a fluorescencia emitida y detectada en experimentos convencionales, es decir “espectros estáticos”). También, se ha indicado que este comportamiento se debe al rápido CES. En la sección 4.1 nosotros logramos concluir que este proceso no radiativo se ve favorecido por la participación de un estado receptor o intermediario el cual satisface las reglas de El-Sayed. De acuerdo a los estudios computacionales y experimentales realizados por nuestro grupo, se concluyó que esto se debe a la existencia de un estado receptor correspondiente a un triplete superior isoenergético al primer singulete excitado con configuración electrónica muy particular.

En vista de que todos los nitroaromáticos estudiados hasta antes de esta tesis carecen de fluorescencia, nos hemos preguntado ¿es posible que en todos estos compuestos siempre exista un triplete superior isoenergético a  $S_1$  y que cumpla con las reglas de El-Sayed, para que participe como intermediario en el CES?, o ¿será posible que el primer triplete excitado ( $T_1$ ) sea el estado que hace las veces de intermediario en el CES?, debido a que este estado siempre es de menor energía que el estado  $S_1$ , presenta energía vibracional en exceso y además puede tener una pequeña contribución de las configuraciones tipo  $n-\pi^*$  (requeridas para el acoplamiento espín-orbita). Con la finalidad de resolver estas inquietudes fundamentales, decidimos buscar sistemas químicos que nos permitieran interrumpir la isoenergicidad entre el estado  $S_1$  y el  $T_n$  receptor. La existencia de estos últimos, correspondería a la “excepción que demuestra la regla”. Con esto, decidimos estudiar el efecto de la posición del grupo nitro en el sistema aromático del pireno, debido a que cálculos preliminares de estos compuestos nos mostraron que la energía de los orbitales de no enlace es diferente en cada uno de los isómeros.

Se realizaron mediciones de fluorescencia en función del tiempo del 4NP, 2NP y 1NP en acetonitrilo, excitando a 385 nm y detectando a diferentes longitudes de onda. Los resultados de suma de frecuencias del 4NP y 2NP se muestran en las tablas 4.4 y 4.5 y algunas trazas se presentan en las Figuras 4.26 y 4.27. La dinámica de desactivación del primer singulete excitado del 1NP ha sido estudiada previamente en nuestro grupo y recientemente, en otros grupos de investigación.<sup>2,5,28</sup> El 1-nitropireno se comporta como la mayoría de los NPAHs (nitroaromáticos “típicos”, es decir, presenta un



comportamiento biexponencial de 900 fs y 3 ps en acetonitrilo y 600 fs y 3 ps en metanol).<sup>2</sup> En el recuadro de la Figura 4.26 y 4.27 se enseñan las trazas del decaimiento del estado fluorescente del 1NP.

Las trazas de los experimentos de suma de frecuencias se ajustaron con funciones multiexponenciales convolucionadas analíticamente con la función de respuesta del instrumento (la cual fue medida independientemente). Estos ajustes nos revelaron que tanto el 4NP como el 2NP presentan componentes con tiempos de vida largo de aproximadamente 410 ps para el primero y de 1.2 ns para el segundo. Tanto en la Figura 4.26 como en la Figura 4.27 se comparan las trazas del 4NP a 660 nm y 2NP a 640 nm con la traza del 1NP a 565 nm. En esta comparación se observa claramente un decaimiento rápido del 1NP con respecto al 4NP y 2NP. Esta comparación nos permite divisar un cambio drástico de la dinámica del primer singulete excitado del 4NP y 2NP con respecto al 1NP. Estos tiempos largos, correspondientes a la desactivación del estado fluorescente, son los resultados más importantes de este proyecto de investigación. Gracias a estos resultados, es posible tener certeza sobre los factores que influyen en la disminución del acoplamiento entre el singulete –triplete del 4NP y 2NP en acetonitrilo, sabiendo que la mayoría de los NPAHs presentan un rápido CES. De la observación de la estructura de estos dos compuestos podemos entrever que el cambio de la posición del grupo NO<sub>2</sub> en el sistema pireno es el responsable del tiempo de vida largo del estado fluorescente, tanto en el 4NP como en el 2NP en acetonitrilo. En comparación con el tiempo del 1NP este tiempo se incrementó por un factor de 2 órdenes de magnitud.

En las trazas de las Figuras 4.26 y 4.27 se incluyen varias longitudes de onda correspondientes a las bandas de emisión del 4NP y del 2NP en acetonitrilo. Como se puede notar, estos decaimientos muestran componentes rápidas, las cuales se ajustaron con funciones multiexponenciales. Las modulaciones rápidas, también, estuvieron presentes en el 1NP y el resto de los nitroaromáticos previamente estudiados.<sup>2,4</sup> Estas componentes rápidas, las cuales tienen amplitudes grandes a longitudes de onda cortas, son consecuencia del fenómeno de relajación dentro del estado S<sub>1</sub>, éste incluye factores como la relajación vibracional y la relajación estructural, este último factor está asociado al cambio de la orientación del grupo nitro con respecto al plano aromático.<sup>2,5</sup>

**Tabla 4.4:** Ajustes de las trazas de suma de frecuencias del 4-nitropireno en acetonitrilo.<sup>a</sup>

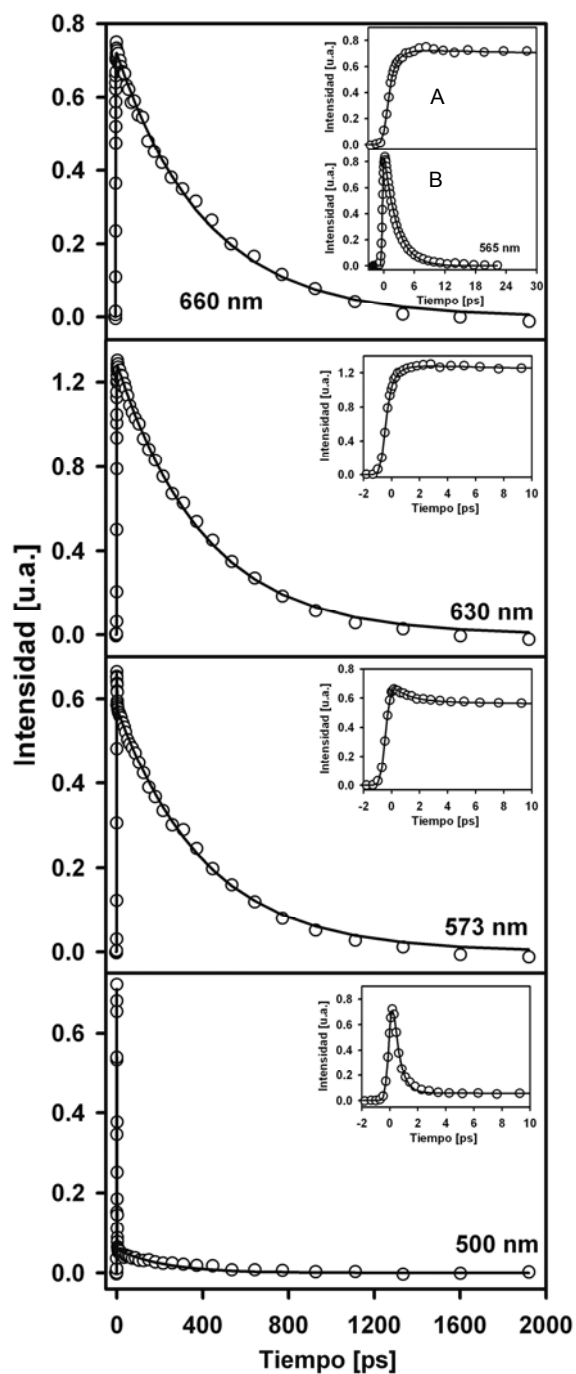
$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$
500	0.96	0.5	0.04
530	0.66	0.7	0.34
573	0.21	1.2	0.79
600	0.16	5.6	0.84
630	-0.31	0.5	0.69
660	-0.26	0.9	0.74

<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones multiexponenciales,  $I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$  convolucionado con gaussianas de FWHM = 600 fs. El segundo tiempo exponencial se ajustó globalmente (tomando en cuenta todas las trazas) y su valor es de 410 ps.

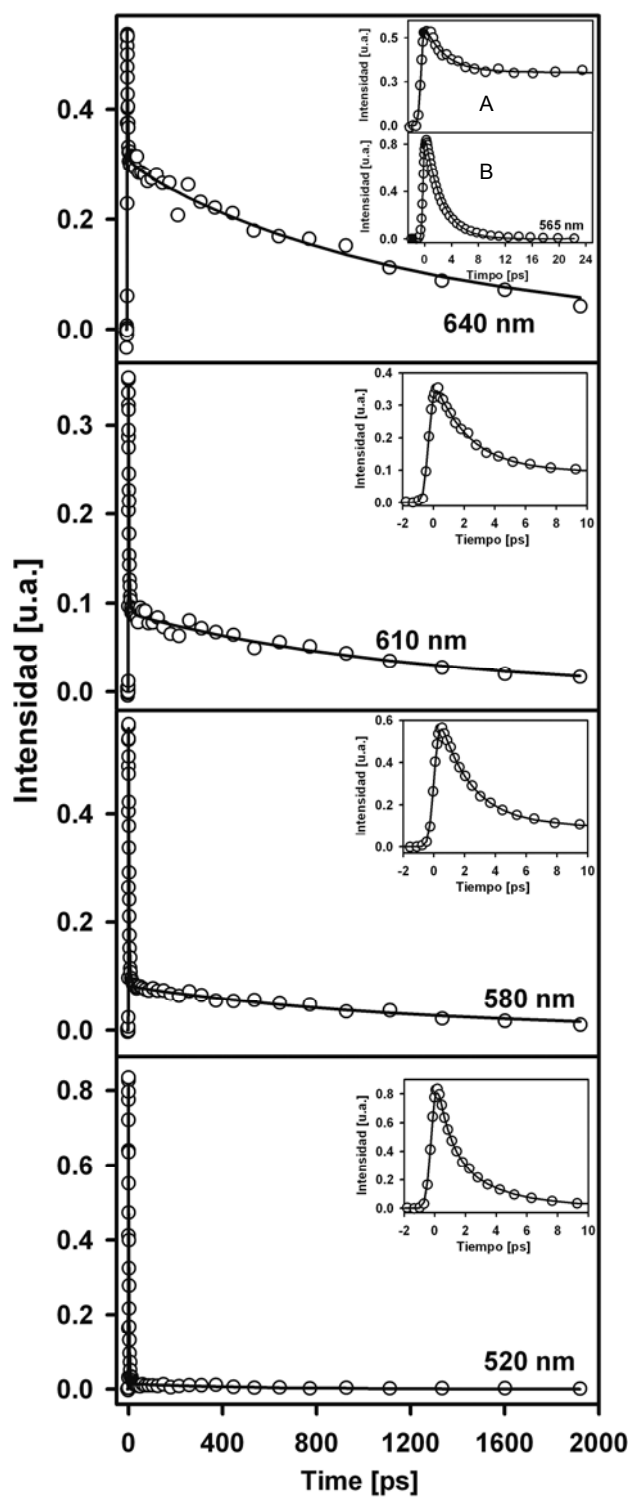
**Tabla 4.5:** Ajustes de las trazas de suma de frecuencias del 2-nitropireno en acetonitrilo.<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$	$\tau_2$ [ps]	$a_3$
490	0.66	0.4	0.34	2.5	-
520	0.58	0.8	0.41	3.0	0.01
550	0.74	1.5	0.22	5.0	0.04
580	0.78	2.0	0.10	8.0	0.12
610	0.73	2.2	0.06	9.0	0.21
640	0.50	2.5	0.01	60	0.49

<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones multiexponenciales,  $I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$  convolucionado con gaussianas de FWHM = 600 fs. El tercer exponencial ( $\tau_3$ ) se ajustó globalmente y su valor es de  $1.2 \times 10^3$  ps.



**Figura 4.26.** Mediciones de fluorescencia del 4-nitropireno en acetonitrilo a diferentes longitudes de onda de detección. La longitud de excitación fue de 385 nm. En la traza de 660 nm se resalta el recuadro A el cual corresponde a la traza de 600 nm a tiempos cortos del 4 nitropireno y el recuadro B al decaimiento del 1-nitropireno en acetonitrilo a 565 nm. Los recuadros restantes muestran los decaimientos a tiempos cortos del 4-nitropireno en acetonitrilo.



**Figura 4.27.** Mediciones de fluorescencia del 2-nitropireno en acetonitrilo para diferentes longitudes de onda de detección. La longitud de excitación fue de 385 nm. En la traza de 640 nm se muestra el recuadro A el cual corresponde al decaimiento del 2 nitropireno a tiempos cortos y el recuadro B al decaimiento del 1-nitropireno en acetonitrilo a 565 nm. Los restantes recuadros muestran los decaimientos a tiempos cortos del 2-nitropireno en acetonitrilo.

Nuestros cálculos muestran que la geometría de equilibrio para el 4NP y 2NP corresponde a una estructura más coplanar en el estado  $S_1$  que en el estado  $S_0$ . Las rápidas modulaciones espectrales, también pueden estar relacionadas con la respuesta del disolvente durante el cambio del momento dipolar en el lapso de tiempo de la excitación de la molécula. De hecho, el aumento de los desplazamientos de Stocks conforme aumenta la polaridad del disolvente sugiere, también, un aumento del momento dipolar en el estado excitado de estos compuestos.<sup>25</sup>

La dinámica del primer singulete excitado del 2NP y 4NP muestra una muy marcada dependencia con el disolvente. Ambos compuestos se estudiaron en acetonitrilo (disolvente polar) y en ciclohexano (disolvente apolar). La dependencia de la dinámica con respecto al disolvente, como se verá más adelante, confirma de manera aún más precisa nuestro planeamiento sobre el mecanismo de desactivación. En las tablas 4.6 y 4.7 se presentan los tiempos de decaimiento del 4NP y 2NP en ciclohexano y en las Figuras 4.28-4.31 se muestran las trazas. Al comparar los resultados de suma de frecuencias del 4NP y 2NP en acetonitrilo con los de ciclohexano se observa claramente que el tiempo de vida del estado fluorescente de ambos compuestos en el disolvente apolar, se reduce drásticamente. Para el 4NP se obtuvo un tiempo de tan sólo 4.4 ps y para el 2NP, tan sólo de 10 ps. El tiempo de vida del estado fluorescente de estos compuestos en ciclohexano disminuyó por un factor de 100 en comparación a los obtenidos en el disolvente polar. Esto está asociado a un cambio de la energía del estado  $S_1$  cuando el sistema cambia de un medio polar a uno apolar, por lo tanto, la desestabilización del estado  $S_1$ , lo alinea energéticamente con un triplete receptor, lo cual favorece el CES en disolventes no polares (esto se aclara y se profundiza en la sección de resultados teóricos).

Es importante resaltar de nuevo que el tiempo de vida del estado fluorescente del 4NP y del 2NP en acetonitrilo y el cambio drástico en ciclohexano son los resultados más importantes de nuestros experimentos. Esta evidencia experimental nos da certeza sobre el requerimiento específico para que el estado fluorescente presente un decaimiento ultrarrápido debido al acoplamiento  $S_1$ - $T_{rec}$ , el cual se manifiesta en la mayoría de los nitroaromáticos. En este sentido, el 2NP y el 4NP son la “excepción que comprueba la regla”, es decir, los que demuestran el requerimiento de estados puente  $T_{rec}$ , dado que su ausencia, redundaría en tiempos de vida de  $S_1$  100 veces mayores. Este planteamiento queda aún más establecido con los resultados de la sección teórica siguiente.

**Tabla 4.6:** Ajustes de las trazas de suma de frecuencias del 4-nitropireno en ciclohexano.<sup>a</sup>

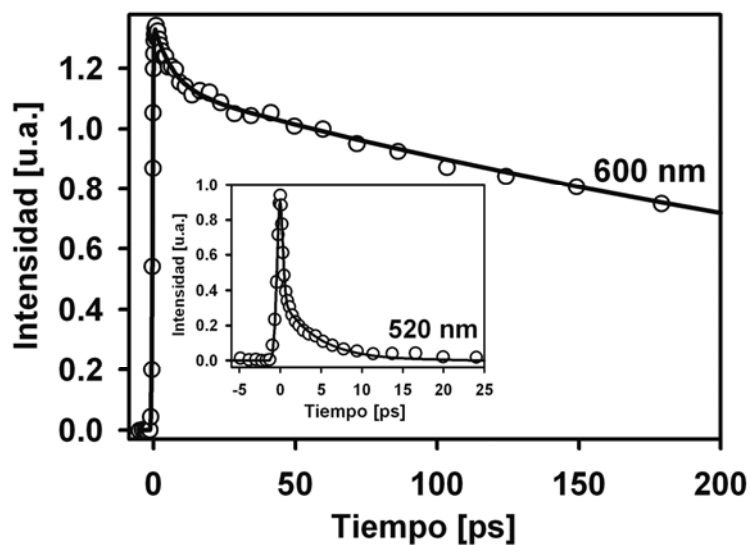
$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$a_1$	$\tau_1$ [fs]	$a_2$
480	0.96	920	0.04
500	0.96	701	0.04
520	0.94	992	0.06

<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones multiexponenciales,  $I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$  convolucionado con una gaussiana de FWHM = 600 fs. La suma de los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  se normalizaron a uno. La segunda exponencial ( $\tau_2$ ) se ajustó globalmente y su valor es de 4.4 ps.

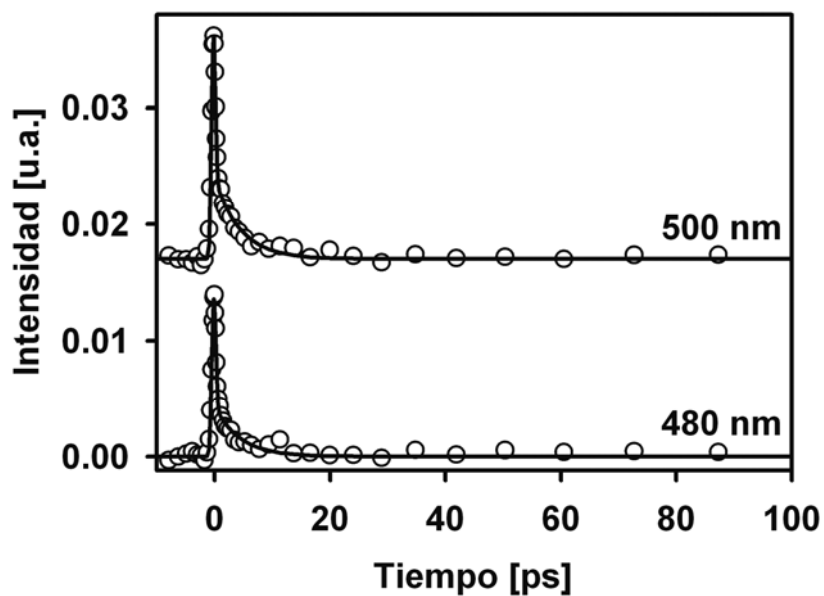
**Tabla 4.7:** Ajustes de las trazas de suma de frecuencias del 2-nitropireno en ciclohexano.<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$
480	0.54	0.8	0.46
500	0.50	0.7	0.50

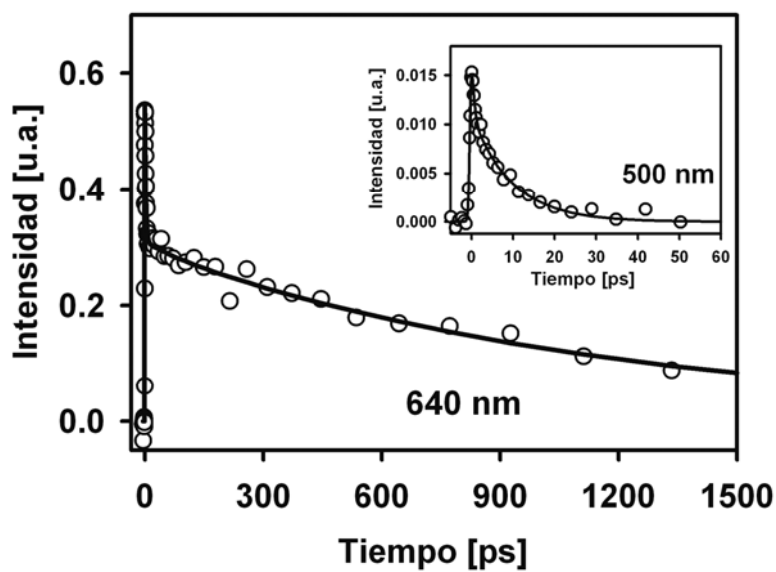
<sup>a</sup>Los ajustes se realizaron con funciones multiexponenciales,  $I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$  convolucionado con una gaussiana de FWHM = 600 fs. La suma de los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  se normalizaron a uno. La segunda exponencial ( $\tau_2$ ) se ajustó globalmente y su valor es de 10 ps.



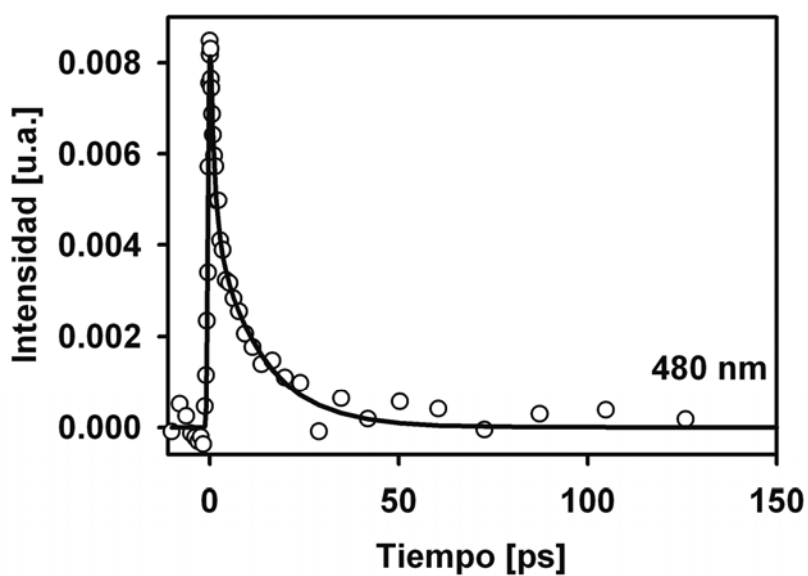
**Figura 4.28.** Comparación entre los tiempos de emisión del 4-nitropireno en acetónitrilo (gráfica principal) y ciclohexano (recuadro). La longitud de excitación fue de 385 nm.



**Figura 4.29.** Mediciones de fluorescencia del 4-nitropireno en ciclohexano para dos longitudes de onda de detección. La longitud de excitación fue de 385 nm.



**Figura 4.30.** Comparación entre los tiempos de emisión del 2-nitropireno en acetonitrilo detectando a 640 nm (gráfica principal) y en ciclohexano (recuadro) detectando a 500 nm. La longitud de excitación fue de 385 nm.



**Figura 4.31.** Medición de fluorescencia del 4-nitropireno en ciclohexano. La longitud de excitación fue de 385 nm.

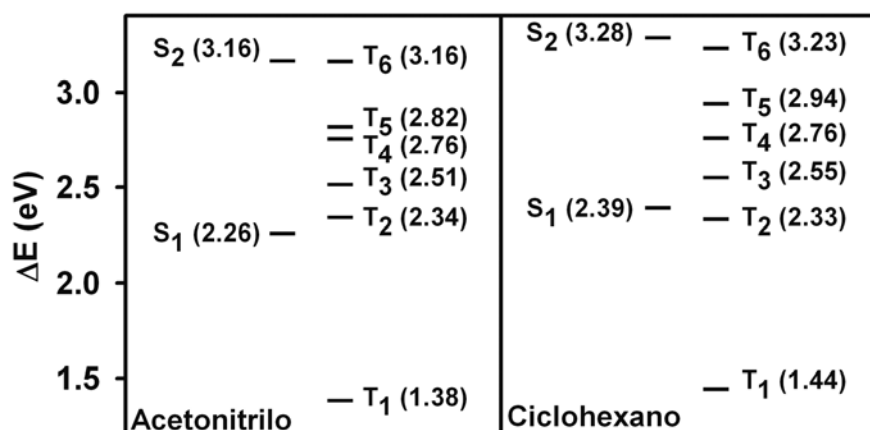


### 4.2.3 Resultados computacionales del 4 y 2 nitropireno

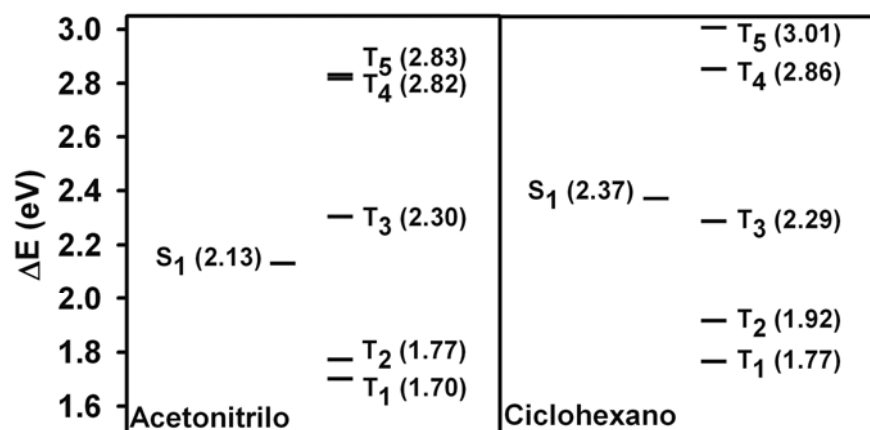
En vista de que la fotofísica del 4NP y 2NP cambia totalmente cuando se trata de un disolvente no polar en comparación de uno polar, se decidió confirmar la energía calculada de los diversos estados de las moléculas que repercuten en este comportamiento. Para ello, realizamos cálculos computacionales con el nivel de teoría TD-DFT de los estados excitados de estos compuestos. Estos cálculos nos proporcionan información sobre los orbitales que participan en las transiciones y las energías de los diferentes estados. En particular, este nivel de teoría permite la inclusión de los efectos del disolvente en los estados basales y excitados mediante el modelo tipo PCM.

El tratamiento del disolvente es esencial para entender la foto-dinámica en los diferentes medios (polar vs. no polar). Es importante mencionar que a pesar de que este nivel de teoría es muy aproximado (con errores típicos de unos 0.3 eV), dado que lo que interesa es la energía relativa de dos estados del mismo compuesto ( $S_1$  en relación a algún  $T_{rec}$ ), la posible imprecisión de sus energías, tiene un impacto mucho menor en nuestras conclusiones. Esto último considera que se ha observado que el error típico en TD-DFT no es significativamente diferente para los diferentes estados electrónicos excitados de baja energía.<sup>29</sup>

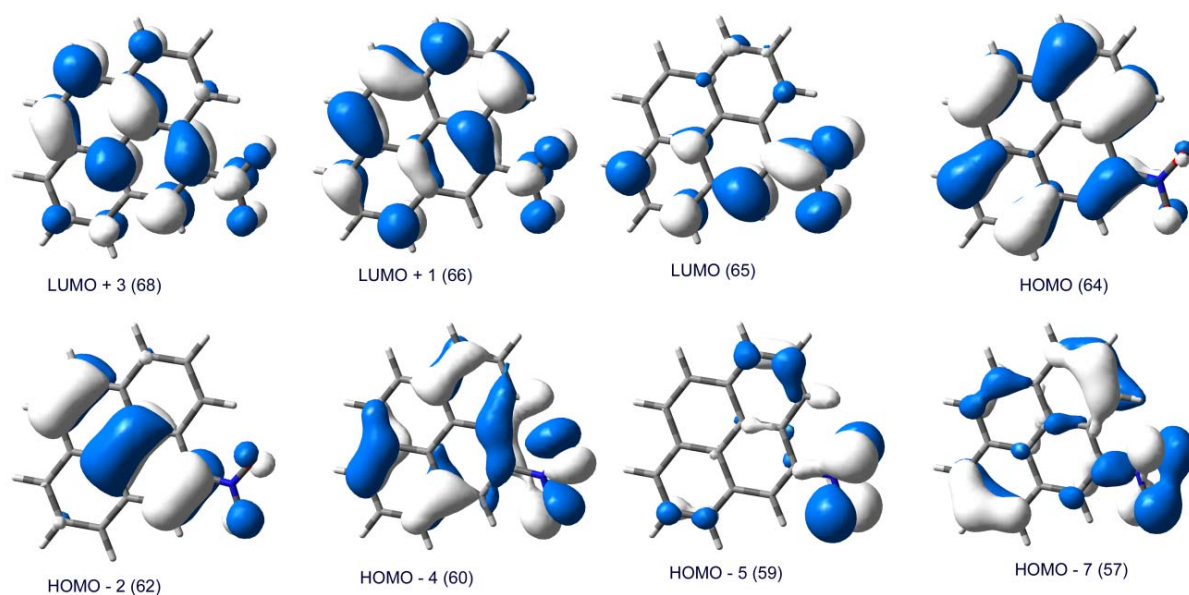
Los resultados de los cálculos de TD-DFT de los estados electrónicamente excitados del 4NP y del 2NP se resumen en la Figuras 4.32-4.33. Las energías de los diferentes estados que se muestran en estas figuras corresponden a las energías de transición  $S_1-S_0$  considerando la geometría optimizada al estado  $S_1$  de ambos compuestos, al nivel de teoría TD-DFT y empleando el modelo PCM para el disolvente. Se consideró la geometría relajada en  $S_1$  con la finalidad de relacionar el ordenamiento de los estados con los resultados experimentales, debido a que nuestros resultados experimentales indican claramente que el sistema tiene el suficiente tiempo para relajarse dentro del estado  $S_1$  (tiempos de vida del estado fluorescente mucho mayores a los tiempos de relajación y solvatación<sup>8,21</sup>).



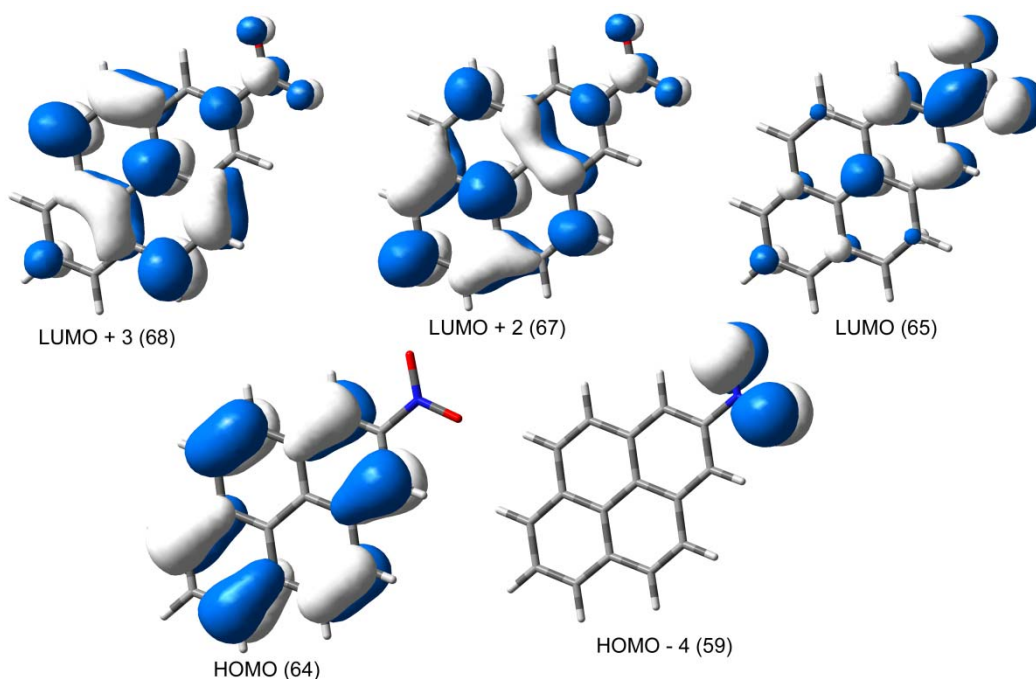
**Figura 4.32.** Diagrama de energías del 4-nitropireno al nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en acetonitrilo y ciclohexano, considerando la geometría S<sub>1</sub>.



**Figura 4.33.** Diagrama de energías del 2-nitropireno al nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en acetonitrilo y ciclohexano, considerando la geometría S<sub>1</sub>.



**Figura 4.34.** Orbitales de frontera del estado  $S_1$  del 4-nitropireno calculados con el nivel de teoría (PCM) TD-PBE0/6-311G++(d,p) en ciclohexano.



**Figura 4.35.** Orbitales de frontera del estado  $S_1$  del 2-nitropireno calculados con el nivel de teoría (PCM) D-PBE0/6-311G++(d,p) en ciclohexano.

Nuestros resultados computacionales señalan que la geometría del primer singulete excitado del 4NP muestra una estructura más plana que la que se observa en el estado  $S_0$ . El grupo nitro se inclina fuera del plano del sistema aromático formando un ángulo diedro ( $C_{3a}-C_4-N-O$ ) de  $34^\circ$  en  $S_0$  y de  $15.9^\circ$  en  $S_1$  para acetonitrilo y de  $32.9^\circ$  en

$S_0$  y de  $12.5^\circ$  en  $S_1$  para ciclohexano. Por otra parte, el cambio del ángulo (ángulo diedro formado por  $C_1-C_2-N-O$ ) del 2NP en  $S_0$  en comparación con  $S_1$  tanto en acetonitrilo como en ciclohexano es insignificante. Este comportamiento se debe a la ausencia de hidrógenos peri en el sistema del 2NP, los cuales impiden la coplanaridad del sustituyente en otros nitroaromáticos incluyendo el 4NP y 1NP.<sup>26</sup>

Las energías para los diferentes estados se muestran en la Figuras 4.32 y 4.33. El análisis y la descripción de estos estados revelan una clara tendencia sistemática que es completamente consistente con nuestros resultados experimentales. La primera tendencia radica en que el 4NP muestra un triplete  $T_2$  que está por encima del estado  $S_1$  en acetonitrilo y no favorece el acoplamiento espín-orbita. Caso contrario para este compuesto en ciclohexano, donde el  $T_2$  se encuentra por debajo de  $S_1$ , haciendo que esta coincidencia energética favorezca el CES. El segundo estado triplete del 4NP en ciclohexano es de particular interés, dado que los resultados de TD-DFT indican que éste estado resulta de excitaciones de orbitales de Kohn-Sham de no enlace, lo cual le confiere un carácter  $n - \pi^*$  (ver Figura 4.34).

Nuestros resultados experimentales pueden relacionarse fácilmente con nuestros resultados computacionales, debido a que hay una conexión entre el ordenamiento energético de los diferentes estados obtenido de los cálculos de TD-DFT, con los tiempos de vida del estado fluorescente de los nitropirenos en disolventes polares y no polares. Para el caso del 4NP en ciclohexano, el tiempo de vida del estado fluorescente es de 4 ps gracias a la presencia del estado receptor  $T_2$  (según los resultados de TD-DFT con el modelo PCM), el cual se puede acoplar al estado  $S_1$ . Este comportamiento es consistente con el hecho de que el estado  $S_1$  tiene carácter  $\pi - \pi^*$  y el estado receptor tiene carácter  $n - \pi^*$ , lo cual favorece el proceso de CES (ver Figura 4.34). Mientras que en acetonitrilo el tiempo de vida de  $S_1$  es de 410 ps debido a que el  $T_2$  no se puede acoplar al estado  $S_1$  debido a la estabilización relativa de  $S_1$  en comparación con el respectivo triplete receptor (ver Figura 4.32).

Para el caso del 2NP en acetonitrilo se observa que el estado  $T_3$  es el estado más cercano en energía al estado  $S_1$ . Sin embargo, los cálculos indican que debido a que éste es de mayor energía que el estado fluorescente, no se favorece el acoplamiento espín-orbita en el 2NP. Esto es consistente con nuestros resultados experimentales donde el tiempo de vida del estado  $S_1$  es del orden de 1.2 ns. Indiscutiblemente, este tiempo de vida largo es una consecuencia de la falta de coincidencia energética, la cual se debe a la estabilización del estado  $S_1$  en acetonitrilo.

Los cálculos del 2NP en ciclohexano muestran un triplete específico isoenergético al estado  $S_1$ , lo que favorece el acoplamiento entre  $S_1$ - $T_{rec}$  (ver Figura 4.33). Este comportamiento es consistente con el tiempo de vida corto del estado  $S_1$  en ciclohexano (10 ps). Sin embargo, el triplete receptor no muestra precisamente el carácter esperado para que se favorezca el acoplamiento spin-orbita de acuerdo a las reglas de El-Sayed (ver Figura 4.29), debido probablemente a que el grupo nitro está coplanar al sistema aromático. No obstante, una torsión ligera del grupo nitro (de unos cuantos grados) hace que el estado  $T_3$  adquiera un carácter parcial  $n-\pi^*$  (ver tabla de transiciones entre orbitales de Kohn-Sham apéndice 4), lo cual mejora el acoplamiento espín-orbita con el primer singulete excitado. Esta explicación se puede considerar a la hora de justificar el rápido decaimiento del estado fluorescente del 2NP en ciclohexano, ya que la energía mínima de este compuesto alrededor del ángulo diedro de  $0^\circ$  es pequeña (ver Figura 4.36). En resumen, se puede esperar que el estado triplete  $T_3$  tenga una importante contribución en el decaimiento del estado fluorescente a través del proceso CES.

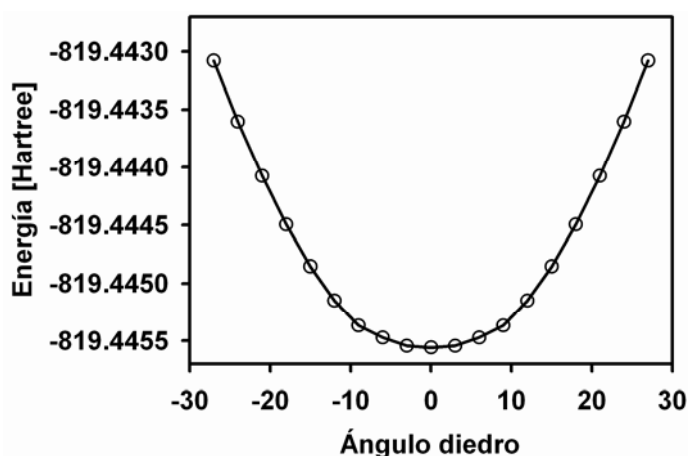


Figura 4.36. Energía vs ángulo diedro del 2-nitropireno en ciclohexano

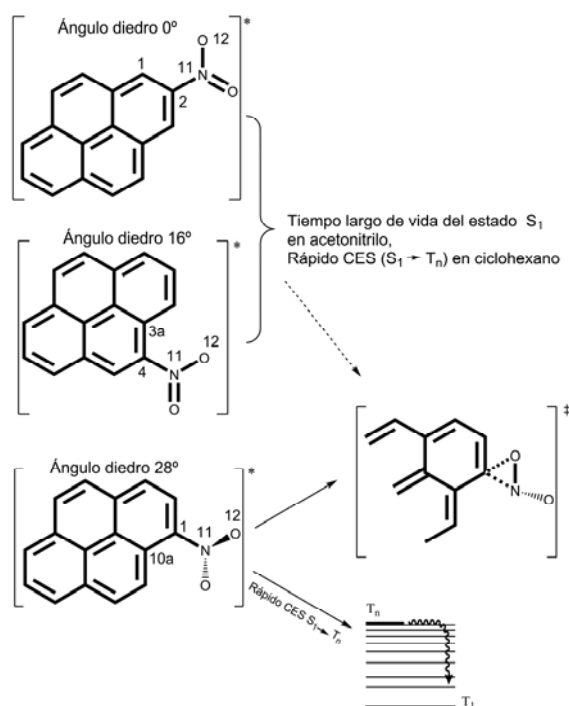
#### 4.2.4 Resumen y contexto de la fotoquímica de los mononitropirenos

Como también ya se ha mencionado, los nitroaromáticos son compuestos contaminantes del medio ambiente con grandes riesgos para la salud porque son mutagénicos y cancerígenos. Estos compuestos han despertado el interés en la comunidad científica debido a que una posible forma de su eliminación del medio ambiente es la fotodegradación. Es por esta razón que a continuación se hace un análisis acerca de los posibles precursores de los productos  $ArO + NO$ , los cuales se originan por la exposición de los nitroaromáticos a la luz en rendimientos extremadamente bajos.<sup>25</sup>

De acuerdo a la fotofísica primaria de estos compuestos los posibles iniciadores de los fotoproductos pueden ser: el singulete excitado de más baja energía  $S_1$ , el triplete receptor y el triplete fosforescente. Dados los estudios de Arce y colaboradores ya antes mencionados, es claro que el precursor del radical pirenoxi no es el estado  $T_1$  el cual es el resultado final del acoplamiento espín-orbita entre el singulete  $S_1$  y el triplete receptor. Esto se concluyó al observar que la absorción del radical crece dentro del pulso láser de nanosegundos, un tiempo de formación muchos más pequeño que el tiempo de vida de  $T_1$ . Además, el decaimiento de la absorbancia del estado  $T_1$  no está acompañada por un incremento en la absorción del radical pirenoxi. Un argumento similar ha permitido considerar que el precursor del radical antriloxi a partir del 9NA no es el estado fosforescente.<sup>12,30</sup>

De igual importancia, nuestros resultados acerca del tiempo largo del estado  $S_1$  del 4NP y del 2NP sugieren que el singulete excitado de menor energía aparentemente no se acopla con el triplete superior, sin embargo de acuerdo a reportes de Arce y colaboradores sí hay una pequeña formación de los fotoproductos PyrO + NO. Estas observaciones indican que el estado triplete receptor tampoco es el precursor del producto de la disociación. Esto parece indicar que el precursor de la formación del radical pirenoxi es el estado fluorescente  $S_1$  y que además hay dos principales factores que determinan la producción del canal de disociación de NO:<sup>31,32</sup> 1) El primer factor corresponde a el tiempo de vida del primer singulete excitado, es decir, a mayor tiempo de vida de  $S_1$  se favorece la formación de los fotoproductos (PyrO + NO). Si por el contrario, el estado  $S_1$  decae rápidamente a través del proceso de CES, entonces no se favorece la fotólisis de los nitroaromáticos, “ganando” la competencia cinética, la formación de los tripletes. 2) El segundo factor es la orientación del grupo nitro con respecto al sistema aromático. Por ejemplo a una mayor torsión del grupo nitro con respecto al plano del policiclo se favorece la interacción de los orbitales del grupo nitro con el orbital adyacente del anillo aromático. Esta disposición del grupo nitro apoya el rearreglo nitro-nitrito, sugerido por Chapman, para dar origen a los fotoproductos.<sup>17</sup> Por otra parte, la orientación paralela del grupo nitro no favorece el traslape de los orbitales y por lo tanto esta disposición no contribuye a la formación del estado de transición tipo oxaziridina que conduce a los radicales.(ver esquema 4.4)

**Esquema 4.4.** Esquema sobre la relación entre la estructura molecular y la fotoreactividad primaria de los nitropirenos<sup>a</sup>



<sup>a</sup> El esquema representa los factores que determinan la formación del estado de transición tipo oxaziridina, para dar origen a los fotoproductos. Si la competencia cinética para desactivar el estado  $S_1$  es favorecida por el canal de la fluorescencia, entonces tendremos formación de los fotoproductos y un tiempo de vida largo de  $S_1$  (flecha no continua). Entre menos coplanar se encuentre el grupo nitro en relación al sistema aromático mayor probabilidad hay de que se formen los radicales (flecha continua dirigida hacia el estado de transición tipo oxaziridina).

Los anteriores factores se ven reflejados incluso en varios nitroaromáticos. Por ejemplo, el 1NP y el 9NA exhiben un grupo nitro fuera del plano con un ángulo diedro de 31° y 56° respectivamente, de acuerdo a los cálculos del estado fundamental con el nivel de teoría DFT. Esta disposición del grupo nitro con respecto al sistema aromático beneficia el traslape entre los orbitales y va en pro del rearrreglo que conduce a la formación de los radicales ariloxi y óxido nítrico. Sin embargo, este canal disociativo está limitado por la competencia cinética con el CES, es decir, si este proceso no radiativo es ultrarrápido entonces la formación de los fragmentos  $ArO + NO$  es poca, como sucede para el 9NA y 1NP.

Por otra parte, la dinámica de los estados excitados de los compuestos como el 1-nitronaftaleno, 1-metoxi-4-nitronaftaleno y 4-nitronaftilamina parece estar aún en su

mayoría dominada por el rápido CES, debido especialmente al rápido acoplamiento espín-orbita ( $\approx 100$  fs). Estudios de estos compuestos, hasta el momento, no han reportado productos del canal de disociación.<sup>1,13,33-37</sup> Al parecer, en estos casos la orientación del grupo nitro es irrelevante debido a la gran rapidez del cruce entre sistemas ( $k_{\text{CES}}$  de hasta  $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ ), lo cual prácticamente anula el canal de disociación.

Los factores que determinan el canal disociativo de los nitroaromáticos, también, fueron observados en los nitropirenos. Nosotros encontramos que para el 2NP el tiempo de vida del estado  $S_1$  es superior a un nanosegundo en acetonitrilo, este comportamiento implica que el cruce entre sistemas de este compuesto es muy lento y de acuerdo a nuestros resultados computacionales, probablemente se deba a la falta de un adecuado triplete receptor. De acuerdo a reportes de Arce y colaboradores el 2NP presenta una mínima producción del radical pirenoxil. Lo anterior confirma que la perfecta coplanaridad del grupo nitro con el sistema aromático impide el traslape adecuado entre los orbitales del grupo nitro y el anillo aromático para que se beneficie el canal de la disociación. Finalmente, el 4NP podría ser considerado como un caso intermedio donde el tiempo de vida del estado fluorescente es de nuevo largo (410 ps), pero la orientación del grupo nitro con respecto al sistema aromático no es tan plano como el 2NP ni tan inclinado como el 1NP, produciendo el radical pirenoxil en menor proporción que 1NP y en mayor proporción que el 2NP.

En el esquema 4.4 se resume la dependencia de la posición del grupo nitro con respecto a la fotofísica de estos compuestos. En el diagrama se resalta que el 2NP y el 4NP presentan un tiempo de vida largo del estado fluorescente mientras que el 1NP presenta un CES ultrarrápido en acetonitrilo. Con las flechas no continuas se representa la baja producción de los radicales por parte del 4NP y del 2NP. Los ángulos de las estructuras corresponden a la optimización de la geometría  $S_1$  con el nivel de teoría TD-DFT para el 2NP y 4NP y a la optimización de la geometría  $S_0$  con el nivel de teoría DFT para el 1NP. Entre mayor sea el ángulo diedro del grupo nitro con respecto al sistema aromático más probabilidad hay de que se formen los fotoproductos. Debido a que la formación de estos fotoproductos, también, dependen del tiempo de vida del estado fluorescente y éste a su vez del rápido CES, entonces la formación de los fotoproductos va a estar limitado por la competencia cinética que se establece con el CES.



### 4.3 Referencias

- (1) Goerner, H. Photoreduction of Nitronaphthalenes in Benzene by N,N-Dialkylanilines and Triethylamine: A Time-Resolved Uv-Vis Spectroscopic Study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2002, 1778-1783.
- (2) 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.
- (3) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. Femtosecond Relaxation of Photoexcited Para-Nitroaniline: Solvation, Charge Transfer, Internal Conversion and Cooling. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, 312-322.
- (4) 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.
- (5) Crespo-Hernandez, 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.
- (6) 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.
- (7) Stratt, R. M.; Maroncelli, M. Nonreactive Dynamics in Solution: The Emerging Molecular View of Solvation Dynamics and Vibrational Relaxation. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12981-12996.
- (8) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
- (9) Cowan, D. O.; Schmiegel, W. W. Photochemical Reactions. Viii. Photodimerization of 9-Anthroic Acid and Sodium 9-Anthroate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1972, 94, 6779-88.
- (10) Werner, T. C.; Hercules, D. M. Fluorescence of 9-Anthroic Acid and Its Esters. Environmental Effects on Excited-State Behavior. *J. Phys. Chem.* 1969, 73, 2005-11.
- (11) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S. Photophysics and Photochemistry of Nitroanthracenes. 1. Primary Processes in the Photochemical Reactions of 9-Benzoyl-10-Nitroanthracene and 9-Cyano-10-Nitroanthracene Studied by Steady-State Photolysis and Nanosecond Laser Photolysis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, 87, 3365-71.
- (12) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. Photophysics and Photochemistry of Nitroanthracenes. 2. Primary Process in the Photochemical Reaction of 9-Nitroanthracene Studied by Steady-State Photolysis and Laser Photolysis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, 88, 3145-51.
- (13) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. Competitive Energy and Electron-Transfer Reactions of the Triplet State of 1-Nitronaphthalene: A Laser Flash Photolysis and Time-Resolved Resonance Raman Study. *J. Phys. Chem. A.* 1997, 101, 5320-5326.
- (14) Bunce, N. J.; Cater, S. R.; Scaiano, J. C.; Johnston, L. J. Photosubstitution of 1-Methoxy-4-Nitronaphthalene with Amine Nucleophiles: Dual Pathways. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4214-23.
- (15) Reichardt, C.; Vogt, R. A.; Crespo-Hernandez, E. On the Origin of Ultrafast Nonradiative Transitions in Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Excited-State Dynamics in 1-Nitronaphthalene. *J. Chem. Phys.* 2009, 131.
- (16) 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.
- (17) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. Photochemical Transformations. Xvii. Photochemical Studies on 9-Nitroanthracene. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5550-4.
- (18) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Intermolecular Electron Transfer from Naphthalene Derivatives in the Higher Triplet Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 9709-9714.

- (19) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Significant Effects of Substituents on Substituted Naphthalenes in the Higher Triplet Excited State. *J. Phys. Chem. A*. 2005, *109*, 4657-4661.
- (20) Oseki, Y.; Fujitsuka, M.; Hara, M.; Cai, X.; Sugimoto, A.; Majima, T. Higher Triplet Excited States of Oligo(P-Phenylenevinylene)S. *J. Phys. Chem. B*. 2004, *108*, 16727-16731.
- (21) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, 2002.
- (22) Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1998.
- (23) Onchoke, K. K.; Hadad, C. M.; Dutta, P. K. Density Functional Theoretical Study of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromat. Compd.* 2004, *24*, 37-64.
- (24) Casida, M. E. *Recent Advances in Computational Chemistry*; World Scientific: Singapore, 1995.
- (25) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Negro, I.; Morel, M. a. A Comparative Photophysical and Photochemical Study of Nitropyrene Isomers Occurring in the Environment. *The Journal of Physical Chemistry A*. null-null.
- (26) Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. Spectroscopic and Photochemical Properties of Mononitropyrenes. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1987, *106*, 120-8.
- (27) Jaffé, H. H.; Orchin, M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1962.
- (28) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. Excited-State Dynamics of Nitroperylene in Solution: Solvent and Excitation Wavelength Dependence. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 3823-3830.
- (29) Silva, 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*.
- (30) Plaza-Medina, E. F.; Rodriíguez-Colodraba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and No Dissociation from 9-Nitroanthracene. *The Journal of Physical Chemistry A*. null-null.
- (31) 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.
- (32) Feilberg, A.; Nielsen, T. Effect of Aerosol Chemical Composition on the Photodegradation of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*. 2000, *34*, 789-797.
- (33) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. Electronic Spectra and Intramolecular Energy Transfer in 1-Nitronaphthalene. *J. Mol. Spectrosc.* 1972, *42*, 350-69.
- (34) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. Measurements of Intersystem Crossing Kinetics Using 3545 Ang. Picosecond Pulses. Nitronaphthalenes and Benzophenone. *Chem. Phys. Lett.* 1974, *28*, 153-7.
- (35) Capellos, C.; Porter, G. Triplet State of a-Nitronaphthalene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. 1974, *70*, 1159-64.
- (36) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. P-Nitronaphthylaniline in the Presence of N,N-Dimethylaniline as Bimolecular Photoinitiating System of Polymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 2000, *131*, 133-140.
- (37) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. Laser-Induced Photochemistry of 4-Nitroaromatic Initiators of Polymerization. *Chem. Phys. Lett.* 2000, *322*, 267-272.

## CAPÍTULO 5

*“Una barrera energética difícil de vencer, finalmente, hice tunelaje cuántico”*

### 5. Conclusiones

En esta sección se hace un corolario de los resultados experimentales y computacionales de la dinámica de los estados excitados de los compuestos 9NA, 4NP y 2NP. Del 9NA se presentan resultados que establecieron el tiempo de vida del estado emisor obtenidos a través de la técnica de suma de frecuencias. También se muestran por primera ocasión, datos claros sobre la escala de tiempo en la cual se forman los fotoproductos primarios de este compuesto (radical antriloxi y el estado  $T_1$ ). Asimismo, se incluye una descripción computacional de los estados excitados del 9NA, además de una comparación con dos sistemas isoelectrónicos a él, la importancia de esto último radica en establecer el rol de estados superiores específicos en el tránsito entre el grupo de singuletes y tripletes. En cuanto al 4NP y el 2NP, se presentan conclusiones contundentes acerca de los cambios drásticos que muestra la fotofísica de estos compuestos en comparación con la del 1NP. De nuevo la importancia de esto último radica en la demostración del principio fotoquímico del requerimiento de estados “receptores” que medían el cruce entre sistemas en este tipo de compuestos. Igualmente, se incluye una correlación entre los resultados computacionales y el cambio drástico de la fotofísica de estos compuestos.

1. El decaimiento del estado emisor del 9NA se da en dos escalas diferentes de tiempo, una de aproximadamente 150 fs y la otra en tiempos cercanos a 1.4 ps. Esta naturaleza biexponencial del estado fluorescente se explica a través de la propuesta del esquema cinético 4.1. A partir de éste se infirió que el tiempo ultrarrápido está relacionado con la evolución del primer singulete excitado. El tiempo menos rápido, también, lo asociamos con la evolución del estado fluorescente. La explicación del comportamiento biexponencial del estado  $S_1$  se apoya en los experimentos de anisotropía, con los cuales se descartó la posibilidad de que este comportamiento se deba a dos estados emisivos ( $S_1$  y  $S_2$ ).

2. Los compuestos isoelectrónicos al 9NA (9ACA, 9ACOO<sup>-</sup>) exhiben un estado fluorescente con tiempos de vida del orden de los ns. Esta diferencia abrupta entre estos tiempos y el reportado para el 9NA (del orden de fs), probablemente es una consecuencia de la falta de un estado receptor isoenergético al estado  $S_1$  para los compuestos isoelectrónicos.

3. Debido a que la componente ultrarrápida presenta la mayor contribución del tiempo de vida del estado fluorescente del 9NA (ver Tabla 4.1), entonces, podemos afirmar que el cruce entre sistemas, es un proceso ultrarrápido, capaz de competir cinéticamente con procesos como la fluorescencia, la conversión interna, la fotodisociación, etc. Antes se creía que el límite del cruce entre sistemas en moléculas orgánicas era del orden de los picosegundos.<sup>1</sup> Este resultado es de importancia fundamental en fotoquímica y establece el rol de tripletes superiores en el cruce entre sistemas ultrarrápido.

4. De los resultados de los experimentos de suma de frecuencias, podemos concluir que la emisión del estado singulete de menor energía ha cesado después de aproximadamente 1.4 ps, por lo tanto las especies responsables de la absorbancia a tiempos mayores a un picosegundo no corresponden al estado  $S_1$ . Esta información fue esencial para la interpretación de los datos de los experimentos de absorbancia transitoria con los cuales se determinó la intermediación de los tripletes superiores y la eventual formación del triplete fosforescente  $T_1$ .

5. De los espectros de absorbancia transitoria (ver Figura 4.6) del 9NA observamos que a los 30 ps ya no hay más transformaciones de la molécula, y el espectro corresponde al triplete de menor energía (fosforescente  $T_1$ ). En éste se distingue una banda centrada a 425 nm con pequeñas amplitudes.

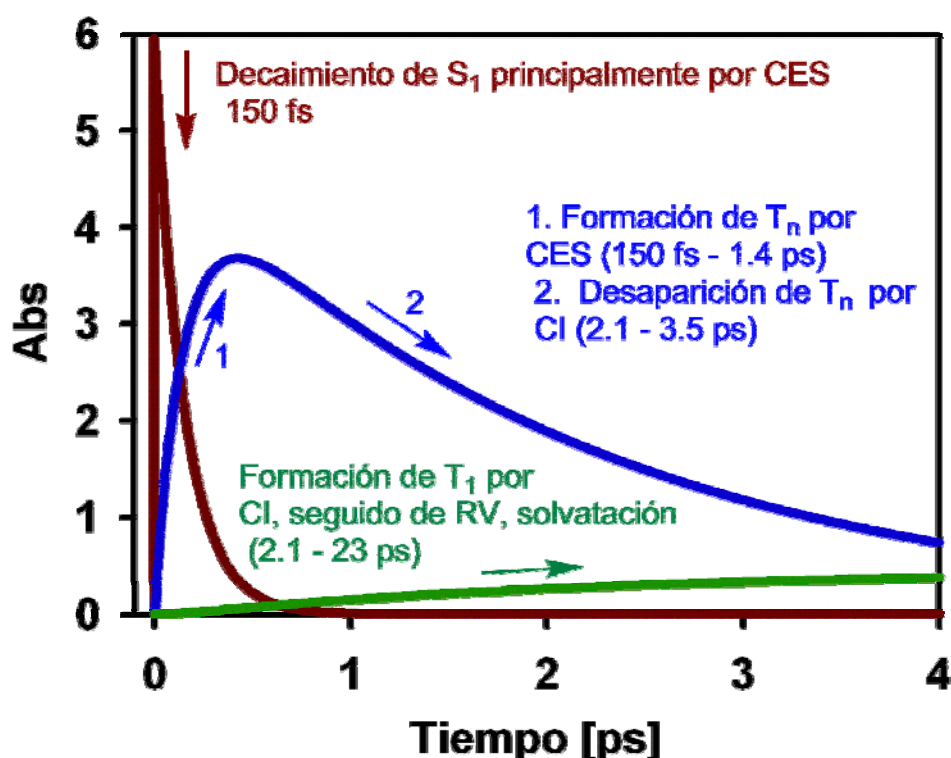
6. En la región entre 490-680 nm del espectro de absorbancia transitoria se observó que todas las trazas presentan un decaimiento biexponencial (150 fs, 2.1 ps). Estos dos tiempos se explicaron con ayuda del esquema cinético 4.2. El tiempo del orden de los picosegundos lo asociamos al proceso de conversión interna entre el triplete  $T_n$  (estado intermediario) y el estado  $T_1$ .

7. El comportamiento biexponencial (150 fs, 3.5 ps) de las trazas entre 420-430 nm se explicó con ayuda del esquema cinético 4.3. El tiempo del orden de los ps sea el resultado del traslape de los tiempos 1.4 ps y 2 ps, donde el primer tiempo está familiarizado con el tiempo largo del estado fluorescente y el segundo tiempo con la conversión interna entre el estado intermediario y el estado fosforescente.

8. Las trazas entre 440-480 nm presentan un comportamiento triexponencial (150 fs, 2 ps, 10 ps). Para explicar estos tiempos nos apoyamos en el esquema cinético 4.2. El

tiempo de 2 ps lo relacionamos con el proceso de conversión interna entre el estado  $T_n$  y el estado  $T_1$ . El tiempo de 10 ps los asociamos a la relajación vibracional del primer triplete excitado. Esta última interpretación se asocia a que la modulación de la señal en esta escala de tiempo (10 ps) no corresponde más que a cambios de pequeña amplitud en el espectro de  $T_1$ , típicos de la pérdida de energía vibracional dentro de un mismo estado electrónico.<sup>2</sup>

9. En todas las trazas correspondientes al espectro de absorbancia transitoria (420-680 nm) se observaron los tiempos de 150 fs y el de 2 ps. El tiempo ultrarrápido (150 fs) del orden de los femtosegundos lo vinculamos con el tiempo de vida del estado fluorescente. Esta aseveración fue posible gracias a que este tiempo es consistente con la primera componente del tiempo de vida del primer singulete excitado, obtenido de los experimentos de suma de frecuencias. El segundo tiempo como lo mencionamos en las conclusiones 5, 6 y 7 lo asociamos con la conversión interna entre los estados  $T_n$  y  $T_1$ . En la Figura 5.1 se ilustra el comportamiento de las especies  $S_1$ ,  $T_n$  y  $T_1$ , con sus respectivos tiempos y canales de formación y de desactivación.



**Figura 5.1.** Representación del comportamiento de las especies  $S_1$ ,  $T_n$  y  $T_1$ , con sus respectivos tiempos y canales cinéticos.

10. Para la interpretación de la traza de 350 nm, correspondiente al radical antriloxi, nos apoyamos en el esquema cinético 4.4. Con éste logramos inferir sobre el tiempo de formación del radical, el cual es de aproximadamente 8.7 ps. Vale la pena mencionar que éste es el primer estudio que observa directamente la escala de tiempo en la que se forma el fragmento ArO·. Con esta información y los experimentos de absorbancia transitoria en el infrarrojo, sería posible en un futuro entender los aspectos concernientes al aparente intermediario que da origen a los radicales. La presencia de un periodo de inducción en esta traza, nos permite entrever la posible existencia del rearreglo nitro-nitrito, el cual, probablemente daría origen a los fotoproductos.

11. Los resultados computacionales al nivel de teoría TD-DFT, nos permitieron explicar los datos obtenidos de los experimentos de suma de frecuencias. Se logró identificar el  $T_2$  como el más probable estado receptor en el proceso de cruce entre sistemas del 9NA. Éste estado es isoenergético al estado  $S_1$  y tiene el carácter  $n-\pi^*$ , el cual es adecuado para que se favorezca el proceso no radiativo de acuerdo a las reglas de El-Sayed. La descripción de los estados excitados de los compuestos isoelectrónicos al 9NA (9ACA y 9ACOO<sup>-</sup>) respalda la idea de que el CES es viable, siempre y cuando participe un estado receptor isoenergético a  $S_1$  con el carácter apropiado. Esto se infirió debido a que los compuestos isoelectrónicos muestran que el estado triplete más indicado de actuar como receptor en el CES, pierde coincidencia energética con respecto al estado  $S_1$ .

12. Durante el desarrollo de este proyecto de investigación, se demostró que el decaimiento del estado  $S_1$  del 1NP cambia drásticamente cuando el pireno es nitrado en la posición 4 y 2. Nosotros determinamos que el tiempo de decaimiento del estado fluorescente de estos dos nitropirenos en acetonitrilo, puede ser de varios cientos de picosegundos e incluso se puede dar en la escala de tiempo de los nanosegundos. Sin embargo, este tiempo no cambió drásticamente, cuando los experimentos se realizaron en ciclohexano.

13. Los cálculos computacionales del 4NP y 2NP en acetonitrilo, nos indicaron que el estado triplete superior más proclive a participar como estado intermediario, en el proceso de cruce entre sistemas de estos compuestos, no presenta la coincidencia energética suficiente con respecto a  $S_1$  para que se favorezca el acoplamiento espín-orbita. Para ambos compuestos se notó que el triplete intermediario tiene contribuciones de orbitales de no enlace, lo que podría ayudar en el CES.

14. Los tiempos de vida del estado fluorescente del 4NP, 2NP y de los compuestos isoelectrónicos al 9NA, se encuentran en el intervalo de tiempo de ps y ns. Este comportamiento nos indica que las velocidades del CES, la orientación del grupo nitro y la clase de sustituyente, son determinantes para comprender la fotoquímica global de los compuestos NPAHs

15. En resumen, todos estos resultados aquí expuestos nos sugieren que la participación de un estado triplete superior es, en efecto, un requerimiento para que se dé el acoplamiento espín-orbita, el cual es el responsable del decaimiento ultrarrápido. Esto nos permite explicar porque hay nitroaromáticos que tienen un ultrarrápidos CES y otros que por el contrario presentan un estado fluorescente con un tiempo de vida largo.

## 5.1 Referencias

(1) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin Cummings: California, 1978.

(2) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. Femtosecond Relaxation of Photoexcited Para-Nitroaniline: Solvation, Charge Transfer, Internal Conversion and Cooling. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 312-322.

## APÉNDICES

### Apéndice 1. Coeficientes de Einstein: Emisión y absorción de la radiación

En el capítulo dos, sección interacción radiación materia de esta tesis, se explicaron los procesos de absorción y emisión estimulada de acuerdo a la ecuación (2.25), la cual proviene de un tratamiento semiclásico. Sin embargo, con este tratamiento no es posible predecir la emisión espontánea. Otra forma de predecir los mecanismos de la interacción radiación materia es a través de la aproximación fenomenológica, propuesta por Einstein, la cual describe las velocidades de varias transiciones entre los estados electrónicos. Lo interesante de esta aproximación es que no requiere la mecánica cuántica, excepto en considerar que los niveles de energía se asumen por estar cuantizados.

Einstein propuso para la absorción (proceso en el cual la molécula absorbe una cantidad de radiación y es excitada desde el estado 1 al estado 2, Ver Figura A1), que la velocidad de excitación desde el estado electrónico fundamental al estado electrónico excitado es proporcional a la densidad  $\rho(\nu)$  y al número de moléculas  $N_1$  presentes en el estado fundamental a tiempo  $t$ . Lo anterior está dado por la expresión:

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{12}\rho(\nu)N_1 \quad (\text{A.1.1})$$

donde  $B_{12}$  es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción de Einstein. Los subíndices "1,2" del coeficiente  $B$  se refieren a los estados involucrados en la transición. El término  $\rho(\nu)$  es la densidad de energía que incide en la muestra a una frecuencia  $\nu$ .

Después, de un tiempo de haber excitado las moléculas, éstas no permanecen en el estado excitado indefinidamente, si no que tienden a emitir energía y retornar al estado fundamental. Hay dos formas emisivas a través de las cuales las moléculas se relajan al estado fundamental: la emisión espontánea y la emisión estimulada. La emisión espontánea es el proceso por el cual las moléculas emiten espontáneamente un fotón de energía  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$  en algún tiempo después de la excitación. La velocidad a la cual la emisión espontánea ocurre puede ser descrita por:



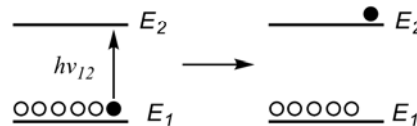
$$\frac{dN_2}{dt} = A_{21}\rho(\nu)N_2 \tag{A.1.2}$$

donde  $A_{21}$  es la constante de proporcionalidad llamada coeficiente de Einstein de la absorción espontánea. En adición a la emisión espontánea, Einstein propuso que una molécula en el estado excitado al ser irradiada con energía  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$  podría estimular la emisión de un fotón y además retornar al estado fundamental. La velocidad de la emisión estimulada está dada por la ecuación:

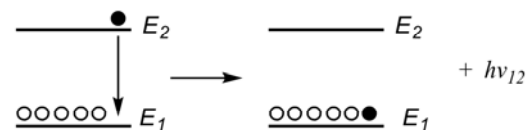
$$\frac{dN_2}{dt} = B_{21}\rho(\nu)N_2 \tag{A.1.3}$$

donde  $B_{21}$  es el tercer coeficiente de Einstein. El orden de los subíndices de  $B$  es "2,1" e indica que la transición se da desde el estado excitado al estado fundamental. Note que el mecanismo de emisión estimulada amplifica la intensidad de la luz. Un fotón a una frecuencia  $\nu_{12}$  estimula a la molécula a emitir otro fotón y a generar un segundo fotón de frecuencia  $\nu_{12}$ . Los láseres son dispositivos que utilizan la emisión estimulada para amplificar la luz.

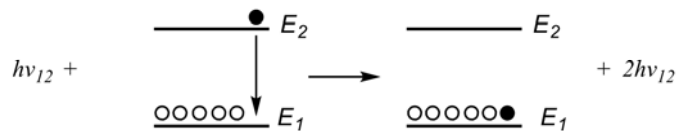
**Absorción**



**Emisión espontánea**



**Emisión estimulada**



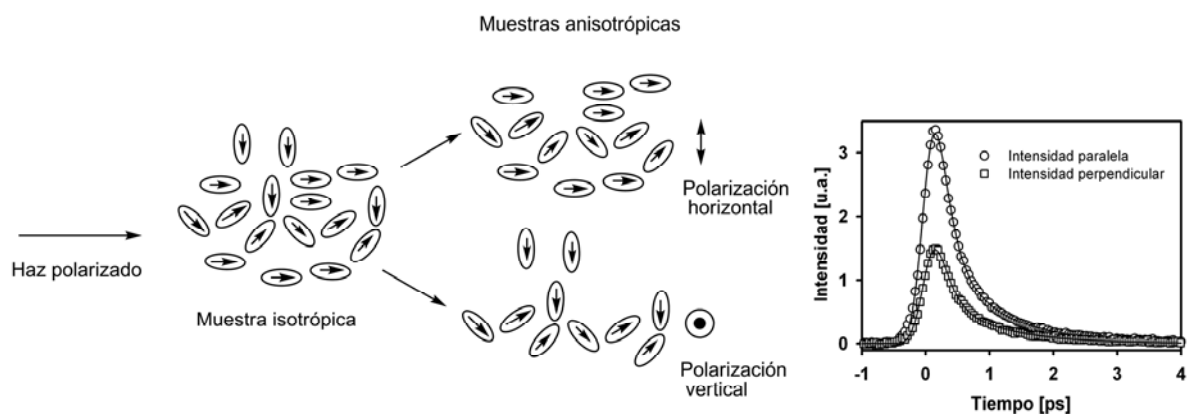
**Figura A1.1** Mecanismos de interacción radiación materia.

## Apéndice 2. Anisotropía de fluorescencia

Las mediciones de anisotropía tienen sus bases en la luz polarizada, es decir, al excitar un fluoróforo con luz polarizada éste tenderá a emitir luz polarizada. Los fluoróforos absorben principalmente fotones cuyos vectores están paralelos al momento dipolar de transición del fluoróforo. El momento dipolar de transición tiene una orientación definida con respecto al eje molecular. En soluciones isotrópicas los fluoróforos están orientados al azar (ver Figura A3.1). Una vez se irradia un fluoróforo con luz polarizada, se excitarán las moléculas cuyo momento dipolar de transición es paralelo al vector del campo eléctrico de excitación. Esta excitación selectiva da como resultado una población de fluoróforos parcialmente orientada. Debido a que la distribución de fluoróforos excitados es anisotrópica, la fluorescencia emitida también es anisotrópica. La fluorescencia de anisotropía  $r(t)$  está definida por:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (\text{A.2.1})$$

donde  $I_{\parallel}$  y  $I_{\perp}$  son las intensidades de emisión de fluorescencia polarizada vertical y horizontalmente, respectivamente.



**Figura A2.1** Representación de una muestra isotrópica polarizada y del decaimiento de la población polarizada.

La probabilidad de excitación es proporcional al  $\cos^2 \theta_A$  donde  $\theta_A$  es el ángulo entre el vector eléctrico de la luz incidente y el momento dipolar de transición. Esta probabilidad es máxima cuando el vector eléctrico es paralelo al momento dipolar de transición y es cero cuando el vector eléctrico es perpendicular.

En nuestro caso las mediciones de anisotropía nos permiten distinguir la relación que hay entre el momento dipolar de transición del estado excitado y el del estado emisivo. El valor de la anisotropía es positivo cuando el momento dipolar de transición del estado emisivo es paralelo al estado excitado inicialmente formado, es decir, la emisión proviene del estado previamente excitado. La anisotropía es negativa cuando los estados, el inicialmente formado y el detectado, tienen una orientación de  $90^\circ$  entre sí, en este caso la emisión no proviene del estado inicialmente excitado. Cuando los estados, el excitado y el emisivo, son paralelos entre sí se espera que el valor de la anisotropía sea de 0.4 y cuando son perpendiculares se espera que la anisotropía sea de -0.2. Si el momento dipolar de transición del estado excitado y emisivo coincide, entonces en este caso se espera que la intensidad de la componente paralela sea tres veces más grande que la intensidad de la componente perpendicular (ver Figura A2.1).

Para calcular la anisotropía se requiere medir el decaimiento de la intensidad paralela y perpendicular de la fluorescencia. En nuestro caso medimos las intensidades con el experimento de suma de frecuencias, variando la polarización del haz de excitación.

**Apéndice 3. Solución ecuación diferencial**

Para resolver la ecuación diferencial de la forma:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1([A]_0 e^{-(k_1)t}) - k_2[B] \tag{A.3.1}$$

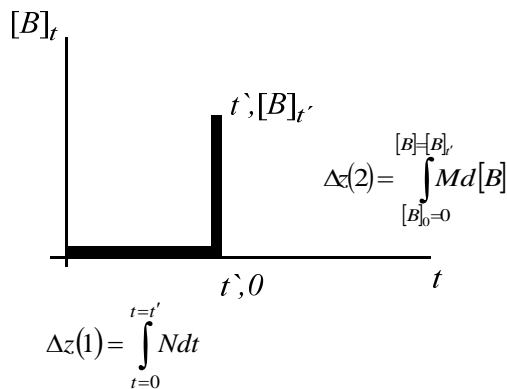
debemos transformarla en una ecuación diferencial exacta de la forma:

$$dz = Md[B] + Ndt = 0 \tag{A.3.2}$$

donde M y N son funciones de la concentración B y de t. Esta expresión es una ecuación diferencial exacta si M y N son derivadas de la función z, además deben obedecer la ecuación:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial^2 z}{\partial t \partial [B]} = \frac{\partial^2 z}{\partial [B] \partial t} = \frac{\partial N}{\partial [B]} \tag{A.3.3}$$

Cuando se tiene la expresión (A.3.1) se pueden resolver dos integrales como se muestra en la Figura A3.1.



**Figura A3.1** Representación de la integral de trayectoria con  $\Delta z = 0$ . La trayectoria se divide en dos partes  $\Delta z(1)$  y  $\Delta z(2)$ .

De acuerdo a la expresión (A.3.2) faltaría por graficar la variable z, en este caso  $dz = 0$ , porque estamos considerando que es una diferencial exacta. Por lo tanto se puede escribir

$$\Delta z(1) + \Delta z(2) = 0 \quad (\text{A.3.4})$$

De acuerdo a lo anterior, para obtener una solución a la ecuación (A.3.1) sólo se deben resolver las dos integrales descritas en la Figura A3.1.

Para que la expresión (A.3.1) tenga la forma de una diferencial exacta, primero se despeja  $d[B]$ , a la ecuación resultante se le multiplica por  $e^{k_2 t}$  y se iguala a cero, de esta forma se obtiene

$$0 = e^{k_2 t} d[B] + \{k_2 [B] e^{k_2 t} - k_2 [B] e^{k_2 t} e^{-k_1 t}\} dt \quad (\text{A.3.5})$$

donde

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k_2 e^{k_2 t}, \quad \frac{\partial N}{\partial [B]} = k_2 e^{k_2 t} \quad (\text{A.3.6})$$

La ecuación (A.3.5) si corresponde a una diferencial exacta (con  $dz = 0$ ). Ya con la expresión adecuada se resuelven las dos integrales anteriormente propuestas, donde la primera integral es

$$\Delta z(1) = \int_{t=0}^{t=t'} [k_2 [B] e^{k_2 t} - k_1 [A]_0 e^{k_2 t} e^{-k_1 t}] dt \quad (\text{A.3.7})$$

En esta integral se tiene que la  $[B]$  es igual a cero, por lo tanto, el primer término de la integral es cero y el resultado final de la integra  $\Delta z(1)$  es

$$\Delta z(1) = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t'} - 1] \quad (\text{A.3.8})$$

La solución de la segunda integral es

$$\Delta z(2) = \int_{[B]_0}^{[B]_t'} e^{k_2 t'} d[B] = e^{k_2 t'} [B]_{t'} \quad (\text{A.3.9})$$

De acuerdo a la expresión (A.3.4) tenemos que la suma de las dos integrales es

$$0 = -\frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} \left[ e^{(k_2 - k_1)t'} - 1 \right] + e^{k_2 t'} [B]_{t'} \quad (\text{A.3.10})$$

### Apéndice 4. Transiciones de los nitropirenos

**Tabla A.4.1.** Energías de excitación (eV), Fuerzas oscilador  $f$ , y coeficientes de excitación del 4-nitropireno (4NP) en diferentes medios (acetonitrilo y ciclohexano) calculados a través del método (PCM)TD-PBE0/6-311++G(d,p).

Singletes					Tripletes			
A. Acetonitrilo								
Estado	Transición	Coeficiente	Energía	$f$	Estado	Transición	Coeficiente	Energía
1	64 → 65	0.69842	2.2596	0.1306	1	62 → 65	-0.13693	1.3829
						64 → 65	0.65799	
						64 → 66	-0.22070	
						64 ← 65	0.11134	
2	63 → 65	0.68587	3.1623	0.0435	2	57 → 65	-0.16124	2.3413
	64 → 66	0.11342				58 → 65	-0.28434	
	64 → 67	-0.10541				59 → 65	-0.13619	
						62 → 65	-0.12645	
						64 → 65	0.14311	
				64 → 66	0.53572			
				3	57 → 65	0.24246	2.5139	
					58 → 65	0.46671		
					58 → 66	0.15998		
					59 → 65	0.14191		
					60 → 65	0.11880		
					64 → 65	0.15294		
					64 → 66	0.33634		
				58 ← 65	0.11695			
B. Ciclohexano								
Estado	Transición	Coeficiente	Energía	$f$	Estado	Transición	Coeficiente	Energía
1	64 → 65	0.69638	2.3902	0.1456	1	62 → 65	-0.13339	1.4409
						64 → 65	0.64935	
						64 → 66	-0.24073	
						64 ← 65	0.11688	
2	60 → 65	-0.13571	3.2830	0.0307	2	57 → 65	0.22451	2.3313
	61 → 65	-0.15383				59 → 65	0.47968	
	63 → 65	0.63931				59 → 66	0.18124	
	64 → 66	0.13209				59 → 68	0.10113	
	64 → 67	-0.13000				60 → 65	0.12252	
						62 → 65	0.12620	
						64 → 66	-0.35334	
						59 ← 65	0.13240	
				3	57 → 65	0.16918	2.5491	
					59 → 65	0.30100		
					59 → 66	0.13560		
					60 → 65	0.10718		
					64 → 65	0.21303		
					64 → 66	0.51049		

**Tabla A.4.2** Energías de excitación (eV), Fuerzas oscilador  $f$ , y coeficientes de excitación del 2-nitropireno (2NP) en diferentes medios (acetonitrilo y ciclohexano) calculados a través del método (PCM)TD-PBE0/6-311++G(d,p).

Singuletes					Tripletes			
A. Acetonitrilo								
Estado	Transición	Coeficiente	Energía	$f$	Estado	Transición	Coeficiente	Energía
1	64 → 65	0.70377	2.1309	0.0197	1	58 → 65	0.12859	1.7010
						61 → 65	-0.10747	
						64 → 65	0.68434	
2	63 → 65	0.48591	3.3452	0.0045	2	61 → 69	0.11439	1.7726
	64 → 66	0.50299				62 → 68	0.12303	
						63 → 65	0.14968	
						64 → 66	0.67885	
						64 ← 66	0.16326	
3					3	58 → 65	0.69764	2.3045
						58 → 67	0.13505	
						64 → 65	-0.13094	
						58 ← 65	0.20622	
B. Ciclohexano								
Estado	Transición	Coeficiente	Energía	$f$	Estado	Transición	Coeficiente	Energía
1	64 → 65	0.70219	2.3737	0.0241	1	61 → 69	0.11484	1.7684
						62 → 68	0.11153	
						63 → 65	0.13920	
						64 → 66	0.68208	
						64 ← 66	0.16403	
2	63 → 65	0.36908	3.4149	0.0973	2	59 → 65	-0.23898	1.9197
	64 → 66	0.59516				61 → 65	-0.12605	
						64 → 65	0.65174	
3					3	59 → 65	0.66088	2.2908
						59 → 67	-0.12143	
						59 → 68	-0.11508	
						64 → 65	0.24280	
						59 ← 65	0.19953	



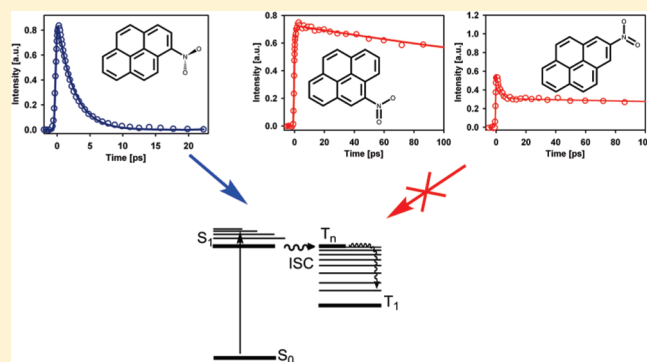
# Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: $S_1$ Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes

Eddy F. Plaza-Medina, William Rodríguez-Córdoba, and Jorge Peon\*

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

Supporting Information

**ABSTRACT:** The photophysics of most nitrated polycyclic aromatic compounds is dominated by an ultrafast intersystem crossing channel, which makes their first singlet excited states decay with rates on the order of  $10^{12}$  to  $10^{13}$   $s^{-1}$ . Some questions, however, remain about the nature of the receiver triplet states, which have been in principle assigned to specific triplets of a different electronic configuration from  $T_1$ . In particular, it could be suggested that even a small degree of  $n-\pi^*$  character of the  $T_1$  state may be enough to allow the  $S_1$  state to couple to upper vibronic states of the lowest energy triplet, without the requirement for specific upper triplet states. In this report, we show that there are, in fact, nitroaromatic compounds that do not show the ultrafast intersystem crossing channel but instead have  $S_1$  states that are two to three orders of magnitude longer lived. Our studies focused on the time resolution of the emission from singly nitrated pyrenes, which show a strong photophysical dependence on the position of the  $NO_2$  group: Whereas  $S_1$  in 1-nitropyrene is short-lived (up to 3 ps), in 4-nitropyrene and 2-nitropyrene this state has 0.41 and 1.2 ns lifetimes, respectively, in acetonitrile solution. Computational work at the TD-DFT level of theory indicates that such remarkable increase in the first excited singlet lifetime can indeed be explained by a loss of the energy coincidence between the  $S_1$  state with specific upper triplet states formed from transitions that involve the nonbonding orbitals at the oxygen atoms. These results are in strong support of the previous descriptions about the requirement for intermediacy of specific triplet states in the ultrafast decay of the fluorescent state present in most nitroaromatics. The implications for the photochemistry of this group of toxic atmospheric pollutants, including the channel that redounds in the dissociation of the  $NO\cdot$  fragment, are discussed in view of the present results.



## INTRODUCTION

Nitrated aromatic compounds show drastically different photoinduced phenomena in comparison with the respective unsubstituted aromatic systems.<sup>1,2</sup> Specifically, previous experiments have shown that the decay of the first excited singlet state occurs in the femtoseconds to a few picoseconds time range.<sup>3,4</sup> Such behavior is due to a highly efficient intersystem crossing (ISC) channel, as shown by time-resolved experiments that detected the rapid accumulation of population in the triplet manifold.<sup>2,5–7</sup> For example, in 1-nitronaphthalene, the  $S_1$  decay occurs within 100 fs, whereas the accumulation of the fully relaxed phosphorescent  $T_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) state takes place in several picoseconds and is mediated by an intermediary (receiver) state whose signals decay concordantly with the  $T_1$  accumulation ( $S_1 \rightarrow T_{rec} \rightarrow T_1$ ).<sup>2,6</sup> The rapid decay of the  $S_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) state of 1-nitronaphthalene was concluded to be due to a strong spin orbit coupling with the intermediary or receiver state.<sup>4</sup> Within the TD-DFT methodology used in our previous studies, such intermediary triplet state (generally termed  $T_{rec}$  from its “receiver” nature<sup>8</sup>) was characterized as involving excitations from molecular orbitals with contributions of oxygen-centered base functions aligned perpendicular to the  $p_z$  ( $\pi$ ) type orbital axis; therefore, these  $T_{rec}$  states are typically labeled  $n-\pi^*$ .

In our experimental studies of the excited states of NPAHs, we have observed a nearly constant behavior in this regard because molecules such as 1-nitronaphthalene, 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysene, 3-nitrofluoranthene, 4-nitro-1-naphthylamine, and 1-methoxy-4-nitronaphthalene all displayed a very similar ultrafast decay of their fluorescent  $S_1$  state. The apparent independence of the photophysics on the extent and type of the aromatic system is somewhat surprising and may be considered to be in conflict with the requirement for specific  $S_1$ -isoenergetic states in the triplet manifold ( $T_{rec}$ ); this is because it is expected that the  $S_1$ - $T_{rec}$  energy coincidence should not be a completely general feature but should instead depend on the extent and shape of the aromatic system.

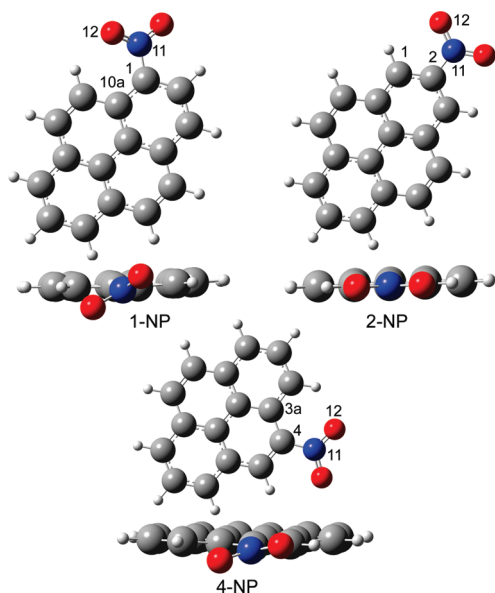
In the present study, we show that the requirement for specific intermediary states can actually be tested and confirmed through the study of specific nitroaromatics in which the  $S_1$ - $T_{rec}$  coincidence is disrupted by changing the position of the nitro-group in the polycyclic system. Specifically, we will show that the highly efficient singlet–triplet transition in 1-nitropyrene (1-NP)<sup>1,3,5</sup>

Received: May 9, 2011

Revised: July 26, 2011

Published: July 26, 2011

**Scheme 1. Molecular Structures of the Molecules of this Study: 1-Nitropyrene (1-NP), 2-Nitropyrene (2-NP), and 4-Nitropyrene (4-NP)**



changes severely when the pyrenic system is instead nitrated at position 2 or 4. More precisely, the much longer lifetimes of the  $S_1$  states reported herein for the first time for 2- and 4-nitropyrene (2-NP and 4-NP, Scheme 1) will be shown to be due the loss of the energy coincidence between the two states that would otherwise be involved in the strong singlet–triplet coupling. This effect corresponds to the “exception that proves the rule” in regards to the participation of upper triplet states in nitroaromatic systems. Our computational work at the TD-DFT level of theory showed that such changes in the photophysics (1-NP versus 2-NP and 4-NP) are specifically related to changes in the orbital ordering for the different systems that redound in differences in the energy of the low-lying triplet states.

It is important to mention that the understanding of the factors that determine the photophysics of nitrated aromatic compounds is essential for a thorough description of their photoinduced reactive channels, which in turn is crucial for the understanding of the different atmospheric degradation pathways of these toxic pollutants.<sup>9–14</sup> Accordingly, in our discussion, we will include comments about the well-known direct photochemical channel of nitroaromatics ( $\text{NO}_2$  group rearrangement and  $\text{NO}\cdot$  dissociation),<sup>15–22</sup> which is also present in the nitropyrenes of this study.<sup>23,24</sup>

## METHODOLOGY

**Chemicals.** 1,2,3,6,7,8-Hexahydrodipyrene, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ),  $\text{NaNO}_3$ , Raney nickel, 10% palladium/carbon, ethyl acetate (EtOAc), benzene, and trifluoroacetic acid were purchased from Aldrich. Pyrene was purchased from Fluka, and acetic anhydride was purchased from Fermont. Benzene and acetic anhydride were distilled prior to use.  $^1\text{H}$  NMR spectra (300 or 200 MHz) were recorded on Varian spectrometers in  $\text{CDCl}_3$  solution. The  $^1\text{H}$  chemical shifts are reported in ppm downfield from internal tetramethylsilane (TMS).

**Synthesis of 2-Nitropyrene.** 4,5,9,10-Tetrahydrodipyrene. To a solution of pyrene (20 g, 99 mmol) in 200 mL of EtOAc was

carefully added Raney nickel (12.2 g) in small portions. The mixture was stirred at room temperature for 2 days, filtered, and the solid was hydrogenated at 50 psi with palladium on carbon (10 g of 20% Pd/C) for about 2 to 3 days. The course of the reaction was monitored by thin layer chromatography and was stopped when all starting material was consumed. The crude product was subjected to column chromatography on silica gel using hexane as eluent to yield pure 4,5,9,10-tetrahydrodipyrene as a white solid.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.88 (s, 8H, benzylic), 7.09 (m, 6H, Ar–H).<sup>25</sup>

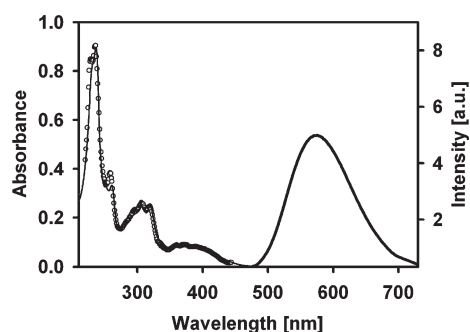
**2-Nitro-4,5,9,10-tetrahydrodipyrene.** 4,5,9,10-Tetrahydrodipyrene (1.0 g, 5 mmol) was dissolved in 30 mL of trifluoroacetic acid and 50 mL of acetic anhydride. To this mixture, we added sodium nitrate (0.42 g) slowly. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature, poured in a mixture of ice and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and stirred overnight.<sup>26</sup> The crude product was filtered, washed with water, and subjected to column chromatography using hexane/EtOAc (4/1) as eluent to yield pure 2-nitro-4,5,9,10-tetrahydrodipyrene as a yellow solid.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.95 (s, 8H, benzylic), 7.11–7.26 (m, 3H,  $\text{H}_{6,7,8}$ ), 7.95 (s, 2H,  $\text{H}_{1,3}$ ). UV  $\lambda_{\text{max}} = 207$  nm in acetonitrile.<sup>27</sup>

**2-Nitropyrene.** 2-Nitro-4,5,9,10-tetrahydrodipyrene (500 mg, 2 mmol) and 2 equiv DDQ were dissolved in dry benzene, and refluxed overnight.<sup>26</sup> The crude mixture was filtered and dried under reduced pressure, and the residue was chromatographed on neutral alumina with hexane/benzene as eluent. Recrystallization of the solid from a benzene/ethanol mixture yielded the pure 2-nitropyrene as yellow crystals.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11–8.31 (m, 7H, ArH), 8.99 (s, 2H,  $\text{H}_{1,3}$ ). UV  $\lambda_{\text{max}} = 293$  nm in acetonitrile.<sup>28</sup>

**Synthesis of 4-Nitropyrene.** 4-Nitro-1,2,3,6,7,8-hexahydrodipyrene. To a fresh solution of 1,2,3,6,7,8-hexahydrodipyrene (1 g, 5 mmol) in 30 mL of trifluoroacetic acid and 50 mL of acetic anhydride, sodium nitrate (0.4 mg) was slowly added. The mixture was stirred for 2 h at room temperature, poured in crushed ice with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and stirred overnight.<sup>26</sup> The resulting crude product was washed with water and subjected to column chromatography on silica using hexane as eluent. The residual yellow solid was recrystallized from an acetonitrile/water mixture, yielding pure 4-nitro-1,2,3,6,7,8-hexahydrodipyrene as yellow crystals.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.99–2.1 (m, 4H,  $\text{H}_{2,2',7,7'}$ ), 3.05–3.24 (m, 8H,  $\text{H}_{1,1',3,3',6,6',8,8'}$ ), 7.24–7.30 (m, 2H,  $\text{H}_{9,10}$ ), 7.63 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ); UV  $\lambda_{\text{max}} = 226$  nm in acetonitrile.<sup>27</sup>

**4-Nitropyrene.** A solution of 4-nitro-1,2,3,6,7,8-hexahydrodipyrene (1 g) and 2 equiv DDQ was dissolved in dry benzene and refluxed overnight. The crude mixture was filtered and dried under reduced pressure, and the crude product was subjected to column chromatography on silica gel using hexane as eluent. Recrystallization from an acetonitrile/water mixture yielded the pure 4-nitropyrene as yellow crystals.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.04–8.16 (m, 4H, ArH), 8.27–8.34 (m, 3H, ArH), 8.84 (s, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.86–8.89 (d, 1H,  $J = 8.25$  Hz,  $\text{H}_3$ ). UV  $\lambda_{\text{max}} = 236$  nm in acetonitrile.<sup>28</sup>

**Optical Spectroscopy.** Steady-state spectra were obtained in a standard UV–visible spectrophotometer (Cary-50, Varian) and fluorimeter (Cary-Eclipse, Varian). Our time-resolved method corresponds to the detection of the spontaneous emission from the solutions using the up-conversion method. Our setup has been described in more detail elsewhere.<sup>2</sup> In brief, we employed pulses from a 1 kHz amplified Ti:sapphire system that produces a 0.5 W, 1 kHz train of 100 fs pulses. The excitation pulses were obtained through second harmonic generation of the



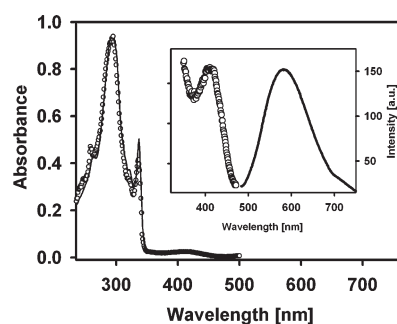
**Figure 1.** Absorption (thin solid line), emission (thick solid line, excitation: 400 nm), and excitation (symbols, detection: 574 nm) spectra of 4-nitropyrene in acetonitrile solution.

fundamental beam, which was tuned to 770 nm to excite the samples at 385 nm. After the second harmonic pulses were isolated with a combination of two dichroic mirrors, they were focused at the sample, which was kept flowing through a 1 mm path length quartz cell at a rate fast enough to replace the excitation volume between consecutive experiments. The resulting fluorescence was refocused with parabolic mirrors and up-converted with properly adjusted fundamental pulses in a  $\beta$ -BBO crystal oriented with its acceptance axis vertical to the optical table. The resulting signal was sent to a double monochromator and detected with a photomultiplier tube. The instrument response for our experiments was measured by up-converting the Raman scattering from the neat solvent and was found to be 650 fs for the current setup, which uses a somewhat thicker up-conversion crystal.

**Computational Methods.** The equilibrium geometries of the ground states and of the  $S_1$  states, together with the energies of other low-lying excited states of 2-NP and 4-NP, were calculated considering the DFT and TD-DFT levels of theory. We employed the PBE0 functional for our calculations given that this functional was developed without empirically adjusted parameters and has been shown to be well-suited for the description of the excited-state electronic density of medium-sized organic systems.<sup>29</sup> These methodologies have in fact been proven to be useful in several studies about the relative energy of different electronic states, in particular, assessing the ordering of low-lying singlet and triplet states.<sup>30–34</sup> Because our results are strongly dependent on the solvent environment, we have modeled solvation effects on the excited-state energies through the PCM model with the integral equation formalism (IEFPCM). This method to treat the solvent also has been proven to be adequate in the estimation of relative energies of the triplet manifold with respect to the first singlet excited state in different environments.<sup>35–38</sup> From previous considerations in similar systems,<sup>4,39</sup> both ground-state and excited-state calculations (including geometry optimizations), the 6-311++G (d,p) basis set was employed. In all calculations, the Gaussian 09 suite of programs was used.<sup>40</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

**Steady-State Experiments.** The solution steady-state spectroscopy of nitropyrenes has been previously studied.<sup>24,27</sup> Here we will focus on specific aspects related to our results on the  $S_1$  decay dynamics. We have studied 2-NP and 4-NP in two solvents of vastly different polarity because the photophysics depend on

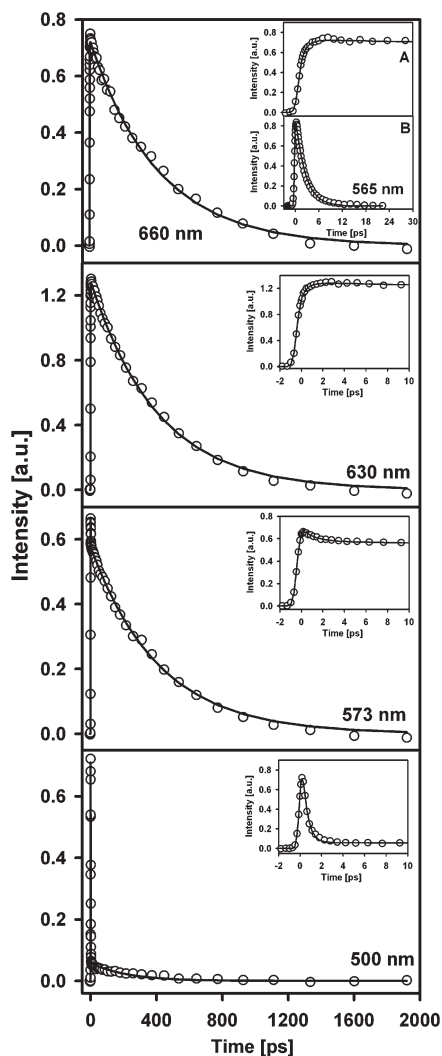


**Figure 2.** Absorption (main plot, thin solid line), emission (inset, thick solid line, excitation: 400 nm), and excitation (main plot and inset, symbols, detection: 584 nm) spectra of 2-nitropyrene in acetonitrile solution. The inset is used to give details of the weak first absorption band.

the solvent environment. In Figures 1 and 2, we present the absorption, excitation, and emission spectra of 2-NP and 4-NP in acetonitrile. The respective spectra in cyclohexane are included in the Supporting Information. As can be seen, the first band, associated with a pyrenic  $S_1$  state is quite broad and has a much smaller absorption coefficient in comparison with the shorter wavelength band systems. This is carried from the pyrenic chromophore, whose first singlet excited state,  ${}^1B_{3u}$  corresponds to a nearly forbidden short axis  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A_g$  transition. Comparisons between pyrene and the singly  $\text{NO}_2$ -substituted derivatives have shown that the nitro group to some extent induces a larger oscillator strength for the first transition (360 to 460 nm region), where the effect increases in the order 2-NP, 4-NP, 1-NP. This trend has been recognized to be due to the substituent position in relation to the dipole moment for the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition.<sup>24,27</sup> The fluorescence spectra are also included in Figures 1 and 2. The emission for both compounds is made of a single broad band, which is significantly Stokes-shifted in acetonitrile:  $9400 \text{ cm}^{-1}$  for 4-NP and  $6890 \text{ cm}^{-1}$  for 2-NP. We have checked that our detailed excitation spectra in Figures 1 and 2 show a near-perfect coincidence with the absorption spectra. From this, it is verified that for 2-NP and 4-NP the  $S_1$  state is formed with near 100% efficiency for excitation into any one of the upper states ( $S_n \rightarrow S_1$  internal conversion). Accordingly, we can conclude that the photophysics we describe here are followed even when the primary excitation forms one of the higher singlet states.

The absorption spectra of the nitropyrenes in cyclohexane solution show the same general features as those in acetonitrile, except that in the nonpolar solvent the first bands clearly show more of the vibronic structure typical of the pyrenic parent. The emission bands show a significantly smaller Stokes shifts of  $2900 \text{ cm}^{-1}$  for 4-NP and  $3090 \text{ cm}^{-1}$  for 2-NP. Importantly, as shown in the Supporting Information, the fluorescence quantum yield for 4-NP and 2-NP is, respectively, 50 and 30 times lower in cyclohexane in comparison with the acetonitrile solutions. The absolute fluorescence yield for 4-NP and 2-NP has been established in a study by Arce et al. to be on the order of  $10^{-3}$  in acetonitrile.<sup>24</sup>

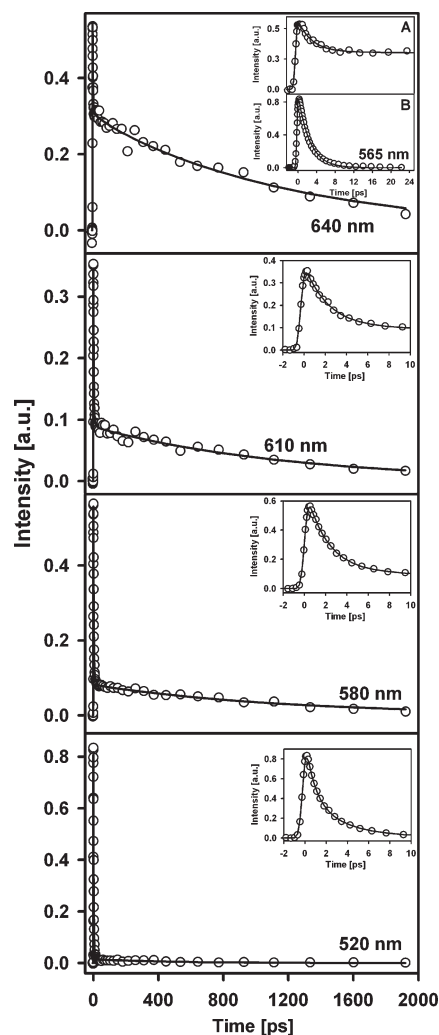
**Time-Resolved Fluorescence Measurements.** Our up-conversion measurements are shown in Figures 3–6. The excited-state dynamics of the reference 1-NP compound has been previously studied by us and other research groups.<sup>1,3,5</sup> This compound (synthesized in the lab by the direct electrophilic addition of the nitro group to pyrene but not the only atmospherically relevant nitropyrene) shows the typical fast



**Figure 3.** Fluorescence up-conversion results for 4-nitropyrene in acetonitrile at different detection wavelengths. The insets show details of the traces at early times. For the top graph, inset A corresponds to 4-nitropyrene and inset B corresponds to 1-nitropyrene. In all cases, the excitation wavelength was 385 nm. The detection wavelengths are indicated.

fluorescence depletion of NPAHs with a two exponential decay of  $\sim 900$  fs and 3 ps in acetonitrile and 600 fs and 3 ps in methanol.<sup>3</sup> Additionally, the groups of Vauthey and Crespo-Hernandez have independently shown that the  $S_1$  decay takes place with a concomitant formation of the respective phosphorescent triplet state on the same time scale.<sup>1,5</sup> The fluorescence decay of 1-NP is included in Figures 3 and 4 for comparison.

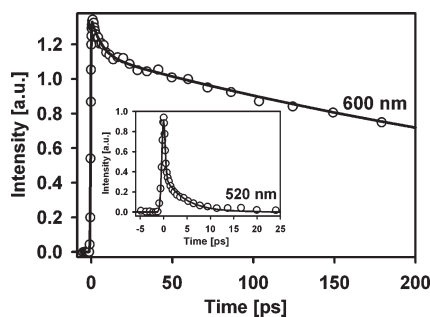
The  $S_1$  dynamics revealed by our up-conversion experiments for 4-NP and 2-NP are drastically different from those of 1-NP. In the first place, it is clear that for both compounds there are much longer decay components in comparison with 1-NP:  $\tau_{\text{lifetime}}(4\text{-NP}) = 410$  ps and  $\tau_{\text{lifetime}}(2\text{-NP}) = 1.2$  ns. These lifetimes correspond to the longest time constants of the multiexponential decays used to describe the traces (see below). The long decays are the most prominent results of the present contribution given that they imply that for 4-NP and 2-NP in acetonitrile the singlet–triplet couplings must be drastically reduced in comparison with all previously studied nitroaromatics of similar size. More specifically, the studied compounds have substantially



**Figure 4.** Fluorescence up-conversion results for 2-nitropyrene in acetonitrile at different detection wavelengths. The insets show details of the traces at early times. For the top graph, inset A corresponds to 2-nitropyrene and inset B corresponds to 4-nitropyrene. In all cases, the excitation wavelength was 385 nm. The detection wavelengths are indicated.

different  $S_1$  decay channels in comparison with 1-NP ( $\tau_{\text{lifetime}} = 3$  ps), whose decay has been demonstrated to be accompanied by the population of the triplet manifold by the two aforementioned independent studies.<sup>1,5</sup> In summary, changing the position of the  $\text{NO}_2$  substituent changes the  $S_1$  lifetimes in acetonitrile, increasing them by two orders of magnitude for 4-NP and 2-NP in comparison with 1-NP.

In the traces of Figures 3 and 4, we include several wavelengths across the emission bands for 2-NP and 4-NP in acetonitrile solutions. As can be seen, the decays showed fast components that required the traces to be fitted to multiexponential functions that are detailed in the Supporting Information. The fast modulations were also present in 1-NP and the rest of the previously studied nitroaromatics.<sup>3,39</sup> These components, which carry a larger amplitude at shorter wavelengths, are most likely due to relaxation phenomena within the  $S_1$  state, including general vibrational relaxation and specific structural relaxation associated with the change in the orientation of the nitro group ( $\text{NO}_2$  triad plane) with respect to the aromatic plane.<sup>3,5</sup> In fact,

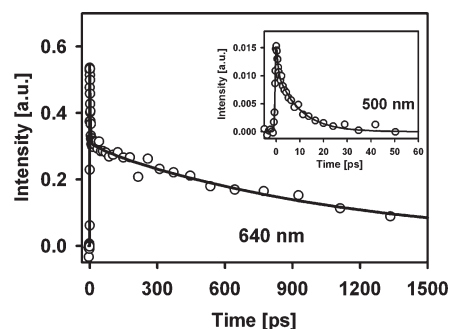


**Figure 5.** Comparison between time-resolved emission measurements for 4-nitropyrene in acetonitrile (main plot) and in cyclohexane (inset). The detection wavelengths are indicated.

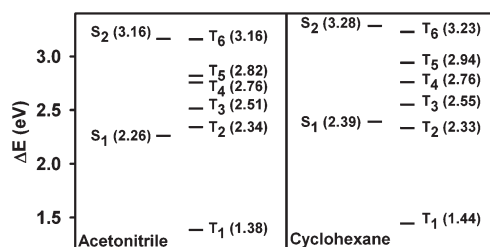
our calculations (see below) showed that the equilibrium geometry for 2-NP and 4-NP corresponds to a more coplanar structure in  $S_1$  than in  $S_0$ . In our previous reports, we have included detailed kinetic analyses to account for these relaxation phenomena, including the possibility that both the prerelaxed  $S_1$  form and the fully relaxed  $S_1$  state undergo ISC at different rates.<sup>3,7,39</sup> The fast spectral modulations might also be related to the response of the solvent shells to a change in the molecular dipole moment upon electronic excitation. In fact, experimental results from the Arce group and our excited-state computational work show that the  $S_1$  state in nitroaromatics has a significantly larger dipole moment than the ground state (up to 20 D according to ref 24).

The dynamics of the optically excited state showed a severe dependency on the solvent environment. This is documented in Figures 5 and 6, where we compare the up-conversion results of 4-NP and 2-NP in acetonitrile and cyclohexane solutions. Clearly, the change to a nonpolar solvent made both molecules have significantly reduced  $S_1$  lifetimes of only 4.4 ps for 4-NP and 10 ps for 2-NP, a factor of  $\sim 100$  shorter than in the polar solvent. Fast modulations are also present and are interpreted similarly as in the acetonitrile solutions. As will be discussed below, these effects can be related to a destabilization of the  $S_1$  state when going from acetonitrile to cyclohexane, which, in turn, allows the  $S_1$  states to couple to specific upper triplet states (receiver states in the triplet manifold), which lie nearly isoenergetic to  $S_1$  in the nonpolar solvents. It should be noted that the fact that the rate of the ISC channel determines the  $S_1$  lifetimes is supported by measurements of the triplet formation yields by the group of Arce. Those studies gave the following yields, which are consistent with the solvent dependency we observe for the  $S_1$  lifetimes: For 2-NP,  $\Phi_{ISC}(\text{methanol}) = 0.33$  versus  $\Phi_{ISC}(\text{cyclohexane}) = 0.49$ , and for 4-NP,  $\Phi_{ISC}(\text{methanol}) = 0.1$  versus  $\Phi_{ISC}(\text{cyclohexane}) = 0.26$ .<sup>24</sup> We would like to emphasize again that the long fluorescence lifetimes of 4-NP and 2-NP in acetonitrile and the drastic change upon going to cyclohexane are the most relevant results from our experiments given that this speaks about the requirement of specific  $S_1$ - $T_{rec}$  couplings for an ultrafast fluorescence decay as seen in most nitroaromatics.

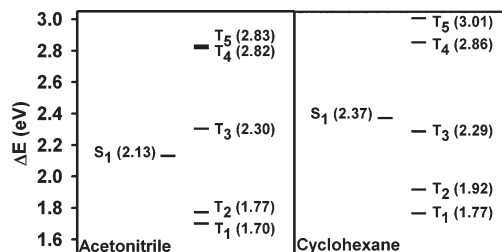
**Excited-State Calculations.** The results of TD-DFT calculations on the electronically excited states of 4-NP and 2-NP are summarized in Figures 7 and 8. The energies for the different states shown in these Figures correspond to  $S_1 \rightarrow S_0$  transition energies (Franck–Condon transitions) at the geometries obtained from the optimization of the  $S_1$  states of both compounds at the TD-DFT level of theory, where the solvent environment



**Figure 6.** Comparison between time-resolved emission measurements for 2-nitropyrene in acetonitrile (main plot) and in cyclohexane (inset). The detection wavelengths are indicated.



**Figure 7.** Results of TD-DFT calculations for 4-nitropyrene in different solvent environments as modeled by the PCM method. The excitation energies are with respect to the electronic ground state at the optimized geometry of the first singlet excited state of the molecule.



**Figure 8.** Results of TD-DFT calculations for 2-nitropyrene in different solvent environments as modeled by the PCM method. The excitation energies with respect to the electronic ground state are indicated and correspond to the optimized geometry of the first singlet excited state of the molecule.

was represented through the PCM model. We have considered the  $S_1$  relaxed geometries to relate the state orderings to our experimental results given that these states can be long-lived; therefore, the system has more than enough time to fully relax within this state. Notice that this could be somewhat different for systems in which the  $S_1$  decay is sub-100 fs<sup>4</sup>.

The minimum energy geometries of the first singlet excited state show that for 4-NP the  $\text{NO}_2$  orientation relative to the aromatic system plane has a change with respect to the  $S_0$  state. This is quantified by the dihedral angles that involve two aromatic carbon atoms  $C_{3a}$  and  $C_4$ , the nitrogen atom, and one of the oxygens: Whereas for acetonitrile the angle changes from 34 ( $S_0$ ) to 15.9° ( $S_1$ ), in cyclohexane, the  $C_{3a}$ - $C_4$ -N-O angle goes from 32.9 ( $S_0$ ) to 12.5° ( $S_1$ ). For 2-NP, the change is negligible because for both solvents the  $\text{NO}_2$  triad remains coplanar in the ground and first excited singlet states (dihedral

angles  $<10^\circ$ ). This behavior is due to the fact that 2-NP does not have nearby peri-hydrogens, which, when present, impede the full coplanarity of the substituent in other nitroaromatics (including 1-NP and 4-NP).<sup>27</sup>

Although the TD-DFT methodology is known to give only approximate energies for the low-lying excited states, the analysis of the results in Figures 7 and 8 reveal clear systematic trends that are fully consistent with our experimental results and help in the description of the observed photophysics. The first obvious trend is that for 4-NP the first singlet excited state becomes destabilized in going from acetonitrile to cyclohexane. In fact, in the nonpolar solvent, the  $T_2$  state lies below the  $S_1$  energy. The second triplet state of 4-NP is of particular interest given that the TD-DFT description of this state indicates that it is formed with contributions from transitions from nonbonding orbitals to antibonding  $\pi^*$  orbitals, thereby allowing the spin-orbit coupling with the  $S_1$  state of  $\pi-\pi^*$  character. The TD-DFT coefficients at the  $S_1$  geometry are included in the Supporting Information.<sup>41,42</sup>

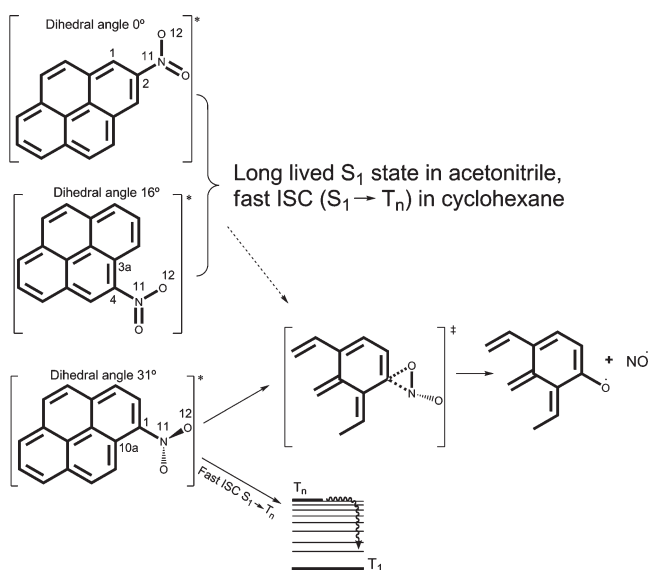
As previously stated, our experimental results can be easily related to these computational estimations of the excited states because the change in the fluorescent state lifetime (acetonitrile versus cyclohexane) correlates perfectly with the energy ordering that resulted from the TD-DFT calculations. Concisely, for 4-NP in cyclohexane, a receiver state (estimated to be  $T_2$ ) can couple to the  $S_1$  state, thereby incrementing its overall decay rate due to coupling to the triplet manifold. In acetonitrile, the stabilization of  $S_1$  relative to the upper triplet states (including  $T_2$ ) impedes such coupling, allowing for a much longer lived fluorescent state (410 ps). It should be noticed that in all nitropyrenes the first triplet state is a  $\pi-\pi^*$  state (from a prominently HOMO-LUMO transition).<sup>24</sup>

Turning now to the calculations of 2-NP, again, a specific triplet state is calculated to be nearly isoenergetic to  $S_1$  in cyclohexane. Likewise, it can be interpreted that the stabilization of  $S_1$  in acetonitrile disrupts this energy coincidence, resulting in a much longer  $S_1$  lifetime (1.2 ns). It should be noted that in 2-NP the nitro group is much more coplanar to the aromatic system, and this appears to result in the fact that all low-lying states (up to at least  $T_3$ ) are dominated by a  $\pi-\pi^*$  character. However, it takes a very small nitro group twisting (of  $<10^\circ$ ) for the  $T_3$  state to become mixed with  $n-\pi^*$  character, which improves the spin-orbit coupling with  $S_1$ . Because the energy minimum is very shallow for 2-NP around a  $0^\circ$  value for the mentioned dihedral (Supporting Information), it can be expected that the third triplet state makes an important contribution to the  $S_1$  depletion through ISC.<sup>24</sup>

**On the Direct Photochemistry of Nitroaromatic Compounds.** The microseconds to milliseconds photochemistry of nitropyrenes has been studied in detail by the group of Arce.<sup>23,24</sup> In those experiments, it was observed that although the phosphorescent triplet formation channels dominate the yields, photolysis of the different nitropyrenes produces varying but appreciable yields of the respective pyrenoxy radicals. These species are formed from the nitro-group rearrangement and  $\text{NO}\cdot$  dissociation of the aromatic nitro group, as described in Scheme 2.<sup>15-17</sup> This channel has been observed in several nitroaromatics, and the different reactivities are considered to be determinant for their varying atmospheric persistence.<sup>9-14</sup>

In the photolysis of the nitropyrenes, the pyrenoxy formation showed the following general trend:<sup>24,43</sup> the yield for 1-NP was about two times larger than that for 4-NP in  $\text{CCl}_4$  and in methanol and was approximately the same as that in acetonitrile.

**Scheme 2.** Diagram of the Relation between Molecular Structure and the Primary Photoreactivity of Nitropyrenes<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Diagram shows the dependence of the nitration position on the photophysics. The dashed arrow is used to indicate that for 2-nitropyrene and 4-nitropyrene the  $\text{NO}\cdot$  formation channel is considered to occur with a significantly smaller yield. The angles correspond to  $S_1$  optimized geometries for 2-nitropyrene and 4-nitropyrene at the TD-DFT level of theory and to the  $S_0$  optimized geometry (DFT) for 1-nitropyrene. The  $S_0$  geometry is relevant for this compound given its rapid evolution in  $S_1$  (likely, faster than full vibrational relaxation).

For 2-NP, the pyrenoxy product was estimated to be formed in much smaller quantities and then only in  $\text{CCl}_4$  and in methanol. These numbers correspond to relative yields as indicated by Arce et al.; however, an estimate of the absolute value can be taken from the  $\sim 10^{-4}$  photoreaction yield for 1-hydroxypyrene formation from 1-NP (formed through a hydrogen abstraction reaction from the pyrenoxy radical in alcohols).<sup>23</sup>

Given the importance in the overall atmospheric photochemistry of nitroaromatics, next we consider the possible precursors of the  $\text{ArO}\cdot + \text{NO}\cdot$  products in light of our present results. In principle, these fragmentation products could originate from the initially excited singlet states, from the intermediary triplet (receiver) states  $T_{\text{rec}}$  or from the relaxed  $T_1$  state. From the above-mentioned studies by Arce et al., it is clear that the precursor of the pyrenoxy radicals is not the relaxed  $T_1$  state formed after ISC.<sup>24</sup> This follows directly from the observation that this radical's absorption grows within the nanosecond laser pulse (a much shorter formation time than the  $T_1$  lifetime) and that the decay of the  $T_1$  absorbance is not accompanied by any further increment of pyrenoxy absorption. Similar arguments have established that for 9-nitroanthracene the anthryloxy precursor is also not the phosphorescent state.<sup>7,22</sup> Our results in the present contribution show that 4-NP and 2-NP have long-lived  $S_1$  states that seemingly do not couple to upper states to the triplet manifold but still form some amounts of the  $\text{PyrO}\cdot + \text{NO}\cdot$  products. These observations indicate that the receiver triplet states are probably not the precursors of the dissociation products. It appears then that a likely precursor in the pyrenoxy formation channel is the  $S_1$  state and that there are two main factors that determine the yield of this channel:<sup>12,44</sup> (1) the lifetime of this state, which may decay rapidly through ISC

(a branching competition between NO· dissociation and manifold crossing) and (2) the orientation of the nitro group with respect to the aromatic plane, where in those systems where the NO<sub>2</sub> group is more tilted from the aromatic plane the oxygen–aromatic carbon interaction is enhanced. (See Scheme 2.)

Considering these factors, the behavior of several nitroaromatics can be summarized as follows: Compounds like 1-NP and 9-nitroanthracene have nitro groups that are significantly tilted out of the aromatic plane (31 and 56°, respectively, through ground-state DFT calculations<sup>7</sup>) due to the interaction with perhydrogens. Such appropriate structural arrangement facilitates the aryloxy formation channel due to the carbon–oxygen proximity. However, in these compounds, ISC constitutes an important competing channel that may partially limit the dissociation channel (S<sub>1</sub> lifetimes: 1-NP: up to 3 ps, 9-nitroanthracene: up to 1 ps). The photochemistry of compounds like 1-nitronaphthalene, 1-methoxy-1-nitronaphthalene, and *p*-nitronaphthylamine, for which previous studies have not detected products from the dissociation channel,<sup>8,45–50</sup> appear to be completely dominated by the rapid ISC due to especially fast (~100 fs) manifold crossings. In these cases, the nitro group orientation is irrelevant due to the great rate for ISC, which appears to shut down completely the dissociation channel. On the other extreme, we find 2-NP, where the S<sub>1</sub> lifetime can be more than a nanosecond in acetonitrile, signifying slow ISC from the lack of an appropriate receiver triplet state but where the pyrenoxy formation is minimal. For the 2-NP case, it is quite clear that the near perfect coplanarity of the nitro group with the aromatic system nearly impedes the oxygen–aromatic carbon interaction needed for the progress in the NO· dissociation channel. (See Scheme 2.) Finally, 4-NP should be taken as an intermediate case where the S<sub>1</sub> lifetime is again long but where the nitro-group orientation is not nearly as favorable as that in 1-NP (nor as unfavorable as in 2-NP), producing intermediate values for the pyrenoxy formation yield, despite the long S<sub>1</sub> lifetime.

## CONCLUSIONS

Understanding the photochemistry of nitroaromatic compounds is crucial for the description of the atmospheric pathways of these toxic pollutants. We have shown for the first time that the ultrafast decay of the S<sub>1</sub> state in 1-NP is drastically changed when the pyrenic system is instead nitrated at position 2 or 4. In the latter cases, the decay of the fluorescence states can be of several hundred picoseconds or even enter the nanosecond regime in acetonitrile. These changes have been correlated with changes in the energy of orbitals and the respective states, which carry large contributions from excitations from the oxygen nonbonding orbitals. Together, these results imply that the existence of specific upper states in the triplet manifold is in fact a requirement for the large singlet–triplet couplings responsible for the rapid S<sub>1</sub> decays of most nitroaromatics. The implications of the new data on S<sub>1</sub> lifetimes of nitropyrenes provide important insight to understand the overall photochemistry of nitroaromatic compounds, suggesting that both the ISC rates and the nitro group orientation are determinant in the overall photochemistry of this type of atmospheric pollutants.

## ASSOCIATED CONTENT

**S** Supporting Information. Curve-fitting parameters for transient absorption fits, results of excited-state calculations at

the TD-DFT level of theory including excited-state descriptions and frontier Kohn–Sham orbital isosurfaces, and optimized geometries of the molecules of this study. 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).

## ACKNOWLEDGMENT

We thank Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, grant 79494) and Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT, grant IN204211) for financial support. We thank DGTIC-UNAM for computational resources.

## REFERENCES

- (1) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3823.
- (2) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805.
- (3) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (4) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358.
- (5) Crespo-Hernandez, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313.
- (6) Reichardt, C.; Vogt, R. A.; Crespo-Hernandez, E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224518.
- (7) Plaza-Medina, E. F.; Rodriguez-Cordoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577.
- (8) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- (9) Kim, Y. D.; Ko, Y. J.; Kawamoto, T.; Kim, H. *J. Occup. Health* **2005**, *47*, 261.
- (10) Gerasimov, G. Y. *High Energy Chem.* **2004**, *38*, 161.
- (11) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623.
- (12) Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207.
- (13) Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358.
- (14) Cvrckova, O.; Ciganek, M. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141.
- (15) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550.
- (16) He, Y. G.; Gahlmann, A.; Feenstra, J. S.; Park, S. T.; Zewail, A. H. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 56.
- (17) Fukuhara, K.; Kurihara, M.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8662.
- (18) Horinouchi, T.; Nakagawa, H.; Suzuki, T.; Fukuhara, K.; Miyata, N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4809.
- (19) Kanayama, N.; Yamaguchi, K.; Nagasaki, Y. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1008.
- (20) Fukuhara, K.; Oikawa, S.; Hakoda, N.; Sakai, Y.; Hiraku, Y.; Shoda, T.; Saito, S.; Miyata, N.; Kawanishi, S.; Okuda, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 3869.
- (21) Hishikawa, K.; Nakagawa, H.; Furuta, T.; Fukuhara, K.; Tsutomoto, H.; Suzuki, T.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7488.
- (22) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- (23) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Agreda, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294.
- (24) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Negron-Encarnacion, I.; Morel, M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 152.

- (25) Connor, D. M.; Allen, S. D.; Collard, D. M.; Liotta, C. L.; Schiraldi, D. A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6888.
- (26) Zhou, L.; Cho, B. P. *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, *11*, 35.
- (27) Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 120.
- (28) Paputa-Peck, M. C.; Marano, R. S.; Schuetzle, D.; Riley, T. L.; Hampton, C. V.; Prater, T. J.; Skewes, L. M.; Jensen, T. E.; Ruehle, P. H.; Bosch, L. C.; Duncan, W. P. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1946.
- (29) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- (30) Silva, M. R.; Schreiber, M.; Sauer, S. P. A.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104103.
- (31) Fabiano, E.; Della Sala, F.; Cingolani, R.; Weimer, M.; Gorling, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3078.
- (32) Pal, S. K.; Sahu, T.; Misra, T.; Mallick, P. K.; Paddon-Row, M. N.; Ganguly, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10395.
- (33) Tretiak, S. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2201.
- (34) Sajimon, M. C.; Ramaiah, D.; Suresh, C. H.; Adam, W.; Lewis, F. D.; George, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9439.
- (35) Li, J. Q.; Li, X. Y. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13061.
- (36) Zhao, X.; Zheng, Z. B.; Feng, S. A.; Shi, Z. Q.; Chen, D. Z. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 3186.
- (37) Insinska-Rak, M.; Sikorska, E.; Herance, J. R.; Bourdelande, J. L.; Khmelinskii, I. V.; Kubicki, M.; Prukala, W.; Machado, I. F.; Komasa, A.; Ferreira, L. F. V.; Sikorski, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 463.
- (38) Panda, D.; Mishra, P. P.; Khatua, S.; Koner, A. L.; Sunoj, R. B.; Datta, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5585.
- (39) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498.
- (40) 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.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millm, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (41) El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- (42) Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- (43) Yang, D. T. C.; Chou, A.; Chen, E.; Chiu, L.-H.; Ni, Y. *Polycyclic Aromat. Compd.* **1994**, *5*, 201.
- (44) Feilberg, A.; Nielsen, T. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 789.
- (45) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153.
- (46) Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1159.
- (47) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- (48) Görner, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1778.
- (49) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *131*, 133.
- (50) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 267.



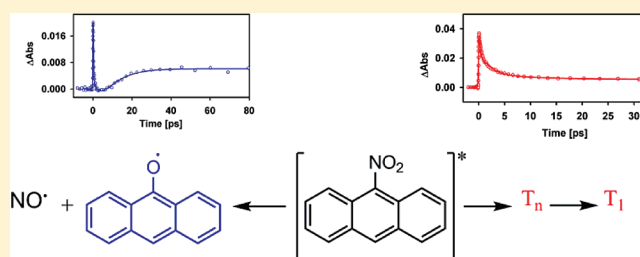
# Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO<sup>•</sup> Dissociation from 9-Nitroanthracene

Eddy F. Plaza-Medina, William Rodríguez-Córdoba, Rodrigo Morales-Cueto,<sup>†</sup> and Jorge Peon<sup>\*</sup>

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

 Supporting Information

**ABSTRACT:** We report results of femtosecond-resolved experiments which elucidate the time scale for the primary photoinduced events in the model nitroaromatic compound 9-nitroanthracene. Through time-resolved fluorescence measurements, we observed the ultrafast decay of the initially excited singlet state, and through transient absorption experiments, we observed the spectral evolution associated with the formation of the relaxed phosphorescent T<sub>1</sub> state. Additionally, we have detected for the first time the accumulation of the anthryloxy radical which results from the nitro-group rearrangement and NO<sup>•</sup> dissociation from photoexcited 9-nitroanthracene, a photochemical channel which occurs in parallel with the formation of the phosphorescent state. The spectral evolution in this molecule is highly complex since both channels take place in similar time ranges of up to a few picoseconds. Despite this complexity, our experiments provide the general time scales in which the primary products are formed. In addition, we include calculations at the time-dependent density functional level of theory which distinguish the molecular orbitals responsible for the n-π\* character of the “receiver” vibronic triplet states that couple with the first singlet state and promote the ultrafast transfer of population between the two manifolds. Comparisons with the isoelectronic compounds anthracene-9-carboxylic acid and its conjugated base, which are highly fluorescent, show that in these two compounds the near-isoenergeticity of the S<sub>1</sub> with an appropriate “receiver” triplet state is disrupted, providing support to the idea that a specific energy coincidence is important for the ultrafast population of the triplet manifold, prevalent in polycyclic nitrated aromatic compounds.



## INTRODUCTION

Understanding the photochemistry and photophysics of nitroaromatic molecules is of great importance since these compounds are significantly mutagenic and carcinogenic environmental pollutants of which natural decay from the atmosphere occurs through light-induced reactions.<sup>1–6</sup> NPAHs (nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons) can appear in the urban environment at concentrations as high as several nanograms per gram.<sup>7,8</sup> Such high levels of accumulation are due to their formation pathways, which include both direct creation from inefficient combustion<sup>9,10</sup> and from nitration reactions of polyaromatics with nitrite radicals.<sup>11,12</sup> Nitrated polyaromatics such as 9-nitroanthracene (9-NA) are also interesting from an applications point of view. Due to their capacity to photodetach nitrogen oxide (NO<sup>•</sup>) and form other highly bioreactive intermediaries such as aryloxy radicals (ArO<sup>•</sup>) or long-lived triplet states (see below), these molecules have been suggested and tested as agents for photodynamic therapies.<sup>13–15</sup> Lastly, the high triplet yield of several of the NPAHs has been used to develop polymerization schemes where the T<sub>1</sub> state of nitroaromatics such as *p*-nitronaphthylamine can act as a co-initiator in the photosensitized generation of free radicals through reactions with a reducing agent.<sup>16,17</sup>

The photochemical reactivity of NPAHs is quite interesting and may involve both direct channels (NO<sup>•</sup> release) or bimolecular

reactions of their triplet states.<sup>18–20</sup> The primary photoinduced process with the highest yield in nitroaromatics is precisely the formation of their phosphorescent triplet state. This pathway was identified from the early experiments on 9-NA and some derivatives by the group of Hammanou, who detected the phosphorescent state emission, absorption, and excitation spectra, as well as its population decay kinetics in a series of experiments with nanosecond and picosecond time resolution. These characterizations were made both in low-temperature matrices and in solution.<sup>21–24</sup> The femtosecond and picosecond details of the singlet to triplet transition of nitroaromatics have been studied in our research group, focusing on 1-nitronaphthalene as a case study.<sup>25,26</sup> From femtosecond-resolved emission and absorption experiments, it was directly confirmed that the first singlet excited state of nitroaromatics of π-π\* nature undergoes an ultrafast intersystem crossing to the triplet manifold through the coupling to a “receiver” triplet state which has contributions from n-π\* transitions, making it an allowed transition by El-Sayed’s rules.<sup>27–29</sup> This upper triplet state then relaxes to the long-lived phosphorescent triplet state through internal conversion within the triplet

Received: September 21, 2010

Revised: December 10, 2010

Published: January 7, 2011

manifold, followed by vibrational relaxation and solvation.<sup>26,30</sup> The efficiency of this photophysical pathway, prevalent in most nitroaromatics, implies that they show no detectable fluorescence in steady-state measurements, and therefore, femtosecond fluorescence up-conversion experiments are required to detect and follow their singlet emission which has decay components as short as a few tens of femtoseconds. In fact, the ability to couple to nearly isoenergetic vibroelectronic states in the triplet manifold makes NPAHs the organic molecules with the highest intersystem crossing rates measured to date.<sup>25,31</sup>

The rapid manifold crossing of several of these compounds is, however, not the only primary photochemical channel. From the early experiments by Chapman and later by Hammanou et al., it was recognized that, in parallel with the aforementioned T<sub>1</sub> formation, some nitroaromatics such as 9-NA<sup>21–23,32,33</sup> and 1-nitropyrene,<sup>34,35</sup> undergo a nitro-group rearrangement which leads to the release of NO<sup>•</sup> and the formation of an aryloxy radical (Ar–O<sup>•</sup>). In the experiments on 9-NA by Chapman et al., this minor channel was identified as responsible for the formation of photoproducts such as 10,10'-bianthrone, anthraquinone, and anthraquinone monoxime in acetone solution,<sup>32</sup> and in experiments in alcohols, for products such as 9-anthrol. The same type of result has been confirmed for 1-nitropyrene in recent studies by the groups of Arce and Crespo-Hernandez.<sup>34,35</sup>

In this contribution we studied the early photochemistry of 9-NA in ethanol solution through direct measurements of the population evolution of the excited states and the ArO<sup>•</sup> species. This was accomplished through the combination of ultrafast fluorescence measurements and transient absorption spectroscopy. As we will show, the spectral evolution in this system is highly complex since the excited states and the NO<sup>•</sup> release channel intermediaries undergo relaxation in multiple time scales. Our experiments, however, do provide direct measurements of the overall time scale for the accumulation of the primary products: the ArO<sup>•</sup> radical and the first triplet state T<sub>1</sub>. In addition to our experimental work, we include theoretical calculations at the time-dependent density functional level of theory (TD-DFT) in order to understand how the state ordering (first excited singlet relative to triplet states) may be related to the observed ultrafast manifold crossing. We are particularly interested in the role of molecular orbitals with a partial nonbonding character that confer the appropriate  $n-\pi^*$  character to “receiver” vibronic triplet states which mediate the singlet–triplet population transfer. To get further insights into the importance of specific states in the photophysical channel, we also studied two 9-substituted anthracenes which have the same electronic configuration as 9-NA: anthracene-9-carboxylic acid (9-ACA) and the respective deprotonated species (9-ACOO<sup>−</sup>) in the form of the sodium salt. Comparisons with these two molecules reaffirm and clarify the effect of the nitro group on the photophysics in relation to the existence of a specific receiver state in the triplet manifold.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Optical Spectroscopy.** Our transient absorption setup and methods have been described in detail elsewhere.<sup>26</sup> It is based on an amplified 1 kHz, 150 fs Ti:Sapphire laser system. The pulse train was frequency doubled in a 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal to produce the 400 nm excitation pulses. A 1% amount of the fundamental light was separated with a dichroic mirror (CVI) to generate a continuum in a 1 mm Z-cut sapphire disk. The excitation beam polarization was adjusted with a half-wave plate to magic angle

conditions and focused into the cell sample with a 15 cm fused silica lens. The excitation intensity was minimized by placing the sample 6 cm from the focal point to decrease the laser intensity, keeping a beam diameter of 0.8 mm as measured by the knife-edge method. Probe pulses at wavelengths below 400 nm were obtained through second harmonic generation from the continuum in the 760–780 nm range. The probe beam was focused at the sample to a 20–200  $\mu$ m radius after traversing a time delay stage. The sample was flowed either inside a 1 mm path length quartz closed loop flow cell or through a free-flowing jet with an optical path of  $0.45 \pm 0.05$  mm. Both of these methods to handle the sample presented consistent results. After the sample, the probe beam was focused into a 10 cm double monochromator and detected either with a silicon photodiode or a photomultiplier tube connected to a lock-in amplifier (Stanford Research Systems). For the lock-in detection, two of every three excitation pulses were synchronously blocked with a phase-locked optical chopper (New Focus). The pump pulse energy for all experiments was kept approximately at 50  $\mu$ J to avoid the two-photon excitation of the solvent. At some wavelengths, the signal around  $t = 0$  was superimposed by a coherent interaction between the pump and probe pulses (coherent spike). Replacing the sample by the plain solvent to perform back to back experiments for every single wavelength confirmed that this effect arises from the cross-phase modulation in both the solvent and the flow cell walls. In these cases, the modulations were subtracted from the raw traces according to the procedure available in the literature.<sup>36,37</sup>

Femtosecond fluorescence up-conversion experiments were made in order to follow the short-lived emissive S<sub>1</sub> state of 9-NA. Spontaneous emission was collected using a 1 cm focal length parabolic mirror and then refocused with a second 10 cm focal length parabolic mirror. Residual excitation light was eliminated using a long-wavelength pass filter between the two parabolic mirrors. A temporally delayed gate pulse was focused into a 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal ( $\theta_{\text{cut}} = 44^\circ$ ), making a small angle with the focused fluorescence. The polarization of the gate pulse was adjusted with a half-wave plate to coincide with the up-conversion crystal's acceptance axis (ordinary axis) for the type I wave mixing. Sum-frequency mixing the gate pulse with the fluorescence resulted in an up-conversion signal in the UV which was focused to a 10 cm entrance slit of a double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube which was connected to a lock-in amplifier referenced to a 1/3 kHz chopper modulating the pump pulse. The instrument response function (IRF) was a Gaussian with a  $400 \pm 50$  fs full width at half-maximum (fwhm) as determined using a cross-correlation measurement in the crystal between the fundamental pulse and the Raman scattering from the second harmonic pulse when crossing the 1 mm cell filled with pure ethanol. Fluorescence anisotropies  $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$  were determined by rotating the polarization of the pump beam to measure respectively parallel ( $I_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $I_{\perp}$ ) components of the spontaneous emission.

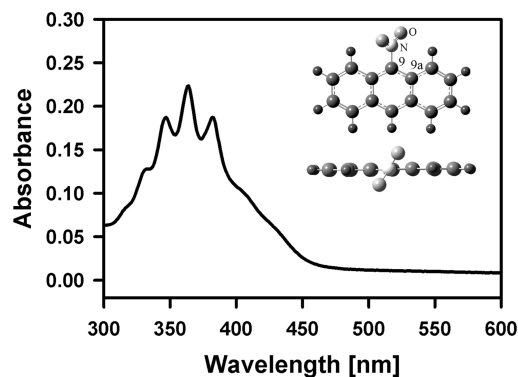
All UV–vis absorption spectra were taken in a 1 cm quartz cell with a Cary-50 spectrophotometer (Varian). Steady-state emission spectra were obtained with a Cary-Eclipse fluorimeter (Varian). 9-NA, 9-ACA, and the solvents were purchased from Aldrich. 9-NA and 9-ACA were recrystallized twice from HPLC grade ethanol and isolated from light. The sodium salt of 9-ACA was formed by dissolving the acid in methanol solution and then precipitating the salt by addition of a concentrated methanolic solution of NaOH. All experiments were made at room temperature ( $20 \pm 1$  °C) under aerated conditions.

**Computational Methods.** The electronic properties of the ground and excited states of 9-NA and the two isoelectronic species 9-ACA and 9-ACOO<sup>-</sup> were calculated considering the hybrid form of the functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE0). The use of this functional for DFT and TD-DFT calculations seems adequate from previous studies, where it was demonstrated that the excited-state calculations in the singlet manifold of several polyaromatic systems present the correct distribution of the energy levels.<sup>38–42</sup> Also, this method has been used to predict the efficiency of different photophysical channels in terms of the energetic coincidence of different electronic states.<sup>43–48</sup> All calculations were performed with the Gaussian 09 suite of programs.<sup>49</sup> The ground-state geometry of the model compound was optimized using the PBE0/6-311++G(d,p) gradient procedure. Furthermore, the polarized continuum model (PCM) with the integral equation formalism (IEFPCM) developed by Tomasi and co-workers was used to study the influence of ethanol in the electronic properties of the excited aromatic system.<sup>50–55</sup> Vertical electronic transitions in the singlet and triplet manifolds of 9-NA were calculated at the ground-state geometry with the (PCM)TD-PBE0/6-311++G(d,p) level of theory.

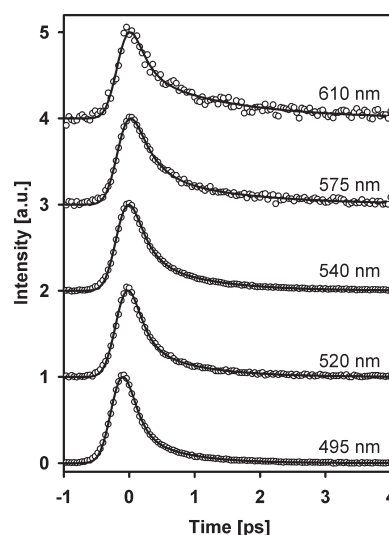
## RESULTS AND DISCUSSION

**Solution Steady-State Spectroscopy.** Figure 1 shows the structure and the UV–visible absorption spectrum of 9-NA. As can be seen, the vibronic structure of the first electronic transition is retained from that of anthracene; however, the band is significantly shifted toward longer wavelengths in comparison with the polyaromatic parent compound. Such effect already speaks about some effect of the –NO<sub>2</sub> group in the S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> transition. From inspection of the vibronic structure and the behavior in different solvents, it has been concluded that the first electronically excited state in this compound has a dominant anthracenic  $\pi$ – $\pi^*$  character; this will be elaborated in more detail in Computational Results. Here, we point out that the equilibrium ground-state C<sub>9a</sub>–C<sub>9</sub>–N–O dihedral angles in 9-NA are approximately 56° (see Figure 1). This value comes from a balance between a steric repulsion with the two peri-hydrogens and the tendency toward planarity which would extend the conjugation into the NO<sub>2</sub> group.<sup>56</sup> As will be shown, the twisting of the NO<sub>2</sub> group is related to the fact that the first transition retains a significant anthracenic character since the aromatic system and the nitro group are not fully aligned. Despite several attempts to obtain reliable emission spectra from 9-NA in different solvents, this was not possible with which the fluorescence quantum yield was determined to be well below 10<sup>-3</sup>. This contradicts a very early report by Jain et al. who detected an emission band from a 9-NA cyclohexane solution.<sup>57</sup> After performing careful unsuccessful attempts to detect fluorescence in this solvent, we conclude that the emission in that report is due to the formation of photoproducts in their solution, consistently with the known photochemistry of this molecule and the current report (see ultrafast fluorescence experiments).<sup>21,32</sup>

**Time-Resolved Fluorescence Measurements.** The results of femtosecond fluorescence up-conversion experiments on ethanol solutions of 9-NA are shown in Figure 2. These measurements complement our previously published results by considering an expanded spectral region for the detection of the spontaneous singlet emission, including now much longer wavelengths where the signal is considerably smaller.<sup>58</sup> Such measurements are significant since they indicate the complete time range in which at least a fraction of the population of the emissive S<sub>1</sub> state



**Figure 1.** Molecular structure and steady-state absorption spectrum of 9-nitroanthracene in ethanol.



**Figure 2.** Fluorescence up-conversion measurements of 9-nitroanthracene in ethanol for a series of detection wavelengths. The excitation wavelength was 385 nm. The solid lines are nonlinear least-squares fits to double-exponential decays convoluted with the instrument response function.

persists. It should be remarked that this technique is specific to emissive singlet states and that it does not suffer from the spectral crowding of the transient absorption experiments (see below). As can be seen, the emission can only be detected within the first couple of picoseconds, consistently with the broadly held idea that nitroaromatics are “nonfluorescent”.<sup>59,60</sup>

Across the spectrum (495–610 nm), the up-conversion traces are clearly biexponential. Results of nonlinear least-squares fits to convoluted double-exponential functions are included in Table 1. The first decay has time constants from less than 150 fs to about 280 fs and account for more than 70% of the total signal amplitude. The ultrafast component is followed by a slower one which is wavelength-dependent, and that becomes slower going to longer wavelengths with values from 0.68 ps (495 nm) to 1.4 ps (610 nm).

As we have noted in previous publications, the biexponential decay of the singlet emission in nitroaromatics appears to be related either to a fast component of the solvent response or to a structural relaxation of the orientation of the nitro group, whereby, after the molecule has been vertically excited to the first singlet excited state, it relaxes within the S<sub>1</sub> potential energy

**Table 1.** Curve Fitting Parameters for Up-Conversion Traces of 9-Nitroanthracene in Ethanol<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{fluo}}$ (nm)	$a_1$	$\tau_1$	$a_2$	$\tau_2$ (ps)
495	0.81	<150 fs	0.19	0.68
520	0.80	0.17 ps	0.20	0.85
540	0.77	0.21 ps	0.23	0.93
575	0.77	0.28 ps	0.23	1.4
610	0.72	0.19 ps	0.28	1.4

<sup>a</sup>Data are described by double-exponential functions,  $I(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$  convoluted with the instrument response function. The sum of parameters  $a_1$  and  $a_2$  is normalized to 1.

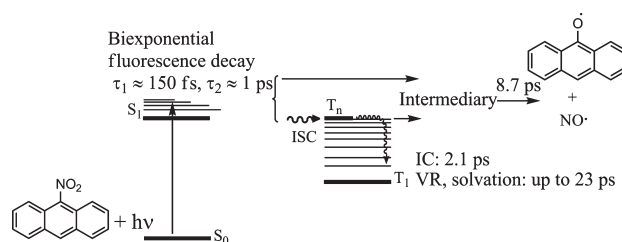
surface toward a structure where the plane of the NO<sub>2</sub> triad defines a different angle with the aromatic system plane.<sup>35,43,58</sup> This proposal is supported by calculations from Crespo-Hernandez et al., which indicate the equilibrium geometry of the S<sub>1</sub> state of 1-nitropyrene corresponds to much more coplanar structures than the ground states (S<sub>1</sub> optimizations through the configuration interaction singles methodology).<sup>35</sup> The double-exponential form of the fluorescence traces is indeed predicted by a simplified kinetic scheme where the vertically excited geometry (S<sub>1</sub><sup>ini</sup>) produces, in one step, the relaxed first singlet excited state (S<sub>1</sub><sup>rel</sup>) in a unimolecular process with rate constant  $k_{\text{rel}}^{\text{ini}}$  and where both S<sub>1</sub><sup>ini</sup> and S<sub>1</sub><sup>rel</sup> have additional depletion channels with total rate constants:  $k_{\text{depl}}^{\text{ini}}$  and  $k_{\text{depl}}^{\text{rel}}$ . These two depletion channels include the decay of both the S<sub>1</sub> forms to the triplet manifold (see Transient Absorption Results). The scheme is summarized in the population equations:<sup>43,58</sup>

$$S_1^{\text{ini}}(t) = S_1^{\text{ini}}(t_0) e^{-\left(k_{\text{depl}}^{\text{ini}} + k_{\text{rel}}^{\text{ini}}\right)t} \quad (1)$$

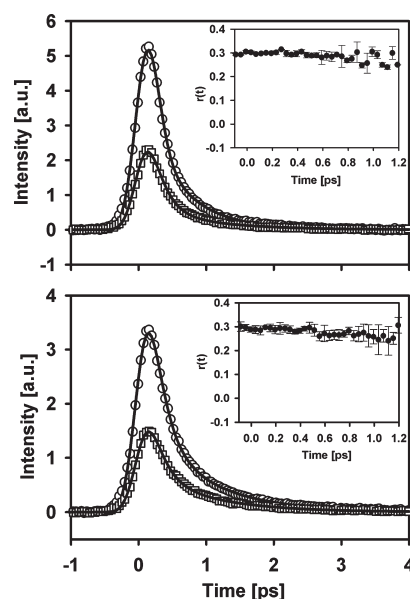
$$S_1^{\text{rel}}(t) = \frac{S_1^{\text{ini}}(t_0) k_{\text{rel}}^{\text{ini}}}{k_{\text{depl}}^{\text{rel}} - k_{\text{depl}}^{\text{ini}} - k_{\text{rel}}^{\text{ini}}} \left( e^{-\left(k_{\text{depl}}^{\text{ini}} + k_{\text{rel}}^{\text{ini}}\right)t} - e^{-k_{\text{depl}}^{\text{rel}}t} \right) \quad (2)$$

The fact that both the ultrafast ( $\tau_1$ , sub-150–280 fs) and the “slow” ( $\tau_2$ , 0.68–1.4 ps) components of the emission are detected at all wavelengths implies that the spectral region for the emission of both S<sub>1</sub><sup>ini</sup> and S<sub>1</sub><sup>rel</sup> states overlap so that, at any time, the sum of the populations S<sub>1</sub><sup>ini</sup> plus S<sub>1</sub><sup>rel</sup> is being detected through their spontaneous emission channel. That different time constants are measured across the spectrum is most likely related to the fact that the solvent response (which redounds in a dynamic red shifting of the emission) is superimposed with the excited-state population decay. Considering our scheme, the ultrafast and slow components in the up-conversion results are assigned as follows:  $\tau_1 = (k_{\text{depl}}^{\text{ini}} + k_{\text{rel}}^{\text{ini}})^{-1}$  and  $\tau_2 = (k_{\text{depl}}^{\text{rel}})^{-1}$ . The products of the decay or depletion channels should in general be considered to be precursors of the “final” species: dissociation product, ArO<sup>•</sup>; and ISC product, T<sub>1</sub> (see Transient Absorption Results). This is indicated in Scheme 1, which summarizes the time scales observed in our experiments.

An alternative explanation for the double-exponential nature of the fluorescence decay would require the existence of two different emissive singlet states, where the excited-state population would undergo internal conversion S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub> after the initial photoexcitation. Such a scheme produces a set of population kinetics analogous to those in eqs 1 and 2, but where the fast decay corresponds to photons emitted from the originally excited state and the slow one

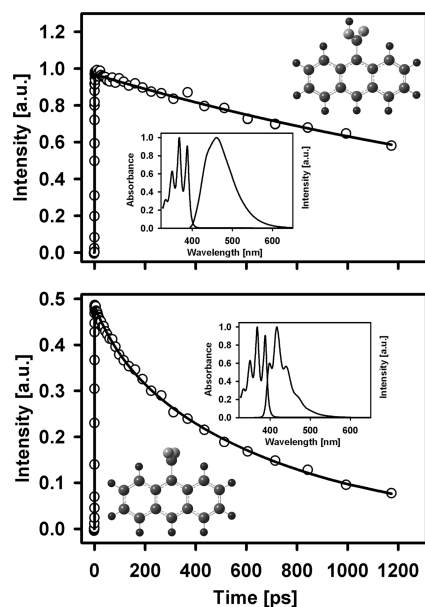
**Scheme 1.** Time Scales for the Primary Photoprocesses in 9-Nitroanthracene<sup>a</sup>

<sup>a</sup>The intermediary indicated corresponds to the molecular structure formed previous to the NO<sup>•</sup> dissociation. As described in the text, this intermediary could correspond to a nitrite or an oxaziridine-type structure. The two arrows that point toward “Intermediary” refer to the possibilities that it may be formed from the S<sub>1</sub> or the T<sub>n</sub> state. IC and VR stand for internal conversion and vibrational relaxation within the triplet manifold.



**Figure 3.** Fluorescence up-conversion measurements of 9-nitroanthracene in ethanol at 495 nm (top graph) or 540 nm (bottom graph), with the polarization of the excitation beam parallel (circles) or perpendicular (squares) with respect to the detection axis. The insets show the time-resolved anisotropy calculated from the experimental traces.

(~1 ps), to photons emitted from the lowest energy singlet S<sub>1</sub>. We note that such an alternative scheme would imply that our excitation at 385 nm forms not exclusively the lowest excited singlet but, to some extent, a superposition with a second upper singlet S<sub>2</sub>. To test whether this is a reasonable explanation for the double-exponential form of the decays, we performed detailed anisotropy measurements on the emission at a couple of wavelengths: 495 and 540 nm with an improved signal-to-noise ratio in comparison with our previous report.<sup>58</sup> Since 9-substituted derivatives tend to have first and second electronic transitions with perpendicularly oriented transition dipole moments (where the first transition is anthracenic: <sup>1</sup>L<sub>a</sub> type),<sup>61–63</sup> measurements of  $r(t)$  would indicate whether there is a change in the transition moment direction as the signal evolves from the fast to the slower components in the traces of Figure 2. The results are shown in Figure 3. The  $r(t)$  measurements show that although the decay of



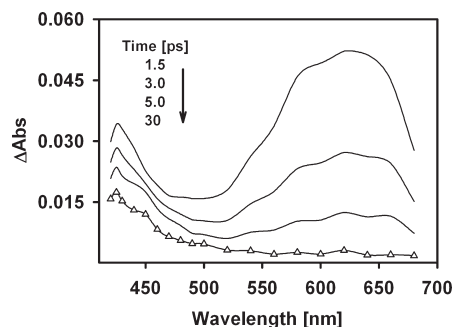
**Figure 4.** Time-resolved fluorescence decays and molecular structures of anthracene-9-carboxylic acid (top), and the respective sodium carboxylate salt (bottom), both in acetone solution. The insets show the respective steady-state absorption and emission spectra.

the emission has a rate change (main plots, going from fast to slow components), the anisotropies only undergo a much slower monotonous decay due to the diffusional rotation of the photoexcited molecules (insets). This result disproves the aforesaid singlet–singlet sequence through internal conversion but is still consistent with the idea that the *same electronic state produces both the fast and the slow components of the emission*.

To better understand how the orbital properties and the excited-state ordering (see Computational Results) relate to the rapid emission decay, we studied two other systems which are isoelectronic to 9-NA: anthracene-9-carboxylic acid (9-ACA), and sodium anthracene-9-carboxylate (sodium salt of 9-ACOO<sup>−</sup>). These 9-substituted anthracenes share the electronic configuration of 9-NA (see below) but show completely different fluorescent state dynamics. In the Computational Results this comparison will be used to illustrate how peculiarities in the electronic structure of the triplet manifold of 9-NA are responsible for the ultrafast decay of its S<sub>1</sub> state. Figure 4 shows the absorption and emission spectra of 9-ACA and its sodium salt in acetone solution. This solvent was used in order to produce a molecular population without mixtures of protonated (neutral acid) and deprotonated species in the respective solutions, according to inspections of the emission spectra.<sup>64,65</sup> It should be noted that, for the acid, the emission spectrum is considerably red-shifted and that the vibrational structure is completely absent, while, for the salt, the emission spectrum retains the anthracenic properties with respect to the characteristic vibronic structure and band position.

As can be seen in the main plots, the fluorescence lifetimes of both of these compounds are drastically longer than that of 9-NA. For the acid, we measured an S<sub>1</sub> lifetime of 2.3 ns, and for the salt, 0.7 ns. Clearly, the highly efficient pathways responsible for the ultrafast emission decay of 9-NA are not operating in the two isoelectronic compounds. Insights into this observed phenomenon will be discussed in Computational Results.

**Transient Absorption Results.** The highly phosphorescent nature of 9-NA implies that the main decay pathway for the S<sub>1</sub> state

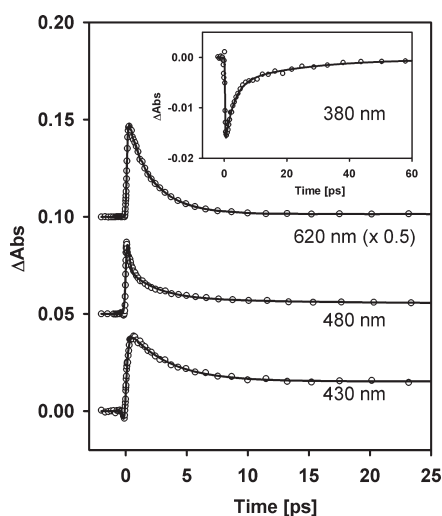


**Figure 5.** Transient absorption spectra in the visible region for ethanol solutions of 9-nitroanthracene excited at 385 nm.

of 9-NA is through ISC to a vibronic level in the triplet manifold. As mentioned, a NO<sup>•</sup> photodissociation also takes place in parallel with the T<sub>1</sub> channel but is considered to be a minor channel from the ~7% photoreaction yield in ethanol.<sup>21</sup> The time scales for the accumulation of the phosphorescent state and the anthryloxy radical fragment were characterized through the transient absorption measurements shown in Figures 5–7. Although the absorbance signals evolve in several time scales, and despite there being several coexisting species, the results from the previous fluorescence measurements allows some discernment of the contributions of the different populations to the transient signals. In the first place, the spectral evolution has ceased completely by approximately 30 ps, where the transient spectrum observed in the visible region corresponds to optical absorption by the first triplet state of 9-NA (see the last spectrum of Figure 5). Such assignment can be made from comparisons with the T<sub>1</sub> spectrum determined previously in nanosecond flash photolysis experiments.<sup>21</sup> The T<sub>1</sub> spectrum is characterized by a single peak at 425 nm, with small amplitudes in the rest of the visible region. Since the absorption coefficients of this state have not been measured, the yield for triplet formation cannot be estimated from this spectrum; however, since the photoreaction yield is small (~7%),<sup>21</sup> it can be safely assumed that this is the most prominent channel for 9-NA.

The evolution leading to the T<sub>1</sub> state will be described by referring to different spectral zones which are represented in the traces of Figure 6. It should be mentioned that global analysis of the data failed due to the spectral shifting and/or band narrowing that takes place from vibrational relaxation and solvation in the triplet manifold (see below), inducing spectral reshaping in a multitude of time scales in these kinds of systems.<sup>26,30</sup> For wavelengths from 490 to 680 nm, the transient absorption signals show an instantaneous appearance that is followed by an ultrafast decay of less than 150 fs. This early feature is followed by a second decay with a time constant of 2.1 ps (decay of the broad band around 625 nm in Figure 5). After these decays, the signal remains at a constant level, which is consistent with the fact that the T<sub>1</sub> state is persistent in the time scale of our experiment (reported T<sub>1</sub> decay rate:  $9.62 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  at room temperature in ethanol).<sup>21</sup>

In the region of a few tens of nanometers from the 425 nm T<sub>1</sub> peak on the red side of the spectrum (440–480 nm), the signals have exponentially decaying terms of about 10 ps besides the ultrafast (<150 fs) and a ~2 ps component. This is represented by the 480 nm trace of Figure 6. At wavelengths near the maximum of the T<sub>1</sub> absorbance (420 and 430 nm), a small instantaneous negative signal due to the ground-state depletion is followed by an ultrafast absorbance rise ( $\tau < 150 \text{ fs}$ ), which is then followed by a decay to a constant level (the T<sub>1</sub> absorbance) with a time constant

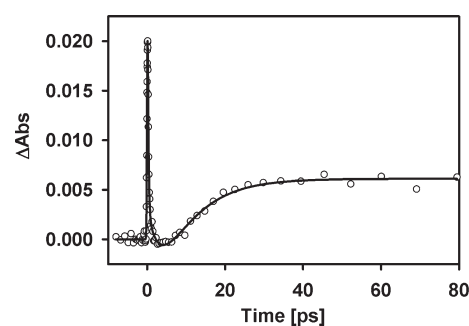


**Figure 6.** Single-wavelength transient absorption traces at representative wavelengths for 9-nitroanthracene in ethanol. The excitation wavelength was 385 nm. The solid lines correspond to multiexponential functions plus a constant, convoluted with a Gaussian instrument response function.

of 3.5 ps. The fact that even at the peak of the  $T_1$  absorption ( $\sim 425$  nm) the signal becomes smaller after the ultrafast rise indicates that the  $T_1$  species has a smaller absorption coefficient than its precursor at all the wavelengths of our study. Finally, on the blue side from the  $T_1$  peak (380 nm), the absorption signal shows an instantaneous bleach due to the ground-state depletion, which then partially recovers to the baseline in two time scales: 2.8 ps and a much slower one of 23 ps. The first time constant is consistent with the accumulation of the phosphorescent state, considering that this species still shows significant absorbance at this wavelength.<sup>21</sup> The 23 ps component is associated with relaxation within this state (see below).

From our time-resolved fluorescence measurements, we interpret the sub-150 fs transient absorption components seen across most of the spectrum to the ultrafast part of the decay isolated in the up-conversion experiments, that is, the early and prominent decay of the  $S_1$  state. Our results indicate that, in general, this decay gives rise to an intermediary excited state which in turn will produce the  $T_1$  state. More explicitly, our results clearly show that the appearance of the  $T_1$  state and the decay of the singlet population do not show a simple one to one kinetics. The transients that decay in the 2–3.5 ps time scale must then be assigned to evolution of  $T_1$  from a “receiver” or intermediary upper triplet vibroelectronic state which is the state that actually couples to the  $S_1$  singlet. The 10–23 ps components which are present only on the red and blue sides of the  $T_1$  peak respectively are assigned to the vibrational relaxation and solvation steps which must accompany the accumulation of population in the long-lived fully relaxed  $T_1$  state (see Scheme 1). Previous investigations have actually shown that solvation and the elimination of vibrational energy are related to such kind of a reshaping of the principal bands of the fully relaxed triplet state in similar systems.<sup>26,30</sup>

Even though the  $\text{NO}^\bullet$  dissociation is a minor channel, the accumulation of the aryloxy radical  $\text{ArO}^\bullet$  can be followed specifically at the wavelength of 350 nm where this species shows a sharp and intense peak.<sup>21</sup> The transient absorption trace for this wavelength is depicted in Figure 7. As can be seen, the signal shows a fast feature again with a time constant less than 200 fs. From the



**Figure 7.** Single-wavelength transient absorption traces at 350 nm for 9-nitroanthracene in ethanol. The excitation wavelength was 385 nm. The solid line corresponds to a triexponential function plus a constant, convoluted with the instrument response function.

previously established time scales, such fast decay must correspond to the detection of the first singlet excited state through a  $S_n \leftarrow S_1$  absorbance. This fast feature is followed by the growth of a transient absorption signal from the  $\text{ArO}^\bullet$  species, which then persists for more than several hundreds of picoseconds. Inspection of this absorbance increment reveals that the trace follows a sigmoid type rise which is typical of the indirect accumulation of the absorbing species ( $\text{ArO}^\bullet$ ) through an intermediary stage.<sup>66</sup> This is actually consistent with the notion that the  $\text{NO}^\bullet + \text{ArO}^\bullet$  fragments are formed through a molecular rearrangement which precedes the formation of a new C–O bond in the oxy radical. The  $\text{ArO}^\bullet$  precursor (intermediary in Scheme 1), has been proposed to have a nitrite geometry ( $\text{Ar}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ ) which in turn may be formed through an oxaziridine type geometry (C–N–O cycle).<sup>32</sup>

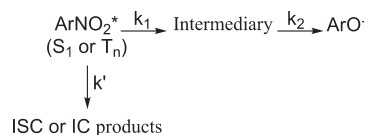
The best fit parameters of the sigmoid-type evolution of the 350 nm trace provided the time scale for the accumulation of the  $\text{ArO}^\bullet$  population as elaborated next: The simplified kinetic model for this process includes an initial excited-state  $\text{ArNO}_2^*$ , an intermediary Int, and the final species  $\text{ArO}^\bullet$  detected at 350 nm. For the most general consideration, the  $\text{ArNO}_2^*$  state could correspond either to the  $S_1$  state or the rapidly formed upper triplet state  $T_n$  (receiver state) formed previous to the phosphorescent triplet (as indicated, the aryloxy radical does not accumulate from  $T_1$  since both signals at 425 nm and at 350 nm persist after the first few picoseconds). The kinetic scheme must also consider the fact that the  $\text{ArNO}_2^*$  form has at least two decay channels, only one of which redounds in the  $\text{ArO}^\bullet$  product (namely,  $S_1$  also would undergo intersystem crossing, and  $T_n$ , internal conversion to  $T_1$ ). Once this detail is taken into consideration, the kinetic scheme is similar to the case of consecutive reactions  $\text{ArNO}_2^* \rightarrow \text{Int} \rightarrow \text{ArO}^\bullet$ , except that the initial reactant has an “additional” channel ( $\text{ArNO}_2^* \rightarrow$  internal conversion or ISC products). The respective kinetic formulas for the intermediary (Int) and  $\text{ArO}^\bullet$  correspond to eqs 3 and 4 (see also Scheme 2).

$$\text{Int}(t) = \frac{\text{ArNO}_2^*(t_0)k_1}{k_2 - k_1 - k'} (e^{-(k_1+k')t} - e^{-k_2t}) \quad (3)$$

$$\text{ArO}^\bullet(t) = \text{ArNO}_2^*(t_0) \left[ \left( 1 - \frac{k'}{k_1 + k'} \right) - \left( \frac{k_1}{k_1 + k'} + \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k'} \right) e^{-(k_1+k')t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k'} e^{-k_2t} \right] \quad (4)$$

where  $\text{ArNO}_2^*$  is the population of the electronically excited precursor ( $S_1$  or  $T_n$  state),  $k_1$  is the unimolecular rate constant for

**Scheme 2. Kinetic Scheme for the Accumulation of the Anthryloxy Radical  $\text{ArO}^\bullet$  upon 9-Nitroanthracene Photoexcitation**

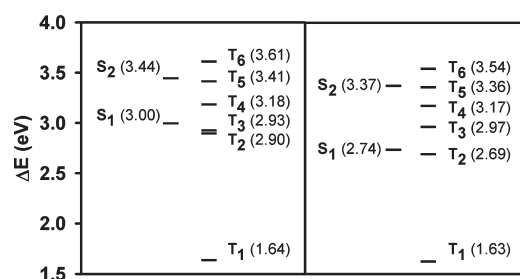


the formation of the intermediary,  $k_2$  is the rate constant for the  $\text{ArO}^\bullet$  formation (unimolecular, from Int), and  $k'$  is the rate constant for the additional decay channel of the electronically excited precursor state  $\text{ArNO}_2^*$ .

The signal accumulation at 350 nm follows remarkably well the description of the sigmoid-shaped accumulation from eq 4 which predicts a short “lag” or induction period. From a nonlinear least-squares fit, the time constants for eq 4 were determined to be  $(k_1 + k')^{-1} = 3.25$  ps and  $(k_2)^{-1} = 8.7$  ps.

Although our kinetic scheme is highly simplified, the transient absorption measurement of Figure 7 establishes, for the first time, the time scale for the events that lead to the  $\text{NO}^\bullet + \text{ArO}^\bullet$  dissociation, showing that the photochemical steps take place within the first few picoseconds, after which the population of both the photophysical ( $\text{T}_1$ ) and photochemical ( $\text{ArO}^\bullet$ ) channels for photoexcited 9-NA have accumulated completely. It should be remarked that the evolution of the intermediary Int of the photochemical channel cannot be assigned with any certainty in the transient absorption evolution in the visible region. This is due to the fact that there are multiple species coexisting in the 1–10 ps time range, that it is not an intermediary that accumulates significantly, and that it is formed in a low yield. Investigation of the chemical structure of the photochemical intermediary will require time-resolved experiments in the mid-infrared region which should be able to follow the appearance and decay of signals specific to the bonding in the intermediary (for example, oxaziridine-type ring or nitrite compound). Our experiment of Figure 7 does however provide a road map to the time scales where the rearrangement–dissociation events take place; particularly, we directly measured the accumulation of the  $\text{ArO}^\bullet$  population.

**Computational Results.** Next, we make a correspondence analysis between the excited-state kinetics and the calculations of the low-lying excited states through the TD-DFT formalism. In the first place, the ground state of the molecule as optimized at the DFT/6-311++G(d,p) level with the PCM model to account for solvation effects in ethanol shows that the nitro group is not coplanar with the aromatic rings, with a  $\text{C}_{9a}\text{--C}_9\text{--N--O}$  dihedral angle of  $56^\circ$ . As already mentioned, this is consistent with previous studies and indicates a balance between delocalization and perihydrogen repulsions.<sup>56</sup> The vertically accessed excited-state energies are included in Figure 8 for the calculation in the gas phase and in ethanol. The first singlet excited state is formed mostly from HOMO–LUMO single excitations (considers the coefficients of the TD-DFT method, taken directly from the calculation output; see the Supporting Information). Inspection of these orbitals confirms that the short-lived fluorescent state of 9-NA has a predominant  $\pi\text{--}\pi^*$  character. Similar considerations indicate that the lowest energy triplet state  $\text{T}_1$  is also dominated by the HOMO–LUMO  $\pi\text{--}\pi^*$  type transition. This is consistent with the analysis of the phosphorescent spectra of this molecule made by

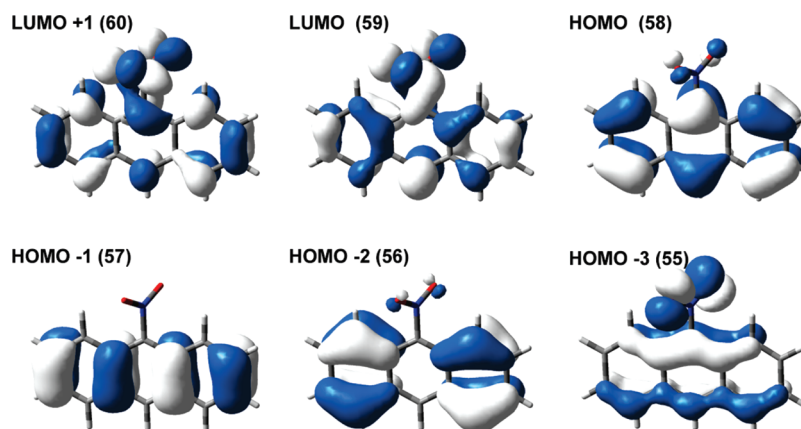


**Figure 8.** Excitation energy diagram of 9-nitroanthracene at the (PCM)TD-PBE0/6-311G++(d,p) level of theory in the gas phase (left) and in ethanol (right). The excitation energies (eV) are indicated in parentheses. The geometries correspond to ground-state optimized structures and were calculated at the same level of theory.

Hammanou et al., who, on the basis of the behavior in different solvents and its vibronic structure, concluded it to have a  $\pi\text{--}\pi^*$  nature.<sup>21,22</sup> Inspection of the HOMO and LUMO Kohn–Sham orbitals of Figure 9 revealed that, at the aromatic system, the frontier orbitals retain respectively the nodal structure of the anthracenic  $b_{2g}$  and  $b_{3u}$  orbitals, additionally somewhat extending into the  $\text{NO}_2$  substituent.

Most interesting of the computational results, it appears that there are low-lying states in the triplet manifold slightly below the  $\text{S}_1$  level, as shown in Figure 8. For the case of the gas-phase calculations, there are two triplet states above  $\text{T}_1$  and below the  $\text{S}_1$  energy. On the other hand, for the ethanol case, only the  $\text{T}_2$  state exists at a lower energy than  $\text{S}_1$ . Despite the fact that, in gas phase versus in ethanol, different triplet states are near- $\text{S}_1$  isoenergetic, the gas- $\text{T}_3$  state and the ethanol- $\text{T}_2$  state, both have significant contributions from the HOMO-3 to LUMO excitations (see excitation coefficients in the Supporting Information). From examination of the HOMO-3 orbital included in Figure 9, it is clear that this orbital is formed in part by an anthracenic  $b_{2g}$  orbital and from a nonbonding type orbital ( $n\text{--}$  combination<sup>67</sup>) at the nitro group. From the El-Sayed propensity rules for intersystem crossing and within the TD-DFT theory, this orbital can be regarded as responsible for the observed ultrafast singlet–triplet transition, which is several orders of magnitude faster than ordinary thanks to the fact that a  $\pi\text{--}\pi^*$  singlet couples to a receiver triplet state described by excitations from orbitals with a partial  $n$  character.<sup>29</sup>

When the DFT-calculated ground-state geometry of 9-NA is compared with that of the isoelectronic molecule 9-ACA, it is clear that, in the acid, the carboxylic group also shows a deviation from coplanarity with the anthracenic ring, by an angle of  $50$  and  $57^\circ$  in gas and condensed phase, respectively. Importantly and related to the structural similarities, these two molecules share the ordering and aspect of their frontier orbitals (depictions for 9-ACA are included in the Supporting Information). However, when the excited-state description at the TD-DFT level of theory is examined, 9-NA and 9-ACA show two interesting differences which, we would like to emphasize, are crucial for their drastically different photophysics. For the acid, the second triplet state  $\text{T}_2$  appears to be destabilized with respect to the  $\text{S}_1$  state so that it is actually above the  $\text{S}_1$  state by a fraction of an electronvolt. More importantly, the second triplet state in the acid has, in any case, a much reduced contribution from the HOMO-3 to LUMO excitation, which is assumed to be responsible for the partial  $n\text{--}\pi^*$  character of the  $\text{T}_2$  state of 9-NA in ethanol. An even more obvious difference appears when 9-NA is compared with the unprotonated form of



**Figure 9.** Isosurfaces of the frontier Kohn–Sham orbitals of 9-nitroanthracene through the PBE0 functional with the 6-311G++(d,p) basis set considered in ethanol with the PCM solvation model (isosurface value. 0.03).

9-ACA:  $9\text{ACOO}^-$  (also isoelectronic to 9-NA). The anthracenic carboxylate shows a ground-state optimized structure where the  $\text{COO}^-$  triad is now nearly perpendicular to the aromatic system. Such structural difference results in a completely different orbital (and excited state) ordering for the carboxylate in comparison with 9-NA. In particular, the Kohn–Sham orbital with a partial  $n_-$  composition now appears as the HOMO-6, which implies that transitions involving this orbital make a negligible contribution to the low-lying triplet states. The computational description of the excited-state ordering of 9-ACA and its salt have, therefore, differences with respect to 9-NA which are apparently critical in determining the rate of nonradiative channels (in particular, intersystem crossing involving a particular receiver triplet state in 9-NA), so that 9-ACA and  $9\text{ACOO}^-$  show a common behavior of a nanoseconds-lived fluorescent state shown in Figure 4 instead of the ultrafast manifold crossing observed for 9-NA.

## CONCLUSIONS

We have described the excited-state dynamics of 9-NA through a series of different approaches which include the tracking of the emissive singlet states through up-conversion experiments and the characterization of the time scale in which the products of its primary photochemistry are formed ( $\text{ArO}^*$  and  $T_1$  state). We also present a computational description of the low-lying excited states of 9-NA, including comparisons with two isoelectronic model systems, 9-ACA and its deprotonated form. Put together, these results give the following depiction: The  $S_1$  state emission decays in two different time scales, of  $\sim 150$  fs and up to 1.4 ps. The double-exponential nature of the fluorescence decay was interpreted in terms of a discrete relaxation event after which the  $S_1$  decay rate becomes slower. Signals with lifetimes of 2–3.5 ps in the transient absorption experiments were ascribed to a particular receiver state in the triplet manifold. Most importantly, it is clear that the  $T_1$  state is not formed directly from the  $S_1$  state, but, instead, crucial intermediate steps take place, including coupling with an upper state in the triplet manifold as well as internal conversion, solvation, and vibrational relaxation (up to about 23 ps). We also provide the first direct measurement ever made of the accumulation of the product of the photochemical channel ( $\text{Ar}-\text{O}^*$ ), where it was observed that it involves the kinetics of the product of a sequential reaction with a formation time constant of 8.7 ps. The computational results at the TD-DFT level confirm and clarify the experimental results. In particular, they identify the most likely receiver

state in ethanol as the second state in the triplet manifold which is nearly isoenergetic to the  $S_1$  state. The excited-state description of two isoelectronic but highly fluorescent systems (9-ACA and  $9\text{ACOO}^-$ ) further support this idea since, in these two molecules, the  $n-\pi^*$  state nature of an isoenergetic triplet state or the  $S_1$  energy coincidence is disturbed, thereby allowing the molecules to have fluorescent-state lifetimes several orders of magnitude longer than those of 9-NA.

## ASSOCIATED CONTENT

**S Supporting Information.** Tables listing curve fitting parameters for transient absorption fits and results of excited-state calculations at the TD-DFT level of theory including excited-state descriptions and figures showing frontier Kohn–Sham orbital isosurfaces and ground-state optimized geometries of the molecules of this study. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*jpeon@servidor.unam.mx

### Present Addresses

<sup>†</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 62209 Cuernavaca Morelos, México.

## ACKNOWLEDGMENT

For financial support, we thank Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Grant 79494), and to Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT, Grant IN204211). The authors thank DGSCA-UNAM for computational resources.

## REFERENCES

- (1) Cvrckova, O.; Ciganek, M. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141.
- (2) Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358.
- (3) Gerasimov, G. Y. *High Energy Chem.* **2004**, *38*, 161.
- (4) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623.
- (5) Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207.



- (6) Kim, Y. D.; Ko, Y. J.; Kawamoto, T.; Kim, H. J. *Occup. Health* **2005**, *47*, 261.
- (7) Bamford, H. A.; Bezabeh, D. Z.; Schantz, M. M.; Wise, S. A.; Baker, J. E. *Chemosphere* **2003**, *50*, 575.
- (8) Hayakawa, K.; Tang, N.; Akutsu, K.; Murahashi, T.; Kakimoto, H.; Kizu, R.; Toriba, A. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5535.
- (9) Heeb, N. V.; Schmid, P.; Kohler, M.; Gujer, E.; Zennegg, M.; Wenger, D.; Wichser, A.; Ulrich, A.; Gfeller, U.; Honegger, P.; Zeyer, K.; Emmenegger, L.; Petermann, J. L.; Czerwinski, J.; Mosimann, T.; Kasper, M.; Mayer, A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3773.
- (10) Srog, K. *Environ. Chem. Lett.* **2007**, *5*, 169.
- (11) Arey, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; Ramdahl, T.; Pitts, J. N. *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 2339.
- (12) FinlaysonPitts, B. J.; Pitts, J. N. *Science* **1997**, *276*, 1045.
- (13) Fukuhara, K.; Kurihara, M.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8662.
- (14) Fukuhara, K.; Oikawa, S.; Hakoda, N.; Sakai, Y.; Hiraku, Y.; Shoda, T.; Saito, S.; Miyata, N.; Kawanishi, S.; Okuda, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 3869.
- (15) Suzuki, T.; Nagae, O.; Kato, Y.; Nakagawa, H.; Fukuhara, K.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11720.
- (16) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *131*, 133.
- (17) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Garcia, O.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 267.
- (18) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. J. *Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- (19) Goerner, H. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1778.
- (20) Hurley, R.; Testa, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1949.
- (21) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- (22) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3365.
- (23) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 165.
- (24) Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki, K.; Hamanoue, K. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 4364.
- (25) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358.
- (26) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805.
- (27) El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- (28) Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- (29) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- (30) Reichardt, C.; Vogt, R. A.; Crespo-Hernandez, E. J. *Chem. Phys.* **2009**, *131*.
- (31) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3823.
- (32) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550.
- (33) Hamanoue, K.; Amano, M.; Kimoto, M.; Kajiwara, Y.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5993.
- (34) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Agreda, J. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294.
- (35) Crespo-Hernandez, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313.
- (36) Ekvall, K.; Meulen, P. v. d. M.; Dhollande, C.; Berg, L.-E.; Pommeret, S.; Naskrecki, R.; Mialocq, J.-C. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2340.
- (37) Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2002**, *74*, 19.
- (38) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- (39) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- (40) Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 152.
- (41) Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 152.
- (42) Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- (43) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498.
- (44) Karunakaran, V.; Kleinermanns, K.; Improta, R.; Kovalenko, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5839.
- (45) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Harada, Y.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12088.
- (46) Gustavsson, T.; Banyasz, A.; Lazzarotto, E.; Markovitsi, D.; Scalmani, G.; Frisch Michael, J.; Barone, V.; Improta, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 607.
- (47) Liu, T.; Xia, B.-H.; Zheng, Q.-C.; Zhou, X.; Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 628.
- (48) Gabriellsson, A.; Matousek, P.; Towrie, M.; Hartl, F.; Zalis, S.; Vlcek, A., Jr. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6147.
- (49) 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.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; X; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Mokokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision A.1; Gaussian: Wallingford, CT, 2009.
- (50) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. J. *Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- (51) Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. J. *Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- (52) Mennucci, B.; Tomasi, J. J. *Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151.
- (53) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- (54) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
- (55) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- (56) Onchoke, K. K.; Hadad, C. M.; Dutta, P. K. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2004**, *24*, 37.
- (57) Jain, K. M.; Mallik, B.; Misra, T. N. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1976**, *14*, 53.
- (58) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (59) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- (60) Wolfbeis, O. S.; Posch, W.; Guebitz, G.; Tritthart, P. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *147*, 405.
- (61) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
- (62) Jaffe, H. H.; Orchin, M. *Theory and Applications of UltraViolet Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1962.
- (63) Jones, R. N. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 353.
- (64) Cowan, D. O.; Schmiegel, W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6779.
- (65) Werner, T. C.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2005.
- (66) Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 1998.
- (67) Jorgensen, W. L.; Salem, L. *The Organic Chemist's Book of Orbitals*; Academic Press: New York, 1973.

# Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy

Jimena S. Zugazagoitia, Elisa Collado-Fregoso, Eddy F. Plaza-Medina, and Jorge Peon\*

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

Received: October 2, 2008

Previous phosphorescence and triplet quantum yield determinations indicate that the primary photophysical channel for 1-nitronaphthalene is the formation of its lowest energy triplet state. Also, previous direct measurements of the decay of the fluorescence from this compound indicated that the crossing between the singlet and triplet manifolds is ultrafast (sub-100 fs). In this contribution we present a sub-picosecond transient absorption study of the relaxation of photoexcited 1-nitronaphthalene in methanol and other solvents. Our measurements reveal the time scale in which the fully relaxed  $T_1$  state is formed. We have observed that the spectral evolution associated with this process takes place in time scales from one to a few tens of picoseconds. Specifically, the appearance of the absorption spectrum of  $T_1$  in the visible region is accompanied by the decay of transient signals at wavelengths below 400 nm. Since the fluorescence lifetime of this compound is sub-100 fs, we assigned the picoseconds decaying signals below 400 nm to an intermediate triplet state which acts as a receiver state in the intersystem crossing step and from which the  $T_1$  population accumulates. From the details of the spectral evolution and the effects of different solvents, we also conclude that  $T_1$  formation and vibrational cooling within this state occur in similar time scales of between 1 and 16 ps. Mainly, our results provide direct evidence in support of the participation of an upper triplet state in the mechanism for intersystem crossing in this molecule. This is considered to be common in the photophysics of several nitrated polycyclic aromatic compounds and the most determinant feature of their primary photochemistry.

## Introduction

The presence of nonbonding orbitals in some substituted aromatic hydrocarbons implies the existence of upper excited states which, in several cases, substantially increase the coupling between the singlet and triplet manifolds.<sup>1–7</sup> As observed for example in aromatic carbonylic compounds, this has consequences in the dynamics of the  $S_1$  states, making them short-lived due to intersystem crossing channels which become highly efficient when singlet and upper triplet states have similar energies and appropriate electronic configurations.<sup>7–9</sup>

In particular, the participation of upper  $n-\pi^*$  triplets in such a role of “receiver” or intermediary states for intersystem crossing in polycyclic nitrated aromatic compounds has been suggested from the first photochemical studies on 9-nitroanthracene by Hamanoue and co-workers to explain the lack of fluorescence and the high triplet yield of this molecule.<sup>1,2,10</sup> More specifically, for 1-nitronaphthalene (1-NN), the early CNDO-CI calculations of Mikula et al. also indicated the existence of such type of triplet with an appropriate electronic configuration to interact through spin orbit coupling with the  $S_1$  ( $\pi-\pi^*$ ) singlet of this molecule.<sup>3</sup>

Recently, our group made a series of direct measurements of the first singlet excited-state lifetimes of several polycyclic nitroaromatic compounds through femtosecond-resolved fluorescence techniques. Our experiments isolated and time-resolved for the first time signals from their weakly emissive singlets.<sup>11</sup> Those results showed that the fluorescence depletion rates are extremely large with lifetimes in the sub-picosecond and few picoseconds time scale (consistently, these compounds had been

previously cataloged as “nonfluorescent”<sup>1,2</sup>). Besides this, more recent TD-DFT calculations on the excited states of 1-NN supported the existence of an upper triplet state with a partial  $n-\pi^*$  character, just a few hundreds of an eV below the  $S_1$  state.<sup>5</sup>

In this contribution we present a transient absorption study on 1-NN which complements our previous fluorescence experiments and allows the direct observation of the relaxation of the excited-state population within the triplet manifold. This can be done thanks to the rapid accumulation of population in the state which couples directly with the optically excited singlet in this particular molecule. Our measurements reveal the transient absorption spectral evolution leading to the system ending up in the fully relaxed first triplet excited-state  $T_1$ . We have studied 1-NN in a variety of polar and nonpolar solvents in order to determine the influence of the solvation shells in the observed triplet relaxation dynamics.

## Experimental Section

Our transient absorption spectrometer is based on a chirped pulse, regeneratively amplified femtosecond laser system which produces a 1 kHz train of approximately 150 fs, 0.3 mJ pulses, centered at 800 nm. Excitation light at 400 nm was generated in a 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal and separated from the remaining fundamental with a dichroic mirror (CVI). After passing through a half-wave plate to adjust for magic angle conditions, the excitation pulses were focused at the sample with a 15 cm fused silica lens. In order to reduce the excitation intensity, the sample was placed about 6 cm in front of the focal point so that the beam diameter at the sample was 0.8 mm as measured by the knife-edge method. A portion of the fundamental was used to

\* jpeon@servidor.unam.mx.

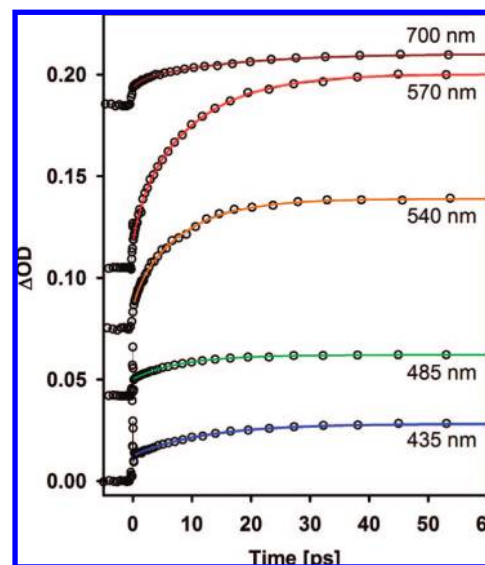
produce a white light continuum either in a 1 cm path-length quartz cell filled with water or in a 1 mm Z-cut sapphire plate. For experiments measuring transient absorbance at wavelengths below 400 nm, the probe pulses were formed by second harmonic generation of a section of a continuum between 760 and 780 nm. In these cases, a half-wave plate was placed before the continuum generation in order to maintain magic angle alignment due to the type I wave mixing at the  $\beta$ -BBO crystal used to generate 380 to 390 nm light. The probe beam was sent through a delay stage before it was focused at the sample to a beam radius of between 20 and 200  $\mu\text{m}$ . The relative spot sizes of the pump and the probe beams ensured that the focused probe light was homogeneously overlapped with the excitation pulses for the full spectral range of our experiment (see Results and Discussion).

The solutions were circulated either in a 1 mm path length quartz flow cell or in a free flowing jet with an optical path of  $0.45 \pm 0.05$  mm. For both these methods to handle the sample, we found consistent results. After traveling through the sample, the probe beam was focused on the entrance slit of a 10 cm double monochromator and detected with a silicon photodiode or a photomultiplier tube connected to a lock-in amplifier (Stanford Research Systems). The amplifier was referenced to a phase-locked optical chopper (New Focus) which synchronously blocked two of every three excitation pulses. The pulse energy for the experiments in most solvents was 70  $\mu\text{J}$  to 85  $\mu\text{J}$ , except for benzene, where the pulse energy was reduced with the aid of neutral density filters to 25  $\mu\text{J}$  or less, in order to minimize the two-photon excitation of the solvent.

At most wavelengths, the signal around  $t = 0$  is obscured by signals from the coherent interaction between the pump and probe pulses (coherent spike). This effect is mainly due to cross-phase modulation in the solvent and the flow-cell walls,<sup>12,13</sup> as verified by back to back experiments performed for every single wavelength where the sample was replaced by the solvent alone. The analysis of the transient absorption traces did not include the time interval where the solvent-only experiments showed these modulations: In methanol this effect influenced typically the  $-300$  to  $300$  fs time interval (corresponds to the time range where the solvent alone signals have not fully recovered to the baseline). In benzene we observed that it takes even longer times for these modulations to be fully over (up to 0.7 ps above  $t = 0$ ).

Transient absorption spectra at long delay times (150 ps) were obtained by scanning the monochromator's wavelength at a fixed delay position while measuring the transmission change at the sample.<sup>14</sup> With the 150 ps spectra, it was possible to scale the relative  $\Delta\text{OD}$  signals of single-wavelength time scans to correct for small changes in excitation energy and alignment conditions which occur from day to day. It should be noted that these transient spectra were acquired at delay times where the transients have completely ceased to evolve, and therefore corrections for the white light dispersion are unnecessary.<sup>14</sup> The spectral precision of this method was verified by checking that the transient absorption spectrum of the  $T_1$  state of 1-NN taken at 150 ps was accurately reproduced from previous measurements in the nanosecond time scale (see Results and Discussion).<sup>3,15–17</sup>

1-NN was purchased from Aldrich and recrystallized from methanol before use. HPLC grade methanol,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ , and anhydrous benzene were purchased from Aldrich and used as received. All experiments were made at room temperature ( $20 \pm 1$  °C) under aerated conditions. The 1-NN concentrations were adjusted to have an optical absorption of



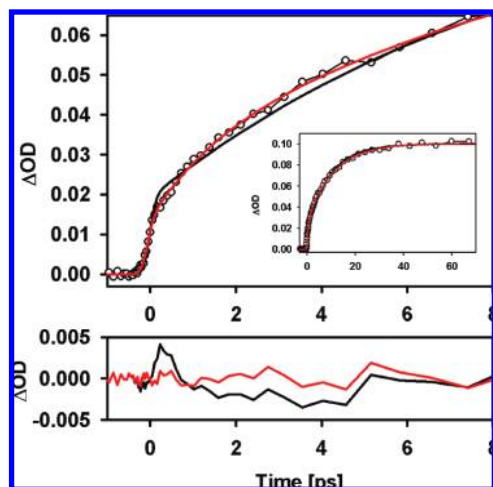
**Figure 1.** Transient absorption results for 1-nitronaphthalene in methanol at several wavelengths in the visible region. Colored solid lines indicate fits to single- ( $\lambda < 515$  nm) or double ( $\lambda \geq 515$  nm)-rising terms to a constant level. The fast features at  $t = 0$  are due to the coherent interaction between the pump and probe pulses and are not included in the data analysis.

1.5 or 0.4 in a 1 mm path length at the excitation wavelength for probe wavelengths above and below 400 nm, respectively.

## Results and Discussion

Our previous up-conversion measurements on 1-NN in diverse solvents showed that for excitation in the first electronic band, the fluorescence lifetime of this compound is extremely short, of less than 100 fs.<sup>5,11</sup> This rapid  $S_1$  decay is considered to be mainly determined by a highly efficient intersystem crossing since the yield for triplet formation has been estimated at about 0.63.<sup>18,19</sup> Moreover, it has been suggested that upon some considerations for the data analysis, the actual yield might approach unity.<sup>16</sup> Taking into account the results of the TD-DFT and previous CNDO-CI calculations already mentioned, the rapid fluorescence decay is consistent with the coupling to a particular upper triplet state that is nearly isoenergetic with the first singlet, and which also has a partial  $n-\pi^*$  character.<sup>3,5</sup> The previous up-conversion results simplify the interpretation of the present transient absorption experiments since they isolated the dynamics of the originally excited-state, indicating that it disappears within the first 100 fs, which is below the instrumental resolution for the present transient absorption experiments.

Figure 1 shows a set of transient absorption measurements as a function of time for methanol solutions of 1-NN (visible wavelengths). As can be seen, the transient signals in this region appear within the time resolution of our experiments and are followed by an additional rise to a constant level (420 to 700 nm). For wavelengths from 420 to 500 nm, the increase in absorbance is accurately described by a single-exponential rise to a constant. The time constants in this spectral interval go from 11.6 ps at 420 nm to 6.6 ps at 500 nm. For the spectral region above 500 nm, the traces are clearly better described by two rising terms to a constant level since we observed up to a factor of 10 improvement in the root mean squared error of the fits in going from one to two exponential terms. Such differences between single- and double-exponential fits are emphasized in Figure 2 (experiment with a jet) and in the Supporting

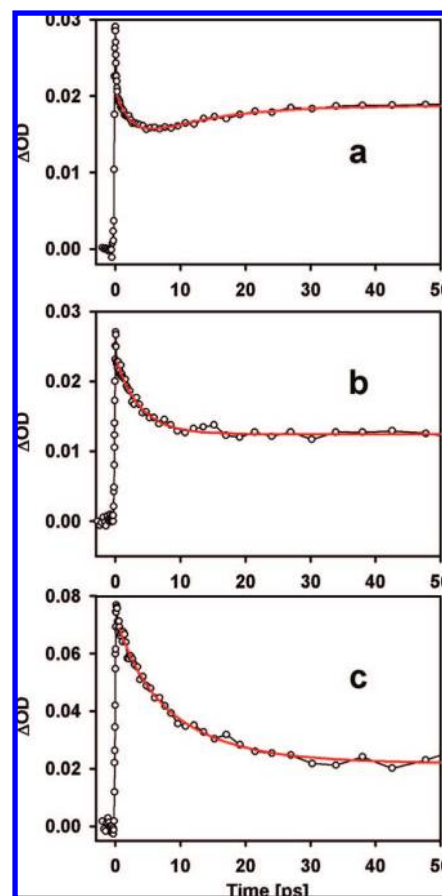


**Figure 2.** Transient absorption trace for 1-nitronaphthalene in methanol for a probe wavelength of 590 nm. The black and red solid lines indicate, respectively, fits to single- or double-exponential rising terms to a constant level convoluted with a Gaussian instrument response time of 280 fs. This trace was taken with a free flowing jet where, at this particular wavelength, the solvent-alone modulations near  $t = 0$  are practically absent. The inset shows the same data in a larger time interval. The lower graph shows the differences between the fits and the data points for the respective functions.

Information (experiment with a flow-cell), where we show the trace at the center of the main band in the visible region (590 nm, see below). The graph includes nonlinear least-squares fits to both types of functions. In this region (515–700 nm), the first rise occurs with a time constant of around 1.5 ps and is followed by a slower signal increment with time constants between 8.4 ps at 540 nm and 15.7 ps at 700 nm.

For the 1-NN/methanol system we also performed transient absorption measurements at three wavelengths below 400 nm, and the results are included in Figure 3. For this region, at 390 nm we observed a decay in the early part of the trace which is followed by an increase in the absorbance. At 385 nm, we observed a single-exponential decay while for the 380 nm experiments, the transient signal undergoes a biexponential decay to a constant level. At 390 nm, the time constant for the decaying exponential term is 2.5 ps, and the signal increase is due to a term with a 10.7 ps time constant. The single decay at 385 nm has a time constant of 3.7 ps, and for the 380 nm traces, the biexponential decay has time constants of 3 and 9.9 ps, respectively. In this spectral region, it is clear that the  $\sim 10$  ps contribution goes from positive (decay) to negative (rise) at precisely 385 nm, which translates into an apparent isosbestic behavior for times above a few picoseconds. This last explains the fairly good description of the data at 385 nm with a single-exponential decay function to a constant level.

Table 1 contains a sample of the time constants and amplitudes across the spectrum, and the full set of parameters is included in the Supporting Information. It should be noted that although global fitting was attempted to describe the traces with fewer parameters (obtaining global time constants), using a fitting procedure with all freely varying parameters gives a significant improvement, with 1 order of magnitude better root mean squared error for several of the wavelengths. As we detail below, we consider that this is due to the fact that together with the overall increase of the absorbance in the visible region, the broad central band at 590 nm (see below), appears to undergo some changes in its width and shape in multiple time scales, the accounting of which requires freely varying parameters in the fits.



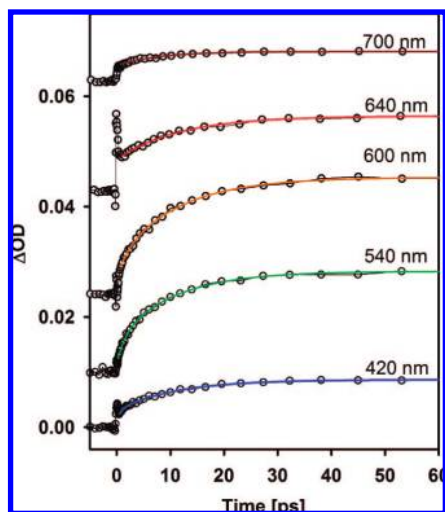
**Figure 3.** Transient absorption results for 1-nitronaphthalene in methanol for probe wavelengths of (a) 390 nm, (b) 385 nm, and (c) 380 nm. The red solid lines correspond to fits to double- and single-exponential functions plus a constant term; see text. The fast features at  $t = 0$  are due to the coherent interaction between the pump and probe pulses and are not considered for the fits.

**TABLE 1: Curve-Fitting Parameters for Some Selected Transient Absorption Traces of 1-Nitronaphthalene in Various Solvents<sup>a</sup>**

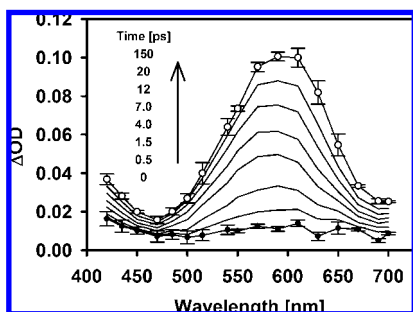
solvent	$\lambda_{\text{det}}$ [nm]	$a$	$b$ [ps]	$c$	$d$ [ps]	$e$
methanol	380	0.011	3.0	0.04	9.9	0.022
methanol	385	0.011	3.7	–	–	0.012
methanol	390	0.009	2.5	–0.007	10.7	0.019
methanol	435	–	–	–0.016	11.8	0.028
methanol	540	–0.007	1.1	–0.046	8.4	0.064
methanol	590	–0.018	1.1	–0.071	11.5	0.101
methanol	700	–0.003	1.5	–0.013	15.7	0.025
benzene	420	–	–	–0.006	10.4	0.009
benzene	540	–0.005	2.0	–0.012	11.1	0.018
benzene	700	–	–	–0.002	8.8	0.005
CHCl <sub>3</sub>	540	–0.002	2.0	–0.010	9.7	0.014
CDCl <sub>3</sub>	540	–0.003	2.3	–0.008	10.6	0.013
CCl <sub>4</sub>	540	–0.002	1.3	–0.011	10.7	0.015

<sup>a</sup> The data are described by two-exponential functions plus a constant term (fitting function:  $a \exp(-t/b) + c \exp(-t/d) + e$ ) or in some cases, by one-exponential functions plus a constant term (fitting function:  $c \exp(-t/d) + e$ ); see text. Data for 1NN/MeOH in the 420 to 700 nm range as well as all acquired data for 1NN/benzene has been scaled with the transient absorption spectra obtained at long delay times.

A sample of the transient data for benzene solutions of 1-NN in the visible region is included in Figure 4. For this solvent, wavelengths from 540 to 600 nm required fits to a double-exponential rise to a constant while in the rest of the spectrum



**Figure 4.** Transient absorption results for 1-nitronaphthalene in benzene at several wavelengths in the visible region. Colored solid lines indicate fits to single- or double (540 and 600 nm)-exponential rising terms to a constant level. The fast features at  $t = 0$  are due to the coherent interaction between the pump and probe pulses and are not included in the data analysis.

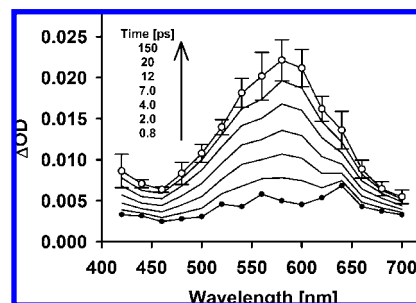


**Figure 5.** Transient absorption spectral evolution of methanol solutions of 1-nitronaphthalene in the visible region from 0 ps (black circles) to 150 ps (empty circles). The error bars at 150 ps correspond to  $\pm 1$  standard deviation calculated from three independent measurements of the transient spectrum. The  $t = 0$  spectrum has been estimated from an extrapolation of the fits to single-wavelength traces. Here, the error bars consider errors from the individual time scans at times near zero.

no significant improvement was seen when going from one to two exponentials. For this system, similar time constants describe the absorption increments in the visible region in comparison with the methanol case (see Table 1 and Supporting Information).

Figures 5 and 6 show the spectral evolution in the visible region for 1-NN in methanol and benzene solutions, respectively. For times longer than about 50 ps, the transient absorption has ceased to evolve, leaving a constant signal level in the entire spectral region. The spectra at long times (see 150 ps) match very well with the absorption spectra of the phosphorescent triplet state of 1-NN, which has been measured by several researchers in nanosecond experiments.<sup>3,15,17</sup> Since for both solvents at wavelengths above 400 nm the transient absorption increases with time, it can be concluded that the final state (phosphorescent  $T_1$  state) has a larger absorption coefficient than its precursor in this spectral region.

Considering that our previous up-conversion results show that the initially excited singlet state decays with a  $60 \pm 10$  fs time constant,<sup>5</sup> the  $\sim 1$  to  $\sim 16$  ps growth of the fully relaxed  $T_1$  state, together with the decay seen at wavelengths below 400 nm indicate that the phosphorescent state accumulates from an upper



**Figure 6.** Transient absorption spectral evolution of benzene solutions of 1-nitronaphthalene in the visible region from 0.8 ps (black circles) to 150 ps (empty circles). The error bars at 150 ps correspond to  $\pm 1$  standard deviation calculated from four independent measurements of the transient spectrum.

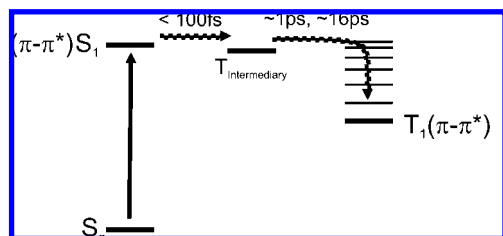
vibronic state in the triplet manifold which is the one that directly couples with the vertically excited singlet, thereby acting as an intermediary between the fluorescent state (lifetime  $< 100$  fs) and the final phosphorescent triplet of  $\pi-\pi^*$  character.<sup>3,18,19</sup>

Our fitting procedure at the different wavelengths allows an estimate of the visible spectrum of this state (preceding the  $t > 1$  ps signal evolution in the visible region). This spectrum was obtained by setting the time in the single- or double-exponential terms to zero in the fitting functions. Note that this does not necessarily correspond to the signal near  $t = 0$  which is masked by the coherent spike at most wavelengths. Rather, it is the estimated spectrum of the intermediary before any of the picosecond-scale spectral evolution from extrapolation of the exponential fits. We only performed this exercise for 1-NN/methanol where we have a better signal-to-noise ratio.

As can be seen in Figure 5, the  $t = 0$  spectrum is appreciably different from the one at long times. It is significantly broad and featureless in this region, and in particular, the absorbance from 450 to 700 nm is smaller than at 420–430 nm (contrary to the  $T_1$  spectrum at 150 ps). The signals observed below 400 nm are also indicative of the depletion of the intermediate state, as the time scales for the decays in that region roughly match the time constants for the signal accumulation times observed in the visible region. As can be inferred from the spectral evolution, transients below 400 nm clearly point out that the absorption coefficients of both the  $S_1$ -coupled intermediary state and  $T_1$  become comparable on this short wavelength range. In addition, the absence of negative signals due to the  $S_0$  bleaching at these wavelengths indicates the predominance of the molar absorption coefficients of the triplet states (the ground-state absorption gradually increases for wavelengths below 400 nm; see ref 5).

In spite of the matching between time constants, from the observation of the wavelength-dependent double-exponential dynamics, it is clear that the accumulation of transient absorption in the visible region does not obey simple one-to-one kinetics from the intermediate state. Instead, the overall spectral evolution occurs in multiple time scales and is completed in a few tens of picoseconds. As we further discuss below, we consider that this is due to the fact that in the formation of the fully relaxed  $T_1$  state, the system actually needs to transit through a series of upper vibronic states.

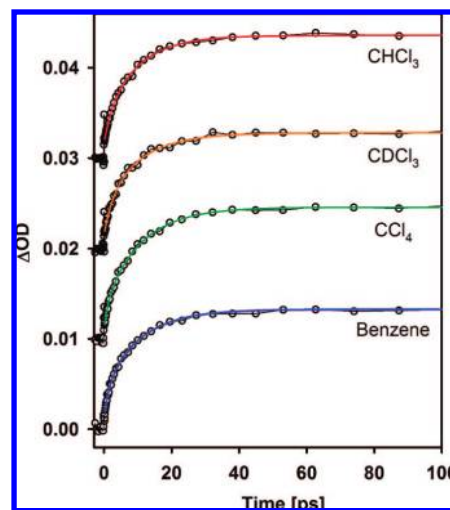
It is important to mention that for our excitation wavelength at the red edge of the first absorption band (excitation energy: 3.099 eV), the system has an excess energy of about 0.719 eV with respect to the  $T_1$  state of which the first phosphorescence band (0–0 transition) is at about  $19\,200\text{ cm}^{-1}$  (2.38 eV) in ethanol.<sup>3,19</sup> Also, our previous TD-DFT calculations showed that

**SCHEME 1: Diagram of the Primary Photoprocesses in 1-Nitronaphthalene<sup>a</sup>**


<sup>a</sup> The sub-100 fs decay of the initially excited singlet state is concluded from previous fluorescence up-conversion experiments, and the picoseconds accumulation of the  $T_1$  state is observed in the present transient absorption experiments.

there is a near 1 eV difference between the calculated  $S_1$  energy (3.3279 eV) and the calculated  $T_1$  energy (2.3326 eV) in methanol.<sup>5</sup> Therefore, as the system transits from the initially excited singlet to the state to which it couples (intermediary state) and down to the fully relaxed  $T_1$  state, this energy must be released to the solvent, a process known to occur in the picoseconds time scale.<sup>20,21</sup> A simplified diagram of the overall process is included in Scheme 1. Further evidence of such cooling comes from the observed spectral reshaping implied by the different time constants at different wavelengths. In effect, a narrowing of the main band centered at 590 nm is evident, where in methanol, the width goes from 4900  $\text{cm}^{-1}$  at 1 ps to only 3780  $\text{cm}^{-1}$  at 150 ps. According to these observations, the visible-region spectra (shown in Figures 5 and 6) at intermediate times should correspond to the overlap of the spectrum of relaxed  $T_1$  molecules with that of its precursor and also including other upper vibrationally hot intermediaries transited by the system as it progresses downward in energy due to the interactions with the solvent (vibrational cooling).

Taking into account the aforementioned relative energies, the  $T_1$  formation dynamics should have a vibrational cooling component; therefore, we further investigated the influence of the solvent environment in the signal growth at 540 nm. We picked this wavelength because it is off center of the main  $T_1$  band where the effects of vibrational relaxation are frequently large due to band narrowing and/or blue-shifting of the band.<sup>20–25</sup> Results are included in Figure 7. As this figure shows, the main behavior of a one to tens of picoseconds signal growth is maintained in every solvent. There are clear but moderate differences in the biexponential rise times observed in the different solvents (see Table 1). For example, the second time constant goes from 8.4 ps in methanol to 10.7 ps in  $\text{CCl}_4$ . However, it is obvious that the changes are not as remarkable as those seen in other systems where the signal evolution is known to be exclusively due to vibrational relaxation. In such cases, there are examples where the solvent without hydrogen atoms ( $\text{CCl}_4$ ) produces substantially slower relaxation. In those systems it has also been seen that the cooling dynamics are accelerated by a factor of about 1.4 when going from  $\text{CHCl}_3$  to  $\text{CDCl}_3$ .<sup>20</sup> From the moderate solvent effects in our experiments, and since the main feature of the spectral evolution in Figures 5 and 6 is the growth of transient absorption signals, we consider that the process of formation of the fully relaxed  $T_1$  state involves state conversion from the intermediate or receiver state and also, to some extent, vibrational cooling as evidenced by the band narrowing, biexponential behavior, and wavelength dependent time constants. That is, the accumulation of population in the phosphorescent  $T_1$  state due to internal conversion steps cannot be completely differentiated from the vibrational



**Figure 7.** Transient absorption results for 1-nitronaphthalene in several solvents at 540 nm. Colored solid lines indicate fits to double-exponential rising terms to a constant level. The fast features at  $t = 0$  are due to the coherent interaction between the pump and probe pulses and are not included in the data analysis.

relaxation within this electronic state as both processes appear to be occurring in similar time scales.

Considering that the intermediate observed here acts as a receiver state in the triplet manifold, the  $\sim 1$  to  $\sim 16$  ps accumulation of  $T_1$  population ( $T_n \rightarrow T_1$ ) appears to be significantly slower in comparison with what is most commonly observed for internal conversion to the lowest energy singlet excited-state of a molecule when it is optically excited into an upper singlet.<sup>23,24,26–32</sup> There are, however, examples of  $S_n \rightarrow S_1$  processes, even in alternating aromatic compounds, which occur in a slower time scale of a few picoseconds.<sup>28,33–35</sup> It has been concluded that such slow internal conversion in the singlet manifold occurs in cases of weak coupling between states with a somewhat large energy gap ( $\sim 1$  eV).<sup>33</sup>

Concerning the triplet manifold, there are several reports in the literature of long-lived (picoseconds) upper vibronic triplet states, including carotenoids,<sup>36</sup> oligo(*p*-phenylenevinylene)s,<sup>37</sup> aromatic carbonylic compounds,<sup>9,38</sup> and nitrobenzaldehydes.<sup>39</sup> Particularly relevant for the present experiments, measurements of the decay of upper triplet states ( $T_n$ ) formed through direct  $T_1 \rightarrow T_n$  optical excitation of several substituted naphthalenes indicate that the lifetime of the upper triplet states lie in the  $\sim 10$  to  $\sim 60$  ps time range.<sup>40,41</sup> We consider that the time scales observed in our measurements are fully consistent with those determinations, and that such slow relaxation into the  $T_1$  state is probably related to a weak coupling between the phosphorescent state and the intermediate triplet state.<sup>37</sup>

As already mentioned, our previous calculations at the TD-DFT level of theory do suggest the existence of a nearly  $S_1$ -isoenergetic triplet state with a partial  $n-\pi^*$  character (third triplet state at the DFT level of theory).<sup>5</sup> With the currently available theoretical results, this state should be considered as a candidate to account for the rapid singlet to triplet crossing and also as the intermediate state observed in the present experiments at wavelengths below 400 nm. It is clear however, that more sophisticated excited-state calculations are necessary to fully understand the photophysics of nitroaromatic compounds. Particularly interesting would be searches for state crossings in the potential energy surfaces, theoretical estimates of the spin-orbit coupling matrix elements, and also accurate predictions of the most stable geometries for the excited states of 1-NN.

The TD-DFT calculations included in a recent experimental and theoretical study of 1-nitropyrene by Crespo-Hernández and co-workers also point toward the participation of the third triplet state in the intersystem crossing of this molecule.<sup>4</sup> Agreeing with our previous up-conversion measurements,<sup>11</sup> in the case of 1-nitropyrene, the decay of the first singlet excited-state was observed to be biexponential, occurring in the one to a few picoseconds time scale. Such a slower first step ( $\sim 7$  ps) makes the population of any intermediary state stay in the steady-state regime without significant accumulation of population. Consistently, for 1-nitropyrene, the  $T_1$  state was observed to be formed in a similar time scale as the  $S_1$  decays.

Other experiments which shed light into the photophysics of nitroaromatic compounds were recently completed by Vauthey et al.<sup>42</sup> In those studies it was shown that when the size of the aromatic system is increased, going from 1-nitropyrene to 3-nitroperylene, the lifetime of the  $S_1$  state is increased significantly (from a few picoseconds in the former, up to several hundreds of picoseconds for the latter). As the authors indicate, a probable explanation of this dramatic change is related to the stabilization of the  $S_1$  state in 3-nitroperylene in comparison with 1-nitropyrene. In this logic, a significant stabilization with respect to the  $n-\pi^*$  triplet would then impede or significantly reduce the coupling to this state, making the  $S_1$  state longer-lived. Such indirect evidence is consistent with the participation of upper triplet states in the photophysics of several of the smaller polycyclic nitroaromatic molecules.<sup>1-4,42</sup>

## Conclusions

The most relevant result of this study is the observation that the ultrafast fluorescence decay and the formation of the relaxed  $T_1$  state occur in distinctly different time scales, where the former one takes place within 100 fs while the latter one takes a few tens of picoseconds to be completed. These results support the notion that in the transit from the optically excited-state to the lowest vibroelectronic state of the triplet manifold, an intermediate state mediates the population transfer between the singlet and triplet manifolds. Although the involvement of this type of state in the photophysics of nitroaromatics has been suggested previously on the basis of their high triplet yield and some theoretical results, this is the first direct observation of the participation of an intermediary state. In addition, from the details of the spectral evolution which includes some typical signatures of a vibrational relaxation processes, it appears that during the triplet manifold relaxation both the cooling and the [intermediary]  $\rightarrow T_1$  state crossing occur in similar time scales between  $\sim 1$  and  $\sim 16$  ps. Such slow conversion is different from what is most commonly observed in the singlet manifolds where the singlet to singlet internal conversion is typically ultrafast. We consider that this is due to a large energy gap, of about 1 eV, between the postulated receiver state and the phosphorescent triplet.

**Acknowledgment.** We are thankful to Professor Ahmed H. Zewail and the California Institute of Technology for the donation of equipment used in this study. For financial support we are thankful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, grant 42663Q).

**Supporting Information Available:** INN/methanol 590 nm single-wavelength scan with a flow cell as well as coefficients and time constants for all the single-wavelength  $\Delta OD$  vs delay traces for the methanol and benzene systems of this contribution. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2074.
- (2) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *Chem. Lett.* **1980**, 407.
- (3) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- (4) Crespo-Hernández, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313.
- (5) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358.
- (6) El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- (7) Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- (8) Damschen, D. E.; Merritt, C. D.; Perry, D. L.; Scott, G. W.; Talley, L. D. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2268.
- (9) Aloïse, S.; Ruckebusch, C.; Blanchet, L.; Réhault, J.; Buntinx, G.; Huvenne, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 224.
- (10) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwarra, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- (11) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (12) Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2002**, *74*, 19.
- (13) Ekvall, K.; Meulen, P. v. d. M. M.; Dhollande, C.; Berg, L.-E.; Pommeret, S.; Naskrecki, R.; Mialocq, J.-C. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2340.
- (14) Peon, J.; Polshakov, D.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6428.
- (15) Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1159.
- (16) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153.
- (17) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- (18) Hurley, R.; Testa, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1949.
- (19) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- (20) Sukowski, U.; Seilmeier, A.; Elsaesser, T.; Fischer, S. F. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4094.
- (21) Tan, X.; Gustafson, T. L.; Lefumeux, C.; Burdzinski, G.; Buntinx, G.; Poizat, O. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3593.
- (22) Kasajima, T.; Akimoto, S.; Sato, S.-i.; Yamazaki, I. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3268.
- (23) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 312.
- (24) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256.
- (25) Pigliucci, A.; Duvanel, G.; Daku, L. M. L.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6135.
- (26) Nishimura, K.; Rondonuwu, F. S.; Fujii, R.; Akahane, J.; Koyama, Y.; Kobayashi, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 68.
- (27) Kang, T. J.; Ohta, K.; Tominaga, K.; Yoshihara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 29.
- (28) Lenzer, T.; Oum, K.; Seehusen, J.; Seidel, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3159.
- (29) Neuwahl, F. V. R.; Foggi, P. *Laser Chem.* **1999**, *19*, 375.
- (30) Ohta, K.; Naitoh, Y.; Tominaga, K.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3973.
- (31) Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P.; Burdzinski, G. T.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10483.
- (32) Radloff, W.; Stert, V.; Freudenberg, T.; Hertel, I. V.; Jouvot, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Solgadi, D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 20.
- (33) Tripathy, U.; Kowalska, D.; Liu, X.; Velate, S.; Steer, R. P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5824.
- (34) Yu, H.-Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9845.
- (35) Aloïsi, G. G.; Elisei, F.; Latterini, L.; Marconi, G.; Mazzucato, U. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *105*, 289.
- (36) Rondonuwu, F. S.; Watanabe, Y.; Fujii, R.; Koyama, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 292.
- (37) Oseki, Y.; Fujitsuka, M.; Hara, M.; Cai, X.; Sugimoto, A.; Majima, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16727.
- (38) Cai, X.; Sakamoto, M.; Hara, M.; Sugimoto, A.; Tojo, S.; Kawai, K.; Endo, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 1209.
- (39) Heinz, B.; Schmierer, T.; Laimgruber, S.; Gilch, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *199*, 274.
- (40) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9709.
- (41) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4657.
- (42) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3823.

## Excited-State Dynamics of Nitrated Push–Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds

Elisa Collado-Fregoso, Jimena S. Zugazagoitia, Eddy F. Plaza-Medina, and Jorge Peon\*

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

*Received: June 8, 2009; Revised Manuscript Received: September 14, 2009*

We present a study of the dynamics following photoexcitation in the first electronic band of NO<sub>2</sub>-*para*-substituted nitronaphthalenes. Our main goal was to determine the interplay between the nitro group, electron-donating substituents, and the solvent in defining the relative excited-state energies and their photoinduced pathways. We studied 4-nitro-1-naphthylamine and 1-methoxy-4-nitronaphthalene in solution samples through femtosecond fluorescence up-conversion and transient absorption techniques. In all solvents, both compounds have ultrafast fluorescence decays, showing that, similarly to the parent compound 1-nitronaphthalene, these molecules have highly efficient S<sub>1</sub> decay channels. The evolution of the transient absorption signals in the visible region reveals that for the methoxy-substituted compound, independently of solvent polarity, the photophysical pathways are the same as in 1-nitronaphthalene, namely, ultrafast intersystem crossing to an upper triplet state (receiver T<sub>n</sub> state) followed by relaxation into the lowest energy phosphorescent triplet T<sub>1</sub>. In contrast, for the amino-substituted nitronaphthalene, the excited-state evolution shows a strong solvent dependence: In nonpolar solvents, the same type of intersystem crossing through an upper receiver triplet state dictates the photochemistry. However, in methanol, where the first singlet excited state shows an important solvent-induced stabilization, we observed typical signals of the repopulation of the electronic ground state in the time scale of less than 1 ps followed by vibrational cooling within S<sub>0</sub>. Excited-state calculations at the time-dependent density functional level with the PBE0 functional give an approximate characterization of the states involved and appear to correlate well with the experimental results as they show that the S<sub>1</sub> state of the amino compound is stabilized with respect to upper triplet states only in the polar solvent. These findings sustain and illustrate the recent view that the intersystem crossing channel so prevalent in nitroaromatic compounds is related to an energy coincidence between the π–π\* first singlet excited state and upper triplet states with n–π\* character. Our results indicate through direct observations that if the S<sub>1</sub> state is sufficiently stabilized, other rapid decay channels like internal conversion to the ground state will minimize the transfer of population to the triplet manifold.

### Introduction

When a nitro group is directly bonded to an aromatic system, it drastically changes the photochemistry of the molecule. First, the –NO<sub>2</sub> nonbonding orbitals greatly increase the spin–orbit coupling of the spectroscopic singlet states with the triplet manifold.<sup>1–10</sup> This feature makes most nitrated polycyclic aromatics virtually nonfluorescent but highly phosphorescent, and also determines that all of the secondary bimolecular photochemistry, such as, for example, electron and proton transfer, occurs from the lowest energy triplet state.<sup>11–13</sup> Another influence of this group is that, acting as an electron-withdrawing substituent, it allows an extension of the ring aromaticity, which stabilizes electronically excited states with transition dipole moments aligned in the direction of the –NO<sub>2</sub> group, also giving these states a charge-transfer character. Such effect makes nitroaromatics have their first UV–vis absorption bands at significantly longer wavelengths in comparison with the unsubstituted aromatics (1-nitronaphthalene vs naphthalene, 9-nitroanthracene vs anthracene, 1-nitropyrene vs pyrene, etc.).<sup>14–18</sup> Related to their environmental photochemistry, it has been established that nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are considerably more photoreactive than the respec-

tive unsubstituted polyaromatics.<sup>19–23</sup> Although several channels may contribute to NPAH's environmental and solution photochemistry, one of the most important ones is a direct rearrangement of the –NO<sub>2</sub> group leading to the formation of the respective aryloxy radical (Ar–O•) and photodetachment of nitric oxide (NO•).<sup>24</sup> This channel has been observed in nitrobenzene, 9-nitroanthracene, some 10-substituted 9-nitroanthracenes, 1-nitropyrene, and 6-nitrobenzo[*a*]pyrene,<sup>16,25–28</sup> but not in nitronaphthalenes like the ones of the present study, where only secondary bimolecular photochemistry of the T<sub>1</sub> state has been observed.<sup>11–14,29</sup>

The efficient photogeneration of highly reactive species, like the triplet states as well as the Ar–O• and NO• fragments, has made nitroaromatic compounds interesting candidates for photodynamic therapies,<sup>25,30,31</sup> and useful initiators in photopolymerization schemes.<sup>32,33</sup> These potential applications and their remarkable photochemistry make it important to understand the dynamics of their electronically excited states through experiments which resolve the system's evolution immediately after the photon absorption event. As mentioned previously, the most determinant feature of nitroaromatic's photochemistry is their highly efficient intersystem crossing (this includes the case of the NO• releasing compounds where the photodissociation channel occurs with a low yield in parallel with the principal

\* Corresponding author. E-mail: jpeon@servidor.unam.mx.



$T_1$  formation channel<sup>16,28</sup>). From the early studies of Hamanoue and Mikula,<sup>4,14</sup> it has been suggested that the efficient triplet formation in these molecules is related to the presence of upper triplet states, which exist at energies similar to that of the  $S_1$  state. These “receiver” triplet states have been considered to have electronic configurations, which involve the excitation from the nonbonding orbitals ( $T_n$  states with  $n-\pi^*$  character at higher energies than the phosphorescent triplet  $T_1$  of  $\pi-\pi^*$  character,<sup>6,7,14</sup> consistently with selection rules for transitions between manifolds<sup>34</sup>). Actually, recent calculations at the time-dependent density functional theory (TD-DFT) level do predict the existence of such type of upper triplet states in molecules like 1-nitronaphthalene and 1-nitropyrene, where it has been determined that it is probably the third triplet state  $T_3$  that most contributes to the manifold crossing as it has at least a partial  $n-\pi^*$  character and lies at a slightly lower energy than the  $S_1$  state in solution.<sup>15,17</sup>

Our group recently completed a series of femtosecond fluorescence and transient absorption studies, which indicate that the singlet–triplet crossing in polycyclic nitrated compounds can occur in an ultrafast time scale, giving rise to intermediary states within 100 fs. These states were assigned as those suggested by Hamanoue and Mikula (triplet,  $n-\pi^*$  states) and were observed directly for the first time in 1-nitronaphthalene.<sup>35</sup> The relaxation of the system into the lowest energy phosphorescent triplet state was observed to be completed in a slower time scale of more than 10 ps due to internal conversion and vibrational cooling within the triplet manifold. In these latter steps, the system is required to release about 1 eV of energy to the medium.

In this contribution, we further explore the details of the manifold crossing in nitroaromatics. Specifically, we inquire whether the typical photophysical pathway can be altered by stabilization of the  $S_1$  state. We addressed this question through direct measurements of the excited-state evolution of 1-nitronaphthalenes with an additional electron-donating substituent at the  $\text{NO}_2$ -*para* position. We have observed how with the additional groups, variations in the polarity of the solvent environment can limit the intersystem crossing channel. In particular, we made comparisons between two substituted nitronaphthalenes: 4-nitro-1-naphthylamine (NNA) and 1-methoxy-4-nitronaphthalene (MNN). Next, we make a brief review of the relevant aspects of these two molecules.

For MNN, it has been established that all of the photochemistry is due to secondary bimolecular reactions of the triplet state, including substitution and electron transfer, indicating that rapid intersystem crossing from the first excited singlet state is the main primary photoinduced pathway. The absorption from the (phosphorescent) triplet state of this molecule has also been identified in flash photolysis experiments.<sup>12,13</sup> While the fluorescence from the compound is undetectable by steady-state methods, implying a quantum yield ( $\phi_{\text{fluor}}$ ) of less than  $10^{-3}$ ,<sup>13</sup> the quantum yields for singlet oxygen formation in MNN in  $\text{O}_2$ -saturated benzene and acetonitrile solutions are 0.4 and 0.36, respectively, which correspond to an approximate lower limit of the triplet quantum yield.<sup>13</sup>

NNA is almost nonfluorescent ( $\phi_{\text{fluor}} \approx 10^{-5}$  in a 77 K matrix,<sup>32</sup> with fluorescence centered at 462 nm). Nanosecond flash photolysis experiments by Capellos et al. also have detected the  $T_n \leftarrow T_1$  transient absorbance of this compound in benzene and polymethyl methacrylate (PMMA) in solution at room temperature and at  $-150$  °C. However, when the photolysis was made in methanol solution, in the time scale of nanoseconds and microseconds, no transient species was detected.<sup>29</sup> In this

contribution, we include the first detailed description of the femtosecond and picosecond dynamics of MNN and NNA, which clarifies the early photodynamics of both compounds, including the participation of intermediary states as well as the solvent dependence in NNA.

To get an idea of the orbitals involved in the different electronic states that participate in the studied phenomena, we include TD-DFT calculations on MNN and NNA considering solvent effects through the polarizable continuum model (PCM). This level of calculations is a cost-efficient way to estimate the character of the transitions (charge transfer,  $\pi-\pi^*$  vs  $n-\pi^*$ ) and to determine if the solvent affects in the same way the different states that may participate in the intersystem crossing channel and overall photodynamics.

## Methodology

**Experimental Methods.** High-performance liquid chromatography grade methanol and cyclohexane, and anhydrous benzene were obtained from Aldrich. MNN and NNA were acquired from Aldrich and recrystallized from methanol and ethanol, respectively, before used. Steady-state absorption spectra of the solutions were taken in a Cary-50 spectrophotometer (Varian) in 1 mm quartz cells. Our setup for femtosecond fluorescence up-conversion has been described in detail previously.<sup>36</sup> A 100 fs pulse train was generated in a standard 100 MHz Ti:Sapphire oscillator, and the excitation pulses were generated by frequency doubling in a 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal. The polarization of the second harmonic beam (pulse energy at the sample: 0.2 nJ) was rotated to the magic angle with a half wave plate before it was focused into a 1 mm path length flow cell containing the samples. The fluorescence was refocused with the aid of a pair of parabolic mirrors, and the emission intensity was time-resolved by sum frequency mixing it with a vertically polarized and temporally delayed pulse from the remaining fundamental in another 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal. The sum-frequency mixing signal with horizontal polarization was refocused into a double monochromator and detected with a photomultiplier tube connected to a lock-in amplifier referenced to a 200 Hz optical chopper in the path of the pump beam. The instrument response function for our up-conversion measurements was determined for the different experimental conditions (sample and excitation wavelengths) through cross-correlation measurements between the gate pulses and the Raman scattering of the second harmonic pulses by the solvents. For all experiments, back to back solvent-only scans were taken to ensure that the rapid signals we observed for the solutions were not present in the solvent-only traces.

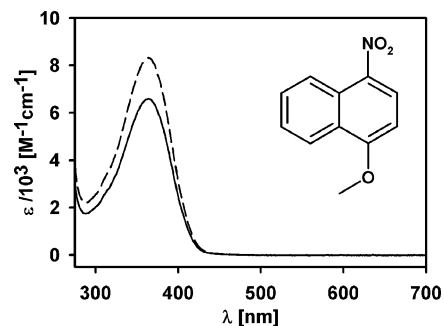
The setup for our transient absorption measurement has been described elsewhere.<sup>35</sup> It is based on a 1 kHz pulse train from a regeneratively amplified femtosecond laser ( $\sim 150$  fs, 0.5 mJ/pulse). About 1% of the energy of the main beam was used to generate a white light continuum in a 1 mm z-cut Sapphire plate, and the rest was used to generate the pump beam by passing it through a frequency doubling 0.5 mm  $\beta$ -BBO crystal. The second harmonic pulse train was then separated from the remaining fundamental with a dichroic mirror, and its polarization was adjusted to the magic angle with respect to the polarization of the probe pulse (horizontal) and focused approximately 6 cm after the sample for a beam diameter of 0.8 mm at the sample, a diameter at least 4 times larger than the probe beam spot size as measured by the knife-edge technique. The pulse energy for most experiments was 50  $\mu\text{J}$  except for the samples in benzene where the pulse energy needed to be reduced to less than 10  $\mu\text{J}$  to avoid two-photon excitation of

the solvent. After traversing a 1 mm flow cell (MNN and NNA/benzene measurements), or a 0.45 mm free-flowing jet (NNA/methanol) with the solution sample, the probe beam was focused into a 10 cm focal-length monochromator and detected with a photodiode connected to a lock-in amplifier referenced to an optical chopper operating at the third subharmonic of the 1 kHz amplified pulse train. With this, the pump pulse train was synchronized and phase-adjusted with the white light train so that the sample received only one of every three second harmonic pulses. The instrumental response function for each probe wavelength, sample (jet or flow cell), and alignment condition was estimated from the  $t = 0$  signal from the solvent alone due to cross-phase modulation between the pump and the continuum pulse and is indicated in the respective tables of the results section. Transient absorption spectra at long delay times were taken by scanning the detection wavelength of the monochromator while detecting the transient absorption signal. These spectra were taken to identify transient species that persist at long times ( $t > 100$  ps), and to scale single-wavelength time traces. Because there is no spectral evolution at such long times, correction for the dispersion of the different probe wavelengths was unnecessary.<sup>37</sup> For the NNA/methanol experiments, where the signals have fast decays, short time scans (up to 5 ps) at all of the different wavelengths were taken on the same day with the same exact experimental condition to ensure that the relative  $\Delta$ Abs measurements were correct and to scale the long single-wavelength time scans taken on different days. For all experiments, the integrity of the sample was verified by UV-vis spectroscopy throughout the data acquisition and replaced frequently to avoid the appearance of photoproducts. All experiments were performed at room temperature ( $20 \pm 1$  °C) under aerated conditions.

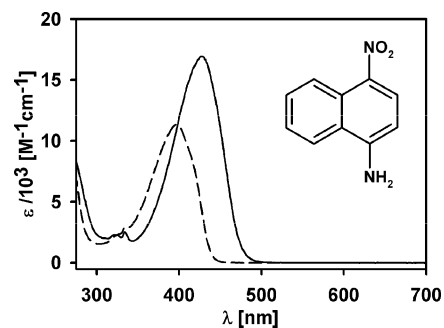
**Computational Methods.** Properties of the low-lying excited states of MNN and NNA were calculated with the TD-DFT method using the 6-311++G(d,p) basis set and the PBE0 hybrid functional. We have chosen this particular functional because it has been shown that, given a large enough base, it gives an adequate description of two ring systems (naphthalenic).<sup>15,38,39</sup> Because solvent effects play a central role in our experiments, we considered the effects for benzene and methanol solutions through the Polarizable Continuum Model (PCM, nonequilibrium solutions for the TD-DFT calculations). The vertical transition energies correspond to the ground-state-optimized geometry with the same basis set, functional, and solvent model. Stationary points without imaginary frequencies were verified, keeping the default thresholds for self-consistency and optimization. For all calculations, the Gaussian 03 program was used.<sup>40</sup>

## Results and Discussion

**Steady-State Spectroscopy.** Our study focuses on the dynamics following excitation in the first electronic band of MNN and NNA. Figures 1 and 2, respectively, show the steady-state absorption spectra in the region of the first electronic transition for both compounds in methanol and benzene. As can be seen, these molecules have a symmetric and well-defined first electronic band in the near UV that are similar in both shape and oscillator strength to the first electronic transition seen in 1-nitronaphthalene. In this parent compound, the UV-vis spectra and previous TD-DFT and CNDO-CI calculations indicate that the first band is associated with a nearly short axis polarized,  $\pi-\pi^*$  type transition to the first excited singlet state. This state resembles the  ${}^1B_{2u}$  state of naphthalene in the oscillator strength of the transition, the direction of the transition dipole moment, and the types of orbitals involved.<sup>15</sup> Similarly to other



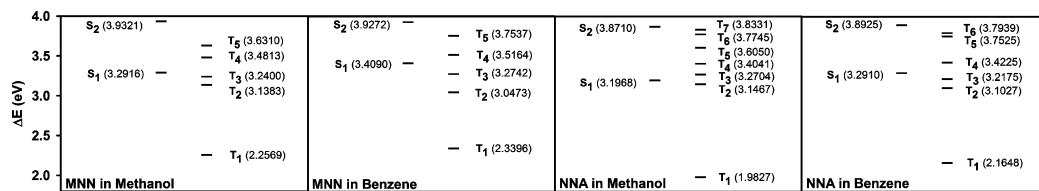
**Figure 1.** Molecular structure of 1-methoxy-4-nitronaphthalene and steady-state absorption spectra in benzene (---) and methanol (—).



**Figure 2.** Molecular structure of 4-nitro-1-naphthylamine and steady-state absorption spectra in benzene (---) and methanol (—).

1-substituted naphthalenes, this kind of transition becomes highly stabilized due to an extension of the conjugation along the short axis of the molecule thanks to the electron-withdrawing character of the nitro group at the  $\alpha$  position. The systems of our study also show this characteristic first band except that the  $\pi$ -electron-donating groups at the  $\text{NO}_2$ -*para* position further stabilize the first transition due to an increased charge-transfer character from the “push-pull” effect. This first band has its maximum at 364 nm for MNN in both solvents and at 396 and 427 nm for NNA in benzene and methanol, respectively. In both compounds, the band remains a mid intensity transition with absorption coefficients at the maximum between  $6 \times 10^3$  and  $17 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . From Figure 2, it is clear that the amino-substituted compound allows for a marked solvatochromic effect in going from benzene to methanol, where the transition energy is lowered from 3.13 to only 2.90 eV. Such an important change in the steady-state spectra can be related to an intramolecular charge-transfer process that takes place upon excitation, as it happens with the similar compound *para*-nitroaniline. For this last compound, it has been established that the charge transfer from the amino to the nitro group leads to a vast change on the dipole moment upon excitation, which in turn causes the compound's molecule to be very sensitive to the nature and polarity of the solvent.<sup>41,42</sup> On the other hand, for MNN, the first transition is practically insensitive to the solvent polarity ( $\sim 3.40$  eV). Because the objective of the present study was to observe differences in the photophysics associated with changes in the relative energy of the first singlet excited state, the different behavior of the first transition of NNA in going from the nonpolar to the polar solvent will serve to suggest the importance of particular energy coincidences between the  $S_1$  state and the triplet manifold.

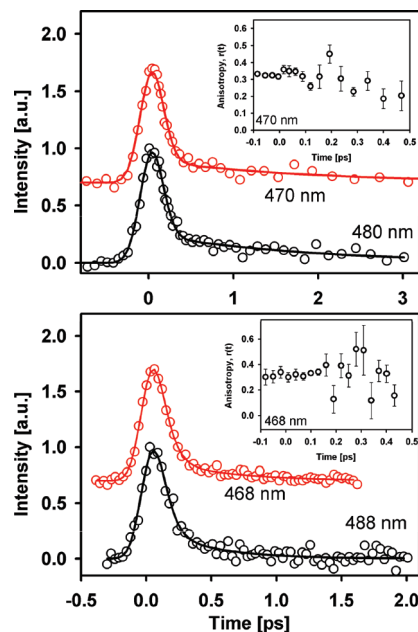
**Excited-State Calculations.** To obtain more insights into the nature of the first electronic transitions, we made a series of excited-state calculations at the TD-DFT level accounting for the solvent effects through the PCM model. The calculated



**Figure 3.** Excited-state energy diagrams for 1-methoxy-4-nitronaphthalene (MNN) and 4-nitro-1-naphthylamine (NNA) at the TD-DFT/6-311++G(d,p) level of theory with the PBE0 functional and the PCM model for solvation effects in benzene and methanol. Calculations correspond to the DFT ground-state-optimized geometry with the same functional, basis set, and solvent model.

energies of the low-lying excited states of MNN and NNA at the ground-state-optimized geometries are shown in Figure 3. Both in MNN and in NNA, the nitro group is twisted out of the naphthalenic plane by an angle between 15.95° (NNA/methanol) and 26.22° (MNN/methanol) due to a balance between the steric hindrance with the hydrogen at the peri position and the NO<sub>2</sub> conjugation with the rings. In MNN, the methoxy substituent in both solvents is aligned practically into nearly full coplanarity to increase the  $\pi$  interaction with the ring system (considers the plane defined by the C<sub>aromatic</sub>–O–C<sub>methyl</sub> bonds). On the other hand, the NH<sub>2</sub> geometry in NNA shows differences depending on the solvent. In benzene, there is a clear wagging of the amino hydrogen atoms, whereby the N–H bonds define dihedral angles of 19.65° and 11.55° with respect to the naphthalenic plane (both hydrogens on the same side of this plane). On the other hand, in methanol, both N–H bonds lie practically in the same plane of the ring system (dihedral angles of less than 4°, and maintaining all of the NH<sub>2</sub> atoms nearly in the same plane). Optimized coordinates and depictions of these structures are included in the Supporting Information. The much better coplanarity of the NH<sub>2</sub> atoms for NNA in methanol indicates a larger overall conjugation in this system, which is in turn related to the solvatochromism observed for the first transition in this solvent.

The TD-DFT-calculated first electronic transitions show a typical deviation from the experimental result for this method of between 0.11 eV (MNN in benzene) and 0.297 eV (NNA in methanol). The first singlet–singlet electronic transition for both molecules in both solvents has a HOMO–LUMO character with a larger than 0.6 TD-DFT coefficient (see Supporting Information for geometries, transition coefficients, and orbital depictions). Diagrams of the Kohn–Sham orbitals indicate that the HOMO orbitals have the same distribution of nodal planes as 1-nitronaphthalene’s HOMO and naphthalene’s a<sub>u</sub> frontier orbital in the rings. Similarly, the LUMO orbitals have the same nodal plane distribution as 1-nitronaphthalene’s LUMO and show large contributions from the basis functions at the atoms of the nitro group. Such inspection allows a characterization within this level of theory of the first optical transition as dominated by a  $\pi$ – $\pi^*$  character, for both MNN and NNA. The transition dipole moment from the ground state is in fact nearly parallel with the short molecular axis (from 3.0° for MNN/methanol to 1.3° for NNA/methanol with respect to the inner naphthalenic C=C bond). It should be mentioned that the lowest energy triplet state is again dominated by the same  $\pi$ – $\pi^*$  transition (HOMO–LUMO, coefficient >0.7), similarly to what has been pointed out for 1-nitronaphthalene on the basis of theoretical<sup>14,15</sup> and experimental results.<sup>6,7</sup> Relevant for the present discussion, the TD-DFT calculations also indicate that for MNN in both solvents and for NNA in benzene, the S<sub>1</sub> state lies slightly above the two upper triplet states T<sub>2</sub> and T<sub>3</sub>. This same feature has been observed and discussed previously in more detail for 1-nitronaphthalene.<sup>15</sup> Both of these triplet states have contributions from multiple single-electron excitations, which include, among

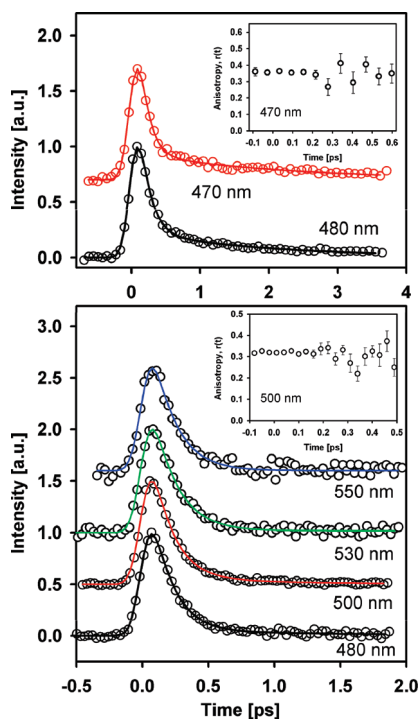


**Figure 4.** Fluorescence up-conversion results for 1-methoxy-4-nitronaphthalene in benzene (top) and methanol (bottom). Solid lines indicate fits for biexponential decays convoluted with the instrument response function. Insets show anisotropy results. For clarity, traces at different wavelengths have been shifted in the ordinate axis.

others, the HOMO-2–LUMO and HOMO-3–LUMO transitions. Visual inspection of the orbitals involved shows that such excitations give these two upper triplet states at least a partial  $n$ – $\pi^*$  character. Interestingly, for the NNA system, the TD-DFT results indicate that the S<sub>1</sub> state is stabilized below the T<sub>3</sub> state in methanol (see Figure 3).

**Femtosecond-Resolved Fluorescence Measurements.** Compounds with negligible fluorescence quantum yields can have significant fluorescence signals when the spontaneous emission is resolved within the first few hundreds of femtoseconds following photoexcitation.<sup>43,44</sup> Characteristic examples of this are polycyclic nitroaromatic compounds that had previously been termed nonfluorescent, but where up-conversion experiments have been able to follow the subpicosecond decay of their S<sub>1</sub> state.<sup>36</sup> Following emission signals from these states is of great value in photophysical studies because this allows a much clearer interpretation of the results from other experiments like transient absorption where several species will contribute to the signals. Figures 4 and 5 show representative results of femtosecond up-conversion measurements on MNN and NNA. For both compounds, it was possible for the first time to make direct observations of their fluorescence decays.

First, for MNN, the sum-frequency signals in both methanol and benzene decay as biexponential functions. The characteristic times and coefficients for representative traces are included in the first two rows of Table 1. Here, a sub-100 fs component accounts for more than 90% of the signal’s amplitude, and the



**Figure 5.** Fluorescence up-conversion results for 4-nitro-1-naphthylamine in benzene (top) and methanol (bottom). Solid lines indicate fits for biexponential decays convoluted with the instrument response function. Insets show anisotropy results. For clarity, traces at different wavelengths have been shifted in the ordinate axis.

**TABLE 1: Curve-Fitting Parameters for Selected Fluorescence Up-Conversion Traces of 1-Methoxy-4-nitronaphthalene (MNN) and 4-Nitro-1-naphthylamine (NNA) in Benzene and Methanol<sup>a</sup>**

compound	solvent	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fluo}}$ [nm]	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$	$\tau_2$ [ps]
MNN	methanol <sup>b,f</sup>	396	468	0.94	0.07	0.06	0.52
MNN	benzene <sup>b,c,g</sup>	389	470	0.96	$\leq 0.07$	0.04	1.84
NNA	methanol <sup>d,f</sup>	395	498	0.96	0.17	0.04	1.79
NNA	methanol <sup>d,e,h</sup>	415	500	0.95	0.15	0.05	0.78
NNA	methanol <sup>d,h</sup>	415	550	1	0.17		
NNA	benzene <sup>d,i</sup>	410	490	0.96	0.13	0.10	2.13

<sup>a</sup> Data are described by single- or double-exponential functions,  $I(t) = \sum a_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$ , convoluted with the instrument response function. The sum of parameters  $a_1$  and  $a_2$  is normalized to one. The estimated errors in the time constants are shown in the following footnotes. <sup>b</sup> Between 9% and 17%. <sup>c</sup>  $\tau_1$  value is below the instrumental resolution. <sup>d</sup> Between 3% and 16%. <sup>e</sup>  $\tau_2$  has an estimated error of 20%. Instrument response functions are shown in the following footnotes. <sup>f</sup> 190 fs. <sup>g</sup> 320 fs. <sup>h</sup> 150 fs. <sup>i</sup> 230 fs.

rest is associated with a second exponential term with time constants of about 0.5 ps for MNN in methanol and 1.8 ps for MNN in benzene. Since for this compound it has been seen that the main photoinduced channel is the formation of the first triplet state,<sup>12,13</sup> these measurements reflect the ultrafast wave packet evolution in the  $S_1$  potential energy surface and loss of population due to radiationless transitions (see below, transient absorption results and kinetic model). The existence of a double-exponential decay appears to be somewhat common in nitrated polyaromatics because the same has been observed in other systems such as 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysenes, and 3-nitrofluoranthene.<sup>17,36</sup>

The insets in Figure 4 show fluorescence anisotropy determinations for MNN, which were calculated directly according to  $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp})$  from traces resolving the parallel

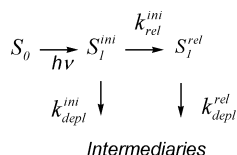
( $I_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $I_{\perp}$ ) components of the spontaneous emission with respect to the excitation polarization axis. The  $r(t)$  measurements were made to distinguish if during the first exponential decay there was a significant change in the transition dipole direction, which would speak about a possible change in the electronic state responsible for the emission. The anisotropy measurements show an initial value consistent with nearly parallel absorption and emission transitions ( $\sim 0.3$ ). Despite the double-exponential form of the fluorescence intensity, the  $r(t)$  trace does not show any sharp changes in time scale of the decay of the  $\sim 70$  fs component, but only a slow decay consistent with the rotational relaxation of the excited-state population, which is not completed before the emission has fully decayed.

In the same way as MNN, for the amino-substituted compound, the fluorescence can only be detected in the femtosecond and few picoseconds time scale. For the NNA/methanol system, the fluorescence signal obeys a single- or double-exponential decay depending on the detection wavelength, with time constants below 200 fs for the fast (or only) component, and between  $\sim 0.8$  and  $\sim 1.8$  ps for the slower component. The results are summarized in the last rows of Table 1. Changing the excitation wavelength from 395 to 415 nm has negligible effects in the decays. For the NNA/benzene system, again double-exponential decays are seen where the fast time constant is around 130 fs and the slower one is between  $\sim 1.8$  and  $\sim 2.1$  ps. Once more, for this compound, the anisotropy measurements (insets in Figure 5) indicate that there are no changes in the direction of the transition dipole moment as the fast exponential term decays, leaving the smaller contribution of the longer component. A complete set of tables with fluorescence up-conversion fitting parameters for both MNN and NNA can be found in the Supporting Information.

Following the interpretation in our previous studies of NPAHs,<sup>36</sup> the biexponential decay of  $S_1$  is associated with a kind of local relaxation of the excited-state from the original geometry accessed by vertical transition. Because the anisotropy of the emission is maintained throughout the biexponential decay, and considering the time scales, these signals are most likely related to wave packet like motion of the nitro group within the same singlet potential energy surface (possibly, also including some inertial motion of the solvent molecules). This interpretation is also consistent with recent experimental and computational results on 1-nitropyrene by Crespo-Hernández et al.,<sup>17</sup> where the equilibrium  $S_1$  geometry was determined to have the  $-\text{NO}_2$  group nearly in the same plane of the polyaromatic system, while in the vertically accessed geometry from the electronic ground state, the  $-\text{NO}_2$  unit has a torsion angle of approximately  $27.46^\circ$  (due to a balance between the steric hindrance with the peri-hydrogen and the  $\pi$  interactions also discussed herein for MNN and NNA). Similarly, for molecules like anthracene with a 9-carboxy or 9-carbomethoxy substitution ( $\pi$ -isoelectronic to 9-nitroanthracene), high resolution excitation and fluorescence spectra in the gas phase have shown that there is a large torsional angle change for the substituent in going from the ground state to the more planar first electronically excited state.<sup>45,46</sup>

A general kinetic scheme to account for the relaxation, which allows for simultaneous depletion processes, considers that the initially formed state  $S_1^{\text{ini}}$  responsible for the sub-200 fs fluorescence has nonradiative disappearance channels associated with the rate constant  $k_{\text{depl}}^{\text{ini}}$  and that, in parallel, this species undergoes the conformation change associated with  $k_{\text{rel}}^{\text{ini}}$  to a relaxed form  $S_1^{\text{rel}}$ , which has slower intrinsic depletion kinetics

### SCHEME 1: General Kinetic Scheme of Primary Photoprocesses in Nitroaromatic Compounds with Biexponential Emission Decay



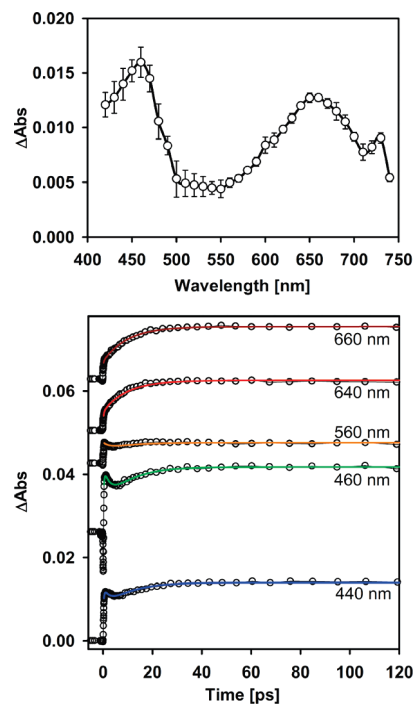
associated with the rate constant  $k_{\text{depl}}^{\text{rel}}$  (and therefore, a longer second time constant  $\tau_2$  is measured, see below). These processes are summarized in Scheme 1. The solution of this kinetic scheme using standard techniques similar to the ones used for consecutive unimolecular reactions gives the populations of the two sequential forms of  $S_1$  according to eqs 1 and 2. Considering that for the spectral region of our experiments emission from both forms is detected, the total signal evolution has the form of a biexponential function with time constants assigned as follows:  $\tau_1 = (k_{\text{depl}}^{\text{ini}} + k_{\text{rel}}^{\text{ini}})^{-1}$  and  $\tau_2 = (k_{\text{depl}}^{\text{rel}})^{-1}$ . The intermediaries that result from the “depletion” channels of  $S_1^{\text{ini}}$  and  $S_1^{\text{rel}}$  will be identified from the transient absorption results.

$$S_1^{\text{ini}}(t) = S_1^{\text{ini}}(t_0)e^{-(k_{\text{depl}}^{\text{ini}}+k_{\text{rel}}^{\text{ini}})t} \quad (1)$$

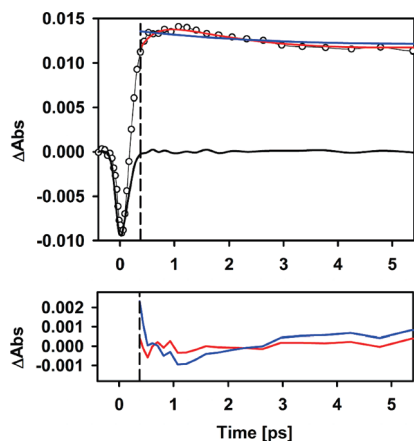
$$S_1^{\text{rel}}(t) = \frac{S_1^{\text{ini}}(t_0)k_{\text{rel}}^{\text{ini}}}{k_{\text{depl}}^{\text{rel}} - k_{\text{depl}}^{\text{ini}} - k_{\text{rel}}^{\text{ini}}} (e^{-(k_{\text{depl}}^{\text{ini}}+k_{\text{rel}}^{\text{ini}})t} - e^{-k_{\text{depl}}^{\text{rel}}t}) \quad (2)$$

In summary, both MNN and NNA have biexponential decaying fluorescence signals where the majority of the signal (at least 89%) decays with a time constant of less than 200 fs, leaving a small contribution from a relaxed singlet geometry ( $S_1^{\text{rel}}$ ) with a somewhat longer lifetime (subpicoseconds to less than 2 ps). As will be shown from the transient absorption measurements, it appears that, although the decay of the originally excited singlet is similar for all systems, the transfer of population to other states is actually different for NNA in methanol than for the other cases.

**Transient Absorption Measurements.** Figure 6 shows a summary of the transient absorption experiments of MNN in methanol solution. We will focus more on the details of the absorbance evolution for MNN in this solvent because the results in the nonpolar solvent are practically the same. The transient absorption traces were adjusted to either double- or triple-exponential functions, which account for increases (negative amplitude exponentials) or decaying terms. Because these traces were taken only at a limited number of wavelengths, for MNN the best-fit parameters were obtained through global fitting to joined time constants and allowing the coefficients to vary freely. The time constants obtained with this procedure correspond to 0.3, 2.7, and 9.8 ps, and the coefficients are included in the Supporting Information. Figure 7 shows a detail of the early times at 460 nm from where it can be seen that the 0.3 ps component is a well-defined rising component clearly differentiated from the  $t = 0$  solvent spike present in these conditions. For all wavelengths, a long-lived ( $\tau \gg 3$  ns) species is persistent after the early spectral evolution and is represented by the constant term in the fitting functions. The transient spectrum acquired at 150 ps is presented in Figure 6. From comparisons with previously published spectra,<sup>12,13</sup> this long-lived species



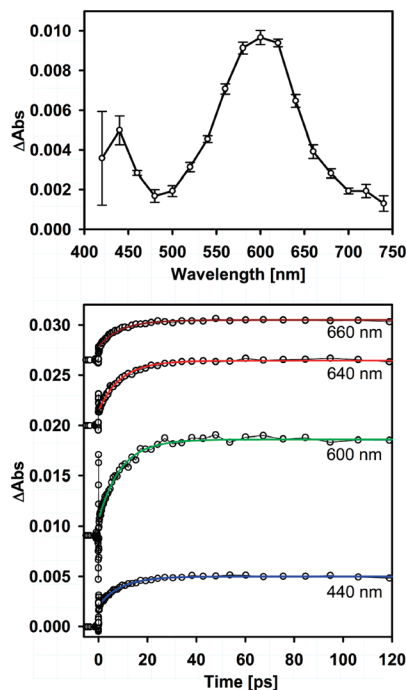
**Figure 6.** Transient spectrum acquired at 150 ps (top), and single-wavelength transient absorption traces (bottom) for 1-methoxy-4-nitronaphthalene in methanol. Solid lines correspond to fits to multi-exponential functions plus a constant term. These experiments show a  $t = 0$  modulation due to the solvent and the flow-cell. Fits only include the time range where this modulation is absent. For clarity, single-wavelength transients have been shifted in the ordinate axis.



**Figure 7.** Top: Short time detail of the transient absorption experiment for 1-methoxy-4-nitronaphthalene in methanol at 460 nm. The solid blue line and the solid red line show, respectively, fits to double- or triple-exponential decays plus a constant term (see text). The solid black line is from an experiment with the solvent only. The vertical discontinuous line indicates the start of the time range for the fits where the solvent signal has fully returned to the baseline. Bottom: Residuals from the fits with double (blue line) and triple (red line) exponentials.

is identified as the phosphorescent triplet state of MNN, which was observed in experiments with nanosecond and microsecond resolution.

Because the long-lived species is fully recognized as  $T_1$ , the dynamics in the femtosecond and few picoseconds time scale are due to the formation of this state from other intermediaries. Since for the MNN/methanol system the fluorescent state decays with characteristic times of  $\sim 0.07$  and 0.5 ps, the shortest time constant in the transient absorption evolution of 0.3 ps should

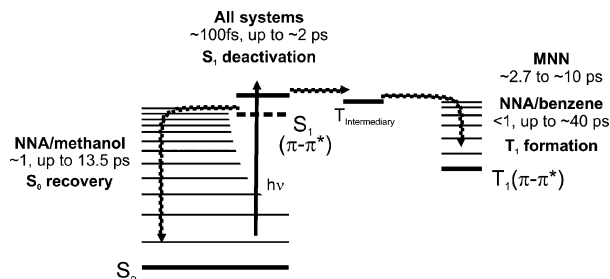


**Figure 8.** Transient spectrum acquired at 150 ps (top), and single-wavelength transient absorption traces (bottom) for 1-methoxy-4-nitronaphthalene in cyclohexane. Solid lines correspond to fits to an exponential rise to a constant level. These experiments show a  $t = 0$  modulation due to the solvent and the flow-cell. For this system, the fits only include the time range where this modulation is absent. For clarity, single-wavelength transients have been shifted in the ordinate axis.

be assigned to the evolution of population from the singlet manifold. Because of the inferior time resolution of our transient absorption experiments, the 0.3 ps term represents a kind of average lifetime of the state resolved in the fluorescence experiments. As this term has negative amplitude, it indicates the accumulation of signal due to the intermediary state formed from  $S_1$ . In accordance with El-Sayed's rules and the dynamics observed in the parent compound 1-nitronaphthalene, the decay of the  $S_1$  state is considered to be due to the coupling with an upper triplet state, which has contributions from  $n-\pi^*$  configurations. For MNN/methanol, the formation of this "receiver" triplet state is observed predominantly between 440 and 460 nm where the 0.3 ps component has larger amplitudes. The triplet-triplet internal conversion and vibrational relaxation associated with the formation of the lowest energy phosphorescent triplet state of MNN are assigned to the other time constants of 2.7 and 9.8 ps, in correspondence with what was observed previously for 1-nitronaphthalene.<sup>35</sup> The main feature of these dynamics is a large increase of the transient absorbance in the visible region due to the accumulation of the fully relaxed  $T_1$  state, which has a broad band centered at 660 nm and a peak at 460 nm (Figure 6), a transient spectrum quite similar to that of 1-nitronaphthalene's phosphorescent state.<sup>12,13</sup>

In Figure 8, we show the transient absorption spectrum for the case of MNN in cyclohexane measured at 150 ps. Again, at this time, the only species observed is the fully relaxed phosphorescent state. In this solvent, our experiments have a poorer time resolution due to the presence of signals from cross-phase modulation. Because of this effect, only the larger amplitude signal rise from the relaxation into  $T_1$  is resolved and shown in Figure 8. The respective time constant was determined to be 9.09 ps through global fitting procedures, and the wavelength-dependent coefficients are included in the Support-

## SCHEME 2: General Deactivation Processes of the First Excited Singlet State in the Studied Nitroaromatic Compounds<sup>a</sup>

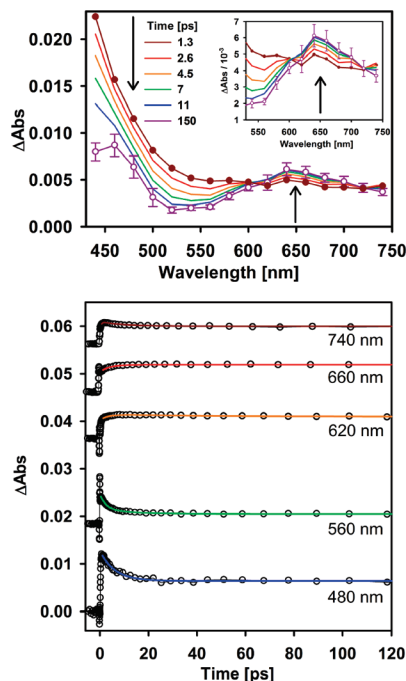


<sup>a</sup> The relative energies between the  $S_1$  and  $T_{intermediary}$  states dictate the predominant deactivation process in the studied nitroaromatic compounds: Because for 4-nitro-1-naphthylamine (NNA) in benzene and 1-methoxy-4-nitronaphthalene (MNN)  $S_1$  and  $T_{intermediary}$  are nearly isoenergetic (the  $S_1$  state represented by the solid line), the system deactivates mainly by intersystem crossing toward the final formation of the fully relaxed  $T_1$ . On the other hand, for NNA in methanol the  $S_1$  state is stabilized with respect to the intermediary triplet (the  $S_1$  state represented by the dashed line), making the crossing between manifolds difficult to occur and leading the system to deactivate mainly by internal conversion to the  $S_0$  state.

ing Information. We have also included in the Supporting Information representative single-wavelength transients of MNN in benzene with their respective fitting parameters, to sustain the fact that in both nonpolar solvents the excited-state dynamics of MNN follow the same trend.

The results presented here for MNN in polar and nonpolar solvents resolve for the first time the earliest part of its photodynamics including the formation of an intermediary state ( $\sim 0.3$  ps, well resolved in methanol) and the consecutive relaxation steps leading to the population of the fully relaxed first triplet state. The mechanism is summarized in the right side of Scheme 2. It should be remarked that the mechanism of the intersystem crossing process, including the intermediary states detected, and the overall time scales are very similar to what was observed for the parent compound 1-nitronaphthalene and should be considered a common type of behavior for many polycyclic nitroaromatic compounds with  $\pi-\pi^*$  first singlet excited states that couple to the triplet manifold through an upper triplet state, which in turn relaxes in a slower time scale to the phosphorescent state (also of  $\pi-\pi^*$  character). In fact, the  $\sim 10$  ps time scale for relaxation into the lowest energy form of  $T_1$  appears to be well in line with experiments where upper triplet states are populated by direct optical excitation of  $T_1$ .<sup>47,48</sup> Such experiments show times that range from 10 to 60 ps in several naphthalenic compounds for the recuperation of the relaxed  $T_1$  population from internal conversion and vibrational relaxation within the triplet manifold.

Next, we make a more detailed analysis of the transient absorption data from NNA because in this compound we observed important changes in going from nonpolar to polar solvents. For the NNA/benzene system, we show representative single-wavelength traces and the respective detailed spectral evolution in Figure 9. The analysis of the transient absorption measurements for NNA/benzene does not include the time range where the solvent shows broad coherent spikes due to cross-phase modulation and benzene's polarizability. This reduces the actual time resolution of these experiments to near 1 ps. In the spectra of Figure 9, the long-lived species observed at  $t > 11$  ps can be clearly identified as the phosphorescent state of this molecule from a comparison with previous measurements in the nanosecond time scale in the same solvent.<sup>29</sup> The signals



**Figure 9.** Transient spectral evolution (top), and single-wavelength transient absorption traces (bottom) for 4-nitro-1-naphthylamine in benzene. Solid lines correspond to fits to a multiexponential function plus a constant term. These experiments show a  $t = 0$  modulation due to the solvent and the flow-cell. Fits only include the time range where this modulation is absent. For clarity, single-wavelength transients have been shifted in the ordinate axis.

preceding the appearance of this species must again be related to intersystem crossing and relaxation within the triplet manifold. The evolution of the signals was fitted to single- or double-exponential functions plus a constant term due to the persistence of the absorption from the  $T_1$  state. The parameters are summarized in Table 2 and in the Supporting Information. They show a first component with time constants in the range from 1 to 10 ps for most wavelengths, and a few below 1 ps. The second exponential component has a slower value of at least  $\sim 10$  ps. Recalling that the up-conversion experiments showed that most of the fluorescence decays in a time scale of less than 150 fs ( $\sim 90\%$ ), we conclude that this part of the  $S_1$  dynamics is unresolved in the transient absorption experiments (due to the cell and solvent artifacts near  $t = 0$ ). Considering this, the spectral evolution of Figure 9 is mostly related to the relaxation already within the triplet manifold toward the  $T_1$  state, including  $T_n \rightarrow T_1$  internal conversion and vibrational relaxation. Similarly to both the parent compound 1-nitronaphthalene and MNN, strong absorbance is seen on the blue side of the spectrum at  $t < 10$  ps, which is therefore assigned to the intermediary states in the triplet manifold that are transited as the population of the relaxed  $T_1$  state accumulates. These signals ( $\lambda < 600$  nm) decay as the broad band at 650 nm grows in intensity and the narrower band at 460 nm settles in the shape of the  $T_1$  transient spectrum. Two nearly isosbestic points in the spectrum were observed at approximately 620 and 725 nm, where the absorption coefficients of the intermediaries and the final  $T_1$  state have approximately the same value, confirming that the relaxed form of  $T_1$  does accumulate from the  $\lambda < 600$  nm absorbing intermediaries. This is detailed in the inset of Figure 9.

The transient absorption experiments for NNA in methanol display a completely different behavior, as shown in Figures 10–12. In this system, the transients at wavelengths that coincide with the center of the ground state's first band (420

and 440 nm) show a negative absorbance or “bleach”, which recovers toward the baseline in two different time scales of  $\sim 1$  ps and from  $\sim 8$  ps (420 nm) to  $\sim 19$  ps (440 nm, see Table 2 and the Supporting Information). In this region, the trace then corresponds to a constant bleach signal of between 2% and 6% of the  $t = 0$  value. At wavelengths from 460 to 620 nm, an instantaneous negative signal appears at the time origin, which is necessarily due to stimulated emission from  $S_1$ . From the initial negative value, the signal overshoots the baseline due to a first exponential term with negative amplitude and a time constant of a few hundred femtoseconds. Figure 11 shows a representative detail of this behavior at 520 nm together with a trace of the solvent-only scan (taken back to back), which verifies that in this experimental condition (methanol in a solution jet) the  $t = 0$  modulations are practically absent. It should be noted that the time scale for the bleach or stimulated emission signals is indeed consistent with the results from the up-conversion experiments, which determined that more than 95% of the spontaneous fluorescence signal from the  $S_1$  population decays within 200 fs (see Tables 1 and 2 and the Supporting Information).

After the subpicosecond evolution, a transient positive absorbance is observed in the visible region with an apparent peak at 460–520 nm and with minimal absorbance above 550 nm. This behavior is better illustrated in the time-resolved spectra of Figure 12. The 460–520 nm transient band reaches its maximum value at approximately 1 ps, and then decays in multiple time scales from  $\sim 1$  to  $\sim 13.5$  ps depending on the wavelength, leaving a very small amount of positive transient absorbance at long times (approximately only 1–2% of the maximum value but distinguishable from the baseline).

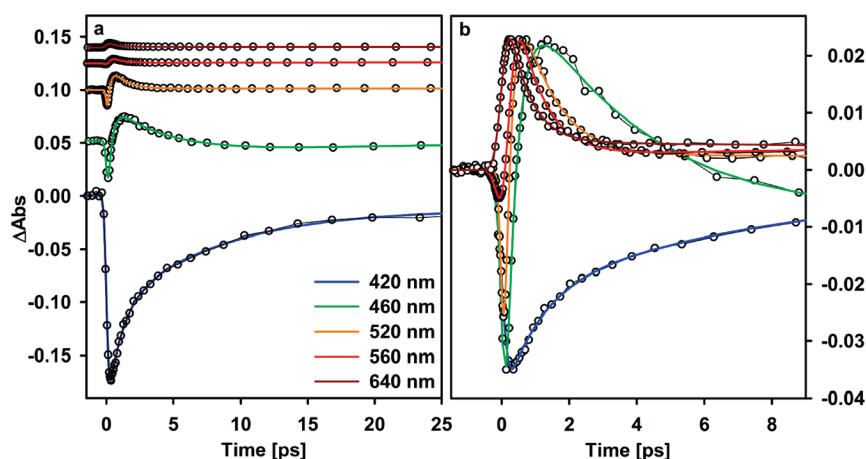
The instantaneous ground-state bleach followed by a biexponential recovery (420–440 nm), together with the appearance of a negative signal followed by a latter positive transitory signal at  $\sim 1$  ps, which subsequently collapses in the few picoseconds time scale (460–520 nm band), is a characteristic signature of the process of ultrafast recovery of the electronic ground state followed by vibrational cooling to reform the equilibrium  $S_0$  state (see below). It should be emphasized that the NNA/methanol dynamics are vastly different from those in benzene and from those of 1-nitronaphthalene or MNN in any solvent (where the  $T_1$  formation is unequivocally identified). Therefore, we can conclude that the solvent environment is playing the crucial role in changing the  $S_1$  pathway in NNA.

Both the time scales and the general features of the NNA/methanol spectral evolution have been observed previously, for example, in several DNA bases,<sup>49,50</sup> azulene,<sup>51</sup> and *para*-nitroaniline.<sup>41,42,52</sup> In all of these systems, the  $S_1 \rightarrow S_0$  internal conversion occurs via a conical intersection, which produces a population of vibrationally excited ground-state molecules after only a few molecular vibrations in the upper electronic surface. The instantaneous-negative transient absorption seen in our case indicates the bleach of the electronic ground state ( $\lambda < 500$  nm) and/or a transient stimulated emission from  $S_1$  (510–620 nm). The rapid conversion into the hot electronic ground state directly from  $S_1$  implies a growth of absorption signals from the upper vibrational levels of  $S_0$ , which redounds in the appearance of a red-shifted spectrum in comparison with the fully relaxed  $S_0$  state. This hot ground-state absorbance (460–520 nm band:  $S_1 \leftarrow S_0$  (hot) transitions) then decays in the time scale of more than 10 ps in hydrogen-bonding solvents like methanol, where the  $S_0$  (hot) relaxation has been described as multiexponential due to stepwise energy flow to the first solvent shell, and then to the bulk.<sup>52</sup>

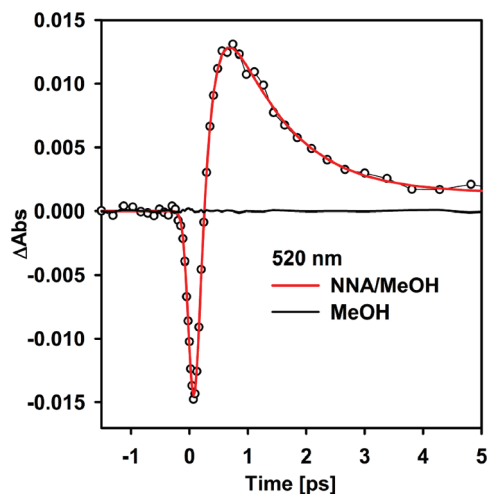
**TABLE 2: Curve-Fitting Parameters for Selected Transient Absorption Traces of 4-Nitro-1-naphthylamine in Benzene and Methanol<sup>a</sup>**

solvent	$\lambda_{\text{probe}}$ [nm]	$a_1$	$\tau_1$ [ps]	$a_2$	$\tau_2$ [ps]	$a_3$	$\tau_3$ [ps]	$c$
benzene <sup>b,d</sup>	480 <sup>c</sup>	0.006	6.11			0.006		
benzene <sup>b,e</sup>	560 <sup>d</sup>	0.003	2.54	0.001	13.40	0.002		
benzene <sup>b,d</sup>	660 <sup>c</sup>	-0.002	3.87			0.006		
methanol <sup>c,f</sup>	420	-0.094	1.04	-0.099	7.93			-0.0119
methanol <sup>c,f</sup>	460	-0.115	0.34	0.061	4.51	-0.023	13.51	-0.0008
methanol <sup>c,f</sup>	520	-0.070	0.21	0.028	0.99			0.0014
methanol <sup>c,f</sup>	560	-0.022	0.11	0.008	0.81	-0.0004	10.29	0.0008
methanol <sup>c,f</sup>	640	0.005	0.62	0.0003	20.63			0.0005

<sup>a</sup> Data are described by single- or multiexponential functions plus a constant term,  $\Delta\text{Abs}(t) = \sum_i a_i \cdot \exp(-t/\tau_i) + c$ . Because of the longer time scale, fits for benzene experiments do not consider convolution with the instrument response function. For experiments in methanol, the instrument response function was between 220 and 410 fs, and the upper limit of the time scale was from 30 to 45 ps. All data have been scaled as shown in the following footnotes. <sup>b</sup> Transient absorption spectrum at 150 ps. <sup>c</sup> Short scans (see text). From the fitting procedure, the estimated error in parameters is as shown in the following footnotes. <sup>d</sup> Below 15%. <sup>e</sup> Between 20% and 50%. <sup>f</sup> Below 20%.

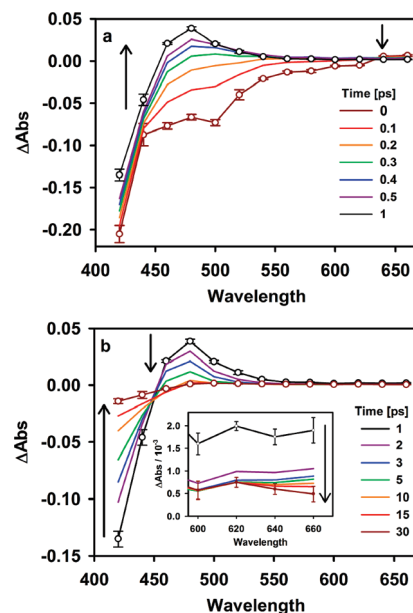


**Figure 10.** (a) Single-wavelength transient absorption traces for 4-nitro-1-naphthylamine in methanol. For clarity, single-wavelength transients have been shifted in the ordinate axis. (b) Traces have been normalized to the same value at the maximum amplitude. Solid lines correspond to fits to multiexponential functions plus a constant term. For these experiments, from the use of a free-flowing jet, it was possible to minimize the  $t = 0$  solvent effect.



**Figure 11.** Detail of transient absorbance scan of 4-nitro-1-naphthylamine in methanol at 520 nm. The solid red line corresponds to a triple-exponential function plus a constant term. The solid black line indicates the results from a solvent-only scan under identical conditions showing the near absence of signal modulations due to the methanol in these experimental conditions using a free-flowing jet.

Although these spectral signatures identify ultrafast internal conversion as the main decay channel for  $S_1$  in NNA/methanol, which accounts for 94–98% of the originally excited population, the fact that the baseline for the 420–460 nm region does not fully recover, together with the remaining of a small positive



**Figure 12.** Transient spectra for 4-nitro-1-naphthylamine in methanol, from 0 to 1 ps (a) and from 1 to 30 ps (b).

absorbance at longer wavelengths, indicates that a small amount of the population of excited molecules does not recover to the ground state in this time scale due to the existence of an additional photochemical pathway with only a very small yield.



In fact, the absorbance after 30 ps is so near the baseline that a spectral identification of the species responsible for this signal was impossible. The residual transient absorption (at times after the  $S_0$  recovery) undergoes a small amount of signal evolution occurring on larger time scales indicative of some type of relaxation and decay for the unidentified intermediary. This is documented in the Supporting Information where it can be seen that the absorbance from this long-lived species shows first a small amplitude rise of up to several tens of picoseconds and is followed by a slow decay in the time scale of a few nanoseconds. A probable assignment for this unidentified transitory species can be a small fraction of triplet states, which are formed in low yield due to the prevalence of the  $S_1 \rightarrow S_0$  channel for NNA/methanol. The long time scans taken up to 700 ps of these small residual signals do show a decay in the 2–3 ns time scale. The disappearance in such time scales of this residual absorbance is consistent with the results from Capellos et al., who observed a lack of any transient absorbance after a 20 ns pulse for NNA/methanol.<sup>29</sup> This is also in agreement with Costela et al., who observed no transient species detectable with their resolution of 30 ns for NNA in ethyl acetate.<sup>33</sup>

Recalling the results of the excited-state calculations, for NNA the TD-DFT method indicates that, in going from methanol to benzene, the energy shifting for the first singlet excited state occurs in a different direction in comparison with the triplet states  $T_2$  and  $T_3$ : while  $S_1$  is stabilized, the two aforementioned triplets are slightly lifted in energy. Although the TD-DFT method is only approximate and we have used it primarily to characterize the vertical transition at the ground state, the results do suggest that the coupling between  $S_1$  and particular vibro-electronic states in the triplet manifold of NNA will be changed simply in going from a nonpolar to a polar solvent. A similar argument has been proposed recently to explain the significant increase in the fluorescent state lifetime of 3-nitroperylene in comparison with 1-nitropyrene.<sup>10</sup> In that case, it was the increase in the size of the ring system (perylene vs pyrene) that could stabilize the  $S_1$  state below a receiver triplet, thereby reducing the intersystem crossing channel. It should be stated, however, that besides this singlet–triplet decoupling argument, which should be operating also in NNA/methanol (due to the solvent-induced  $S_1$  stabilization), our results show that in this system the ultrafast internal conversion to  $S_0$  becomes highly dominant, this being the channel that drives the population out of the fluorescent state in the polar solvent. This is summarized on the left side of Scheme 2.

## Conclusions

We have studied the photoinduced dynamics of two nitrated naphthalenes with an additional electron-donor substituent at the  $\text{NO}_2$ -*para* position. For the case of MNN, the dynamics are independent of the polarity of the solvent (cyclohexane vs methanol). This compound in methanol allowed a clear detection of all of the transient species involved in the ultrafast intersystem crossing, which is the main photoprocess for nitrated polyaromatics. Specifically, the evolution of MNN's first singlet excited state was observed for the first time through femtosecond fluorescence up-conversion, and the transit through intermediary upper triplet states into the relaxed phosphorescent triplet state was observed to occur on a longer time scale of tens of picoseconds by transient absorption spectroscopy. On the other hand, for the NNA molecule, we observed different decay paths for the spectroscopic first excited singlet state: In the nonpolar solvent (benzene), we observed dynamics similar to the case of MNN. However, in methanol, the transient absorption results

for NNA indicate that the dominant channel corresponds to an ultrafast internal conversion to the electronic ground state followed by vibrational relaxation within  $S_0$ . Most importantly, we conclude that the additional stabilization of the  $S_1$  state of NNA in methanol (which is not observed in MNN where the first electronic transition is solvent-insensitive) is responsible for the differences in the observed photoinduced dynamics. In particular, these results illustrate a key feature in many nitrated polyaromatics: the requirement of an energetic coincidence between the first singlet excited state of  $\pi$ - $\pi^*$  character, and upper intermediary states in the triplet manifold with some  $n$ - $\pi^*$  character. The TD-DFT results do suggest that the present systems allowed for a tuning of this energetic coincidence (solvatochromism in NNA), where, as the  $S_1$  state is lowered in energy, the coupling with the “receiver” or intermediate triplet is reduced so that other trajectories in the potential energy surface of  $S_1$  dominate the decay of this state.

**Acknowledgment.** We are thankful to Professor Ahmed H. Zewail and the California Institute of Technology for the donation of equipment used in this study. For financial support, we are thankful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, grant 79494), and to UNAM, PAPIIT grant 1N212907. The authors thank DGSCA-UNAM for computational resources.

**Supporting Information Available:** Tables of curve-fitting parameters for fluorescence up-conversion and transient absorption experiments on 1-methoxy-4-nitronaphthalene and 4-nitro-1-naphthylamine (including fitting parameters for long-time transient absorbance experiments for the last), figures of selected transient absorption experiments of 1-methoxy-4-nitronaphthalene in benzene and of 4-nitro-1-naphthylamine in methanol at long delay times, as well as graphical depictions of the frontier Kohn–Sham orbitals calculated at the TD-DFT level of theory, ground-state-optimized geometries, and single-excitation coefficients for the relevant electronic transitions. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153.
- (2) Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1159.
- (3) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2074.
- (4) Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *Chem. Lett.* **1980**, 407.
- (5) Heinz, B.; Schmierer, T.; Laimgruber, S.; Gilch, P. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *199*, 274.
- (6) Hurley, R.; Testa, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1949.
- (7) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- (8) Scheerer, R.; Henglein, A. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1234.
- (9) Wolfbeis, O. S.; Posch, W.; Guebitz, G.; Tritthart, P. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *147*, 405.
- (10) Mohammed, O. F.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3823.
- (11) Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- (12) Bunce, N. J.; Cater, S. R.; Scaiano, J. C.; Johnston, L. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4214.
- (13) Görner, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1778.
- (14) Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- (15) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358.
- (16) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- (17) Crespo-Hernández, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313.

- (18) Jaffé, H. H.; Orchin, M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1962.
- (19) Cvrèková, O.; Ciganek, M. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141.
- (20) Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171.
- (21) Gerasimov, G. Y. *High Energy Chem.* **2004**, *38*, 161.
- (22) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623.
- (23) Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207.
- (24) Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550.
- (25) Fukuhara, K.; Kurihara, M.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8662.
- (26) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Ágreda, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294.
- (27) Hamanoue, K.; Amano, M.; Kimoto, M.; Kajiwara, Y.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5993.
- (28) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3365.
- (29) Capellos, C.; Lang, F. *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 409.
- (30) Suzuki, T.; Nagae, O.; Kato, Y.; Nakagawa, H.; Fukuhara, K.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11720.
- (31) Fukuhara, K.; Oikawa, S.; Hakoda, N.; Sakai, Y.; Hiraku, Y.; Shoda, T.; Saito, S.; Miyata, N.; Kawanishi, S.; Okuda, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 3869.
- (32) Costela, A.; García-Moreno, I.; García, O.; Sastre, R. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *131*, 133.
- (33) Costela, A.; García-Moreno, I.; García, O.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 267.
- (34) El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- (35) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805.
- (36) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (37) Peon, J.; Polshakov, D.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6428.
- (38) Petrali, L.; Doria, F.; Verga, D.; Profumo, A.; Freccero, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1034.
- (39) Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- (40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (41) Thomsen, C. L.; Thøgersen, J.; Keiding, S. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1062.
- (42) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 312.
- (43) Mataga, N.; Shibata, Y.; Chosrowjan, H.; Yoshida, N.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4001.
- (44) Peon, J.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 255.
- (45) Swayambunathan, V.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3960.
- (46) Swayambunathan, V.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6359.
- (47) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9709.
- (48) Sakamoto, M.; Cai, X.; Hara, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4657.
- (49) Pecourt, J. M. L.; Peon, J.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9348.
- (50) Pecourt, J. M. L.; Peon, J.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10370.
- (51) Sukowski, U.; Seilmeier, A.; Elsaesser, T.; Fischer, S. F. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4094.
- (52) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256.