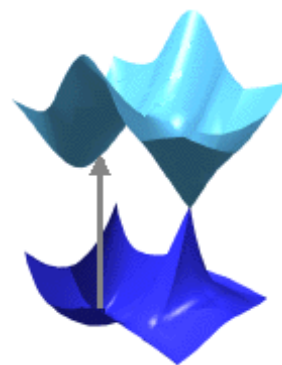


## Capítulo 2

---

### *Fotoquímica molecular*





## 2. Fotoquímica molecular

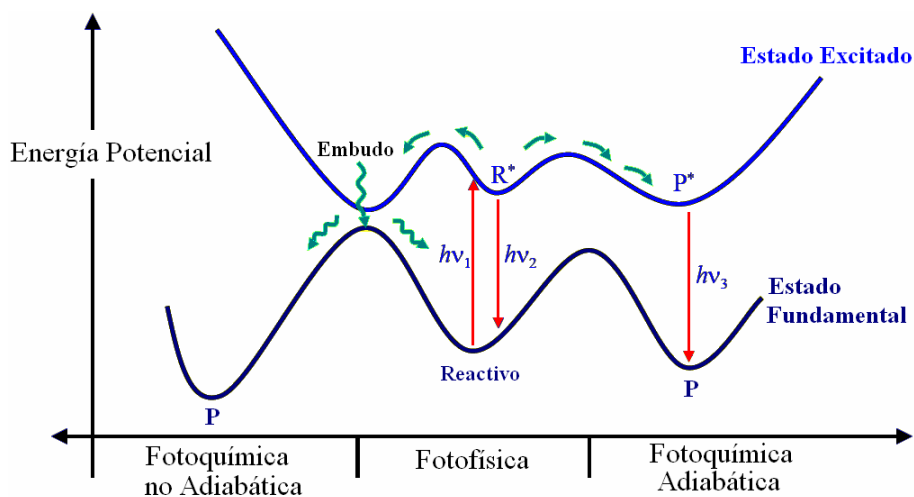
La fotoquímica molecular es la ciencia relacionada con la descripción física y química de los procesos que se derivan de la absorción de fotones, en términos de un modelo mecanístico concreto basado en estructuras moleculares y sus propiedades implícitas.<sup>1</sup> La parte “molecular” de la fotoquímica molecular hace referencia al uso de la molécula como unidad crucial para poder parametrizar, sistematizar y visualizar procesos fotoquímicos a nivel microscópico desde su inicio, mediante la absorción de un fotón, hasta su fin, con la identificación del producto. En cambio, la parte “foto” de la fotoquímica molecular implica la utilización de un fotón como iniciador de la reacción.

Las reacciones fotoquímicas pueden ocurrir a muy bajas temperaturas y en todas las fases, incluso en fase sólida. Recientemente se ha visto que ciertas reacciones fotoquímicas pueden producirse de manera extremadamente rápida. Por ejemplo, la fotoisomerización cis/trans de la molécula de retinal en el proceso de la visión tiene lugar en unos 200 femtosegundos. Esto demuestra que ciertas reacciones fotoquímicas pueden ser más rápidas que algunos procesos fotofísicos como la fluorescencia o la conversión interna, que tienen lugar en la escala de tiempo de los picosegundos a los nanosegundos. Generalmente, las reacciones fotoquímicas se inician a través de radiación UV (200–350 nm) o mediante luz visible (350–400 nm). Esta energía no se distribuye al azar en la molécula sino que es absorbida selectivamente por grupos cromóforos como  $\text{-C=C-}$ ,  $\text{-C=O}$ ,  $\text{-N=N-}$ , etc. De esta forma, las reacciones fotoquímicas pueden ser regio-selectivas ya que dependen de la naturaleza y la localización de los grupos cromóforos en la molécula. Asimismo, la naturaleza de los productos obtenidos puede estar en función de la longitud de onda utilizada para irradiar el sistema.

## 2.1 La superficie de energía potencial

La comprensión de los mecanismos fotoquímicos requiere el conocimiento del campo de fuerza que controla la evolución de la geometría molecular tanto en el estado electrónicamente excitado como en el estado electrónico fundamental. Desde el punto de vista de la química teórica, este campo de fuerzas se expresa, de forma general, en términos de superficies de energía potencial del estado excitado y del estado fundamental. Dicho de otra manera, la forma en que la energía de un sistema molecular varía al modificar su estructura, para un estado electrónico determinado, viene especificada por su superficie de energía potencial<sup>2</sup> (PES, *potential energy surface*). Una molécula formada por  $N$  átomos, después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer,<sup>3</sup> posee  $3N-6$  grados de libertad, o  $3N-5$  en el caso de una molécula lineal. Las otras seis (o cinco) coordenadas del conjunto original de  $3N$  coordenadas representan el movimiento de translación del centro de masas del sistema y la rotación alrededor de los ejes espaciales. La energía electrónica de la molécula en función de las coordenadas independientes del sistema da lugar a una hipersuperficie (superficie en  $3N-6(5)$  dimensiones). De este modo, una superficie de energía potencial constituye una representación matemática que relaciona la estructura molecular con la energía resultante, y ya que puede ser visualizada, proporciona un método especialmente útil para el tratamiento de muchos problemas de interés químico.

En la Figura 2.1 se muestra una descripción esquemática del curso que puede seguir una reacción fotoquímica a través de diferentes superficies de energía potencial. Tras la absorción de radiación, el sistema es promovido a un estado excitado,  $R^*$ . El proceso  $R^* \rightarrow P^*$  que se muestra en la parte derecha del esquema constituye un camino de reacción adiabático. Un típico camino de reacción no-adiabático vendría dado por la secuencia  $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow P$  que se muestra en la parte izquierda del esquema, en el cual, parte de la reacción fotoquímica tiene lugar



**Figura 2.1** Descripción de una reacción fotoquímica utilizando perfiles de superficies de energía potencial.

a través de la superficie de energía potencial del estado excitado. Posteriormente, tiene lugar un proceso no radiativo hacia la superficie de energía potencial del estado fundamental a través de un embudo o un cruce entre superficies, para continuar a través de la superficie de energía potencial del estado fundamental. Estos procesos fotoquímicos tendrán lugar en competición con un proceso fotofísico,  $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow R + h\nu$  que se muestra en la parte central del esquema, que regenera el reactivo de partida. Este tipo de procesos contribuyen a la disminución del rendimiento cuántico de la reacción. Con esta información inicial se puede realizar una serie de reflexiones:

1. La absorción y emisión de radiación tiene lugar en las geometrías correspondientes a los mínimos de energía en las superficies del estado fundamental y del estado excitado.
2. La localización y magnitud de las barreras energéticas, los máximos que se muestran en la Figura 2.1, en las superficies del estado fundamental y del

estado excitado, controlarán el camino de reacción específico de una reacción fotoquímica.

3. Los procesos fotoquímicos y fotofísicos competitivos podrán determinar el rendimiento cuántico de la reacción.
4. La eficiencia del proceso no radiativo que puede tener lugar a través del cruce de superficies será el elemento clave en la discusión de los mecanismos fotoquímicos no-adiabáticos.

## 2.2 Procesos fotofísicos y fotoquímicos

Cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede conducir a una reacción en la que la molécula absorbe el fotón, el cual deja de existir y transfiere su energía a la molécula, produciendo una variación en su estructura electrónica. Esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del estado fundamental. Se dice que la molécula se polariza debido al campo eléctrico generándose un momento dipolar de transición (TDM, *transition dipole moment*), siempre paralelo al campo externo. El momento dipolar de transición se puede calcular a partir de la integral del producto de las funciones de onda de los estados inicial (n) y final (m) de la transición espectral y el operador del momento dipolar ( $\hat{U}$ ) de la radiación electromagnética, sumando sobre las coordenadas de todas las partículas cargadas

$$\text{TDM}_{n \rightarrow m} = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle \Phi_n | \hat{U}_\alpha | \Phi_m \rangle \quad (2.1)$$

La fuerza del oscilador ( $f$ ) es una medida de la intensidad de la banda espectral. Es un concepto clásico adaptado a la mecánica ondulatoria que indica la probabilidad de que el sistema pueda acceder desde su estado fundamental a un estado excitado como resultado de la absorción de un fotón. Para una transición entre un estado inicial ( $n$ ) y un estado final ( $m$ ), la fuerza del oscilador es directamente proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar asociado a esta transición por la diferencia de energía entre los dos estados

$$f_{n \rightarrow m} = 2/3 \Delta E_{nm} |TDM_{n \rightarrow m}|^2 \quad (2.2)$$

Los valores calculados de la fuerza del oscilador ayudarán a predecir el estado excitado que absorbe la mayor parte de la radiación inicial, ya que para transiciones prohibidas el valor de la fuerza del oscilador es prácticamente cero, mientras que para transiciones permitidas el valor de la fuerza del oscilador tiende a uno.

Clásicamente, el principio de Franck-Condon es la aproximación según la cual la transición electrónica más probable es aquella que tiene lugar sin cambios en la posición de los núcleos de la entidad molecular y sus alrededores, donde la transición involucrada se denomina transición vertical. Esto es debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy deprisa en comparación con el movimiento nuclear, por lo que los núcleos permanecen prácticamente congelados en la configuración de equilibrio del estado fundamental durante la transición.

La absorción de radiación electromagnética que se produce en la excitación de un electrón desde un estado cuántico molecular inferior a otro superior es el primer paso de un largo camino hasta la obtención del producto fotoquímico final. Obviamente, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que si no modifica su estructura química mediante un proceso fotoquímico, buscará alguna forma de perder su energía de excitación para volver

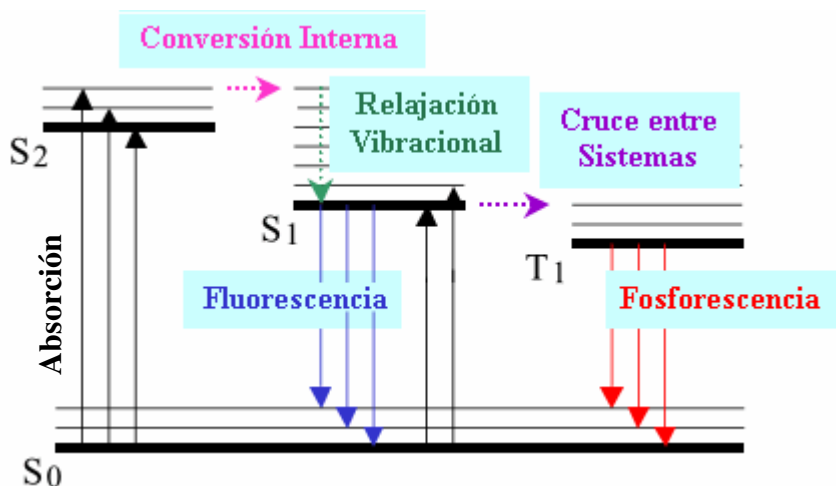
al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico. Un proceso fotofísico se distingue de uno fotoquímico en que éste supone únicamente un cambio en el estado cuántico de la molécula sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico el estado cuántico no tiene por que cambiar, pero siempre acaba en una especie química definida (un mínimo relativo o absoluto en una superficie de energía potencial).

En realidad, hay muchas vías posibles de desexcitación tanto fotoquímica como fotofísica (ver el diagrama de Jablonski en la Figura 2.2). La más favorable dependerá del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados. Estos caminos de desexcitación acostumbran a ser procesos muy rápidos y se pueden clasificar en tres categorías bien diferenciadas:

1. Procesos radiativos, que implican la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental.
2. Procesos no radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión.
3. Procesos de *quenching*, que son procesos de desexcitación bi- o trimoleculares que implican la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas mediante choques inelásticos.

Una de las propiedades más interesantes de las moléculas electrónicamente excitadas es su tendencia a emitir radiación para volver al estado fundamental. Se pueden distinguir dos tipos de transiciones radiativas: la fluorescencia y la fosforescencia. El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición. Generalmente en las moléculas orgánicas, esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía,  $S_1$ , hasta el estado fundamental  $S_0$ , por lo que se habla de una transición  $S_1 \rightarrow S_0$ . Debido a que no se produce un cambio





**Figura 2.2** Diagrama de Jablonski: descripción esquemática de los diferentes procesos fotofísicos que pueden tener lugar tras la excitación inicial desde el estado fundamental.

en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida por lo que habitualmente se produce de manera rápida, en el rango de los picosegundos a los nanosegundos.

Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un cruce entre sistemas desde el estado  $S_1$ , se puede observar la posterior transición  $T_1 \rightarrow S_0$  dando lugar a la fosforescencia.

Las desexcitaciones no radiativas implican la conversión de un estado cuántico molecular en otro sin que se produzca una emisión de radiación. Estrictamente hablando, todas las desexcitaciones que no emiten radiación son no radiativas. Sin embargo, se acostumbra a utilizar el término no radiativo para definir un proceso intramolecular, es decir, una transición que ocurre entre estados cuánticos de una molécula individual sin necesidad de perturbaciones externas como colisiones con

otras partículas. Según el diagrama de Jablonski las transiciones radiativas son verticales mientras que las transiciones no radiativas son horizontales, ya que estas últimas ocurren entre estados electrónicos que se encuentran prácticamente degenerados en energía. Igual que sucede con las desexcitaciones radiativas, se pueden identificar dos tipos diferentes de desexcitaciones no radiativas según las multiplicidades de espín de los estados implicados. La conversión interna (IC, *internal conversion*) supone la transferencia de población entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín, mientras que en el cruce entre sistemas (ISC, *intersystem crossing*) la transferencia de población tiene lugar entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Igual que en la fluorescencia y la fosforescencia, el primer proceso está permitido mientras que el segundo es prohibido, a menos que el acoplamiento espín-órbita favorezca la mezcla de los estados singlete y triplete dando como resultado que esta transición se encuentre débilmente permitida.

### 2.3 Fotoquímica adiabática y no adiabática

En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, la fotoquímica adiabática se define como un proceso que transcurre a través de una única superficie de energía potencial. En contraposición, la fotoquímica no adiabática se define como un proceso que se inicia en la superficie de energía potencial de un estado excitado y finaliza, como resultado de una transición no radiativa, en la superficie de energía potencial de otro estado electrónico, generalmente del estado fundamental.

Los caminos de reacción adiabáticos pueden ser investigados mediante el uso de las mismas herramientas que se utilizan para estudiar las reacciones térmicas, mientras que la descripción de las zonas de cruce entre diferentes superficies

requiere métodos especiales ya que la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida. Para entender la importancia de estos puntos de cruce es útil comparar el papel que juegan los estados de transición en las reacciones térmicas con el de los puntos de intersección en las reacciones fotoquímicas.<sup>4</sup> En las reacciones térmicas, el estado de transición forma un cuello de botella que se debe superar para pasar de reactivos a productos. Un punto de intersección también forma un cuello de botella a partir del cual se puede pasar de un estado electrónico a otro. La principal diferencia entre los puntos de intersección y los estados de transición es que, mientras éstos últimos conectan dos mínimos de energía a través de un único camino de reacción, un punto de intersección entre dos estados electrónicos diferentes es un pico en la superficie del estado electrónico de menor energía que conecta ambos estados electrónicos y por donde se pueden seguir diversos caminos de reacción para conducir a diferentes fotoproductos.

El mecanismo de este decaimiento no radiativo ha sido aclarado recientemente. Teller<sup>5</sup> fue el primero que señaló que el lugar más probable para que ocurra una conversión interna es en los cruces entre superficies. Zimmerman<sup>6</sup> y Michl<sup>7</sup> fueron los primeros en sugerir, de forma independiente, que ciertos fotoproductos se originan gracias a la conversión interna en un cruce entre superficies. Este cruce toma forma de una intersección cónica (CI, *conical intersection*), donde las dos superficies que interactúan forman un doble cono en la región en que sus energías están degeneradas. Tanto Zimmerman como Michl utilizaron el término embudo (*funnel*) o doble-embudo (*bi-funnel*) para describir esta característica. Para que se produzca esta intersección se deben cumplir dos condiciones:

1. Que la energía de los dos estados implicados, calculadas sin tener en cuenta la interacción entre ellos, sea la misma.
2. Que la interacción entre ellos sea nula.

Estas condiciones equivalen a requerir que, en un tratamiento *multi-estados*, los elementos del Hamiltoniano efectivo  $2 \times 2$  sean

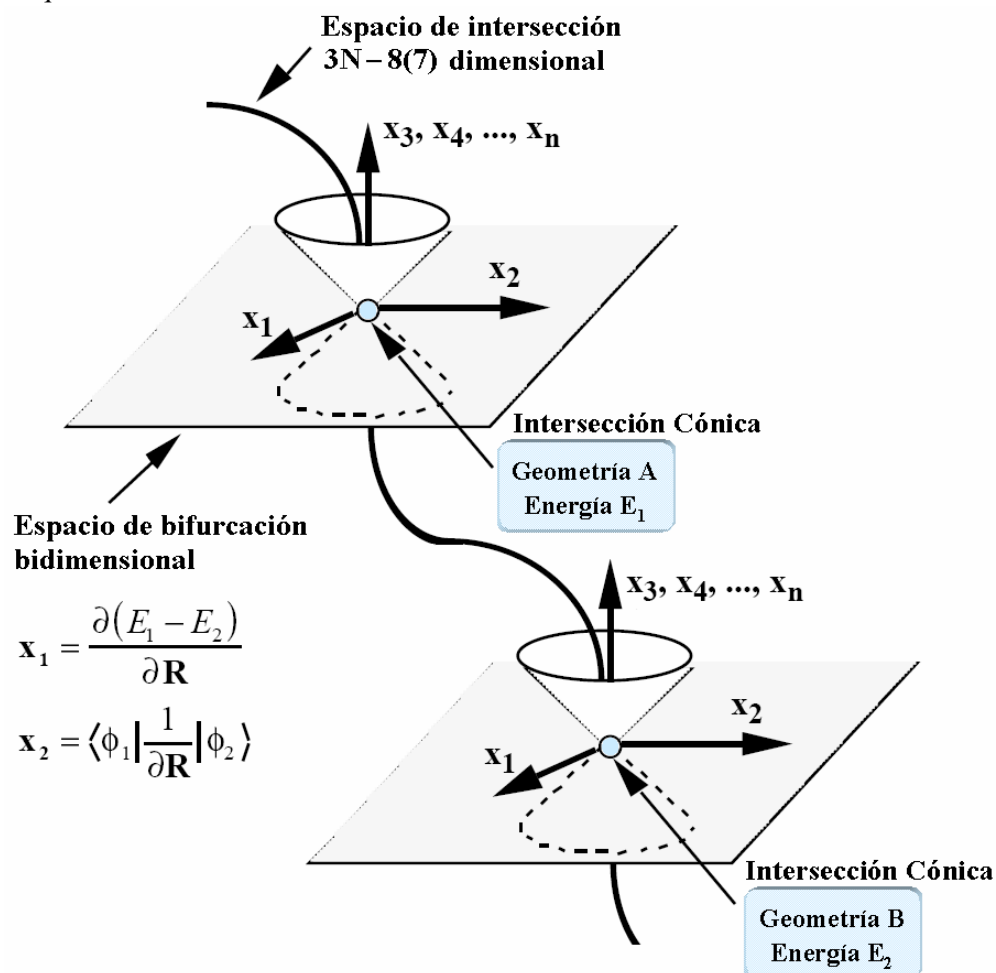
$$H_{11} = H_{22} \quad \text{y} \quad H_{12} = H_{21} = 0$$

Estos requerimientos hacen disminuir en dos los grados de libertad del sistema, lo que significa que la dimensión del espacio de la intersección cónica será  $(3N-6(5))-2$ . Desde el punto de vista de la reactividad química, un sistema podría evolucionar modificando estas  $3N-8(7)$  coordenadas sin romper la degeneración. Las dos coordenadas que le hacen abandonar la degeneración se suelen representar por  $X_1$  y  $X_2$ , y expanden el llamado espacio de bifurcación (*branching space*), (Esquema 1). Se puede demostrar que estas coordenadas son el vector diferencia de gradiente (*gradient difference vector*) y el vector de acoplamiento entre estados (*derivative coupling vector*). Si se representa la energía de los dos estados implicados en la intersección en función de las coordenadas del espacio de bifurcación se obtiene la forma de doble cono que da nombre a la intersección cónica.

Supongamos que partimos del punto A de la intersección cónica representada en el Esquema 1. Si modificamos la geometría a través de una coordenada de reacción determinada perteneciente al espacio de intersección (diferente de  $X_1$  y  $X_2$ ) hasta el punto B, el sistema mantiene la degeneración pero la energía habrá cambiado de  $E_1$  a  $E_2$ . Las coordenadas que definen el espacio de bifurcación,  $X_1$  y  $X_2$ , tampoco tienen por qué ser las mismas en el punto A y B, ni la topología de cada una de las superficies que se cruzan. La línea que enlaza los puntos A y B se denomina a menudo *seam* o juntura de la intersección cónica, pero no deja de ser un subespacio de la hipersuperficie de la intersección cónica.

Un camino de reacción que caracteriza un cambio químico puede presentar varias orientaciones con respecto al espacio de bifurcación. Si la coordenada de reacción se extiende en el espacio de bifurcación ( $X_1, X_2$ ) entonces el tránsito a través del cono es como la arena a través de un embudo. Por el contrario, si el

Esquema 1:

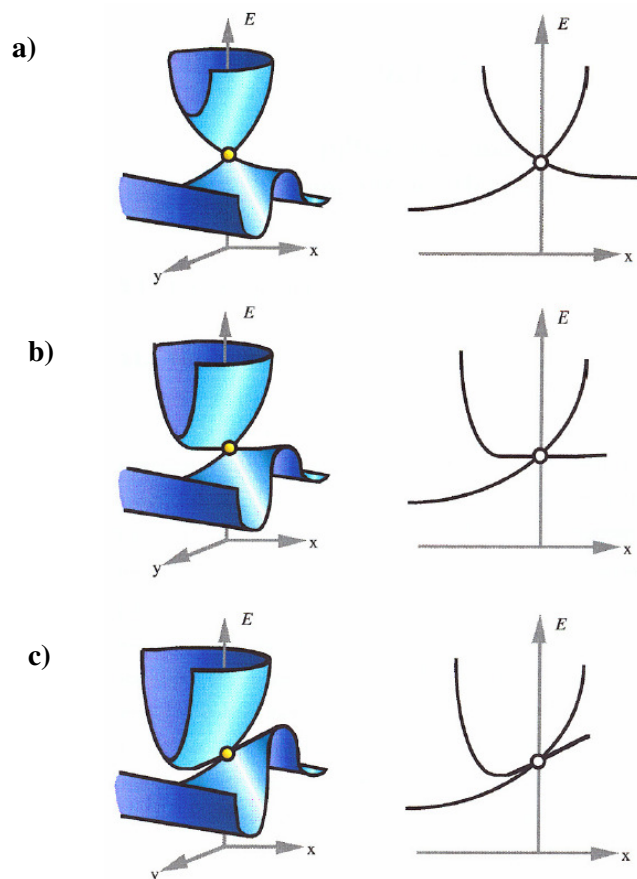


camino de reacción se extiende ortogonal a  $(X_1, X_2)$ , el *seam* del cruce comporta un movimiento paralelo al camino de reacción.

El decaimiento no radiativo de una superficie a otra puede ocurrir en cualquier punto de la hipersuperficie de la intersección cónica. Sin embargo, las regiones de mínima energía de la intersección son las más importantes desde el punto de vista químico ya que corresponden a los puntos con mayor probabilidad de que a través

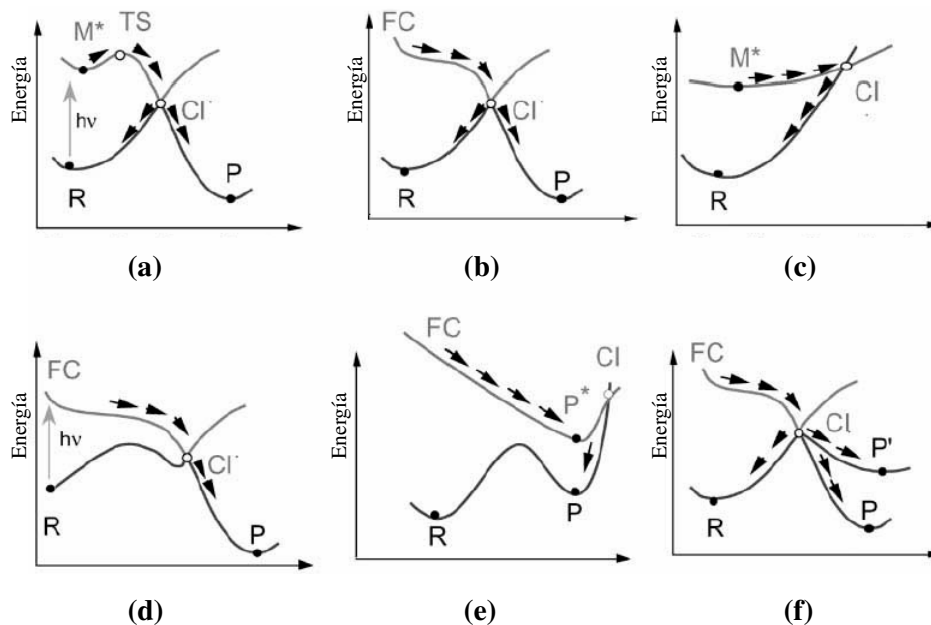
de ellos se lleve a cabo la conversión interna o el cruce entre sistemas. Por ello, cuando se optimiza o localiza una intersección cónica lo que se busca no es un punto cualquiera del hiperespacio de degeneración, sino el de mínima energía. En esta tesis las intersecciones cónicas han sido optimizadas empleando el algoritmo descrito en la referencia [8]. Según la terminología introducida por Ruedenberg,<sup>9</sup> se puede distinguir entre tres tipos de intersecciones cónicas según la forma en que se dispongan las superficies de energía potencial que generan la intersección, tal y como se muestra en la Figura 2.3. En la intersección cónica “en pico” (caso a)) el vértice del cono se localiza entre el punto de mínima energía de la superficie del estado excitado y el punto de máxima energía de la superficie del estado fundamental. Cuando se observa la representación en dos dimensiones de una intersección cónica en pico, se ve como las dos curvas que interseccionan muestran gradientes de signo opuesto. En este caso es de esperar los dos estados electrónicos presenten mínimos de energía en la superficie inferior. Si las curvas que interseccionan presentan gradientes de igual signo, el punto de menor energía en la intersección se localiza por encima de un mínimo local en la superficie del estado excitado, éste es el caso de la llamada intersección cónica “inclinada” (caso c)). En este caso uno de los estado electrónicos tiene un mínimo de energía en la superficie superior. En la intersección cónica “intermedia” (caso b)) la superficie de energía potencial del estado excitado es prácticamente plana en la zona de la intersección por lo que una parte de la curva presenta un gradiente cercano a cero.

La topología que presente la superficie de la intersección cónica y sus alrededores será el factor crítico que gobernará la formación de los diferentes fotoproductos. En la Figura 2.4 se muestran algunos ejemplos de cómo esta topología puede controlar los procesos fotoquímicos y fotofísicos en un determinado sistema. La coordenada de reacción empieza, después de la fotoexcitación inicial, en un estado excitado en la región de Franck-Condon y termina en el estado fundamental. En general, la evolución del estado excitado



**Figura 2.3** Representaciones tridimensionales (izquierda) y bidimensionales (derecha) de tres tipos diferentes de intersecciones cónicas. a) en pico, b) intermedia y c) inclinada.

depende tanto de la topología de la superficie de energía potencial del estado excitado, como de la topología del cruce entre las superficies que conduce al estado fundamental. Por ejemplo, si no existe barrera en la coordenada de reacción en el estado excitado (Figura 2.4 (b), (d), y (f)), la reacción será ultrarápida. Sin embargo, si existe una barrera energética en la coordenada de reacción en el estado excitado (Figura 2.4 (a) y (c)), entonces el proceso se encuentra activado por lo que se observará una dependencia de la temperatura o de la longitud de onda de



**Figura 2.4** Representación esquemática de la topología del camino de reacción y de la posición de la intersección cónica (CI) a lo largo de la coordenada de reacción: (a) estado de transición previo a una intersección cónica en pico, (b) camino sin barrera hasta una CI, (c) camino con una CI inclinada, (d) igual que en los esquemas a ó b pero con una CI en la zona de productos, (e) igual que en el esquema c pero con una CI en la zona de productos, (f) igual que en los esquemas a ó b pero con múltiples caminos de relajación al estado fundamental.

excitación en la reacción fotoquímica. La topología de la intersección cónica inclinada (Figura 2.4 (c)) resulta interesante. Alcanzar el cruce de las superficies no es en realidad un proceso activado del tipo que se acostumbra a hablar en termoquímica. Aunque se disponga de suficiente energía para acceder al cruce de las superficies, el sistema puede oscilar entre el estado excitado y el estado fundamental en la región del cruce durante un tiempo considerable antes de que se produzca el decaimiento a la superficie del estado fundamental, por lo que la velocidad de la reacción puede ser menor que la que se puede predecir en base a la barrera energética. En contraposición, en una intersección cónica en pico, una vez



se ha alcanzado el cruce, el decaimiento a la superficie del estado fundamental tiene lugar en la escala de tiempo de menos que una vibración.

La formación del fotoproducto se verá también afectada por la posición del embudo a lo largo de la coordenada de reacción y la orientación del camino de relajación al estado fundamental que parte del embudo. Si la intersección cónica ocurre en la zona del producto de la coordenada de reacción (Figura 2.4 (d) y (e)) implica que se ha producido una reacción adiabática en la superficie del estado excitado antes de que se produzca el proceso no adiabático que conduce al sistema a la zona del producto en el estado fundamental. Siempre y cuando exista una barrera térmica para la reacción inversa suficientemente elevada, se podrá obtener un rendimiento alto de producto.

El cálculo del camino de reacción a través de una intersección cónica no es fácil. Para una reacción térmica el camino está definido únicamente por una estructura de transición. La dirección del vector de transición (la coordenada normal correspondiente a la frecuencia imaginaria), se suele utilizar para iniciar un cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC, *Intrinsic Reaction Coordinate*).<sup>10</sup> Mediante un pequeño paso en la dirección de relajación inicial (IRD, *Initial Relaxation Direction*) a lo largo de este vector y continuando por el camino de máxima pendiente en coordenadas ponderadas en la masa, se conecta la estructura del estado de transición con los mínimos de energía del reactivo y del producto. En los alrededores de una intersección cónica no hay “valles” reales debido a que la superficie es convexa en todo el cono inferior de la intersección, ya que hay al menos una dirección de curvatura negativa perpendicular a la dirección descendente de máxima pendiente. Sin embargo, si el cono inferior de la intersección es elíptico, en las inmediaciones de la intersección hay dos direcciones, asociadas con los ejes menores de la elipse, con un gradiente mayor que todos los otros. En este caso, un sistema molecular que salga del vértice del cono con una pequeña velocidad orientada al azar, tendrá una mayor probabilidad

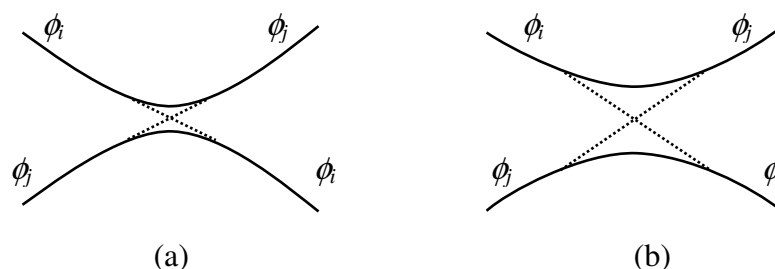
de relajarse a lo largo de estas dos direcciones ya que tienen una pendiente mayor que las otras.

En los alrededores de una intersección cónica, cuando la geometría del sistema se ha modificado ligeramente siguiendo las coordenadas  $X_1$  y  $X_2$ , la condición de que  $H_{12} = H_{21} = 0$  deja de cumplirse, por lo que la energía de los estados interaccionantes, dada por

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \{ H_{11} + H_{22} \pm [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2} \}$$

ya no es la misma a pesar de que  $H_{11}$  y  $H_{22}$  (las energías de los estados cuando no se tiene en cuenta la interacción entre ellos) sean iguales. Se produce entonces lo que se denomina cruce evitado, esquematizado en la Figura 2.5, donde  $\phi_i$  y  $\phi_j$  representan las configuraciones electrónicas dominantes en las funciones de onda de los dos estados implicados.

Si los elementos extradiagonales del Hamiltoniano efectivo son pequeños, el cruce evitado sólo se produce en las inmediaciones de la intersección cónica y la diferencia de energía entre las superficies diabáticas (líneas discontinuas en la Figura 2.5) y las adiabáticas (líneas continuas en la Figura 2.5) será pequeña. El cambio de configuración electrónica en cada una de las superficies adiabáticas (de  $\phi_i$  a  $\phi_j$  y viceversa) se producirá en un rango pequeño de geometrías moleculares, por lo que será un cambio brusco (esquema a) de la Figura 2.5). Por el contrario, si los elementos extradiagonales  $H_{12}$  y  $H_{21}$  son grandes, se produce un cruzamiento fuertemente evitado que comienza lejos del punto de cruzamiento de las superficies diabáticas, con un cambio grande entre la energía diabática y la adiabática. El cambio de configuración se produce lentamente, en un rango amplio de geometrías moleculares.



**Figura 2.5** Representación esquemática de un cruce evitado. En líneas discontinuas se muestran las superficies diabáticas (sin interacción entre estados) y en líneas continuas las superficies adiabáticas (la interacción entre estados produce el cruce evitado)

En la representación plana de un cruce evitado, se observa que éste da lugar a un estado de transición en la superficie adiabática inferior y a un mínimo de energía en la adiabática superior. Sin embargo, en realidad una intersección cónica en pico, de cono elíptico, da lugar a dos estados de transición asociados a los ejes largos de la elipse. Estos estados de transición son importantes porque están asociados a las barreras de los caminos de reacción adiabáticos entre mínimos de energía de diferente configuración electrónica y requieren menos energía que el camino a través de la intersección cónica alrededor de la cual se originan. Desafortunadamente, los problemas técnicos que surgen en la búsqueda de estos estados de transición son numerosos. Por ejemplo, los orbitales moleculares con los que se inicie el cálculo determinan generalmente si la búsqueda del estado de transición del cruce evitado será fructífera: no conviene que sean adecuados para describir un estado electrónico u otro, sino que deben describir ambos estados electrónicos a la vez de forma equilibrada. Otro problema habitual es que, al estar cerca de la geometría molecular en donde los dos estados electrónicos están degenerados, se pueden producir problemas en la convergencia de la energía.

En definitiva, no siempre es posible determinar la geometría y la energía de estos puntos críticos en los caminos adiabáticos pero, una vez localizada una

intersección cónica, se puede asumir que deben existir uno o dos estados de transición correspondientes a los cruces evitados que se localizarán a energías inferiores a la que se localiza la intersección cónica.

## Referencias

---

<sup>1</sup> (a) Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell (London) 1990.

(b) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH Publishers (New York) 1994.

(c) Michl, J.; Bonacic-Koutecky, V. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*. Wiley (New York) 1990.

<sup>2</sup> Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum (New York) 1975.

<sup>3</sup> Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.

<sup>4</sup> Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 321-328.

<sup>5</sup> Teller, E. *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 109.

<sup>6</sup> Zimmerman, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1566.

<sup>7</sup> Michl, J. *J. Mol. Photochem.* **1972**, 243.

<sup>8</sup> (a) Ragazos, I. N.; Robb, M. A.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 217.

(b) Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269-274.

(c) Celani, P.; Robb, M.A.; Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1-8.

(d) Garavelli, M.; Celani, P.; Fato, M.; Bearpark, M.J.; Smith, B. R.; Olivucci, M.; Robb, M.A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2023–2032.

<sup>9</sup> Atchity, G. J.; Xantheas, S. S.; Ruedenberg, K.; *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 1862-1876.

<sup>10</sup> (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.

(b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.