



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

### **Análisis de la composición de aceites esenciales mediante espectroscopía de rotación**

*Autor: Álvaro Sanz Ledo*

*Tutor: Cristóbal Pérez*



# ÍNDICE

<b>1. RESUMEN – ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>7</b>
3.1. OBJETIVOS .....	7
3.2. PLAN DE TRABAJO.....	7
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>8</b>
4.1. MÉTODOS COMPUTACIONALES: MÉCANICA MOLECULAR.....	8
4.2. BÚSQUEDA CONFORMACIONAL .....	12
4.3. MÉTODOS DE LA QUÍMICA CUÁNTICA .....	13
4.3.1. <i>La Ecuación de Schrödinger</i> .....	13
4.3.2. <i>Métodos ab initio</i> :.....	14
4.3.3. <i>Métodos semiempíricos</i> .....	14
4.3.4. <i>Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)</i> .....	15
4.4. FUNCIONES DE BASE.....	16
4.5. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	18
4.5.1. <i>Espectroscopia de rotación</i> .....	18
4.5.2. <i>Mecánica clásica de la rotación molecular</i> .....	18
4.5.3. <i>Hamiltoniano de rotación: niveles de energía y funciones de onda</i> .....	20
4.5.4. <i>Reglas de selección</i> .....	22
4.5.5. <i>Espectros de rotación</i> .....	23
4.5.6. <i>Técnicas experimentales</i> .....	24
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>32</b>
5.1. COMPOSICIÓN DE TTO.....	32
5.2. RESULTADOS COMPUTACIONALES .....	34
5.2.1. <i>Mecánica molecular</i> .....	34
5.2.2. <i>Cálculos DFT: B3LYP</i> .....	35
5.2.3. <i>Recopilación datos experimentales y calculados</i> .....	35
5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	37
5.3.1. <i>Espectro de rotación</i> .....	37
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>42</b>
<b>8. ILUSTRACIONES Y TABLAS.....</b>	<b>44</b>
8.1. ILUSTRACIONES .....	44
8.2. TABLAS.....	44
<b>9. ANEXOS.....</b>	<b>45</b>

## 1. RESUMEN – ABSTRACT

La espectroscopía de rotación se dedica a la medición de las energías de transición entre estados rotacionales cuantizados de moléculas en fase gaseosa. Cada molécula tiene unas constantes de rotación características dependientes de su masa y su distribución espacial, lo que nos permite utilizarlo para poder identificarlas en una mezcla. En este trabajo vamos a llevar a cabo la recopilación de las constantes de rotación características experimentales expuestas en la bibliografía y calcular unas teóricas para el resto para poder medir un espectro de rotación completo del aceite de árbol de té y poder conocer su composición química a través de esta técnica.

Rotational spectroscopy is dedicated to the measurement of the transition energies between quantized rotational states of molecules in the gas phase. Each molecule has rotation constants depending on its mass and characteristics of each one, therefore, different, which allows us to use it to identify them in a mixture. In this work we are going to carry out the compilation of the experimental characteristic rotation constants exposed in the bibliography and calculate theoretical ones for the rest to be able to measure a complete rotation spectrum of tea tree oil and to be able to know its chemical composition through of this technique.

## 2. Introducción.

El origen del término inglés "tea tree" se remonta al siglo XVIII durante la época de las expediciones en el Pacífico. Los marinos británicos las usaban como un sucedáneo del té que escaseaba por esas regiones.

El nombre técnico es *maleuca alternifolia* y se trata de una especie de arbusto de la familia *Myrtaceae*. Es un arbusto que puede llegar a alcanzar los 5 metros de altura de hojas estrechas y muy aromáticas. En estado salvaje, crece fundamentalmente en los bordes de los ríos costeros de Australia.

El aceite esencial del árbol de té es uno de los más populares y comercializado ya que se le atribuyen diversas propiedades:

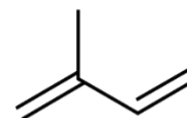
- Antiséptico, antifúngico y bactericida
- Cicatrizante en general
- Antiséptico y desodorante
- Tratamiento cosmético de las infecciones cutáneas

El principio activo es el aceite esencial, un líquido transparente, de incoloro a amarillo y de olor característico, silvestre y amaderado. Se obtiene por destilación a partir de las ramas y hojas frescas.

El aceite está compuesto por una mezcla compleja de un centenar de compuestos, pero los componentes mayoritarios son mono y sesquiterpenos

Los terpenos son los constituyentes mayoritarios de los aceites esenciales y son los que confieren sus propiedades químicas y biológicas.

Los terpenos e isoprenoides son una extensa y amplia clase de compuestos orgánicos derivados del isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno) un hidrocarburo formado por 5 átomos de carbono. Tradicionalmente se han considerado derivados del isopreno lo que ha conseguido llevar a cabo su estudio y clasificación, pero no se pueden considerar tales derivados pues el isopreno nunca se ha encontrado como producto natural.



Los terpenos encontrados en aceites esenciales son normalmente estructuralmente muy parecidos unos a otros, aunque sus efectos químicos pueden ser muy diferentes. Esta similitud en la estructura hace que su identificación sea muy complicada además de que son mezclas naturales y por lo tanto abundan los enantiómeros. (1)

Una técnica sólidamente establecida para analizar la composición de aceites esenciales es la cromatografía de gases acoplada con espectroscopía de masas. Técnica que permite separar, identificar y cuantificar sustancias volátiles en una muestra. Pero un inconveniente de esta técnica es que es difícil resolver las diferencias de tiempos de retención para compuestos estructuralmente muy similares como los presentes en muestras de aceites esenciales.

La espectroscopia de rotación resuelve este problema y ofrece una ventaja sustancial para el análisis de mezclas porque incluso moléculas muy similares pueden ser identificadas y diferenciadas notablemente debido a su alta sensibilidad y resolución

La espectroscopia de rotación es muy sensible a los cambios estructurales de las moléculas ya que cada conformero, diastereoisómero, isómeros e isótopos presentan un único espectro de rotación. Debido a que cada estructura tiene unos parámetros de rotación únicos y diferentes.

Una vez que se obtiene el espectro de rotación de una molécula se puede utilizar para identificar dicha molécula en cualquier mezcla.

Otra ventaja es que las muestras pueden utilizarse sin ningún tipo de preparación o separación previa, además que con los avances en la técnica se puede obtener un espectro en unas pocas horas. El único requisito que se debe dar para obtener el espectro es que la técnica funciona con moléculas en fase gas y deben tener un momento dipolar permanente.

Con esta técnica no solo obtenemos un análisis de la composición química, sino que además podemos obtener información precisa de las estructuras moleculares.

### 3. Objetivos y plan de trabajo.

#### 3.1. Objetivos

El objetivo principal y general del presente Trabajo de Fin de Grado será comprobar como la espectroscopía de rotación se puede utilizar para la identificación y caracterización de una mezcla. En particular nos hemos planteado los siguientes objetivos:

1. Búsqueda de los componentes de aceites esenciales.
2. Obtención de las constantes de rotación para los componentes del aceite.
3. Análisis del espectro de rotación del aceite: asignación de las transiciones de rotación.
4. Comprobar la validez del método
5. Proponer correcciones o mejoras adecuadas en caso de que sea necesario

#### 3.2. Plan de trabajo

Se exponen los pasos llevados a cabo durante la realización del presente Trabajo de Fin de Grado:

1. Búsqueda de antecedentes bibliográficos.
2. Búsqueda de la relación de componentes para el aceite esencial del árbol de té
3. Obtención de constantes de rotación experimentales y momentos dipolares teóricos
4. Elección de un nivel de cálculo adecuado (método y conjunto de base)
5. Cálculo teórico de las constantes de rotación y momentos dipolares
6. Recopilación de datos teóricos y experimentales
7. Medición experimental, obtención de espectros de rotación a diferentes temperaturas
8. Asignación de líneas espectrales

## 4. Metodología

### 4.1. Métodos computacionales: Mecánica Molecular

La Química Computacional estudia la aplicación de cálculos numéricos al conocimiento de la estructura molecular (2) (3). Una vez conocida la estructura, es posible predecir ciertas características como la estabilidad de los sistemas químicos lo que permite estudiar las diferencias energéticas entre diferentes estados, predecir propiedades espectroscópicas o mecanismos de reacción.

Todo cálculo numérico debe basarse en una teoría molecular, y aplicando esos principios se desarrolla los procedimientos matemáticos necesarios. En este caso los principios de la Mecánica Molecular (4):

- Los átomos son masas puntuales y esféricas, no distingue entre núcleo y electrones
- El movimiento de los enlaces es considerado como el movimiento de un muelle

Se trata por tanto de evaluar la energía mecánica involucrada en la deformación molecular (estiramiento de enlaces, giros, torsiones, etc.). De esta forma su aplicación es muy variada ya que conlleva un coste computacional bajo. Se trata por tanto de una aproximación muy simplificada.

Partimos de una primera hipótesis: los enlaces tienen longitudes y ángulos habituales o de equilibrio, al deformarse esos enlaces la energía aumenta o disminuye, la mecánica molecular relaciona esos parámetros geométricos con la energía y constituyen el campo de fuerzas. El campo de fuerzas consta de distintos términos que dan cuenta de las diferentes interacciones (5):

- Interacciones de enlace (tensión)
- Interacciones angulares (flexión)
- Interacciones de torsión
- Interacciones no enlazantes: Van der Waals, electrostáticas

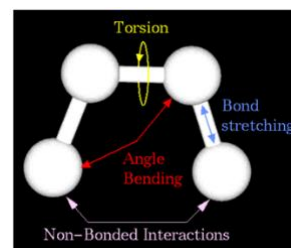


Ilustración 1. Interacciones.

$$E_{Total} = E_{enlace} + E_{angular} + E_{torsión} + E_{vdW} + E_{electroestáticas} + E_{cross}$$

Ecuación 1



Donde los diferentes términos corresponden a:

$E_{enlace}$ : energía asociada a la tensión del enlace entre dos átomos.

$E_{angular}$ : energía requerida para la deformación del ángulo de enlace

$E_{torsión}$ : energía de torsión asociada a la rotación alrededor de un enlace

$E_{vdW}$ : interacciones de van der Waals entre átomos no enlazados

$E_{electroestáticas}$ : interacciones electrostáticas entre átomos no enlazados

$E_{cross}$ : da cuenta del acoplamiento (términos cruzados) entre los tres primeros términos

### $E_{enlace}$ : energía de tensión de enlace

Descripción de la energía asociada a la modificación de la distancia entre enlaces. Viene definido por:

- Oscilador anarmónico: El potencial de Morse

$$E(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2$$

*Ecuación 2*

Donde:

$D_e$  Es la energía de disociación de enlace

$r_e$  Es la distancia de equilibrio entre dos átomos

$\beta$  El factor esta relacionado con la frecuencia de vibración del enlace

- Oscilador armónico: Ley de Hooke

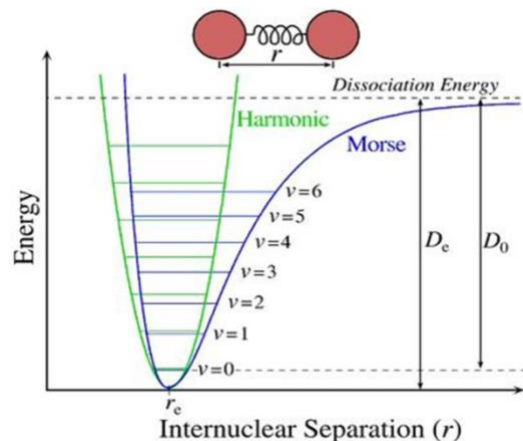
$$E(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

*Ecuación 3*

Donde:

$k$  es la constante de fuerza entre dos átomos

$r_e$  es la distancia de equilibrio entre dos átomos



*Ilustración 2. Potencial de Armónico y Morse.*

La forma de la función de la Ley de Hooke es similar a la del Potencial de Morse en las cercanías del equilibrio, pero cuando se aleja excesivamente del equilibrio el valor de la energía dista mucho del real.

### $E_{angular}$ : energía de deformación angular

Descripción de la energía asociada a la modificación de los ángulos de enlace respecto a la posición de equilibrio. Se describe de una forma muy similar a la de enlace

- Aproximación armónica

$$E(\theta) = k_{\theta} (\theta - \theta_e)^2$$

Ecuación 4

$k_{\theta}$  sería la constante de flexión para el ángulo formado por 3 átomos

$\theta_e$  sería la distancia entre cada 3 átomos

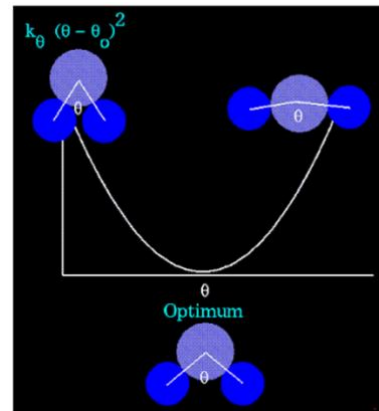


Ilustración 3. Descripción angular

### $E_{torsión}$ : energía de deformación torsional

Descripción de la energía asociada a la rotación alrededor de un enlace. Se trata de un fenómeno periódico y en función del tipo de enlace se representa:

$$E_{torsión} = \sum_n V_n [1 + \cos(n \tau - \tau_0)]$$

Ecuación 5

Donde:

$V$  representa la amplitud

$n$  el número de mínimos depende de la periodicidad por lo tanto del tipo de enlace

$\tau$  el ángulo formado por cuatro átomos

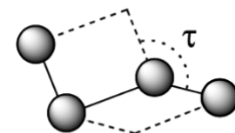


Ilustración 4. Descripción ángulo  $\tau$ .

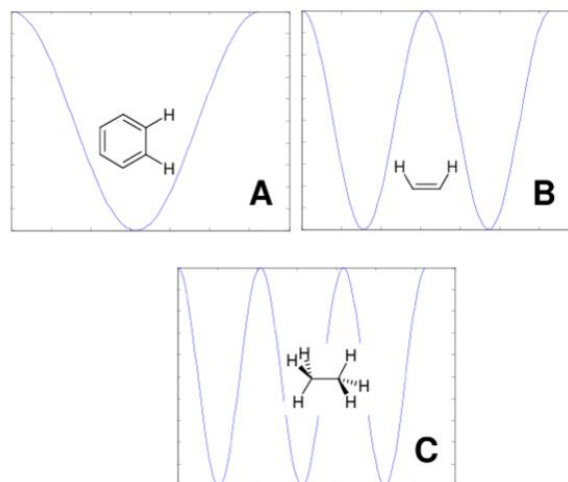


Ilustración 5. Energía de torsión de diferentes sistemas con enlaces de distinto tipo.

### $E_{vdW}$ : energía de van der Waals

Las interacciones de van der Waals están relacionadas con las interacciones de las densidades electrónicas que rodean a los átomos. Cuando dos átomos no enlazados se aproximan sus densidades electrónicas comienzan a solaparse. Estas interacciones son repulsivas a muy cortas distancias mientras que tienden a cero cuando se alejan. Para distancias intermedias dan lugar a situaciones atractivas, originadas por interacciones dipolo instantáneo – dipolo inducido. Se tienen en cuenta a través de las siguientes expresiones:

- Potencial de Lennard-Jones

$$E_{vdW} = V(r) = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

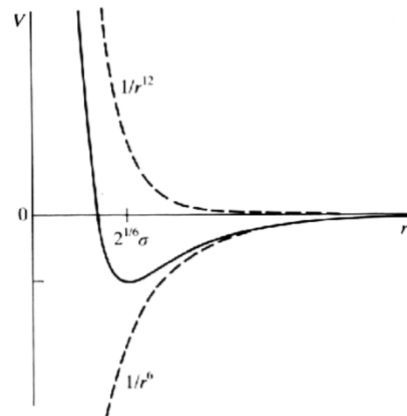
*Ecuación 6*

Donde

$\varepsilon$  es la profundidad del potencial

$\sigma$  es la distancia finita en la que el potencial entre partículas es cero

$r$  es la distancia entre partículas



*Ilustración 6. Potencial de Lennard-Jones*

### $E_{electroestáticas}$ : interacciones electrostáticas entre átomos no enlazados

La diferente electronegatividad de los átomos provoca una distribución no uniforme de la carga eléctrica. Esto da lugar a interacciones de tipo coulombiano que se tiene en cuenta de dos formas diferentes a través de los siguientes términos:

- Cargas atómicas

$$E_{elec} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

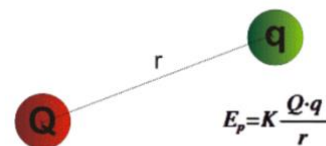
*Ecuación 7*

Donde

$\varepsilon_0$  : es la constante dieléctrica del medio

$q_1 q_2$  : son las cargas atómicas

$r$  : la distancia entre átomos



*Ilustración 7. Parámetros cargas.*

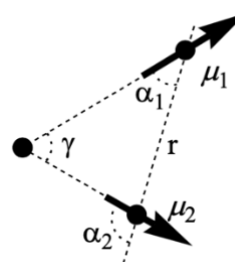
- Dipolos, asignando momentos dipolares a los enlaces químicos:

$$E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (\cos\gamma - 3\cos\alpha_1 \cos\alpha_2)$$

Ecuación 8

Donde

$\mu_1 \mu_2$  : momentos dipolares



### $E_{cross}$ : energía debida a términos cruzados

Ilustración 8. Momentos dipolares.

Este término se introduce en el campo de fuerzas para dar cuenta del acoplamiento que se produce entre los tres primeros términos (enlace, angular y torsión). Son de diferente tipo y pueden involucrar a dos o más movimientos. Ejemplos:

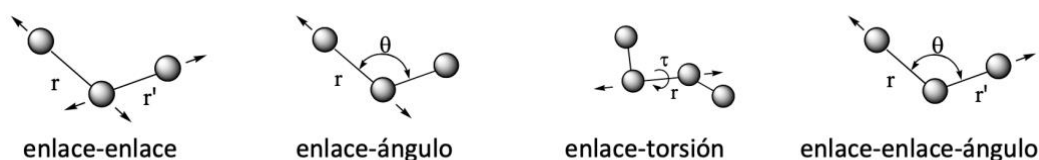


Ilustración 9. Composición movimientos campo de fuerzas.

Para construir un Campo de Fuerzas hay que especificar un conjunto de tipos de átomos y un conjunto de parámetros que den cuenta de los términos anteriores.

## 4.2. Búsqueda conformacional

Como ya hemos mencionado un cálculo de Mecánica Molecular requiere poco tiempo y recursos y se puede obtener información relevante como la geometría molecular para poder realizar cálculos posteriores. También no hay que olvidar que se trata de un modelo de bolas y muelles por lo que su precisión y fiabilidad son limitadas.

Se ha utilizado el programa MAESTRO para el cálculo de Mecánica Molecular para obtener los parámetros experimentales y así poder obtener un campo de fuerzas. Uno de los más extendidos es MERCK MOLECULAR FORCE FIELD (MMFFs) (6) que es el utilizado para la búsqueda conformacional. Se trata de uno de los más utilizados para moléculas orgánicas.

### 4.3. Métodos de la Química Cuántica

A diferencia de los métodos de Mecánica Molecular donde se utilizan exclusivamente conceptos de la Mecánica Clásica en los métodos siguientes se utilizan las ecuaciones de la mecánica cuántica para el estudio de los sistemas. Se tratan de métodos que conllevan un coste computacional mayor y tiene limitaciones en cuanto al tamaño del sistema. Pero el hecho de aplicar metodologías mecano-cuánticas permiten estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas, da cuenta de los electrones. Esta metodología se basa en la resolución de la Ecuación de Schrödinger. (5)

#### 4.3.1. La Ecuación de Schrödinger

Independiente del tiempo para un sistema molecular

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

*Ecuación 9*

Se puede desglosar en dos partes, una electrónica y otra nuclear

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_N$$

*Ecuación 10*

$$\hat{H}_{elec} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \hat{v}_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{Ne}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}}$$

*Ecuación 11*

$$\hat{H}_N = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \hat{v}_A^2}_{T_N} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{V_{NN}}$$

*Ecuación 12*

$T_e$  : cinética electrónica

$V_{Ne}$  : atracción núcleos electrones

$V_{ee}$  : repulsión interelectrónica

$T_N$  : cinética nuclear

$V_{NN}$  : repulsión internuclear

Resulta que la ecuación de Schrödinger solo tiene solución para sistemas monoeléctricos por lo que para sistemas polielectricos debemos tener en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer que considera que la masa de los núcleos es infinitamente superior a la de los electrones, los núcleos se los considera en posiciones fijas lo que permite eliminar el término de

cinética nuclear y por tanto hace que la repulsión internuclear sea constante lo que permite poder sumarlo al final. Entonces se puede trabajar solo con el Hamiltoniano electrónico. (7)

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec}$$

*Ecuación 13*

En función de como abordar ese Hamiltoniano electrónico, existen diferentes métodos:

#### 4.3.2. Métodos ab initio:

Se plantea un hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no haciendo uso de información experimental. Abordan los sistemas basándose en la Mecánica Cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger sin asumir parámetros externos. Son capaces de aportar información muy precisa sobre sistemas en los que los efectos cuánticos son relevantes. Su principal inconveniente es que resultan inviables para sistemas de gran tamaño. Es habitual clasificar los métodos ab initio en dos tipos (8) (2):

- Métodos Hartree-Fock (HF) o métodos del campo autoconsistente (SCF), métodos que no incluyen correlación electrónica. Este método permite la obtención de la energía mínima de un sistema descrito por una función de onda. Esta función de onda se construye a través de un determinante de Slater, con las funciones monoeléctricas de spin-orbital. No incluye la correlación electrónica así que sólo proporciona resultados cualitativos. Sin embargo, su mayor utilidad es servir como punto de partida para los métodos que sí incorporan los efectos de la correlación electrónica.
- Métodos Post-Hartree-Fock o métodos correlacionados, métodos que si consideran la correlación electrónica. La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones (correlación electrónica), sino de hacerlo de una manera promediada. Se suele cuantificar esta limitación a través de la energía de correlación. Los métodos post-HF más usados son el método perturbaciones de Miller-Plesset (MP), el método de interacción de configuraciones (CI), el método multiconfiguracional (MCSCF) y el método de Agregados Acoplados o Coupled Cluster (CC).

#### 4.3.3. Métodos semiempíricos

Parten de los métodos basados en la función de onda, pero simplificando el tratamiento matemático, como por ejemplo despreciando algunos términos del Hamiltoniano o simplificando algunas integrales, despreciándola u obteniendo los datos a partir de información experimental. La diferencia de este método con el ab initio, es que se basan en información experimental y/o datos obtenidos previamente usando el método ab initio. Los resultados obtenidos para este método son menos exactos que los de ab initio. (9)

A su vez se pueden clasificar en dos tipos:

- Métodos monoeléctricos se desprecia la repulsión interelectrónica  $V_{ee}$  en el Hamiltoniano y las integrales se obtienen a partir de información experimental. Los métodos monoeléctricos más usados son Hückel (HMO) para moléculas con sistemas de electrones  $\pi$  conjugados y Extended Hückel (EHMO) para moléculas en general. Método rápido y simple. proporciona información aproximada sobre la forma de los OM y sus energías. No permite optimizaciones de geometría.
- Métodos basados en la simplificación de integrales y uso de información experimental. Simplifican el cálculo de integrales bielectrónicas y anulan integrales de solapamiento. Utilizan datos experimentales para la parametrización. como la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap) y derivados.

#### 4.3.4. Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad o DFT (sus siglas en inglés) es un procedimiento alternativo para la resolución de la ecuación de Schrödinger que centra su atención en la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en cálculos cuánticos debido a su posible aplicación a sistemas de una amplia gama de tamaños.

El origen de esta teoría fue desarrollada a finales de 1920 por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, pero no fue hasta 1960, cuando Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham desarrollaron el método que conocemos actualmente. En 1998 Walter Kohn recibió el Nobel de Química por sus contribuciones al desarrollo de esta teoría.

Esta teoría se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica. se sustituye la función de onda  $\Psi$  que depende de  $3N$  coordenadas por  $\rho$ , que depende únicamente de  $3$ . El problema es que se desconoce la forma de este funcional.

Actualmente, existen numerosos funcionales (aproximaciones) la mayoría de funcionales difieren en el tratamiento de la contribución de intercambio y de correlación (funcional de intercambio- correlación).

- Aproximación de Densidad Local (LDA) supone que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende de la densidad en ese punto. Se trata de una aproximación un poco burda, pero se obtiene resultados muy satisfactorios.
- Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) en este caso supone que, en cada punto, el funcional depende del valor de la densidad y sus gradientes. Se trata de una aproximación más sofisticada, proporciona resultados mejores que LDA para geometrías moleculares y energías del estado fundamental.
- Funcionales híbridos: a parte de la información de la densidad y sus gradientes incluye la contribución de intercambio Hartree-Fock.

En este trabajo los cálculos se han realizado con un funcional híbrido B3LYP-D3(BJ) que se compone de un funcional de intercambio de tres parámetros Becke (B3) y los funcionales de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) además de incluir, una corrección D3 propuesta por Grimme y una función de amortiguamiento BJ propuesta por Becke y Johnson que muestra una conexión más estrecha que con el amortiguamiento cero tradicional

#### 4.4. Funciones de base

Los métodos anteriormente descritos permiten, de una forma aproximada, resolver la ecuación de Schrödinger. Dichos métodos se combinan con una aproximación adicional que consiste en desarrollar la función de onda del sistema como una combinación lineal de funciones de base conocidas centradas en los núcleos, que es lo que se conoce como conjunto de base. (10)

La mayor parte de los cálculos se basan en la aproximación orbital y en la expresión de los orbitales moleculares como orbitales atómicos OM-CLOA.

Uno de los factores mas influyentes en el calculo es el número de orbitales atómicos que se introduce.

Los orbitales moleculares ( $\phi$ ) se expresan como una combinación lineal de funciones de base  $\chi$  (orbitales atómicos)

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i$$

*Ecuación 14*

Donde  $c_i$  es el coeficiente de expansión orbital molecular y  $\chi_i$  la función de base que esta centrada en los átomos.

Los orbitales atómicos se definen como

$$\chi = N Y(\theta, \varphi) R(r)$$

*Ecuación 15*

Donde  $N$  es la constante de normalización,  $Y(\theta, \varphi)$  es la parte angular y  $R(r)$  la parte radial.

En función de como es la parte radial se pueden encontrar dos tipos de funciones base:

- Funciones de tipo STO (Slater): describen muy bien la densidad electrónica tanto cerca de los núcleos como en la distancia larga, pero tienen como inconveniente un coste computacional muy alto por lo que su uso esta extendido para moléculas pequeñas y métodos semiempíricos.
- Funciones de tipo GTO (gaussianas): el cálculo de las integrales es mas sencillo porque puede hacerse de forma analítica. La descripción de un orbital con una sola gaussiana es muy pobre puesto que las funciones Gaussian no describe el comportamiento cerca del núcleo correctamente. Habitualmente, en lugar de tomar gaussianas individuales



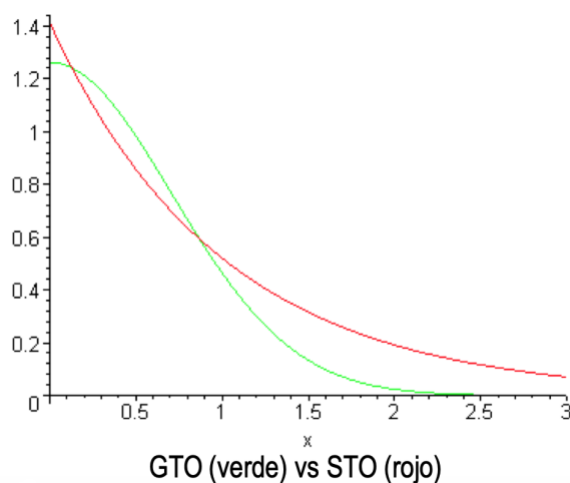
como miembros de la base se construye una combinación lineal normalizada de gaussianas. Esta combinación lineal es lo que conocemos como una contracción de funciones primitivas. Cuantas más funciones haya mejor será la descripción, pero también será mayor el coste computacional.

$$g_{ijk}(r) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

*Ecuación 16*

Donde  $x$  y  $z$  son las coordenadas de posición, medidas a partir de los núcleos de un átomo;  $i$   $j$   $k$  son enteros no negativos y  $\alpha$  es un exponente orbital.

La diferencia entre ambas funciones esta solo en la parte exponencial cuando el radio es pequeño ambas funciones tienen valores diferentes, pero cuando el radio es lo suficientemente grande, dan el mismo resultado ambas.



*Ilustración 10. Funciones tipo.*

Una vez se elige el tipo de función, hay que seleccionar también el número de funciones que necesitamos para describir los orbitales, lo que nos da el tamaño de la base.

No hay límite en el número de funciones que se pueden situar en un átomo, pero hay un número mínimo que es el número de funciones requeridas para albergar a todos los electrones del átomo manteniendo su naturaleza esférica global.

Para el desarrollo de este trabajo se ha llevado a cabo la utilización de una base de Ahlrichs def2-TZVP (11)

Este tipo de bases se denominan 'def-bases' ('def' es la abreviatura de 'default'). Dentro de estas, def2 es la versión más moderna. Las bases Def2 son un conjunto de funciones de base contraídas segmentadas con diferentes niveles de flexibilidad y precisión. (12)

Es una base de valencia de triple zeta (TZV), función de base compuesta por tres funciones gaussianas contraídas.

Se añade una función de polarización, P, para describir mejor la distorsión de los orbitales atómicos cuando la densidad de carga está deformada por la interacción de unos átomos con otros, aumentando la flexibilidad de las funciones base en la región de valencia.

Esta función de polarización p incluye sólo (1p) para H (los orbitales atómicos del H se combinan con funciones que describen orbitales 1p), (1f) para d elementos y conjuntos parcialmente reducidos para s elementos. Para p elementos, las bases def2-TZVP suelen combinar para elementos hasta Kr, (2d1f).

Estos conjuntos de base están diseñados para dar errores similares a lo largo de la tabla periódica, para un tipo de funciones de bases dado.

## 4.5. Métodos experimentales

### 4.5.1. Espectroscopia de rotación

La aproximación de Born-Oppenheimer permite la separación de los movimientos de los núcleos y los electrones. Los núcleos se mueven en un potencial creado por los electrones. Además, se puede considerar por separado el movimiento del centro de masas. También es fácilmente demostrable que los movimientos internos se pueden identificar como movimientos de rotación y vibración. (13)

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$$

*Ecuación 17*

De esta forma es posible analizar independientemente los niveles de energía de rotación molecular para cada estado de vibración y electrónico.

Los espectros de rotación se observan en la región del microondas. Y a partir de un espectro de rotación se pueden determinar estructuras y propiedades moleculares, la composición química de muestras y estimar las propiedades físicas de los sistemas.

### 4.5.2. Mecánica clásica de la rotación molecular

Es necesario conocer las analogías entre los movimientos lineales de una partícula de masa m y el movimiento circular de dicha partícula.

Se define:

- momento de inercia  $I = \sum_i m_i r_i^2$

*Ecuación 18*

- momento angular  $L = I \omega$

Ecuación 19

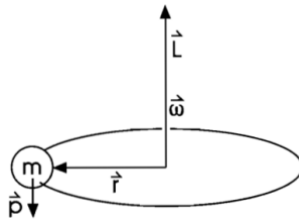


Ilustración 11. Momento de inercia.

La velocidad angular  $\omega$ , el momento angular  $L$  ambos vectores que son perpendiculares al plano de rotación.

De esta forma la energía cinética de rotación de un cuerpo rígido viene descrita por

$$E_k = T = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

Ecuación 20

Si no actúan fuerzas externas sobre la molécula, toda la energía rotacional de la misma es cinética. El Hamiltoniano sustituyendo el momento angular vendrá dado entonces:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_z}$$

Ecuación 21

El momento angular total de la molécula viene dado por la suma de los momentos angulares de cada núcleo. Como la rotación se puede dar sobre cada uno de los tres ejes del espacio, se puede escribir la relación entre el momento angular total y la velocidad angular de forma matricial.

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Ecuación 22

Los elementos de la diagonal son los momentos de inercia y el resto los productos de inercia. De esta forma por Convenio Espectroscópico que se basa en la magnitud de los momentos principales de inercia (diagonal) por lo tanto los ejes se denominan como a, b o c según:

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

Ecuación 23

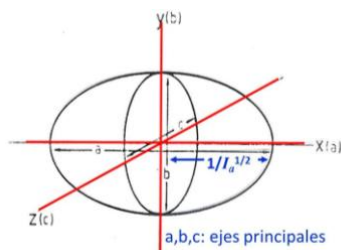


Ilustración 12. Descripción ejes principales.

De esta forma la matriz queda:

$$\begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

Ecuación 24

#### 4.5.2.1 Clasificación de las moléculas

Las moléculas pueden clasificarse atendiendo a los valores de inercia principales:

- $I_a = 0 ; I_b = I_c$  lineal
- $I_a < I_b = I_c$  trompo simétrico prolata (dos semiejes cortos iguales, b y c, y semieje largo distinto, a)
- $I_a = I_b < I_c$  trompo simétrico oblate (dos semiejes largos iguales, a y b, semieje corto distinto, c)
- $I_a = I_b = I_c$  trompo esférico (tres semiejes iguales)
- $I_a < I_b < I_c$  trompo asimétrico (tres semiejes diferentes)

Las moléculas que nos ocupan se tratan de trompos asimétricos.

#### 4.5.3. Hamiltoniano de rotación: niveles de energía y funciones de onda

Si definimos para una partícula sobre la superficie de una esfera en rotación, la función de onda queda de la siguiente manera

$$\Psi = Y_J^{M_J}$$

Ecuación 25

Cada nivel de rotación viene definido por lo numero cuánticos  $J$  y  $M_J$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Ecuación 26

$$M_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$$

*Ecuación 27*

De esta forma se puede resolver la ecuación de Schrödinger que queda de la siguiente manera sustituyendo los momentos angulares por sus operadores correspondientes

$$\hat{H}_{rot} \Psi = E_{rot} \Psi$$

*Ecuación 28*

$$\frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \Psi = E_{rot} \Psi$$

*Ecuación 29*

Para un molécula diatómica y lineal según el modelo del rotor rígido  $I_a = 0$  ;  $I_b = I_c$  y las relaciones de  $J^2 = J_b^2 + J_c^2$ . Obtenemos que la energía de rotación solo depende de  $J$  y no de  $M_J$

$$E_{rot} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J + 1) = B J(J + 1)$$

*Ecuación 30*

La energía de rotación depende del tipo de molécula:

- Molécula prolata (alargado)  $E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2$

*Ecuación 31*

- Molécula oblate (achatado)  $E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$

*Ecuación 32*

De igual forma podemos obtener para una molécula de trompo asimétrico cada constante de rotación correspondiente

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

*Ecuación 33*

Para un trompo asimétrico es imposible describir el movimiento de la molécula como una rotación en torno a un único eje molecular. Por ello, los estados de rotación se describen considerando un diagrama de correlación entre dos casos límite los niveles de energía del trompo simétrico alargado y los niveles del trompo simétrico achatado

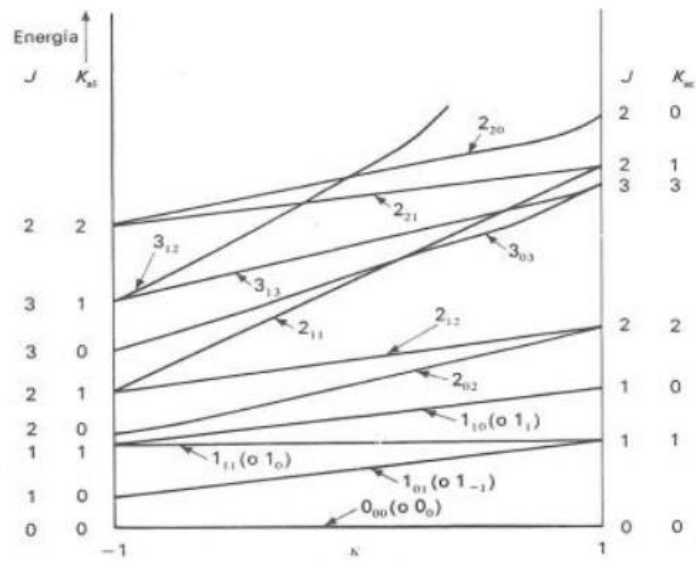


Ilustración 13. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico.

El grado de asimetría del trompo asimétrico puede cuantificarse mediante el parámetro de asimetría,  $\kappa$

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Ecuación 34

Que varía entre -1 para el trompo simétrico prolata (alargado) y +1 para el trompo simétrico oblate (achatado).

Las funciones de onda del trompo asimétrico se expresan como combinación lineal de las funciones propias de trompo simétrico. No existen soluciones exactas para la energía de rotación del trompo asimétrico, salvo para los niveles de energía mas bajos. Por ello, se resuelve el Hamiltoniano de rotación utilizando métodos numéricos.

#### 4.5.4. Reglas de selección

Para que se produzcan transiciones de rotación en moléculas poliatómicas es necesario que la molécula tenga un momento dipolar eléctrico permanente ( $\mu \neq 0$ ). En determinadas ocasiones este momento dipolar puede acabar anulándose por simetría. Las reglas de selección se obtienen por resolución de la integral del momento dipolar de transición: (5)

$$\langle \psi'_{rot} | \mu | \psi''_{rot} \rangle = \int \psi'^*_{rot} \mu \psi''_{rot} d\tau$$

Ecuación 35

Donde  $\psi_{rot}$  son las funciones de onda de rotación de la molécula y  $\mu$  es el momento dipolar. Las reglas de selección para los números cuánticos  $J$  y  $M$  son:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

$$\Delta K = 0$$

Para el caso de las moléculas trompo asimétricas es necesario considerar los números cuánticos  $K_a$  y  $K_c$ , que dan origen a tres posibles transiciones; una correspondiente a la componente del momento dipolar permanente  $\mu_a$  (tipo a), otra correspondiente a la componente  $\mu_b$  (tipo b) y otra correspondiente a la componente  $\mu_c$  (tipo c), en función de qué componente del momento dipolar sea cero. (14)

Tipo a  $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$

Tipo b  $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$

Tipo c  $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$

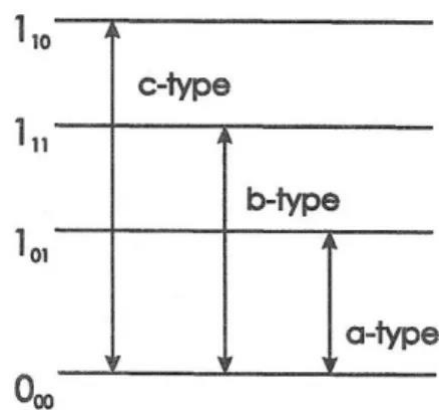


Ilustración 14. Ejemplo de transiciones del trompo asimétrico.

#### 4.5.5. Espectros de rotación

En primer lugar, se describe el espectro rotacional de las moléculas lineales. Los niveles de energía correspondientes a este tipo de moléculas vienen dados por la expresión:

$$E_J = h B J (J + 1)$$

Ecuación 36

Donde la constante rotacional es  $B = \frac{h}{8 \pi^2 I_b}$  que depende del momento de inercia  $I_b$ .

Las líneas en el espectro aparecen en las posiciones 2B, 4B, 6B... equiespaciadas aproximadamente en la cantidad 2B.

Como las moléculas no son cuerpos rígidos, la rotación esta afectada por los efectos de la distorsión centrífuga. (15) La expresión final, aplicando las aproximaciones pertinentes, correspondiente a las frecuencias rotacionales vienen dadas por:

$$v(J \rightarrow J + 1) = F_v(J + 1) - F_v(J) = 2 B_v(J + 1) - 4 D_v(J + 1)^3$$

*Ecuación 37*

Ahora bien, si consideramos la energía para los correspondientes trompos. Los niveles de energía vienen dados por las ecuaciones:

$$E_{JK} = h B J(J + 1) + h(A - B) K^2$$

*Ecuación 38*

$$E_{JK} = h B J(J + 1) + h(C - B) K^2$$

*Ecuación 39*

Del mismo modo, estas moléculas también se ven afectadas por los efectos de la distorsión centrífuga. El espectro también está formado por líneas espaciadas aproximadamente  $2B$  con componentes distintas en  $K$ . Aplicando las aproximaciones pertinentes obtenemos la expresión para las frecuencias rotacionales:

$$v(J, K \rightarrow J + 1, K) = F(J + 1, K) - F(J, K) = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1) K^2$$

*Ecuación 40*

El espectro de rotación de trompos asimétricos es muy complejo debido a las numerosas transiciones permitidas y no siguen un patrón identificado que permita su clara identificación. Como hemos visto con anterioridad hay tres tipos de transiciones: tipo a, b y c, en función de cuál de las componentes del momento dipolar sea diferente de cero.

En este caso tendremos tres tipos diferentes de constantes rotacionales: A, B y C, que se podrán calcular en función del tipo de transición que sea.

#### 4.5.6. Técnicas experimentales

La técnica espectroscópica empleada en este trabajo es la espectroscopia de microondas en chorro supersónico. La espectroscopia de microondas estudia las transiciones entre niveles de energía de rotación molecular

Se ha utilizado el espectrómetro denominado como "Chirped Pulse Fourier Transform Microwave spectrometer" (CP-FTMW) que permite estudiar rangos bastante amplios buscando muchas transiciones y diferentes tipos de conformeros en un mismo espectro rotacional. Esta técnica se basa en registrar la señal de emisión molecular que produce con una excitación pulsada. Posteriormente, la transformación de Fourier de la señal temporal da lugar al espectro en el dominio de frecuencias. (16) (17)



La excitación de la molécula se produce mediante una técnica denominada pulso de multifrecuencia (18) (19) (chirp-pulse, CP-FTMW), que permite excitar simultáneamente toda la banda de trabajo. La muestra es analizada en fase gas mediante la generación de un chorro supersónico que produce un enfriamiento vibracional y rotacional que simplifica el espectro de rotación.

#### *4.5.6.1. Chorros supersónicos: estructura del chorro*

Para generar un chorro supersónico es necesario dos cámaras unidas por un orificio o tobera. La primera de ellas, llamada cámara de premezcla o de estancamiento que contiene un gas noble atómico o portados en unas condiciones de estancamiento: presión de estancamientos (1-5 bar) y temperatura de estancamiento (25 °C). En el gas portador se encuentra, muy diluida (<1%), la muestra a estudiar, ya en fase gas. Nuestra mezcla de estudio es líquida a temperatura ambiente, con lo que es necesario un calentamiento previo para generar suficiente presión de vapor que permita su vaporización. (20)

La segunda de las cámaras es la cámara de expansión, donde se mantiene un vacío elevado, en torno a  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  mbar de presión, con el fin de producir una diferencia de presión elevada con la cámara de estancamiento.

Esta segunda cámara se evacúa mediante un sistema de bombas de vacío, que remueven el gas residual para conseguir y mantener el vacío necesario. En este experimento se utilizará una bomba difusora junto con una bomba rotativa primaria.

La bomba difusora trabaja con flujos moleculares y suministra altos vacíos, pero requiere un vacío previo de unos mbar que se logra gracias a una bomba de desplazamiento, por lo que por si sola no puede trabajar. Las bombas difusoras logran vacíos de hasta  $10^{-7}$  mbar y funcionan con aceites minerales de muy baja presión de vapor. Su funcionamiento consiste mediante una resistencia eléctrica el aceite se evapora y asciende. Cuando alcanza la parte superior del aparato se enfría y condensa, y se redirige hacia abajo con unos difusores, produciendo vacío. Estas bombas requieren de refrigeración con agua para ello se utiliza un circuito cerrado.

La tobera es un orificio circular con un diámetro de 1,3 mm, cerrado con un pistón que se controla con una válvula electromecánica de solenoide.

En este caso la capacidad de la bomba difusora es de 3650 L/s (aire) – 4560 L/s (He/H<sub>2</sub>)

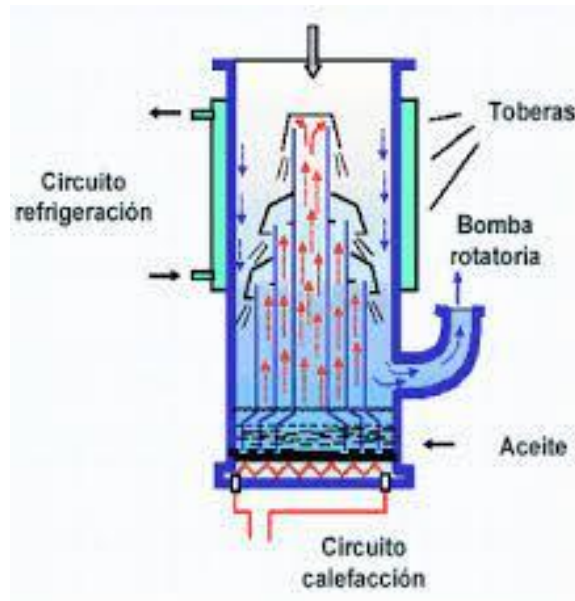


Ilustración 15. Esquema bomba difusora.

La bomba de desplazamiento es una bomba rotativa primaria o de paletas rotatorias. Tiene la capacidad de trabajar a presión atmosférica sin vacío previo. Trabaja con flujos viscosos y suministra un vacío moderado de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar. Utiliza aceites minerales de baja presión de vapor. (20)

En este caso la capacidad de la bomba de doble etapa utilizada es de 80 m<sup>3</sup>/h

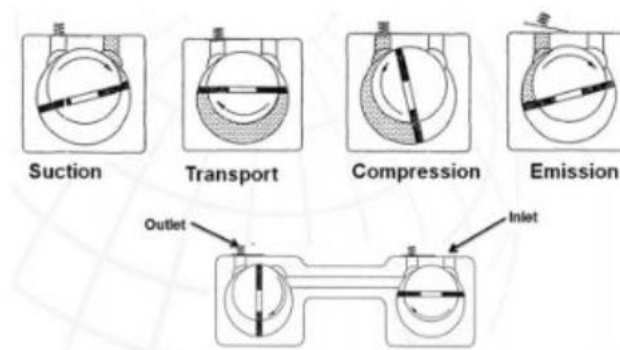


Ilustración 16. Bomba rotativa de doble etapa.

El chorro supersónico se genera al abrir la válvula de inyección y permitir que el gas de la cámara de estancamiento pase a la cámara de expansión. Debido a la gran diferencia de presión entre la presión de estancamiento y la de trabajo el gas se expande muy rápidamente. Cuando el gas pasa por la tobera alcanza la velocidad del sonido (340m/s en aire a 25°C), y en la cámara de expansión alcanza velocidades mayores, adquiriendo una distribución de velocidades muy estrecha centrada a una velocidad muy elevada.

Se considera que se forma un chorro supersónico cuando la relación de presiones supera un valor crítico G. Este valor crítico G depende de la naturaleza del gas portador, concretamente de

la relación entre las capacidades caloríficas a presión ( $C_p$ ) y volumen ( $C_v$ ) constantes o factor  $\gamma$  ( $\gamma = C_p/C_v = 1,667$  para He, Ne, Ar) mediante:

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{r(r-1)}$$

Ecuación 41

Generalmente se caracteriza la velocidad mediante el número de Mach  $M$

$$M = \frac{\text{velocidad de flujo}}{\text{velocidad del sonido en el medio}}$$

Ecuación 42

De acuerdo con esta definición,  $M = 1$  en la tobera y  $M \gg 1$  en la cámara de expansión. A medida que la expansión avanza la temperatura y densidad del gas disminuyen con la distancia, lo que disminuye el número de colisiones. Debido a la distinta distribución de velocidades fuera del eje del chorro el eje central está rodeado por una región de ondas de choque. La región más importante es la onda de choque frontal, perpendicular a la dirección de flujo. Esta región se origina por las colisiones del chorro con el gas de fondo.

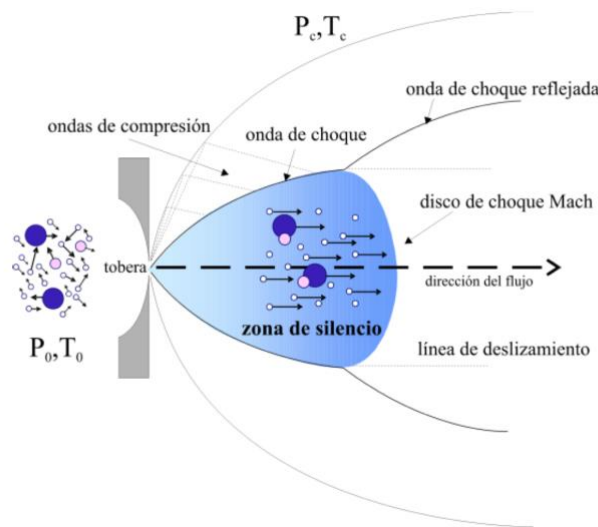


Ilustración 17. Esquema de un chorro supersónico. (21)

Después de la región frontal del chorro tenemos la región de flujo isoentrópico, conocida como "zona de silencio", ya que no se percibe sonido alguno en ella ya que las partículas viajan a mayor velocidad que la del sonido. Dentro de la zona de silencio se produce un enfriamiento drástico, que facilita el análisis espectral. Aquí se produce la interacción espectroscópica.

La distancia del disco de Mach ( $Z_M$ ) desde la tobera de diámetro  $D$  se calcula como

$$\frac{Z_M}{D} = 0,67 \times \sqrt{\frac{P_0}{P_r}}$$

Ecuación 43

Las dimensiones de esta zona dependen del cociente  $\frac{P_0}{P_r}$ . Cuanto mayor sea esta zona, mas alejado está el disco de choque central.

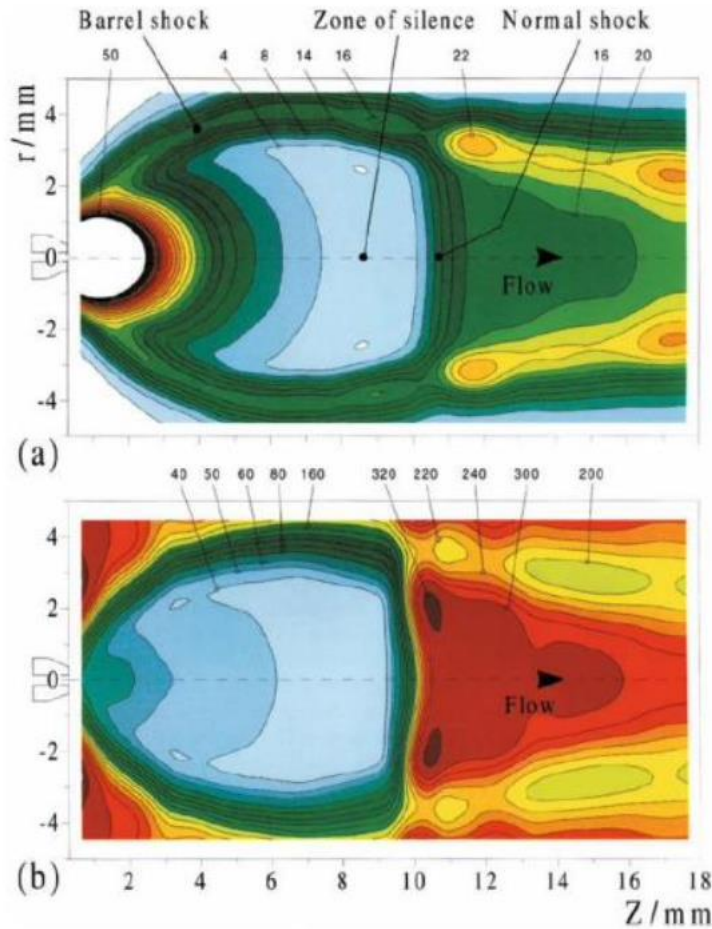


Ilustración 18. Densidad numérica (dibujo superior, 1015 moléculas/cm<sup>3</sup>) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) típicas en un chorro supersónico.

La ilustración 17 muestra un esquema de las propiedades particulares del disco de Mach, zona que se caracteriza por un enfriamiento drástico y un número de partículas por unidad de volumen muy pequeño. Los colores rojizos representan las zonas con temperaturas y densidad más elevadas. Los colores azules reflejan las zonas de enfriamiento drástico y muy baja densidad de población. Las zonas en verde representan una situación intermedia. (20)

El llamado “barril de choque” supone el retorno al equilibrio termodinámico, tras superar el disco de Mach.

#### 4.5.6.2. Modelización del chorro supersónico

Las propiedades y estructura del chorro se pueden describir usando la aproximación isentrópica (20):

El gas en expansión se considera ideal, se desprecia los efectos de la viscosidad y de la conducción del calor. Se considera un flujo continuo isentrópico, la entropía se mantiene constante, compresible y adiabático, no intercambia calor con el entorno. Se considera la capacidad calorífica a presión constante, constante.

Todas estas características se cumplen, aproximadamente, para los flujos rápidos, especialmente en la región central del chorro.

La magnitud termodinámica más relevante es la entalpía por unidad de masa,  $h$ , puesto que el flujo viene controlado por un gradiente de presiones. La ecuación más importante del chorro supersónico (Primer Principio) es:

$$h + \frac{V^2}{2} = h_0$$

*Ecuación 44*

donde  $h_0$  es la entalpía de estancamiento por unidad de masa (magnitud intensiva),

que se considera constante a lo largo de la expansión y  $V$  es la velocidad de flujo (velocidad del gas portador).

La agitación térmica, que es la energía interna repartida en los distintos grados de libertad internos, se convierte en un movimiento direccional al pasar por la tobera. En este momento la entalpía  $h_0$  del gas en la cámara se convierte en energía cinética, de modo que cuando el gas se expande disminuye la entalpía, el gas se enfría y la velocidad media aumenta.

El régimen de colisiones elevado se mantiene en las proximidades de la tobera. Más adelante, en la zona de silencio, el número de colisiones es muy reducido, por lo que el sistema está aislado. Estas condiciones son ideales para el estudio espectroscópico ya que disminuyen la anchura de línea al eliminarse el ensanchamiento por presión o colisión con las paredes del recipiente. Por ello, la única causa de ensanchamiento de línea es la anchura natural (Principio de Incertidumbre de Heisenberg)

El chorro supersónico no representa una situación de equilibrio termodinámico, ya que esto requiere una alta frecuencia de colisiones binarias, lo que solo se produce antes de la expansión. En este momento se puede definir una única temperatura característica de la energía cinética promedio del gas. Por el contrario, al producirse la expansión supersónica la frecuencia de colisiones es muy baja, no se dan las condiciones de equilibrio termodinámico y no se puede definir una única temperatura. Por tanto, las distintas actividades moleculares se hacen independientes y se caracterizan por temperaturas diferentes:  $T_{TRAS} < T_{ROT} < T_{VIBR} < T_0$ . No obstante, puede constatarse que para grado de libertad (rotación y vibración) existe una distribución de Boltzmann (equilibrio local).

Los distintos grados de libertad de vibración no se enfrían por igual. El enfriamiento de vibración alcanza los 100 - 200 K, lo que hace que solo se observe el estado de vibración fundamental. En los que respecta a la temperatura de rotación esta alcanza un valor aproximado de 2 K por lo que se pueblan los estados de rotación más bajos.

El proceso de enfriamiento depende en gran medida de la frecuencia de colisiones al inicio de la expansión, que a su vez depende de las presiones y de la naturaleza del gas portador; a mayor masa, mayor capacidad de enfriamiento. El argón tiene una masa elevada, con lo que enfría los niveles de vibración y de rotación en mayor grado que el helio, que tiene una masa más baja.

En los casos en los que puedan existir diferentes confórmeros el enfriamiento congela cada uno por separado, pudiendo llegar a impedir la interconversión entre ellos. Esto permite distinguir y caracterizar los distintos confórmeros, que en muchos casos son indistinguibles a temperatura ambiente.

La conclusión es que el uso de los chorros supersónicos permite una enorme simplificación de los espectros, lo que supone la ventaja principal para el estudio espectroscópico. (22)

#### *4.5.6.3. Espectroscopia de microondas con transformación de Fourier*

La transformación de Fourier es una herramienta matemática que permite obtener la representación de las componentes de frecuencia contenidas en una función que varía en el dominio del tiempo. Generalmente estos métodos son muy utilizados en diversas técnicas espectroscópicas.

La espectroscopia de microondas con transformación de Fourier (FTMW) se basa en la excitación mediante impulsos de microondas de una muestra polar en fase gas. Tras la excitación se produce una emisión molecular transitoria, 50-500  $\mu$ s, que se registra en el dominio del tiempo. Finalmente, el espectro se representa en el dominio de frecuencias mediante la transformación de Fourier. Puede aplicarse tanto a gases estáticos como en chorros supersónicos.

Las ventajas de la transformación de Fourier:

- Ventaja de Fellgett o multiplexado: todos los elementos del espectro son registrados simultáneamente, lo que implica mayor rapidez para registrar el espectro
- Alto poder de resolución. La resolución de estos equipos es mayor que en espectrómetros convencionales
- Ventaja de Jacquinot: que logra que la potencia radiante que llega al detector sea mayor que en los espectrómetros convencionales

Las etapas de trabajo con el espectrómetro de microondas con transformación de Fourier en chorro supersónico y con excitación multifrecuencia llevadas a cabo son las siguientes:

1. Generación de un chorro supersónico. Se genera el chorro por apertura de la válvula de inyección (900  $\mu$ s) en el seno de la cavidad de expansión

2. Excitación. Se produce una excitación de la muestra empleando un pulso multifrecuencia ( $4 \mu\text{s}$ ). Este tipo de pulso barre linealmente todo intervalo de operación a muy alta velocidad ( $1,5 \text{ GHz}/\mu\text{s}$ ), con potencias de hasta  $20 \text{ W}$ .
3. Polarización. La excitación de la muestra en fase gas provoca la aparición de un momento dipolar macroscópico (polarización macroscópica, colectiva). Esta polarización afecta a todos aquellos niveles moleculares con separaciones energéticas en resonancia con alguna de las frecuencias de la banda de trabajo.
4. Las poblaciones de estos estados oscilan a la frecuencia de Rabi.
5. La población de ambos niveles se iguala (el estado excitado alcanza un máximo de población, experimenta saturación), dependiendo de los niveles de potencia.
6. La excitación cesa cuando el estado excitado se satura.
7. Relajación. El sistema comienza a relajarse, emitiendo mediante un proceso de emisión espontánea una señal transitoria que contiene las frecuencias de resonancia del sistema ("free induction decay" o FID)
8. Detección. Se produce la detección temporal de dicha señal de emisión. La escala temporal es muy pequeña ( $40 \mu\text{s}$ ), hay muy poco tiempo de registro. Ello obliga a emplear un sistema de adquisición de datos muy veloz, que actúe en tiempo real. El osciloscopio digital adquiere la FID y un ordenador realiza la transformación de Fourier.
9. Promediado. Para conseguir una buena señal/ruido, se procede a la acumulación de un elevadísimo número de espectros ( $10^3 - 10^6$  espectros). El tiempo de registro oscila entre varios minutos y varias horas.

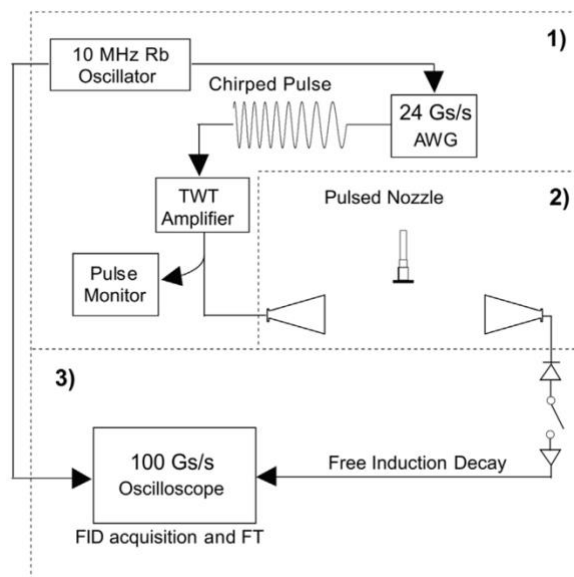


Ilustración 19. Esquema espectrómetro de microondas con transformación de Fourier en chorro supersónico. (21)

## 5. Resultados

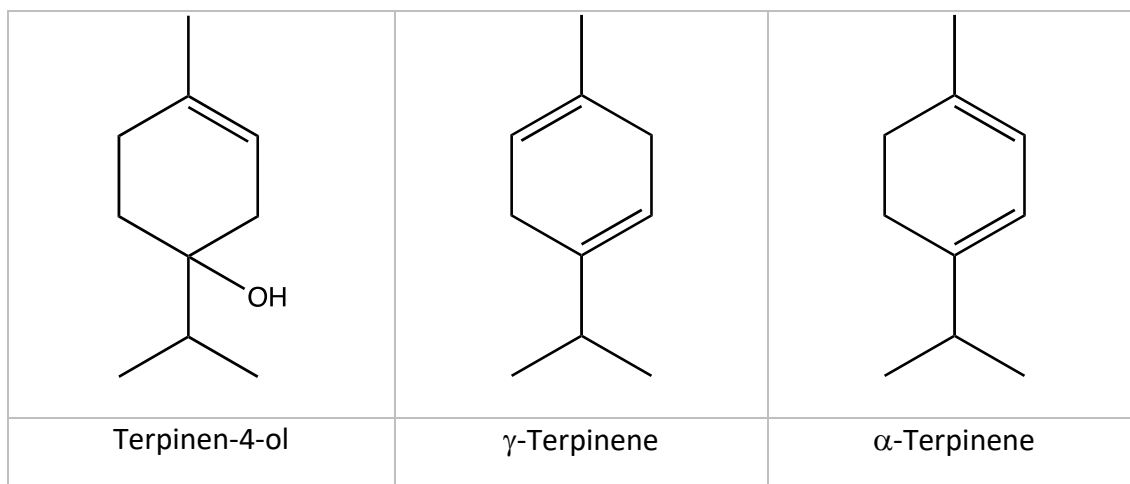
### 5.1. Composición de TTO

Se ha buscado la composición de los componentes mayoritarios del aceite de árbol de té obteniéndose mediante GC-MS según la norma *ISO 4730 Third Edition 2017-02* los siguientes componentes:

Componentes		MIN (%)	MAX (%)
Terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	35,0	48,0
$\gamma$ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	14,0	28,0
$\alpha$ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	6,0	12,0
1,8-cineole	$C_{10}H_{18}O$	<0,01	10,0
$\alpha$ -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	2,0	5,0
Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	1,5	5,0
$\alpha$ -pinene	$C_{10}H_{16}$	1,0	4,0
limonene	$C_{10}H_{16}$	0,5	1,5
p-cymene	$C_{10}H_{14}$	0,5	8,0
aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	0,2	3,0
$\delta$ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	0,3	3,0
ledene (syn viridiflorene)	$C_{15}H_{24}$	0,1	3,0
sabinene	$C_{10}H_{16}$	<0,01	3,5
globulol	$C_{15}H_{26}O$	<0,01	1,0
viridiflorol	$C_{15}H_{26}O$	<0,01	1,0

Tabla 1. Composición TTO.

Los componentes menores del 0,01 % se han excluido del estudio.





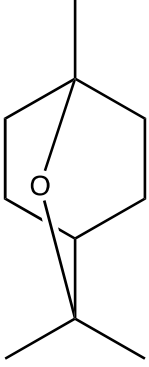
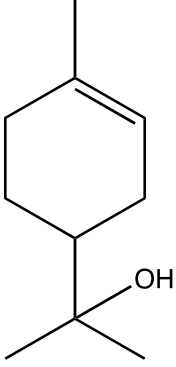
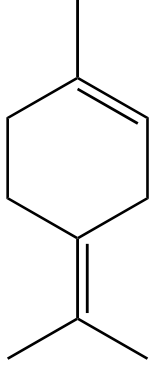
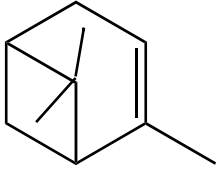
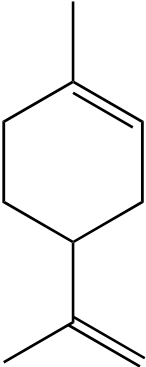
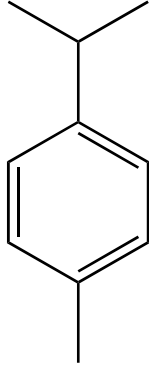
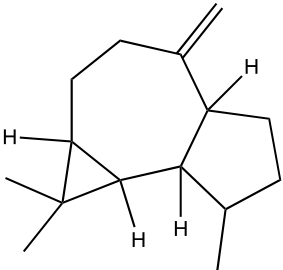
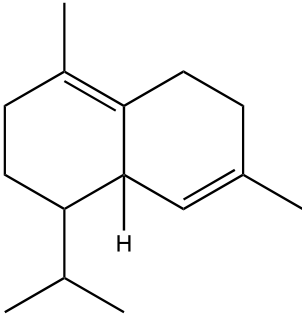
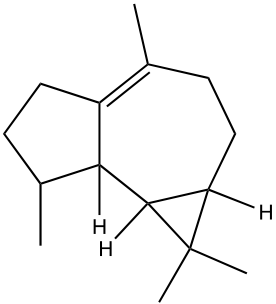
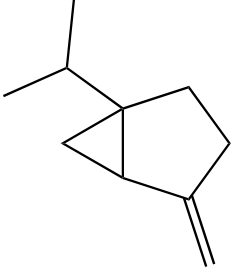
		
1,8-cineole	$\alpha$ -terpineol	Terpinolene
		
$\alpha$ -pinene	limonene	p-cymene
		
aromadendrene	$\delta$ -cadinene	ledene (syn viridiflorene)
		
	sabinene	

Tabla 2. Componentes TTO.

Una vez conocidos los componentes del aceite de árbol de té se procede con una búsqueda bibliográfica para determinar y obtener constantes de rotación experimentales de dichos compuestos.

Se obtienen constantes experimentales de rotación para los siguientes compuestos del confómero más estable y de las que se toman nota a continuación:

Componentes	A/MHz	B/MHz	C/MHz
Terpinen-4-ol	2236,40477(12)	674,83599(26)	647,30427(19)
1,8-cineole	1545,88790(43)	1080,46793(64)	1038,93316(45)
$\alpha$ -pinene	1936,55844(14)	1228,635670(76)	1127,020991(77)
limonene	3058,01643(15)	717,04590(76)	679,25973(75)
sabinene	2457,96269(25)	898,80831(13)	874,17834(12)

Tabla 3. Constantes rotacionales experimentales en la bibliografía. (23) (24) (25) (26) (27)

Con estos datos podremos asignar el espectro con mayor facilidad además de evitar hacer aún mas cálculos.

## 5.2. Resultados computacionales

### 5.2.1. Mecánica molecular

La primera tarea que realizar es una exploración conformacional de las moléculas de las que no se han encontrado datos. Para ello se utiliza la Mecánica Molecular y se elige un campo de fuerzas MMFFs, muy utilizado en cálculos en química orgánica. Este calculo se realiza muy rápido y permite obtener una serie de conformaciones iniciales para la molécula, que posteriormente se analizan con cálculos más complejos.

Componentes	Número de confómeros
$\gamma$ -Terpinene	3
$\alpha$ -Terpinene	3
$\alpha$ -terpineol	11
Terpinolene	2
p-cymene	2
aromadendrene	4
$\delta$ -cadinene	4
ledene (syn viridiflorene)	2

Tabla 4. Búsqueda conformacional MM

Una vez obtenida la búsqueda conformacional se procede a realizar una optimización geométrica.

### 5.2.2. Cálculos DFT: B3LYP

Todas las estructuras se sometieron a una reoptimización geométrica, utilizando métodos mecanocuánticos de cálculo de orbitales moleculares.

Se realiza un cálculo con un método basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), en concreto el método híbrido B3LYP-D3(BJ) ya que ofrece cálculos en un tiempo razonable y ventajas computacionales. En este caso la base de funciones utilizada Ahlrichs def2-TZVP

Todas las estructuras obtenidas con la mecánica molecular convergieron correctamente con este método por lo que se consideran verdaderos mínimos de energía y por lo tanto conformeros estables.

Ahora bien, no todas las moléculas confirman la cantidad de conformeros encontrados por la mecánica molecular alguno entre ellos son imágenes especulares, enantiómeros, por lo tanto, se considera una única estructura estable. Sus constantes de rotación van a ser idénticas por ese motivo.

Componentes	A/MHz	B/MHz	C/MHz
$\gamma$ -Terpinene	3040,1210228	706,7573243	662,1570986
$\alpha$ -Terpinene	3057,1746921	713,9738340	674,5651056
$\alpha$ -terpineol	2237,9907482	673,1488834	645,8051537
Terpinolene	2674,0992973	786,6109227	666,7445452
p-cymene	3279,9518682	728,9081060	687,5147767
aromadendrene	726,1471300	604,9710670	399,0046873
$\delta$ -cadinene	710,5053371	494,2567950	331,1730945
ledene (syn viridiflorene)	668,502739	653,7637948	417,7504516

Tabla 5. Constantes rotacionales conformero más estable.

### 5.2.3. Recopilación datos experimentales y calculados

Se trata de una mezcla de numerosos componentes por lo que a la hora de analizarla con la técnica espectroscópica que se va a utilizar es muy probable que solo se observe en su mayoría los conformeros más estables de cada componente. Además, es una técnica que es necesario que las moléculas tengan un momento dipolar constante y en estado gaseoso para poder obtener su espectro.

Componentes	A/MHz	B/MHz	C/MHz	$ \mu_A /D$	$ \mu_B /D$	$ \mu_C /D$
Terpinen-4-ol	2236,4047(12)	674,83599(26)	647,30427(19)	1,43	0,21	1,00
$\gamma$ -Terpinene	3040,1210228	706,7573243	662,1570986	0,02	0,08	0,00
$\alpha$ -Terpinene	3057,174692	713,973834	674,5651056	0,03	0,52	0,03
1,8-cineole	1545,88790(43)	1080,467936	1038,933164	0,05	1,39	0,00
$\alpha$ -terpineol	2237,990748	673,1488834	645,8051537	1,15	0,30	1,00
Terpinolene	2674,099297	786,6109227	666,7445452	0,09	0,21	0,04
$\alpha$ -pinene	1936,55844(14)	1228,635670(76)	1127,020991(77)	0,11	0,11	0,08
limonene	3058,01643(149)	717,04590(76)	679,25973(75)	0,36	0,30	0,35
p-cymene	3279,951868	728,908106	687,5147767	0,04	0,02	0,03
aromadendrene	726,14713	604,971067	399,0046873	0,56	0,10	0,13
$\delta$ -cadinene	710,5053371	494,256795	331,1730945	0,24	0,09	0,07
Ledene (syn viridiflorene)	668,5027393	653,7637948	417,7504516	0,05	0,09	0,02
sabinene	2457,96269(25)	898,80831(13)	874,17834(12)	0,86	0,29	0,08

Tabla 5. Recopilación datos espectroscópicos y momentos dipolares.

Los momentos dipolares de los diferentes compuestos son constantes en al menos alguna de las componentes (A, B, C) lo que garantiza que se pueda observar en el espectro al menos de un tipo. Cabe mencionar que hay compuesto con momentos dipolares permanentes muy pequeños lo que puede que sea difícil y sobretodo en una mezcla tan dispar su observación.

Por otro lado, también se ha recopilado las temperaturas de ebullición de los componentes ya que la espectroscopia de rotación requiere la muestra en forma gaseosa.

Componentes	MIN (%)	MAX (%)	Boiling point °C
Terpinen-4-ol	35,0	48,0	209
$\gamma$ -Terpinene	14,0	28,0	183
$\alpha$ -Terpinene	6,0	12,0	175
1,8-cineole	<0,01	10,0	176
$\alpha$ -terpineol	2,0	5,0	220
Terpinolene	1,5	5,0	186
$\alpha$ -pinene	1,0	4,0	155
limonene	0,5	1,5	176
p-cymene	0,5	8,0	177
aromadendrene	0,2	3,0	259
$\delta$ -cadinene	0,3	3,0	274
ledene (syn viridiflorene)	0,1	3,0	270
sabinene	<0,01	3,5	164

Tabla 6. Temperaturas de ebullición.

## 5.3. Resultados experimentales

### 5.3.1. Espectro de rotación

Una vez resueltos los cálculos computacionales se procede a realizar el espectro de rotación del TTO, que se registra en la región del microondas entre 2 y 8 GHz.

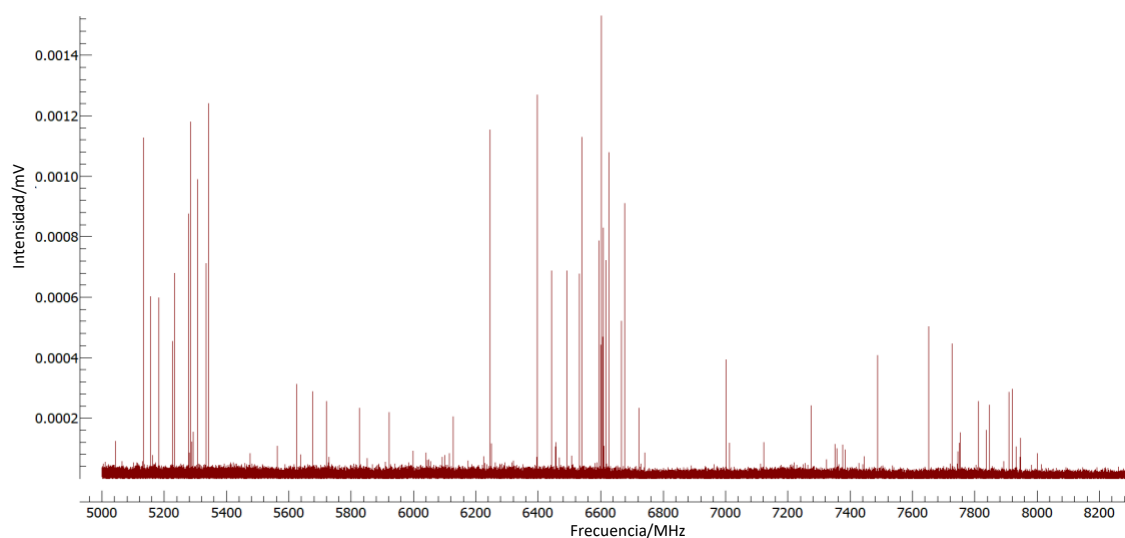
El espectro se ha obtenido con un espectrómetro de banda ancha de barrido rápido (chirped-pulsed Fourier transform microwave spectroscopy, CP-FTMW), que realiza una excitación y detección simultánea de toda la banda de trabajo. La técnica se ha descrito con anterioridad.

La muestra de TTO es comercial y se trata de un líquido aceitoso con olor característico y muy agradable.

La muestra (aprox. 250  $\mu\text{L}$ ) se introduce en un inyector de calentamiento situado en la cámara de vacío del espectrómetro. En este tipo de inyector el vapor producido por calentamiento se diluye en un gas portador de arrastre, Ne que no afecta a la medida pues es inerte, expandiéndose de forma adiabática en el tanque de vacío a través de una tobera. Debido a la expansión, las moléculas en fase gas apenas tienen interacciones entre ellas, con lo que se logra el estudio de sus propiedades aisladas, así como la disminución de la anchura de línea por colisión.

El chorro supersónico formado en la cámara de muestra se investiga con pulsos de microondas. La máxima intensidad del espectro se logró aplicando pulsos de microondas de 4  $\mu\text{s}$  de duración en cada pulso de gas de 900  $\mu\text{s}$ .

Se realizaron varias mediciones para determinar la temperatura óptima de trabajo. Se tomó la medida del espectro a 120  $^{\circ}\text{C}$  en la región 5-8 GHz.



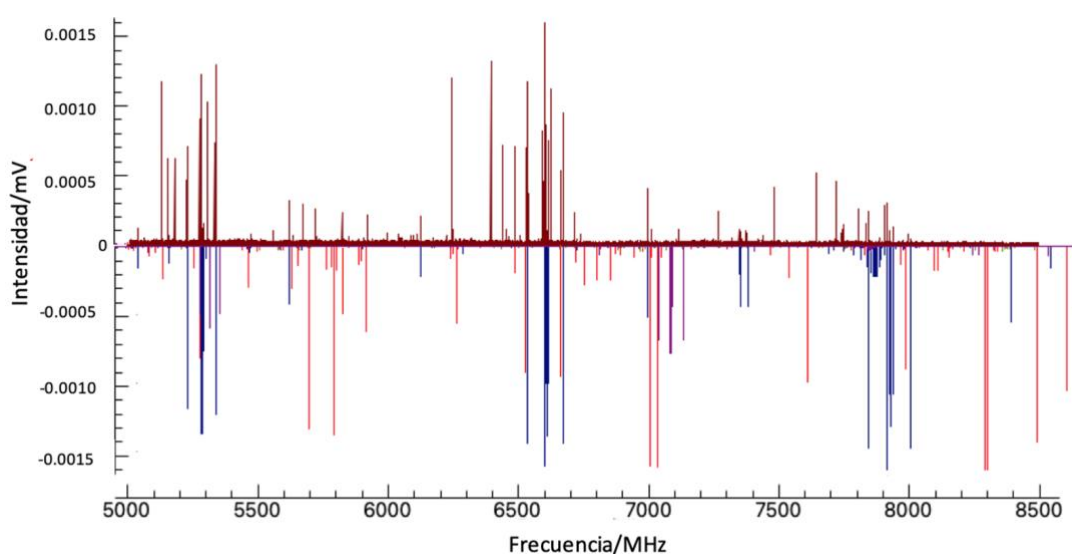
*Ilustración 20. Espectro TTO en la región 5-8 GHz (120 $^{\circ}\text{C}$ , 2 bar, Ne).*

Se procede a la asignación del espectro mediante el programa PGOPHER de forma que mediante las constantes calculadas y experimentales de rotación de cada componente se genera un espectro característico que se localiza en el espectro total y se asignan los picos correspondientes.

Se ha basado el estudio de caracterización de las especies en función de lo detectado en el aceite con otras técnicas.

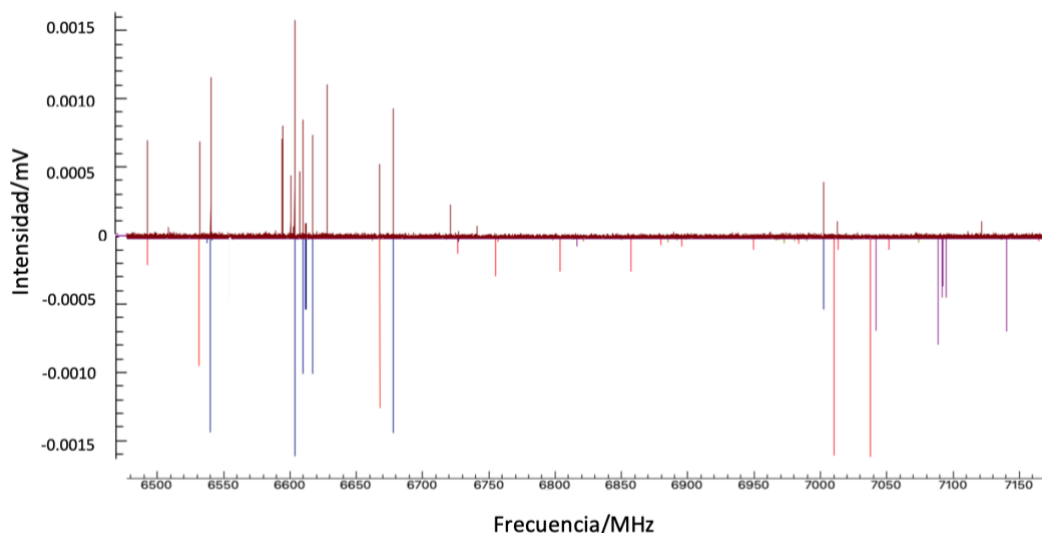
Las constantes de rotación experimentales permiten localizar los componentes con facilidad pues cada compuesto tiene su huella en el espectro característica pero la intensidad para algún del ellos es muy pequeña por lo que hace que encontrar su huella sea complicado en la mezcla. En primer lugar se tiene el espectro experimental de la muestra en positivo y en el eje negativo las simulaciones con las constantes.

- Azul para terpinen-4-ol
- Rojo para 1,8-cineole
- Verde para  $\alpha$ -pinene
- Oliva para limonene
- Morado para sabinene



*Ilustración 21. Asignación componentes 1.*

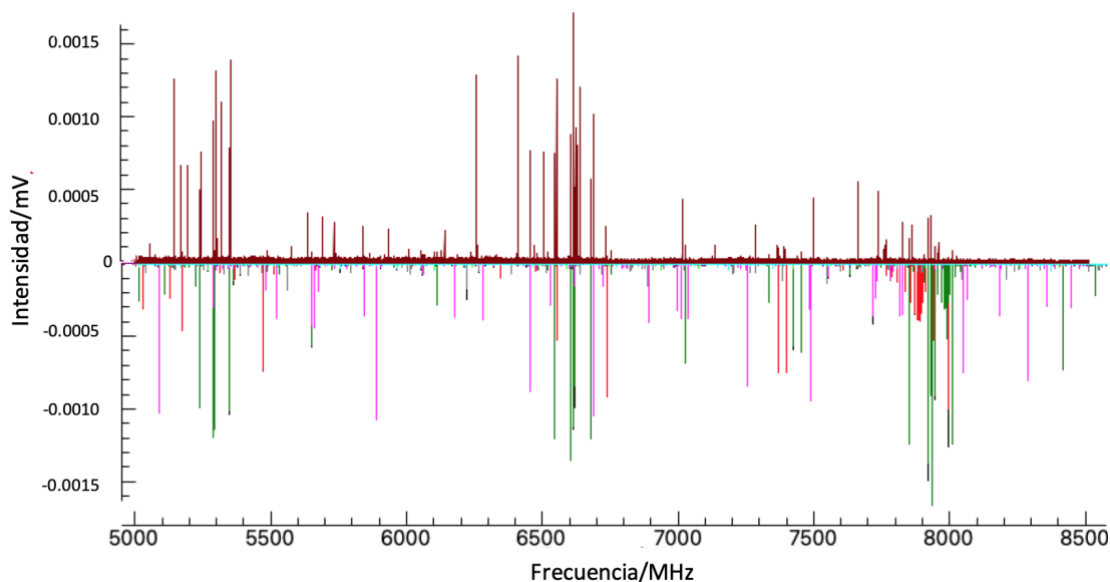
La intensidad de la banda depende del número de moléculas en la muestra, el cuadrado de los momentos dipolares de transición, la fuerza del campo eléctrico y la diferencia de población entre los respectivos estados de rotación en equilibrio. (28)



*Ilustración 22. Ampliación asignación 1.*

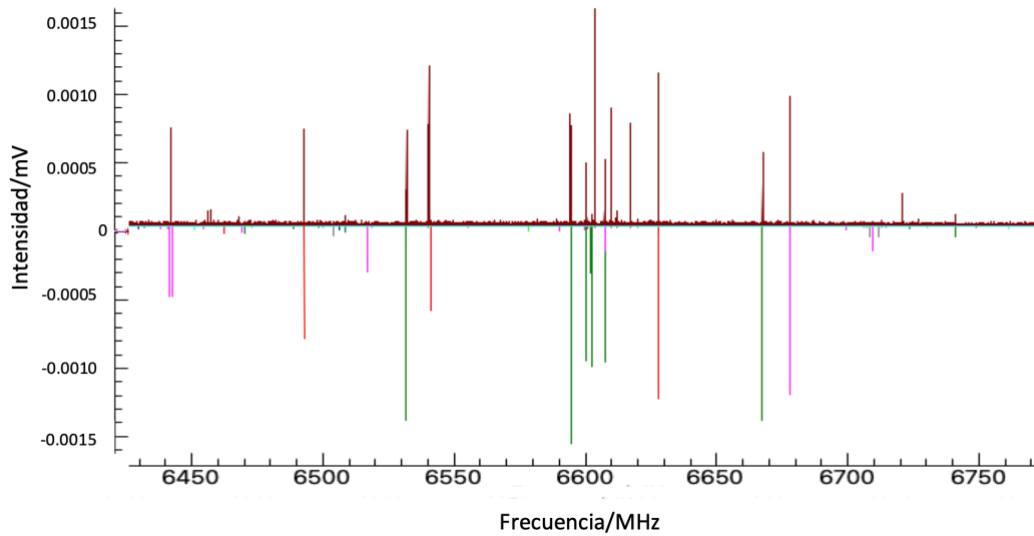
Como se puede apreciar las tonalidades verde y oliva correspondientes a  $\alpha$ -pinene y limonene son inapreciables, no los podemos observar debido a su baja intensidad. Tampoco se ha conseguido detectar la presencia de sabinene en nuestra muestra. Pero se garantiza la presencia de terpinen-4-ol y 1,8-cineole.

Por otro lado, se procede a la asignación de los compuestos con las constantes de rotación calculadas con los métodos computacionales con mayor o menor éxito en su búsqueda ya sea por la precisión del calculo o por que el compuesto se encuentre en ínfima cantidad y no sea detectado por la presencia de otros mucho mas abundantes.



*Ilustración 23. Asignación componentes 2.*

- $\gamma$ -Terpinene en color azul
- $\alpha$ -terpinene en color rojo
- $\alpha$ -terpineol en color verde
- Terpinolene en color agua
- p-cymene en color morado
- aromadendrene en color fucsia
- $\delta$ -cadinene en color gris
- ledene (syn viridiflorene) en color lima



*Ilustración 24. Ampliación asignación 2.*

Nuevamente es muy difícil apreciar los componentes con momentos dipolares bajos. De todas formas, se puede garantizar la presencia de  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -terpineol, aromadendrene.



## 6. Conclusiones

Este trabajo ha consistido en un estudio de la viabilidad de la utilización de la técnica CP-FTMW para la caracterización de una mezcla compleja de compuestos, en este caso un aceite esencial TTO. Para ello se ha utilizado un estudio conformacional, estructural y espectroscópico de los componentes de la mezcla combinando datos experimentales con predicciones computacionales.

Especies relacionadas estructuralmente como confórmeros, isómeros estructurales de moléculas de terpeno relacionadas se diferencia fácilmente debido a sus diferentes espectros rotacionales, lo que hace que la espectroscopía rotacional de banda ancha sea un método muy poderoso, pero aún sin explorar para analizar cualitativamente la composición de mezclas moleculares tan complejas. Además, no solo obtenemos un análisis químico de una muestra compleja, sino también información estructural precisa para las especies respectivas, su paisaje conformacional y la dinámica interna.

Los resultados aportados en este presente trabajo son una prueba más de la consolidación de la técnica CP-FTMW. La caracterización de hasta 5 especies diferentes en el seno de un jet supersónico son la prueba de lo potente que es la técnica.

Dicha técnica tiene numerosas ventajas como la posibilidad de introducir la muestra sin ningún tratamiento previo lo que facilita el trabajo, aunque tiene como requisito indispensable que las moléculas a analizar tengan un dipolo eléctrico permanente y constante.

En resumen, la espectroscopia rotacional de banda ancha puede desentrañar la composición compleja de muestras relevantes, como los aceites esenciales naturales, debido a su carácter inherente de huella digital.

Este trabajo permite considerar varias posibilidades futuras:

- Encontrar algún componente nuevo en la mezcla. Observando aún más detalladamente la mezcla se puede determinar algún componente del TTO que no se haya caracterizado con las otras técnicas estudiadas.
- El estudio cuantitativo de mezclas complejas. Para ello se podría considerar un subconjunto más grande de transiciones rotacionales junto con una calibración de los componentes del espectrómetro.

## 7. Bibliografía

1. *Analysis of thyme essential oils using gas-phase broadband rotational spectroscopy.* **Maria Mar Quesada-Moreno, Anna Krin and Melanie Schnell.** 2019, PHYSICAL CHEMISTRY.
2. **T. Engel, P. Reid.** *Química Física.* s.l. : Pearson, 2006.
3. **Lewars, E. G.** *Computational Chemistry: Introduction to the Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* s.l. : Springer, 2011.
4. **G. Torres, F. Najera, Y. Vida.** *Tema 1: Introducción a la Química Computacional.* Málaga, Málaga, España : s.n., 2009.
5. **A. Requena, J. Zuñiga.** *Espectroscopía.* s.l. : Pearson, 2004.
6. **Halgren, T. A. J.** *Comp. Chem.* 1996.
7. **Fabian, E. San.** *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares.* Alicante, Alicante, España : s.n., 27 de Mayo de 2021.
8. **Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, Helge Krieg.** *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu.* s.l. : The Journal of Chemical Physics, 2010.
9. **Jensen, F.** *Introduction to computational chemistry.* s.l. : John Wiley & Sons, 1999.
10. **Florian Weigend, Reinhart Ahlrichs.** *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.* s.l. : Physical Chemistry Chemical Physics, 2005.
11. *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.* **Ahlrichs, Florian Weigend and Reinhart.** 2005, PCCP.
12. **The Molecular Sciences Software Institute (MolSSI), Virginia Tech.** Basis Set Exchange. *Basis Set Exchange, BSE Library v0.9.* [En línea] 2020. <https://www.basissetexchange.org>.
13. **Kroto, H.W.** *Molecular Rotation Spectra.* 1992.
14. **Foley, H. M.** *Note on the nuclear electric Quadrupole spectrum of a homonuclear diatomic molecular in a magnetic field phys.* 1947.
15. **Bernath, Peter F.** *Spectra of Atoms and Molecules.* s.l. : Oxford Univ, 2005.
16. **Grabow, J. U.** *Handbook of High Resolution Spectroscopy.* s.l. : Wiley, 2011.
17. **Gordon G. Brown, Brian C. Dian, Kevin O. Douglass, et al.** *A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation.* s.l. : Rev. Sci. Instrum. 79, 2008.
18. **J.U.Grabow, W.Stahl, H.Dreizler.** *A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectromete.* s.l. : Rev. Sci. Instrum., 1996.

19. **J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, B. H. Pate.** *Rotational Spectroscopy of Iodobenzene and Iodobenzene-Neon with a direct digital 2-8 GHz chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer*,. s.l. : J. Mol. Spec., 2011.
20. **D. R. Miller, en G Scoles, D. Bassi, U. Buck, D. C. Laine.** *Atomic and Molecular Beam Methods*. s.l. : Oxford Univ. Press, 1988.
21. **Cristóbal Pérez, Simon Lobsiger, Nathan A. Seifert, Daniel P. Zaleski, Berhane Temelso, George C. Shields, Zbigniew Kisiel, Brooks H. Pate,.** *Broadband Fourier transform rotational spectroscopy for structure determination: The water heptamer*. s.l. : Chemical Physics Letters, Volume 571, 2013.
22. **T.J.Balle, W.H.Flygare.** *Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source*. s.l. : Rev. Sci. Instrum, 1980.
23. **González, J. J. López.** *Conformational relaxation of S-(+)-carvone and R-(+)-limonene studied by microwave Fourier transform spectroscopy and quantum chemical calculations* . s.l. : Structural Chemistry , 2013.
24. **V. Alvin Shubert, David Schmitz, Chris Medcraft, Anna Krin, David Patterson, John M. Doyle, and Melanie Schnell.** *Rotational spectroscopy and three-wave mixing of 4-carvomethenol: A technical guide to measuring chirality in the microwave regime*. s.l. : AIP Publishing, 2015.
25. **Neeman, Elias M.** *The gas phase structure of  $\alpha$ -pinene, a main biogenic volatile organic compound*. s.l. : The Journal of Chemical Physics, 2017.
26. **Mhamad Chrayteh, Thérèse R. Huet, Pascal Dréan.** *The gas-phase microwave spectrum of sabinene revisited reveals new structural parameters*. s.l. : Journal of Molecular Structure, 2021.
27. **Chris Medcraft, Melanie Schnell.** *A Comparative Study of Two Bicyclic Ethers, Eucalyptol and 1,4-Cineole, by Broadband Rotational Spectroscopy*. s.l. : Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2015.
28. **S. T. Shipman, B. H. Pate.** *Handbook of High-resolution Spectroscopy, New Techniques in Microwave Spectroscopy*. s.l. : John Wiley & Sons,, 2011.

## 8. Ilustraciones y tablas.

### 8.1. Ilustraciones

<i>Ilustración 1. Interacciones.</i>	8
<i>Ilustración 2. Potencial de Armónico y Morse.</i>	9
<i>Ilustración 3. Descripción angular</i>	10
<i>Ilustración 4. Descripción ángulo <math>\tau</math>.</i>	10
<i>Ilustración 5. Energía de torsión de diferentes sistemas con enlaces de distinto tipo.</i>	10
<i>Ilustración 6. Potencial de Lennard-Jones</i>	11
<i>Ilustración 7. Parámetros cargas.</i>	11
<i>Ilustración 8. Momentos dipolares.</i>	12
<i>Ilustración 9. Composición movimientos campo de fuerzas.</i>	12
<i>Ilustración 10. Funciones tipo.</i>	17
<i>Ilustración 11. Momento de inercia.</i>	19
<i>Ilustración 12. Descripción ejes principales.</i>	20
<i>Ilustración 13. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico.</i>	22
<i>Ilustración 14. Ejemplo de transiciones del trompo asimétrico.</i>	23
<i>Ilustración 15. Esquema bomba difusora.</i>	26
<i>Ilustración 16. Bomba rotativa de doble etapa.</i>	26
<i>Ilustración 17. Esquema de un chorro supersónico. (21)</i>	27
<i>Ilustración 18. Densidad numérica (dibujo superior, 1015 moléculas/cm<sup>3</sup>) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) típicas en un uno chorro supersónico.</i>	28
<i>Ilustración 19. Esquema espectrómetro de microondas con transformación de Fourier en chorro supersónico. (21)</i>	31
<i>Ilustración 20. Espectro TTO en la región 5-8 GHz (120°C, 2 bar, Ne).</i>	37
<i>Ilustración 21. Asignación componentes 1.</i>	38
<i>Ilustración 22. Ampliación asignación 1.</i>	39
<i>Ilustración 23. Asignación componentes 2.</i>	39
<i>Ilustración 24. Ampliación asignación 2.</i>	40

### 8.2. Tablas

<i>Tabla 1. Composición TTO.</i>	32
<i>Tabla 2. Componentes TTO.</i>	33
<i>Tabla 3. Constantes rotacionales experimentales en la bibliografía.</i>	34
<i>Tabla 4. Búsqueda conformacional MM</i>	34
<i>Tabla 5. Recopilación datos espectroscópicos y momentos dipolares.</i>	36
<i>Tabla 6. Temperaturas de ebullición.</i>	36

## 9. Anexos.

Anexo 1. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula  $\gamma$ -Terpinene.

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	CS1	CS2	CS3
A (MHz)	3040,1210228	3034,1922516	3034,2047846
B (MHz)	706,7573243	727,3126085	727,3128682
C (MHz)	662,1570986	637,3064025	637,303416
$ \mu_A /D$	0,0235845	0,0399500	0,0399540
$ \mu_B /D$	0,0763623	0,0147298	0,0147338
$ \mu_C /D$	0,0000885	0,0395607	0,0395406
ENERGÍA (HF)	-390,8492234	-390,8486235	-390,8486235
ENERGÍA (KJ/mol)	-1026174,64	-1026173,06	-1026173,06
$\Delta E$	0,00	1,58	1,58

Anexo 3. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula  $\alpha$ -Terpinene

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	CS1	CS2	CS3
A (MHz)	3057,1746921	3083,8253494	3083,8252902
B (MHz)	713,9738340	730,2007377	730,2007978
C (MHz)	674,5651056	640,4796922	640,4797893
$ \mu_A /D$	0,0334514	0,0354015	0,0354003
$ \mu_B /D$	0,5181393	0,5998826	0,5998822
$ \mu_C /D$	0,0313228	0,2092708	0,2092707
ENERGÍA (HF)	-390,8515153	-390,8510742	-390,8510742
ENERGÍA (KJ/mol)	-1026180,653	-1026179,495	-1026179,495
$\Delta E$	0	1,16	1,16

Anexo 4. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula  $\alpha$ -terpineol

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
A (MHz)	2378,0454268	2237,9907482	2257,4284689	2372,5349013	2375,1348170	2206,2778943	2238,2749153
B (MHz)	681,1554700	673,1488834	671,1404930	676,2835133	675,3946477	668,3824772	671,0680017
C (MHz)	604,7066855	645,8051537	644,6441845	600,9090377	599,9505443	648,7594691	641,0727796
$ \mu_A /D$	1,3676526	1,1485431	1,1962560	0,2787244	0,4095730	0,5541691	0,4723700
$ \mu_B /D$	0,1863366	0,2968065	0,6937567	0,9161964	1,1834923	1,4525514	1,0588009
$ \mu_C /D$	0,8753415	0,9963950	0,7945957	0,6435283	0,9396911	0,1103136	0,1217717
ENERGÍA (HF)	-467,3322764	-467,3328067	-467,3320648	-467,3308739	-467,3306145	-467,3309381	-467,3301537
ENERGÍA (KJ/mol)	-1226980,892	-1226982,284	-1226980,336	-1226977,209	-1226976,528	-1226977,378	-1226975,319
$\Delta E$	1,39	0,00	1,95	5,07	5,76	4,91	6,97

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	CS8	CS9	CS10	CS11
A (MHz)	1733,5532274	1714,1022994	1724,1102270	2233,4769609
B (MHz)	760,6697564	763,0252307	762,9015623	666,3149506
C (MHz)	737,0041525	741,8308252	738,2136769	643,8681603
$ \mu_A /D$	1,5703888	0,5280089	0,5235684	0,6925016
$ \mu_B /D$	0,0910739	1,6117529	0,2021878	0,3081392
$ \mu_C /D$	0,4947527	0,2215802	1,2774874	1,3343698
ENERGÍA (HF)	-467,3303513	-467,3304788	-467,3307121	-467,3298190
ENERGÍA (KJ/mol)	-1226975,837	-1226976,172	-1226976,785	-1226974,44
$\Delta E$	6,45	6,11	5,50	7,84

Anexo 5. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula Terpinolene

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	CS1	CS2
A (MHz)	2674,0992973	2674,0944066
B (MHz)	786,6109227	786,6115332
C (MHz)	666,7445452	666,7456389
$ \mu_A /D$	0,0948808	0,0948812
$ \mu_B /D$	0,2095232	0,2095244
$ \mu_C /D$	0,0376205	0,0376092
ENERGÍA (HF)	-390,8452075	-390,8452075
ENERGÍA (KJ/mol)	-1026164,092	-1026164,092
$\Delta E$	0	0

Anexo 6. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula p-cymene

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	CS1	CS2
A (MHz)	3279,9518682	3279,9517653
B (MHz)	728,9081060	728,9081424
C (MHz)	687,5147767	687,5148002
$ \mu_A /D$	0,0384503	0,0384501
$ \mu_B /D$	0,0154948	0,0154928
$ \mu_C /D$	0,0287607	0,0287596
ENERGÍA (HF)	-389,6728143	-389,6728143
ENERGÍA (KJ/mol)	-1023085,974	-1023085,974
$\Delta E$	0	0

Anexo 7. Cálculos B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP para la molécula aromadendrene

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	CS1	CS2	CS3	CS4
A (MHz)	726,1471300	716,0651274	723,1992339	752,1985009
B (MHz)	604,9710670	640,7530890	625,6981711	616,1698423
C (MHz)	399,0046873	404,4574892	410,2932906	411,5855163
$ \mu_A /D$	0,5553637	0,4607428	0,3854970	0,3643081
$ \mu_B /D$	0,1036994	0,2011322	0,1258233	0,1944878
$ \mu_C /D$	0,1332169	0,3441715	0,4665725	0,5153040
ENERGÍA (HF)	-586,2620744	-586,2606514	-586,2604073	-586,2608355
ENERGÍA (KJ/mol)	-1539231,076	-1539227,34	-1539226,699	-1539227,824
$\Delta E$	0,00	3,74	4,38	3,25