



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**DETECCIÓN DE NUEVAS ESPECIES QUÍMICAS EN EL
ESPACIO**

Autor: Jesús Fernández Sancho

Tutoras: María Celina Bermúdez/Amanda Steber

2023

ÍNDICE

1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	6
3. ESPECTROSCOPIA DE ROTACIÓN	13
3.1. FUNDAMENTO TEÓRICO	13
3.1.1. Espectroscopía molecular	13
3.1.2. Espectroscopía de rotación	15
3.2. INSTRUMENTACIÓN	22
3.2.1. Espectrómetros de rotación	22
3.2.2. Sistemas de generación de especies inestables	24
4. TEORÍA DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL	26
4.1. MECÁNICA MOLECULAR.....	26
4.2. MECÁNICA CUÁNTICA	26
4.2.1. Métodos	26
4.2.2 Funciones de base	29
5. PROCEDIMIENTO	31
5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
5.2. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	32
6. RESULTADOS	33
6.1. CÁLCULOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	33
6.2. ESPECTRO DE ROTACIÓN DEL BENZONITRILO	50
6.3. ESPECTRO DE ROTACIÓN DE DESCARGAS DEL BENZONITRILO	60
7. CONCLUSIONES	65
8. BIBLIOGRAFÍA	68

1. RESUMEN

El benzonitrilo (C_6H_5CN) es una molécula aromática de gran interés en el medio interestelar ya que fue el primer hidrocarburo aromático detectado en el espacio mediante espectroscopía de rotación. Su descubrimiento abrió la puerta a nuevos estudios relacionados con la presencia y generación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (siglas en inglés, PAHs) con el fin de comprender la química que rodea a este grupo de moléculas que fijan la mayor parte del carbono presente en el espacio.

Este trabajo se ha realizado motivados por el estudio de nuevas especies químicas en el espacio a partir de análisis de la fragmentación de la molécula de benzonitrilo. Se ha combinado un trabajo computacional con un trabajo experimental realizado mediante un espectrómetro de microondas de banda ancha. La formación de nuevas especies se ha llevado a cabo a partir de la fragmentación del benzonitrilo en una fuente de descargas acoplada al espectrómetro de microondas de banda ancha tipo "Chirped". Tras un proceso de identificación, análisis y predicción se ha logrado detectar la presencia de dos nuevas especies químicas inestables de elevada abundancia en el espacio. De lo que se deriva la importancia de la técnica como sistema para la generación de especies inestables que puedan estar presentes en el medio interestelar y, por consiguiente, como sistema que posibilita la detección de otras especies químicas en el espacio.

ABSTRACT

Benzonitrile (C_6H_5CN) is an aromatic molecule of great interest in the interstellar medium since it was the first aromatic hydrocarbon detected in space by rotation spectroscopy. Its discovery opened the door to new studies related to the presence and generation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are aimed to understand the chemistry surrounding this group of molecules that bind most of the carbon present in space.

This work has sought to unveil new chemical species in space by analyzing the fragmentation benzonitrile. Computational work has been combined with experimental studies carried out using a broadband microwave spectrometer. The

formation of new species has been performed by the fragmentation of benzonitrile in a discharge source coupled to a broadband microwave spectrometer of the chirped type. After predicting, analyzing and identifying, the presence of two new unstable chemical species of high abundance in space has been revealed. Therefore, it has been confirmed the importance of this technique as a system for the generation of unstable species that may be present in the interstellar medium and, consequently, as a system that enables the detection of other chemical species in space.

2. INTRODUCCIÓN

La astroquímica es la ciencia que se encarga del estudio de las moléculas y las reacciones químicas que tienen lugar en el espacio exterior. La química del espacio, en comparación con la química terrestre, ha empezado a ser estudiada recientemente. En el medio interestelar se llevan a cabo una gran variedad de reacciones en fase gaseosa donde las condiciones son totalmente diferentes a las que se pueden encontrar en un laboratorio. Las bajas temperaturas, densidades y presiones permiten la estabilización de moléculas que no se podrían ni generar ni estabilizar en los medios terrestres [1]. Hasta el momento se han descubierto cerca de unas 270 moléculas en el espacio exterior. [2].

La mayoría de estas moléculas se han detectado mediante espectroscopia rotacional gracias a la sinergia entre la astrofísica del laboratorio y la radioastronomía. La espectroscopia rotacional es una técnica de alta o ultra alta resolución que puede resolver e identificar fácilmente especies químicas en mezclas complejas. Además, esta técnica está caracterizada por la capacidad de identificar individual e inequívocamente las especies químicas, gracias a lo que se denominan “huellas dactilares” moleculares, que consiste en que el patrón de frecuencias rotacionales está directamente relacionado con la geometría molecular. Incluso el más mínimo cambio en la masa, como en el caso de los confórmeros, los isómeros y las sustituciones isotópicas, da lugar a un espectro rotacional diferente. Su increíble precisión y capacidad para simular las especiales condiciones que se tienen en el medio interestelar la hacen una técnica excepcional para la exploración de la composición química del espacio, sin embargo, también posee ciertas limitaciones. Es una técnica que solo permite determinaciones de moléculas en fase gas y además de ello, también deben tener un momento dipolar permanente [3].

La mayor parte de las especies químicas detectadas en el espacio son bastante simples comparadas con las que podemos encontrar en la Tierra. Las más abundantes suelen ser moléculas de pequeño tamaño y con geometría lineal. Sin embargo, actualmente ya se han detectado moléculas con un número mayor de átomos y con diferentes geometrías. Véase, figura 2.1, donde se representa la distribución de las especies químicas detectadas en el espacio en función del número de átomos que contiene. En

esta figura se observa claramente la disminución del número de especies detectadas cuando aumenta la cantidad de átomos de la especie. La abundancia de átomos como Hidrógeno o Helio, además de Oxígeno, Carbono y Nitrógeno en el espacio, hace esperar que la mayor parte de las moléculas encontradas estén formadas por estos elementos, pero no exclusivamente, ya que también se han detectado moléculas con elementos más pesados como el SiO [4] o el C₃S [5] y moléculas con átomos metálicos como el MgCN [6] o el AlO [7]. Una gran fracción de estas especies pueden ser estudiadas en laboratorios terrestres, pero hay una serie de especies más reactivas e inestables cuya generación es más compleja. Algunas de ellas son cationes como el OH⁺ [8], moléculas con carga negativa como el C₆H⁻ [9], radicales como el HCO [10] y también isómeros inestables como el HNC [11].

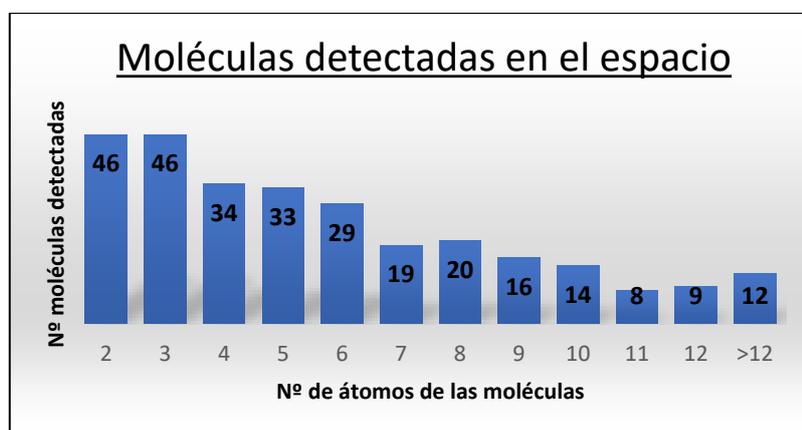


Figura 2.1. Representación de las moléculas detectadas en el medio interestelar.

En el presente trabajo nos hemos centrado en las moléculas aromáticas en el espacio. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), se encuentran tanto en fase gaseosa como en los granos de polvo de las nubes moleculares. Su descubrimiento surgió a partir de unas bandas intensas de emisión en regiones interestelares y nebulosidades brillantes iluminadas por intensos campos de radiación ultravioleta (UV) que coincidían con los modos de vibración de moléculas aromáticas orgánicas. A partir de ahí se pudo inferir la presencia de especies orgánicas poliaromáticas compuestas por un gran número de átomos de carbono.

A pesar de saber que los PAHs son una clase de molécula interestelar, la identificación de un PAH concreto fue difícil. Aunque se disponía de sus espectros infrarrojos, es

difícil desentrañar la identificación de los PAHs individuales, ya que sus modos vibracionales son muy similares y se solapan. Así pues, la mejor forma de identificarlos es a través de las características de huella dactilar de la espectroscopia rotacional. Sin embargo, esto no fue sencillo. Muchos PAH son difícilmente detectables a través de la radioastronomía debido a su gran tamaño y a su naturaleza apolar o débilmente polar. Incluso sin una detección directa de estas especies, su presencia se hizo aún más plausible con el descubrimiento de los fullerenos, un grupo de moléculas con unas propiedades físicas y químicas muy particulares. Fueron detectados en el espacio interestelar en 2010, consiguiendo la observación de C_{60} y C_{70} en el entorno de la nebulosa planetaria Tc1 [12]. Son moléculas que pueden sobrevivir mucho tiempo en el medio interestelar debido a su resistencia a la radiación UV. Esto hace indicar que poco a poco los fullerenos puedan formar gran parte del espacio y lleguen a las regiones de formación estelar.

La detección de hidrocarburos policíclicos aromáticos de menor tamaño que los fullerenos ha sido aún más complicada. Para la identificación individual de estas especies por espectroscopia de rotación requiere que el momento dipolar sea no nulo. Sin embargo, la mayor parte de estos compuestos tienen un momento dipolar muy pequeño o nulo. Es por ello que, los esfuerzos recientes se han centrado en la detección de los mismos a partir de la detección de especies químicas similares, pero más fácilmente detectables, es decir con un mayor momento dipolar: buscado a partir de especies aromáticas con heteroátomos. El benceno (C_6H_6), por ejemplo, fue detectado a través de la observación de una sola banda de absorción débil perteneciente a su modo de flexión de vibración. No obstante, la falta de un momento dipolar permanente impidió su detección individual e inequívoca a través de transiciones rotacionales [13]. Sin embargo, la detección del benzonitrilo hace intuir la presencia individual de benceno en el espacio. Este ejemplo demuestra la importancia de este tipo de moléculas, ya que, el estudio en la observación de los PAH puede sugerir la presencia de sus intermediarios en el espacio.

La detección del benzonitrilo en 2008 confirmó por primera vez la presencia de compuestos aromáticos de menor tamaño en el espacio [13]. A pesar de la creencia de que este tipo de moléculas se formaban en los ambientes densos y calientes de las

envolturas de las estrellas evolucionadas, el benzonitrilo fue detectado en una nube molecular fría de la región de Tauro. Su detección se confirmó después de la identificación de líneas de rotación individuales, incluida su estructura hiperfina, gracias al estudio previo de su espectro de rotación en el laboratorio [14].

Tal y como acabamos de mencionar, la detección del benzonitrilo nos permite obtener información muy valiosa acerca de la química que la rodea; su generación y su fragmentación. La vía más factible que pueda conducir a la formación del benzonitrilo en condiciones del medio interestelar puede ser la reacción a partir de benceno y CN. Esta reacción es exotérmica y sin barreras, lo que implica que el benceno está presente en las etapas de la evolución estelar donde la temperatura y la presión son muy bajas. [13]. Sin embargo, los mecanismos exactos de formación y la química de los PAH grandes en el medio interestelar aún no están completamente desarrollados y se necesitan experimentos de laboratorio en condiciones controladas.

Las reacciones que dan lugar a estos PAH están condicionadas por las características del medio interestelar. Los mecanismos de reacción en fase gaseosa que conducen a la formación de PAH más grandes a partir de PAH más pequeños no se ha explorado lo suficiente en simulaciones en el laboratorio. Por lo tanto, aún se desconocen los intermediarios exactos y los posibles pasos de reacción de este grupo de moléculas. Las temperaturas extremadamente bajas del medio interestelar, hace que las únicas vías de reactividad factibles sean aquellas que se llevan a cabo a través de caminos exotérmicos, debido a la ausencia de energía térmica. La baja densidad molecular hace que las principales reacciones químicas que suelen tener lugar son reacciones bimoleculares (choques a dos cuerpos), en especial, las reacciones de transferencia de cargas ($\text{PAH} + \text{M}^+ \rightarrow \text{PAH}^+ + \text{M}$) y las recombinaciones con electrones ($\text{PAH}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{PAH}$), en las que la velocidad de reacción es inversamente proporcional a la temperatura del gas y permite explicar cómo se pueden dar este tipo de moléculas a temperaturas tan bajas [15]. Otro tipo de reacciones dadas son las reacciones de neutralización de aniones PAH con cationes atómicos o moleculares ($\text{PAH}^- + \text{M}^+ \rightarrow \text{PAH} + \text{M}$), jugando un papel clave en el equilibrio de ionización en nubes atómicas y moleculares [16].

Los experimentos que actualmente mejor explican el crecimiento de los PAHs se basan en la extracción de hidrógeno-adición de acetileno (HACA). Estos estudios parten de

precursores reactivos a temperaturas elevadas y se limitan a la formación de PAHs bi y tricíclicos. El mecanismo HACA parte de que, en el crecimiento de una reacción de varios pasos a partir del acetileno, a partir del que se produce una extracción de hidrógeno molecular. Posteriormente, se agrega una segunda molécula de acetileno a la estructura del anillo seguido del cierre del anillo. Las reacciones producidas con este tipo de mecanismo ocurren con una barrera de activación extremadamente baja, lo que implica una eficiencia excelente de las reacciones de dos cuerpos [17].

Aunque el mecanismo HACA sigue siendo fundamental para explicar la formación de los PAHs pequeños, las vías de reacción para la formación de PAHs más grandes siguen aún bajo estudio. Debido a ello, han surgido ciertas técnicas de laboratorio que aporten información experimental para la comprensión de la reactividad de estas especies. La experimentación de astroquímica de laboratorio contempla el acoplamiento de técnicas de alta energía, como los sistemas de descargas acoplados a detectores de espectroscopia para poder identificar las especies químicas generadas. En particular, en este trabajo se va a utilizar un sistema de fragmentación de anillos aromáticos por descargas acoplados a la espectroscopia de rotación para la identificación de las especies químicas generadas. De esta manera se pretende aportar información experimental para el estudio de la reactividad de los PAHs.

La mayor fuente de información para el estudio de la reactividad de los PAH está en el espacio. A través de la detección de nuevas especies químicas en el espacio, podemos ir descubriendo poco a poco más piezas del puzzle que contiene los caminos de reactividad de los PAHs. A pesar de haberse detectado especies químicas en diferentes objetos estelares como los cometas, planetas, satélites o en los discos protoplanetarios, sin duda, la mayor fuente de detección de moléculas en el espacio se encuentra en las nubes moleculares. Las nubes moleculares son una serie de objetos interestelares de nuestra galaxia que se encuentran entre las estrellas y que no son directamente observables mediante radiación visible. Están formadas por una variedad de gases moleculares como CO, H₂O, H₂ o HCN y por partículas de polvo de pequeño tamaño. El polvo tan solo representa el 1% del material de las nubes moleculares, pero juega un papel muy importante ocultando la luz procedente de las estrellas y galaxias y catalizando algunas reacciones químicas que tienen lugar en la superficie. Dentro de

este tipo de objetos, la gran parte de las moléculas se detectan en un tipo de nubes moleculares de gran tamaño conocidas como nubes moleculares gigantes (GMC). Este tipo de complejos alcanzan un tamaño de $10^4 - 10^6$ veces el tamaño del Sol. Algunos de los ejemplos más importantes son la nube molecular Tauro (TMC), la nube molecular Orion y el complejo de Sagitario B2 (ver figura 2.2) [18], [15].



Figura 2.2. Imagen de la nube molecular Sagitario B2[19].

Los equipos usados para la detección de estas moléculas están en continuo desarrollo. Los astrónomos hacen uso de radiotelescopios para el estudio de la radiación de emisión generada por fuentes celestes. Debido a que el polvo en las nubes moleculares absorbe y dispersa la luz visible, se necesitan instrumentos capaces de captar los fotones de menor energía, la radiación infrarroja y las radiofrecuencias para detectar la luz intrínseca emitida por las moléculas y los granos de polvo [15].

Los radiotelescopios están formados por detectores muy sensibles que permiten la investigación de nubes en una gran variedad de longitudes de onda del espectro electromagnético [20]. Su función es captar ondas de radio provenientes de cuerpos celestes a través de antenas, las cuales actúan como colectores de dichas ondas. Las antenas están formadas por un gran plato que actúa como reflector de las ondas, focalizándolas en un punto que contiene los detectores de radiofrecuencias. La corriente producida por la radiación concentrada en el foco se amplifica en un receptor de radio, de forma que puede ser medida y registrada. Después, se suelen usar filtros electrónicos para amplificar determinados intervalos de frecuencia, pudiendo analizar así la distribución espectral de la radiación [21].

En los últimos años se han desarrollado una serie de radiotelescopios e instrumentos espectroscópicos de alta resolución. Los observatorios con los telescopios más sensibles en ondas milimétricas y submilimétricas en Europa son el de Yebes, con un radiotelescopio de 30 metros y los que dirige el Instituto de Radioastronomía Milimétrica (IRAM), con uno de 40 metros. En el desierto de Atacama, Chile, destaca el observatorio astronómico Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA), formado por 66 antenas de diferentes tamaños que trabajan en conjunto. Todos ellos son radiotelescopios que han experimentado grandes avances como pueden ser el gran progreso tecnológico en diferentes dominios, el desarrollo de nuevas herramientas de reducción de datos adaptadas al dominio milimétrico y el continuo progreso realizado en la espectroscopía molecular, lo que permite un análisis preciso de los datos de líneas astronómicas [22]. El avance en este dominio combinado con los avances en la espectroscopía ha permitido un gran desarrollo de la astroquímica en los últimos años.

Es por ello que, en el presente TFG, tenemos por objetivo realizar un estudio de astrofísica de laboratorio encaminado a aportar datos experimentales para la mejor comprensión de la reactividad de las moléculas aromáticas en el espacio. En concreto se va a estudiar la fragmentación del benzonitrilo, primera molécula aromática detectada en el espacio mediante técnicas de espectroscopía rotacional, donde se identificarán las especies químicas generadas. La identificación se va a realizar mediante espectroscopia rotacional de alta resolución (ver sección 3.2.1). Al ser la misma técnica que se utiliza para la detección de moléculas en el espacio, se podrá confirmar si las especies generadas están presentes o no en el espacio. De este modo, si las especies están presentes, habremos podido comprobar un camino de reactividad para la generación de dichas especies a partir de compuestos aromáticos.

3. ESPECTROSCOPIA DE ROTACION

3.1. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1.1. Espectroscopía molecular

La información utilizada para este apartado sobre la espectroscopía molecular y su parte rotacional se ha obtenido a partir de las siguientes fuentes bibliográficas [23], [24].

La espectroscopía molecular es el estudio experimental de la interacción radiación electromagnética con la materia. Con la ayuda de los dispositivos experimentales denominados espectrómetros, se podrá obtener el espectro que contiene la respuesta molecular a la radiación electromagnética. Estos podrán ser de emisión, si la molécula responde emitiendo radiación o de absorción, si lo que se registra es la energía electromagnética absorbida por la molécula.

El espectro del sistema molecular dependerá de su estado, y, por consiguiente, de sus niveles moleculares. En mecánica cuántica la descripción del estado del sistema molecular se realiza a través de la función de onda que satisface la ecuación de Schrödinger. Dicha expresión se expresa como:

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

Donde \hat{H} es el Hamiltoniano que representa al operador del sistema asociado a la energía del sistema, E representa a la energía del sistema y ψ es la función de onda que contiene la información que define el estado del sistema.

El Hamiltoniano (\hat{H}), que describe el movimiento del sistema, se puede simplificar utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer. Dado que la masa de los núcleos atómicos es mucho mayor que la de los electrones, éstos últimos tendrán una mayor velocidad para moverse que los núcleos. Por consiguiente, Born-Oppenheimer estableció la aproximación en la que el Hamiltoniano del sistema se puede separar en dos términos: un término electrónico y uno nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{n}}$$

Por tanto, se puede decir que el movimiento de los núcleos se genera dentro de un potencial creado por los electrones:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}}$$

La función de onda electrónica depende de la posición nuclear, luego cada una de las configuraciones nucleares tendrá una solución electrónica diferente. De esta manera se establece la superficie de energía potencial del sistema. El mínimo de dicha superficie de potencial describe la geometría de equilibrio de la molécula.

El Hamiltoniano nuclear describe el movimiento de los núcleos y este se puede separar en: movimiento de translación, vibración y rotación. Todos ellos se pueden tomar, salvo excepciones, como independientes, por lo que el Hamiltoniano nuclear se podría definir como una suma de términos:

$$\hat{H}_n = \hat{H}_t + \hat{H}_v + \hat{H}_r$$

Donde \hat{H}_t , \hat{H}_v y \hat{H}_r representan los Hamiltonianos de translación, vibración y rotación, respectivamente. El movimiento de translación está relacionado con un sistema de coordenadas fijo en el espacio, por tanto, se podría definir como el movimiento tridimensional de una molécula entera a lo largo de los ejes del laboratorio. El movimiento de vibración es un movimiento relativo de unos átomos respecto a otros, cambiando así las distancias entre los núcleos constituyentes. Por último, el movimiento de rotación se refiere a la rotación de la molécula como un todo, donde un sistema de ejes fijo en la molécula que se traslada con ella. Como consecuencia de ello se producen cambios en la orientación de toda la molécula en el espacio.

Todos estos movimientos vienen descritos por un número de coordenadas relacionadas con las funciones de onda que describen los movimientos nucleares. Si la molécula es lineal será $3N-5$, donde tres coordenadas describen el movimiento traslacional, dos describen el movimiento rotacional y el resto describen los movimientos de los átomos entre sí, que son las vibraciones. Para una molécula no lineal será $3N-6$, ya que los movimientos rotacionales se describen mediante tres coordenadas.

Estos movimientos se relacionan con distintas espectroscopías a partir de la diferencia de energía entre dos niveles sucesivos, siendo esas diferencias de energía más pequeñas entre niveles rotacionales que en vibracionales. Dos niveles sucesivos de vibración, luego una transición vibracional de la molécula tiene una energía que

corresponde con la región de infrarrojo y por tanto darán lugar a la espectroscopía infrarroja (IR) (ver Figura 3.1.1.1). Dos niveles sucesivos de rotación corresponden con la región de microondas y por tanto darán lugar a la espectroscopía de microondas. Además de este tipo de espectroscopías, existen otros tipos dependiendo de la región en la que se encuentren en el espectro electromagnético como pueden ser la espectroscopía de radiofrecuencias, visible, ultravioleta o rayos X, sin embargo, en este trabajo, debido a las características requeridas nos hemos centrado en la espectroscopía de rotación.

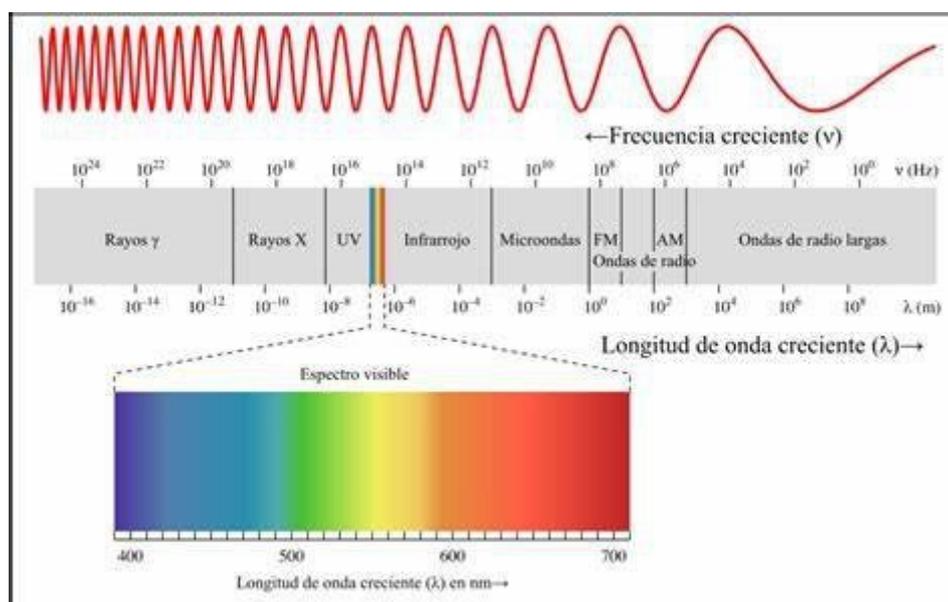


Figura 3.1.1.1. Representación del espectro electromagnético.

3.1.2. Espectroscopía de rotación

La espectroscopia de rotación es un tipo de espectroscopía molecular que se centra en el estudio y medición de las energías de los niveles energéticos producidos por los niveles cuantizados debidos al movimiento de rotación. Dado que el movimiento que da origen a esta espectroscopía es el de rotación, las especies que emiten esta radiación han de estar rotando y, por consiguiente, el único estado físico en el que se pueden encontrar en fase gas. En general, las transiciones entre los niveles rotacionales tienen lugar en el espectro en la región de microondas, la cual se encuentra en una región de frecuencias entre 3GHz y 3000 GHz.

Tal y como se ha indicado anteriormente, la espectroscopía de rotación estudia el movimiento de rotación de las partículas. En mecánica clásica este movimiento se describe a partir de la velocidad angular (ω) y el momento angular (L), ambos relacionados a través del momento de inercia de la partícula en la siguiente ecuación:

$$L = I\omega$$

A su vez I , que representa el momento de inercia, se puede representar como una matriz simétrica de 3x3, donde x, y, z representan los ejes de la molécula:

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

De este modo, en mecánica clásica, la energía cinética de rotación de una partícula se puede expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_k = T &= \frac{1}{2} \omega^t I \omega \\ &= \frac{1}{2} (\omega_x \omega_y \omega_z) \begin{pmatrix} I_x \omega_x \\ I_y \omega_y \\ I_z \omega_z \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \\ &= \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \end{aligned}$$

La matriz del tensor de inercia se puede simplificar mediante la reorientación de los ejes, de tal forma que la matriz del momento de inercia esté diagonalizada y representada por tres valores I_x, I_y, I_z :

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Dichos ejes se denominarán los ejes propios de la molécula y pasarán a denominarse ejes a, b y c , de forma que:

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

I_c siempre será el momento de inercia más grande e I_a siempre será el momento de inercia más pequeño. Sabiendo que el momento de inercia se define como el sumatorio de las masas por las distancias al cuadrado:

$$I = \sum mr^2$$

Dependiendo de los valores que tomen, podremos clasificar las moléculas de la siguiente manera:

- En los trompos lineales el momento de inercia más pequeño es 0 y los otros dos momentos son iguales. $I_a = 0, I_b = I_c$. Un ejemplo de ello es el OCS.
- En los trompos esféricos todos los momentos de inercia son iguales. $I_a = I_b = I_c$. Un ejemplo de ello es el CH₄.
- Los trompos simétricos se pueden diferenciar entre los oblate y los prolata. En los oblate el momento de inercia más largo es distinto a los otros dos. $I_a = I_b < I_c$. Un ejemplo de ello es el BF₃. En los prolata el momento de inercia más pequeño es distinto a los otros dos. $I_a < I_b = I_c$. Un ejemplo de ello es el CH₃Cl.
- En los trompos asimétricos todos los momentos de inercia son distintos. $I_a < I_b < I_c$. Un ejemplo de ello es el H₂O.

Moléculas lineales

La expresión clásica de energía para una molécula lineal tiene la siguiente forma:

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

Sabiendo que en este tipo de moléculas sus momentos de inercia son $I_a = 0, I_b = I_c$, podemos representar los momentos de inercia con la letra I . A partir de la ecuación de Schrödinger, el operador Hamiltoniano rotacional para un rotor rígido es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Donde \hat{L} representa el momento angular total. Mediante de esta ecuación, se puede resolver la ecuación de Schrödinger directamente:

$$\frac{\hat{L}^2\psi}{2I} = E\psi,$$

$$\frac{\hat{L}^2\psi}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2\psi}{2I} = BJ(J+1)\psi$$

De esta ecuación podemos determinar la energía rotacional:

$$F(J) = BJ(J+1)$$

J es el número cuántico del momento angular rotacional y puede tomar valores desde 0 hasta ∞ . Como la energía solo depende de J , la degeneración de los niveles es $2J+1$. A partir de esta ecuación también podemos determinar la constante rotacional B (en unidades de energía):

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2I}$$

Para que las transiciones entre niveles rotacionales estén permitidas, deben de cumplirse una serie de condiciones conocidas como reglas de selección. Una de esas condiciones es que $\Delta J = \pm 1$. Además, también se debe cumplir que $\Delta M_J = 0, \pm 1$, aunque esta regla solo tiene sentido en presencia de un campo externo.

La regla de selección $\Delta J = \pm 1$ para una molécula lineal da como resultado transiciones con frecuencias de este modo:

$$\begin{aligned} \nu_{J+1 \leftarrow J} &= F(J') - F(J'') \\ &= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\ &= 2B(J+1) \end{aligned}$$

De este modo, si calculamos la separación entre dos transiciones de rotación consecutivas obtendremos que el espaciado será $2B$, observando la independencia de J . Dicho de otra manera, el espectro de rotación consistirá en una serie de transiciones equidistantes separadas por una distancia igual a $2B$.

Según las reglas de selección, la intensidad de transición rotacional está determinada por la integral del momento de transición:

$$\int \psi'^* \mu \psi'' d\tau \neq 0$$

Por tanto, para que se produzca una transición rotacional el momento dipolar debe ser diferente de 0. Sin embargo, en las moléculas lineales que pertenezcan al grupo puntual $D_{\infty h}$ son apolares. El resultado de esto es que la intensidad de las transiciones de rotación es nula.

Trompos simétricos

La expresión clásica del nivel de energía para un trompo simétrico es:

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

Sabiendo que los momentos de inercia en los trompos simétricos prolata guardan la siguiente relación $I_a < I_b = I_c$, podemos simplificar la expresión de la siguiente manera:

$$= \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (L_b^2 + L_c^2)$$

De igual forma, para los trompos simétricos oblate, sabiendo que los momentos de inercia en los trompos simétricos oblate guardan la relación $I_a = I_b < I_c$, puede simplificarse de la siguiente manera:

$$E = \frac{1}{2I_b} (L_a^2 + L_b^2) + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

Estas dos ecuaciones se pueden simplificar más si tenemos en cuenta que:

$$L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$$

De este modo podemos obtener una ecuación más sencilla. En este caso se muestran dichas ecuaciones para un trompo simétrico prolata, pero también se puede aplicar para un trompo simétrico oblate si sustituimos los términos que tengan como subíndice a por términos con subíndice c:

$$E = \frac{1}{2I_b} L^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) L_a^2$$

A partir de la ecuación de Schrödinger, podemos desarrollar el operador Hamiltoniano correspondiente a partir de la anterior ecuación:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_b} \hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2$$

La solución de esta ecuación se lleva a cabo mediante cálculos de mecánica cuántica a partir de funciones de onda de los trompos simétricos. Se obtienen las ecuaciones de energía rotacional de un trompo simétrico prolata:

$$E_{JK_a} = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2$$

y de un trompo simétrico oblate:

$$E_{JK_c} = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2$$

A partir de aquí se obtienen las constantes de rotación en unidades de energía:

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

Los trompos simétricos están descritos en dos sistemas de coordenadas; el sistema del laboratorio en el espacio y el sistema de coordenadas de la molécula. Debido a esto, los niveles de este tipo de moléculas están descritos por tres números cuánticos:

- J representa al número cuántico de momento angular.
- K representa la proyección del momento angular sobre el eje z de la molécula.
- M_J representa la proyección del momento angular sobre el eje Z del laboratorio.

Dado que K representa la proyección del momento angular sobre el eje z de la molécula, esto significa que cuando K está cerca de su valor máximo, la mayor parte de la rotación molecular se da alrededor del eje principal. Sin embargo, cuando $K = 0$, la molécula no tiene momento angular a lo largo de su eje principal dando lugar a una rotación extremo sobre extremo. Por otra parte, dado que la energía es igual para la rotación en sentido horario y antihorario, los niveles con $K \neq 0$ se encuentran doblemente degenerados.

Como hemos visto en ecuaciones anteriores la energía rotacional para un trompo simétrico depende de J y de K . Las reglas de selección para este tipo de moléculas serán similares a las de las moléculas lineales, pero debemos tener en cuenta el número cuántico K . Siempre ha de cumplirse que $J \geq K$. A medida que se aumenta J

también se puede aumentar K . Esto produce un aumento en la energía en los trompos simétricos prolata y una disminución en los oblate.

Las reglas de selección para este tipo de moléculas por tanto son $\Delta J = \pm 1$, $\Delta M_J = 0, \pm 1$ y $\Delta K = 0$. Como K no varía, la separación entre líneas del espectro tendrá una frecuencia de $2B$, al igual que las moléculas lineales.

Trompos asimétricos

La expresión clásica del nivel de energía para un trompo asimétrico es:

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

La ecuación del operador Hamiltoniano correspondiente es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}$$

La ecuación de Schrödinger para trompos asimétricos no tiene una solución analítica y sus espectros son muy complejos. La ecuación se puede resolver usando una combinación de las bases de los trompos simétricos. Por consiguiente, el trompo asimétrico se considera un intermedio entre un trompo simétrico prolata y un trompo simétrico oblate. Las constantes de rotación para estas moléculas son:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_C}$$

Los niveles en este tipo de moléculas se designan según el valor de J , K_a y K_c . Para un valor dado de J , la energía de los niveles de K_a aumenta a medida que aumenta para un trompo simétrico prolata, mientras que la energía de los niveles de K_c decrece a medida que aumenta para un trompo simétrico oblate.

Las reglas de selección para los trompos asimétricos son más complicadas que para el resto de las moléculas. Algunas de esas reglas son $\Delta J = 0, \pm 1$ y $\Delta M_J = 0, \pm 1$. Además, por lo general, cada molécula tiene tres componentes del momento dipolar relacionadas con los tres ejes. Cada componente crea una serie de transiciones concretas y genera un conjunto de reglas de selección.

- Transiciones tipo a: si $\mu_a \neq 0$, $\Delta K_a = 0 (\pm 2, \pm 4\dots)$ y $\Delta K_c = \pm 1 (\pm 3, \pm 5\dots)$
- Transiciones tipo b: si $\mu_b \neq 0$, $\Delta K_a = \pm 1 (\pm 3, \pm 5\dots)$ y $\Delta K_c = \pm 1 (\pm 3, \pm 5\dots)$
- Transiciones tipo c: si $\mu_c \neq 0$, $\Delta K_a = \pm 1 (\pm 3, \pm 5\dots)$ y $\Delta K_c = 0 (\pm 2, \pm 4\dots)$

3.2. INSTRUMENTACIÓN

3.2.1. Espectrómetros de rotación

Los espectrómetros de rotación clásicos consisten en una fuente de radiación microondas, una celda donde se introduce la muestra y un detector de radiación. Se trata de una espectroscopía de absorción monocromática en la que a cada frecuencia se hace la diferencia entre la radiación enviada y la radiación recibida por el receptor. Para poder distinguir la señal sobre el ruido, utilizan técnicas de modulación, como, por ejemplo, modulación en frecuencia (FM), en absorción (AM) o modulación molecular (Stark o Zeeman), donde se aplican campos electromagnéticos en forma de onda para la amplificación de las señales. Por lo tanto, se trata de una técnica que recoge el espectro en el dominio de las frecuencias.

En 1979, Balle y Flygare revolucionaron la espectroscopía de rotación con la aparición de la primera instrumentación que colectaba los espectros en el dominio temporal y, hacía uso de la transformada de Fourier para pasarlos al dominio en frecuencia [25]. Lo que se denominó espectroscopía de microondas en transformada de Fourier, cuyas siglas en inglés son FTMW. Hacían uso de una cavidad resonante de Fabry-Pérot que amplificaba la emisión molecular. De esta forma, se obtuvieron unos resultados de sensibilidad y resolución (≈ 5 kHz) sin precedentes. La alta resolución junto con la disminución de la anchura de línea permitió el análisis de estructuras hiperfinas como la cuadrupolar. Este instrumento contaba con una expansión supersónica de las especies en fase gas. En la cámara de estancamiento se encuentra la muestra con un gas de arrastre como Ar o Ne a una presión por encima de la atmosférica para producir la expansión. Los gases usados suelen ser inertes, ya que la expansión se debe producir en un entorno libre de colisiones. Al pasar de esa presión de estancamiento a una presión de vacío (aprox. 10^{-5} bar), se produce una expansión supersónica que acelera las partículas. Dicha expansión produce que el gas disminuya su temperatura para así poder transformar su energía interna en la energía cinética necesaria para aumentar la velocidad. Es decir, la expansión supersónica produce moléculas en fase gaseosa,

enfriadas internamente y libres de perturbaciones intramoleculares en tiempos muy cortos, lo que la hace una técnica muy útil en espectroscopía. De esta manera, al entrar las especies en zona libre de colisiones se lograron estabilizar y observar especies inestables como complejos unidos mediante interacciones intermoleculares. Sin embargo, a pesar de la alta resolución y sensibilidad de la técnica, se trata de una técnica monocromática donde se adquiere la emisión molecular a una frecuencia determinada por acumulación de secuencias y, seguidamente, se pasa a la siguiente frecuencia acomodando la cavidad a la nueva longitud de onda y se repite el proceso. La adquisición completa del espectro es, por tanto, un proceso largo y tedioso.

En 2006 apareció el primer espectrómetro de banda ancha denominado por sus siglas en inglés CP-FTMW: “Chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer” [26]. Está basado en la utilización de un pulso de microondas chirped de alta potencia capaz de polarizar simultáneamente todas las transiciones que se encuentran dentro de una región espectral.

Un esquema del funcionamiento general del instrumento se puede observar en la Figura 3.2.1.1. En general, la secuencia de funcionamiento empieza por la creación de un barrido de frecuencias a través del generador de onda arbitraria (AWG). Este pulso se amplifica a través del “travelling wave tube” (TWT) y se transmite a una cámara de vacío de haz molecular mediante una antena. En esta cámara se produce la interacción entre el pulso de microondas y la muestra molecular expandida supersónicamente. La expansión supersónica se produce a través de un “nozzle” que comunica dicha cámara de vacío con una cámara de estancamiento. Dependiendo de las características del experimento, hay ocasiones en las que se pueden usar más de uno de estos sistemas de inyección que operan simultáneamente para mejorar las condiciones de tiempo y consumo. Tras producirse la expansión supersónica, se produce la interacción radiación materia; en este caso la radiación contendrá todas las frecuencias de la región gracias al pulso de barrido rápido “Chirped”. Tras la amplificación, se detecta el “free induction decay, FID” que es el decaimiento de la emisión molecular en el dominio temporal de todas las frecuencias a la vez. Por ello, para su registro es necesario un potente osciloscopio capaz de promediar y registrar el FID con suficiente

resolución. A continuación, el FID se transforma al dominio de frecuencias gracias a la transformada de Fourier [27].

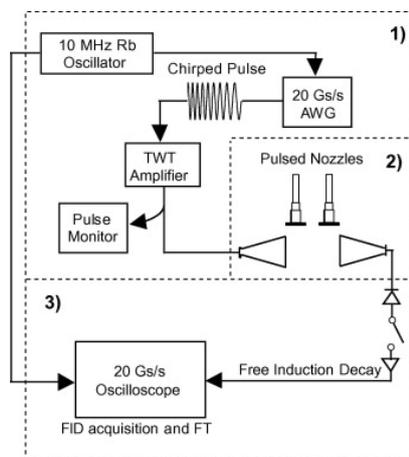


Figura 3.2.1.1. Esquema del funcionamiento de un equipo CP-FTMW [27].

El principal inconveniente que tiene la espectroscopía CP-FTMW es que la sensibilidad y resolución no son tan buenas como para las técnicas con cavidades, por eso, su función se basa en la obtención de espectros de banda ancha de manera rápida. A pesar de ello, la técnica sigue en continuo desarrollo y las características han ido mejorando y mejorarán aún más con el tiempo [3].

3.2.2. Sistemas de generación de especies inestables

Tal y como se ha mencionado en la introducción, en este TFG se pretende estudiar la reactividad de los compuestos aromáticos en el medio interestelar. Para ello, se necesita imitar esas condiciones de bajas presiones y temperaturas, así como acelerar la reactividad (en los tiempos del espacio pueden ser de millones de años) para que puedas ser observable en tiempos de laboratorio. Por ello es necesario capturar y observar especies inestables, que en el medio interestelar puede tener tiempos de vida de millones de años y, por consiguiente, son observables.

Los espectrómetros de rotación tienen la capacidad de acoplarse con otras técnicas para poder generar dicho tipo de especies inestables y que en la expansión supersónica esas especies sean “congeladas” para poder ser observables. En la bibliografía podemos encontrar tres tipos principalmente: ablación láser, hornos de altas temperaturas y sistemas de descargas eléctricas. La ablación láser [28], consiste

en la vaporización de una muestra sólida a través de un pulso de alta energía láser. Mediante esta técnica se permite el estudio por espectroscopía de rotación de especies sólidas como puede ser el caso de los metales. Una alternativa para vaporizar muestras sólidas es el uso de un horno [29]. Su funcionalidad al acoplarse a un espectrómetro de rotación es similar al de la ablación láser, sin embargo, dependiendo de las condiciones del experimento hay ocasiones en las que una técnica puede ser más beneficiosa que la otra.

Por último, el sistema de descargas, que es la técnica cumplimentada en nuestro dispositivo para el desarrollo de este trabajo (ver esquema en la Figura 3.2.2.1). En nuestro caso, al no precisar de la vaporización de sólidos, hemos elegido este sistema para poder generar nuevas especies a partir del benzonitrilo. En particular se produce una descarga a través de un gas inerte que contiene diluida la muestra vaporizada. Esta muestra se somete a la descarga eléctrica aplicando un potencial entre dos electrodos anulares de cobre separados por un aislante. En esta región de alta densidad, tienen lugar muchas colisiones de dos y tres cuerpos con electrones y átomos metaestables de gases raros o sus iones y son lo suficientemente energéticas para fragmentar los precursores. Debido a las reacciones rápidas ion-molécula y neutro-neutro, se forma rápidamente un rico caldo de productos antes de que se detenga la descarga química. Este gas posteriormente se expande adiabáticamente en la cámara de vacío a través de una tobera (nozzle). El proceso experimental de adquisición del espectro sigue tal y como se ha descrito anteriormente, pero en este caso se obtendrán las nuevas especies formadas a partir del benzonitrilo [30].

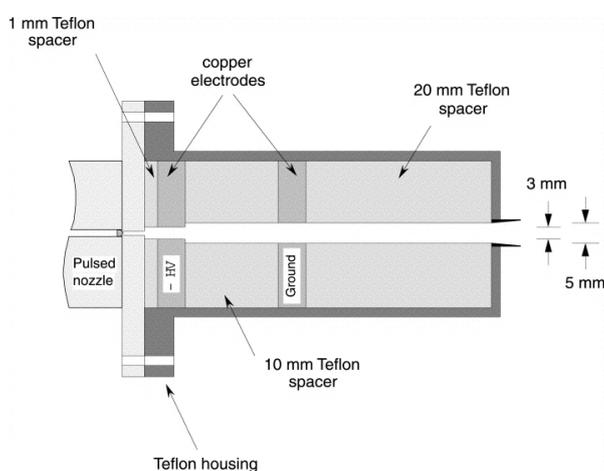


Figura 3.2.2.1. Representación de un “nozzle” de descargas [31].

4. TEORÍA DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional es una rama de la química física que utiliza modelos teóricos para poder derivar computacionalmente parámetros moleculares. En particular, en el presente TFG hemos hecho uso de la química computacional como herramienta para poder estimar los parámetros moleculares necesarios para la predicción de los espectros de rotación. En concreto, se ha calculado la energía conformacional, las constantes de rotación o los momentos dipolares. La comparativa de estos datos predichos con el espectro nos permitirá la identificación del espectro.

En química computacional podemos distinguir, entre otros, dos grandes categorías de métodos computacionales: la mecánica molecular y la mecánica cuántica. A continuación, se describe brevemente cada uno de ellos.

4.1. MECÁNICA MOLECULAR

La mecánica clásica considera los sistemas químicos como un sistema de bolas unidas por muelles y lo trata utilizando la mecánica clásica. Por consiguiente, no tiene en cuenta la energía electrónica y no toma en consideración ningún efecto cuántico. A pesar de su sencillez, el modelo permite el estudio de sistemas muy grandes debido a que los cálculos generalmente son rápidos. Además, también es útil para obtener información acerca de geometría molecular y momentos dipolares. Sin embargo, sus principales inconvenientes son una precisión y fiabilidad limitada que puede conducir a predicciones erróneas.

4.2. MECÁNICA CUÁNTICA

Este modelo, a diferencia del anterior, se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas moleculares. En consecuencia, el coste computacional es mucho mayor y, por tanto, hay una mayor limitación en cuanto al tamaño de los sistemas moleculares que se pueden estudiar. No obstante, el hecho de aplicar metodologías mecano-cuánticas posibilita el estudio de las propiedades electrónicas de los sistemas y de procesos químicos en los que se producen cambios electrónicos.

4.2.1. Métodos

Dependiendo de las metodologías aplicadas podemos diferenciar diferentes métodos que se presentan a continuación.

a. Métodos semiempíricos

Son métodos donde se abordan los sistemas basándose en la mecánica cuántica, utilizando parámetros obtenidos experimentalmente (empíricamente) para la simplificación de los cálculos. De esta forma, facilita el poder despreciar algunos términos del Hamiltoniano y simplificar así ciertas integrales. Uno de los ejemplos más destacados para este tipo de métodos es el método Hückel, el cual se usa para moléculas con sistema de electrones π conjugados (entre ellas, las moléculas aromáticas). Se utiliza principalmente como una primera aproximación a los cálculos o para moléculas de grandes dimensiones donde los cálculos más avanzados son excesivamente costosos.

b. Métodos *ab initio*:

Son métodos que abordan los sistemas basándose en la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger sin asumir parámetros externos y siendo capaces de aportar información muy precisa sobre sistemas en los que los efectos cuánticos son relevantes. Se basa en proponer un Hamiltoniano efectivo, evaluando las integrales utilizando exclusivamente los valores de constantes universales, sin emplear ningún tipo de información experimental. Su principal inconveniente es su difícil uso en sistemas de gran tamaño. Dentro de este tipo de métodos podemos clasificarlos en:

- Métodos Hartree-Fock (HF):

Se basa en solucionar la ecuación de Schrödinger electrónica donde el Hamiltoniano electrónico se puede dividir en una parte monoeléctronica y otra bielectrónica. Al no poder calcular de manera exacta el término bielectrónico, se considera la interacción promediada para cada electrón con el resto de los electrones, asumiendo una distribución de carga inicial que vamos mejorando de manera iterativa.

- Métodos post-HF:

La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones, sino de hacerlo de una manera promediada. Esta limitación se conoce como energía de correlación y aunque su magnitud absoluta suele ser muy pequeña puede dar lugar a importantes errores. Por eso, el método

post-HF trata de solventarlo incorporando de alguna manera la correlación electrónica. Existen diferentes métodos para incluir la correlación electrónica en los cálculos de la estructura de sistemas atómicos y moleculares, pero entre ellos el que más destaca es el método perturbativo de Moller-Plesset [32]. En este método la correlación electrónica se trata como una perturbación sobre la función HF, de modo que el hamiltoniano de orden cero, \hat{H}_0 , se toma como la suma de los operadores monoeléctricos, y la perturbación λV se define como la diferencia entre el hamiltoniano sin aproximar, \hat{H} , y el hamiltoniano de orden cero, donde λ es un parámetro adimensional que permite modular la perturbación:

$$\lambda V = (\hat{H} - \hat{H}_0)$$

Las funciones de onda y energías se obtienen como expansiones que incorporan las correcciones de orden n y al truncar estas series se obtienen distintos niveles de aproximación de perturbaciones, pudiendo ser MP2, MP3, MP4... dependiendo del término donde se produzca el truncamiento. Teniendo en cuenta que la energía HF es correcta a primer orden por ser variacional, la primera contribución a la energía de correlación se obtiene en el nivel de aproximación MP2. Además, la teoría de perturbaciones truncada a cualquier orden es consistente frente al tamaño del sistema, lo que ha provocado que sea el método elegido para usar en el trabajo.

c. Teoría del funcional de densidad:

Los métodos anteriores describen un sistema de N electrones y tratan de encontrar la función de onda exacta, que es una función $3N$. Para resolver, por tanto, la ecuación de Schrödinger, se requiere de altos recursos informáticos que deriven la solución. Este método, conocido por sus siglas en inglés DFT (Density Functional Theory), se basa en una reformulación del principio variacional determinando la estructura electrónica y la energía del estado fundamental mediante la obtención de densidad electrónica. Esto permite minimizar las dimensiones de la función calculada hasta 3 en lugar de $3N$.

La teoría DFT se puede desarrollar de manera iterativa partiendo de una densidad inicial. La mayoría de funcionales difieren en el tratamiento de la contribución de intercambio y de correlación permitiendo mejorar los resultados HF a un coste parecido.

4.2.2 Funciones de base

En todos los métodos de química cuántica la solución depende de que la descripción de los orbitales moleculares esté lo más cerca posible de la realidad. Esto se hace usando un conjunto matemático denominado funciones de base. Es lógico pensar que utilizando un conjunto formado por infinitas funciones de base se puede conseguir la descripción más exacta. Sin embargo, esto no es del todo cierto en parte por el uso de un modelo de partículas independientes. Como consecuencia de ello, las bases usadas son finitas, expresando el orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos. Podemos encontrar dos tipos diferenciados de funciones de base:

a. Tipo Slater:

También conocidas como funciones STO, son un tipo de base conocidas como mínimas, es decir, incluyen una función por cada orbital atómico. Esto provoca que describan mejor el comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias. Su uso se basa en el estudio de moléculas pequeñas y en métodos semiempíricos teniendo como gran ventaja que otorga una mejor descripción al necesitar menos funciones de onda. Un ejemplo son las bases STO-NG, donde N es el número de gaussianas combinadas para ajustar cada STO.

b. Tipo Gaussiana:

También conocidas como funciones GTO, se diferencian fundamentalmente de las tipo Slater en la forma de la función exponencial, haciendo que su comportamiento difiera mucho del hidrogenoide a distancias cortas y largas del núcleo. Este inconveniente se suele solucionar usando gaussianas contraídas, es decir, combinaciones lineales de bases primitivas.

Es una base con un uso mucho más generalizado y tiene como gran ventaja que el cálculo numérico de integrales es sencillo. Esto se debe a que se cumple la propiedad de que el producto de dos gaussianas centradas en puntos diferentes es igual a otra gaussiana centrada en un punto intermedio. Existen tres bases de tipo Gaussianas. La primera de ellas se denomina bases de Dunning [33], la cual surge al aumentar el número de funciones que se utiliza para representar cada orbital atómico, pudiendo representar de mejor manera la parte interna y externa del orbital. Dependiendo del

número de funciones utilizadas pueden ser dobles (VDZ), triples (VTZ), cuádruples, (VQZ), etc. Este tipo de bases se suelen nombrar como cc-pVDZ, donde cc indica la correlación consistente y p simboliza las funciones de polarización. A veces este tipo de extensión en la base provoca un gran aumento en el tiempo del cálculo, por eso existe una alternativa llamada bases de Ahlrich donde solo se desdoblan las funciones adscritas a los electrones de valencia y se mantiene una sola función para describir los orbitales internos. Son las bases conocidas como split-balance (SV). Por último, existe una forma alternativa para el cálculo de bases con gaussianas contraídas utilizando un criterio de mínimos cuadrados para determinar los coeficientes de contracción conocida como bases de Pople. Para un caso dado como la base 6-31G, el 6 representa el número de gaussianas primitivas contraídas que representan el orbital interno y el 31 indica que cada orbital de la capa de valencia está representado por dos funciones, una que es contracción de tres gaussianas primitivas y otra que es contracción de una. Además, a este tipo de notaciones se les puede añadir un símbolo + al final para describir las funciones difusas de los átomos que no sean hidrógeno (6-31G+) o dos, para describir las funciones difusas de todos los átomos (6-31G++). Las funciones de polarización se introducen a través de las letras d y p, representando respectivamente el orbital p para elementos pesados y el orbital s para el átomo de hidrógeno (6-31G++(d,p)) [34].

5. PROCEDIMIENTO

5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A lo largo del presente TFG se han realizado dos tipos de experimentos. El primero de ellos concierne a la adquisición del espectro de rotación de benzonitrilo sin descarga eléctrica. El segundo se corresponde con el experimento en el que se produce una descarga eléctrica sobre el benzonitrilo y la posterior adquisición del espectro de rotación de las especies químicas generadas en esa descarga. En ambos experimentos se hizo uso de una muestra de benzonitrilo obtenido comercialmente (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99\%$). La muestra, se mantiene a una temperatura de 25°C en el reservorio previo al “nozzle” (o tobera), a través de la cual se produce la expansión adiabática. En el caso del experimento sin descargas, se introdujo la muestra en dos reservorios previos a dos “nozzle” de 0,8 cm de diámetro cada uno. El gas portador elegido en este caso fue Neón con una presión de estancamiento de 1.5 bar. En el caso de los experimentos con descargas, se utilizó un único reservorio previo a un “nozzle” de similares características. En este caso se utilizó Argón con una presión de estancamiento de 2 bar como gas portador por razones de agotamiento de Neón entre ambos experimentos. El gas portador se expande en la cavidad durante un pulso de $900\ \mu\text{s}$, dando lugar al jet supersónico. Además, en el experimento de descargas, se somete a una descarga eléctrica a la muestra a la salida de la tobera, utilizando un “nozzle de descarga”, como el que se ve en la figura 3.2.2.1. Se aplicará un potencial de 1kV entre dos electrodos anulares de cobre separados por un aislante que produce su fragmentación.

Una vez producida la expansión en ambos experimentos, se produce la interacción radiación materia utilizando el espectrómetro CP-FTMW disponible en el laboratorio y que opera entre 2 a 8 GHz. A través del generador de onda arbitraria (AWG) se produce un pulso chirped de 2 a 8GHz que es amplificado mediante un “travelling wave tube” (TWT) y se transmite durante $4\ \mu\text{s}$ a través de dos antenas de bocina estándar a la cámara de vacío. Es ahí donde se encuentran con las especies químicas expandidas y se produce interacción entre la radiación y la materia. Tras el cese de la excitación, la segunda antena detecta la señal de decaimiento por inducción libre (FID) y se registra a través de un osciloscopio digital de 50 Gs/s con una duración de $40\ \mu\text{s}$. El

software conectado al osciloscopio recoge esa señal en el dominio temporal y la transforma en el dominio de frecuencias. Obteniendo así el espectro de 2 a 8GHz completo.

5.2. CÁLCULOS COMPUTACIONALES

Para los cálculos obtenidos en este trabajo se ha usado un tipo de método post-HF conocido como MP2. En este método la correlación electrónica se trata como una perturbación de segundo orden sobre la función HF [32]. El uso de este método en el trabajo se debe buenos resultados que otorga en base a su coste computacional.

Como función de base para este trabajo se ha hecho uso de cc-pVDZ [33]. Son un tipo de función de base que tiene en cuenta la correlación electrónica y que están diseñados específicamente para métodos corregidos por correlación. Además, son funciones de base polarizadas. La base de su nomenclatura es la abreviatura “cc” que corresponde a correlación consistente. Por su parte la letra “p” simboliza las funciones de polarización y la expresión “VDZ” representa el número de contracciones utilizadas para describir los orbitales de valencia, en este caso 2 [34]. En este trabajo la implementación de la química computacional se ha llevado a cabo mediante el programa Gaussian [35].

6. RESULTADOS

6.1. CÁLCULOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Con el fin de poder analizar el espectro de rotación de los productos de descargas del benzonitrilo, se ha llevado a cabo el cálculo de los parámetros de rotacionales de diversas especies químicas que podrían estar presentes en el espectro. Dado que partimos de un experimento de descargas sobre el benzonitrilo, hemos seleccionado una serie de sistemas químicos que podrían generarse por ruptura y recombinación de los átomos que lo forman. La mayoría de las especies calculadas surgen tras la disociación de ciertos enlaces del anillo aromático del benzonitrilo, sin embargo, también se han calculado otro tipo de moléculas más grandes que el benzonitrilo, formadas por la adición de restos de cadenas en el propio anillo.

A continuación, se muestran los resultados del cálculo de las constantes de rotación y momentos dipolares de una serie de moléculas que han sido agrupadas de la siguiente forma:

- **Moléculas con 10 o menos átomos:** acetonitrilo, 2-propenonitrilo, cianoacetileno, cianopropina, metacrilonitrilo, 2-penten-3-innitrilo, 2,4-pentadiinonitrilo, 2,4-hexadiinonitrilo y hepta-2,4,6-triinonitrilo.
- **Moléculas entre 11 y 15 átomos:** cis-1-ciano-1,3-butadieno, 2-hexen-3-innitrilo, 2-hepten-3,5-diinnitrilo, 3,3-heptadiinonitrilo, 3-fenil-2-propinenitrilo, 2-etinilbenzonitrilo, 3-etinilbenzonitrilo y 4-etinilbenzonitrilo.
- **Moléculas con más de 15 átomos:** heptanonitrilo, bencilnitrilo, 2-metilbenzonitrilo, 3-metil-benzonitrilo, 4-metil-benzonitrilo, 3,5-dimetilbenzonitrilo, 2-etilbenzonitrilo y 3-fenilpropionitrilo.

Moléculas \leq 10 átomos

Acetonitrilo (C₂H₃N)

El acetonitrilo, también denominado cianuro de metilo (CH₃CN), es una molécula cuyos principales átomos están distribuidos a lo largo del eje de la molécula. Los únicos átomos fuera del eje son los tres hidrógenos del metilo que están equidistantes al eje

de la molécula formando un ángulo 108,9°. Por consiguiente, el acetonitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v} , luego se trata de un trompo simétrico prolata ($A \gg B=C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1. Constantes de rotación y momentos dipolares de acetonitrilo (C_2H_3N) calculados con MP2/cc-pVDZ mediante el programa GaussView6.1.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
156382.13	8964.72	8964.72	3.62	0	0

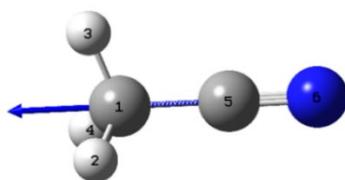


Figura 6.1.1. Molécula de acetonitrilo (C_2H_3N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Propiolonitrilo (C_3HN)

El propiolonitrilo, también denominado cianoacetileno, es una molécula cuyos átomos están distribuidos a lo largo del eje principal, lo que le convierte en una molécula lineal. Al no tener centro de inversión, el propiolonitrilo pertenece al grupo puntual de simetría $C_{\infty v}$. El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las moléculas lineales tan solo poseen un valor de constante de rotación y de momento dipolar, los cuales se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.2.

Tabla 6.1.2. Constantes de rotación y momentos dipolares de propiolonitrilo (C_3HN) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación	Momentos dipolares
B / MHz	$ \mu / D$
4392.98	3.54

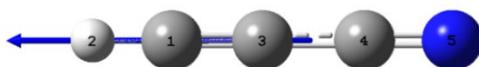


Figura 6.1.2. Molécula de propiolonitrilo (C_3HN) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-propenitrilo (C₃H₃N)

El 2-propenitrilo, también denominado acrilonitrilo, es una molécula plana con un grupo puntual de simetría C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa en un ángulo de 90° respecto a su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.3.

Tabla 6.1.3. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-propenitrilo (C₃H₃N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
48641.27	4851.85	4411.79	3.52	0.67	0

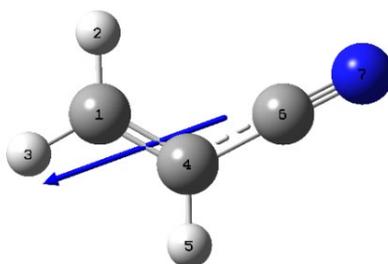


Figura 6.1.3. Molécula de 2-propenitrilo (C₃H₃N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Cianopropino (C₄H₃N)

El cianopropino es una molécula cuyos principales átomos están distribuidos a lo largo del eje de la molécula. Los únicos átomos fuera del eje son los tres hidrógenos del metilo que están equidistantes al eje de la molécula formando un ángulo $108,5^\circ$. Por consiguiente, el cianopropino pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v} , luego se trata de un trompo simétrico prolata ($A \gg B = C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.4.

Tabla 6.1.4. Constantes de rotación y momentos dipolares de cianopropino (C₄H₃N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
156892.74	2003.57	2003.57	4.71	0.00	0.00

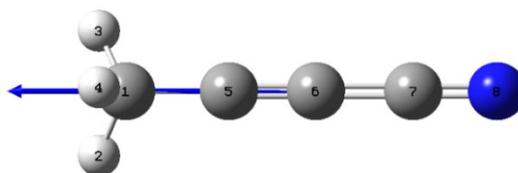


Figura 6.1.4. Molécula de cianopropino (C_4H_3N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Metilacrilonitrilo (C_4H_5N)

El metilacrilonitrilo es una molécula con un grupo puntual de simetría C_s , ya que tiene un plano que incluye a uno de los hidrógenos de los metilos, siendo los otros dos hidrógenos simétricos. Se trata por tanto de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo de su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.5.

Tabla 6.1.5. Constantes de rotación y momentos dipolares de metilacrilonitrilo (C_4H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
9219.38	4033.75	2856.98	3.70	0.12	0

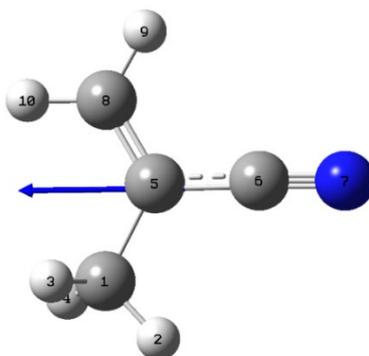


Figura 6.1.5. Molécula de metilacrilonitrilo (C_4H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-penten-3-innitrilo (C_5H_3N)

El 2-penten-3-innitrilo es una molécula plana con un grupo puntual de simetría C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se

sitúa en un ángulo entorno a 45° respecto a su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.6.

Tabla 6.1.6. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-penten-3-innitrilo (C_5H_3N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
6229.39	2802.17	1932.76	2.87	2.05	0

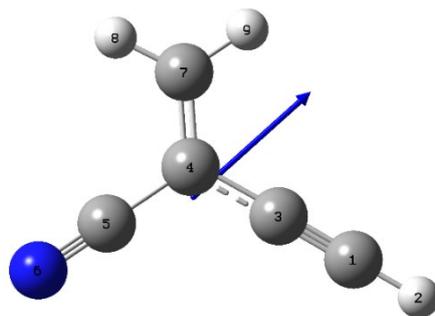


Figura 6.1.6. Molécula de 2-penten-3-innitrilo (C_5H_3N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2,4-pentadiinonitrilo (C_5HN)

El 2,4-pentadiinonitrilo es una molécula cuyos átomos están distribuidos a lo largo del eje principal, lo que le convierte en una molécula lineal. Al no tener centro de inversión, el 2,4-pentadiinonitrilo pertenece al grupo puntual de simetría $C_{\infty v}$. El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las moléculas lineales tan solo poseen un valor de constante de rotación y de momento dipolar, los cuales se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.7.

Tabla 6.1.7. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2,4-pentadiinonitrilo (C_5HN) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación	Momentos dipolares
B / MHz	$ \mu / D$
1287.01	4.16

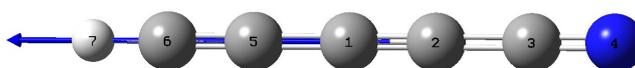


Figura 6.1.7. Molécula de 2,4-pentadiinonitrilo (C_5HN) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2,4-hexadiinonitrilo (C₆H₃N)

El 2,4-hexadiinonitrilo es una molécula cuyos principales átomos están distribuidos a lo largo del eje de la molécula. Los únicos átomos fuera del eje son los tres hidrógenos del metilo que están equidistantes al eje de la molécula formando un ángulo 108,4°. Por consiguiente, el 2,4-hexadiinonitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v} , luego se trata de un trompo simétrico prolata ($A \gg B=C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.8.

Tabla 6.1.8. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2,4-hexadiinonitrilo (C₆H₃N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
156940.73	753.95	753.95	5.62	0.00	0.00

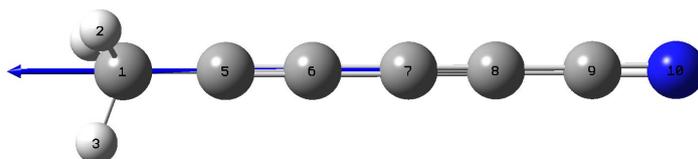


Figura 6.1.8. Molécula de 2,4-hexadiinonitrilo (C₆H₃N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Hepta-2,4,6-triinonitrilo (C₇HN)

El hepta-2,4,6-triinonitrilo es una molécula cuyos átomos están distribuidos a lo largo del eje principal, lo que le convierte en una molécula lineal. Al no tener centro de inversión, el hepta-2,4,6-triinonitrilo pertenece al grupo puntual de simetría $C_{\infty v}$. El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las moléculas lineales tan solo poseen un valor de constante de rotación y de momento dipolar, los cuales se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.9.

Tabla 6.1.9. Constantes de rotación y momentos dipolares de hepta-2,4,6-triinonitrilo (C₇HN) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación	Momentos dipolares
B / MHz	$ \mu / D$
545.62	4.70

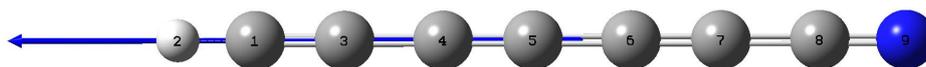


Figura 6.1.9. Molécula de hepta-2,4,6-triisocianilo (C_7HN) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Moléculas 11 - 15 átomos

Cis-1-ciano-1,3-butadieno (C_5H_5N)

El cis-1-ciano-1,3-butadieno es una molécula plana con un grupo puntual de simetría C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa en un ángulo de 90° respecto a su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.10.

Tabla 6.1.10. Constantes de rotación y momentos dipolares de cis-1-ciano-1,3-butadieno (C_5H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
25707.30	1416.14	1342.20	3.99	0.99	0.00

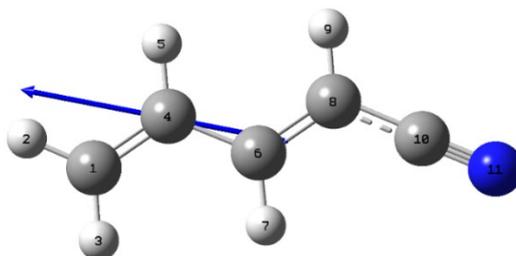


Figura 6.1.10. Molécula de cis-1-ciano-1,3-butadieno (C_5H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-hexen-3-innitrilo (C_6H_5N)

El 2-hexen-3-innitrilo es una molécula con un grupo puntual de simetría C_s , ya que tiene un plano que incluye a uno de los hidrógenos de los metilos, siendo los otros dos hidrógenos simétricos. Se trata por tanto de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.11.

Tabla 6.1.11. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-hexen-3-innitrilo (C_6H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
5216.59	1393.70	1107.59	3.13	2.50	0.00

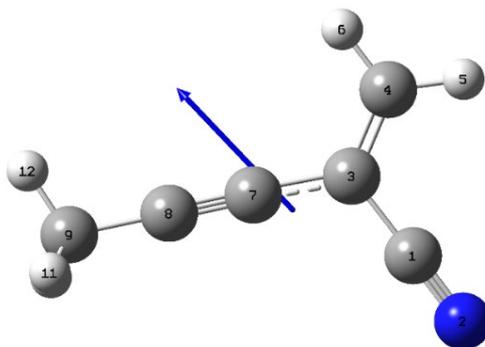


Figura 6.1.11. Molécula de 2-hexen-3-innitrilo (C_6H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-hepten-3,5-diinnitrilo (C_7H_3N)

El 2-hepten-3,5-dinnitrilo es una molécula plana con un grupo puntual de simetría C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.12.

Tabla 6.1.12. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-hepten-3,5-diinnitrilo (C_7H_3N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
5211.91	907.39	772.84	2.10	2.89	0.00

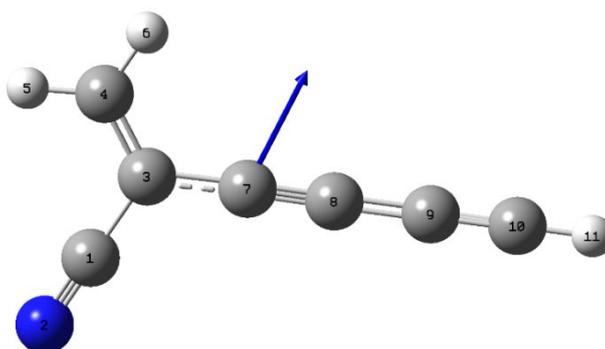


Figura 6.1.12. Molécula de 2-hepten-3,5-diinnitrilo (C_7H_3N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

3,3-heptadiinonitrilo (C_7H_5N)

El 3,3-heptadiinonitrilo es una molécula con un grupo puntual de simetría C_1 , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.13.

Tabla 6.1.13. Constantes de rotación y momentos dipolares de 3,3-heptadiinonitrilo (C_7H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
2680.76	1266.20	904.24	2.35	2.77	0.99

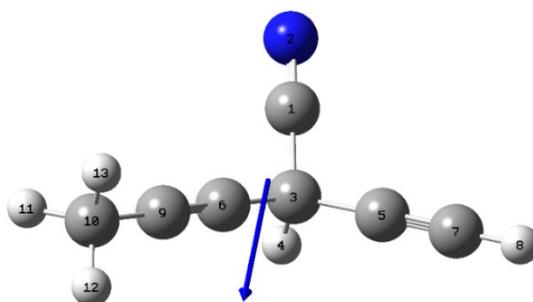


Figura 6.1.13. Molécula de 3,3-heptadiinonitrilo (C_7H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Fenil-propiononitrilo (C_9H_5N)

El fenil-propiononitrilo es una molécula aromática completamente plana formada por un anillo de 6 carbonos unidos a una cadena de 3 carbonos y 1 nitrógeno. Los átomos de la cadena están distribuidos a lo largo del eje de la molécula, proporcionándole un plano de simetría y otro perpendicular al igual que un eje C_2 . Por consiguiente, el fenil-propiononitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.14.

Tabla 6.1.14. Constantes de rotación y momentos dipolares de fenil-propiononitrilo (C_9H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
5583.27	555.84	505.51	5.18	0.00	0.00

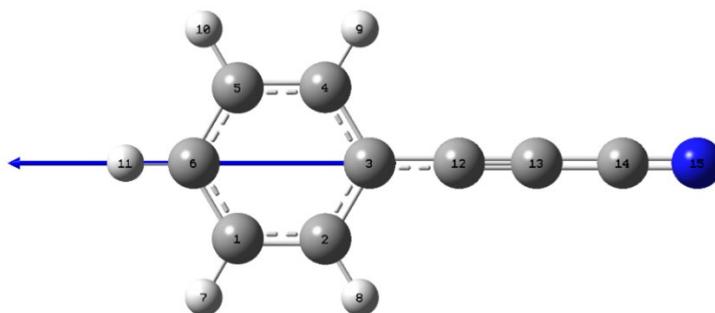


Figura 6.1.14. Molécula de fenil-propionitrilo (C_9H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-etinilbenzonitrilo (C_9H_5N)

El 2-etinilbenzonitrilo es una molécula aromática completamente plana formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a una cadena de 2 carbonos unidos por un triple enlace en la posición 2. Su grupo puntual de simetría es C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.15.

Tabla 6.1.15. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-etinilbenzonitrilo (C_9H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
1996.70	1300.70	787.62	3.51	2.06	0.00

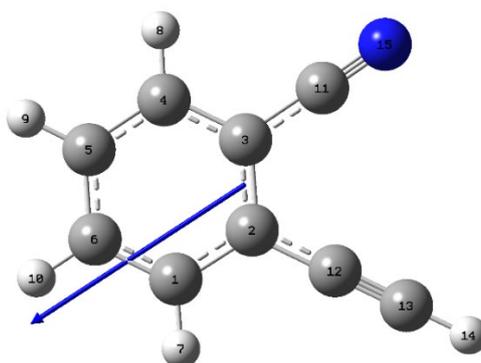


Figura 6.1.15. Molécula de 2-etinilbenzonitrilo (C_9H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

3-etinilbenzoniitrilo (C₉H₅N)

El 3-etinilbenzoniitrilo es una molécula aromática completamente plana formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a una cadena de 2 carbonos unidos por un triple enlace en la posición 3. Su grupo puntual de simetría es C_s, luego se trata de un trompo asimétrico (A>B>C). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.16.

Tabla 6.1.16. Constantes de rotación y momentos dipolares de 3-etinilbenzoniitrilo (C₉H₅N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a $ / D	$ \mu_b $ / D	$ \mu_c $ / D
2654.97	889.00	665.99	3.35	2.18	0.00

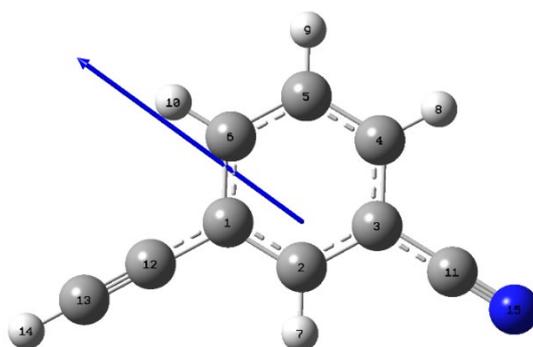


Figura 6.1.16. Molécula de 3-etinilbenzoniitrilo (C₉H₅N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

4-etinilbenzoniitrilo (C₉H₅N)

El 4-etinilbenzoniitrilo es una molécula aromática completamente plana formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a una cadena de 2 carbonos unidos por un triple enlace en la posición 4. Los átomos de las cadenas están distribuidos a lo largo del eje de la molécula, proporcionándole un plano de simetría y otro perpendicular al igual que un eje C₂. Por consiguiente, el 4-etinilbenzoniitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v}, luego se trata de un trompo asimétrico (A>B>C). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.17.

Tabla 6.1.17. Constantes de rotación y momentos dipolares de 4-etinilbenzotrilo (C_9H_5N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
5574.69	694.05	617.21	3.88	0.00	0.00

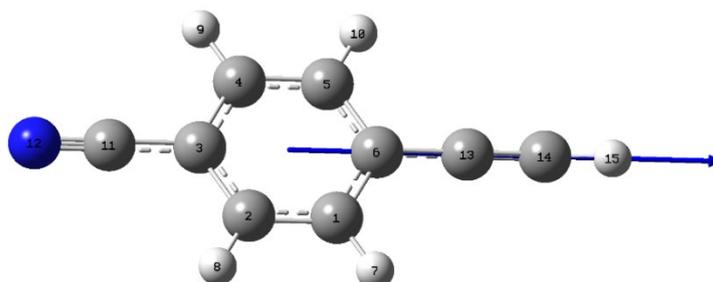


Figura 6.1.17. Molécula de 4-etinilbenzotrilo (C_9H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Moléculas > 15 átomos

Heptanonitrilo ($C_7H_{13}N$)

El heptanonitrilo es una molécula con un grupo puntual de simetría C_s , ya que tiene un plano que incluye los carbonos y a uno de los hidrógenos de los metilos, siendo los otros dos hidrógenos simétricos. El resto de hidrógenos también son simétricos entre sí. Se trata por tanto de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.18.

Tabla 6.1.18. Constantes de rotación y momentos dipolares de heptanonitrilo ($C_7H_{13}N$) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
10529.17	543.85	527.42	3.61	1.68	0.00

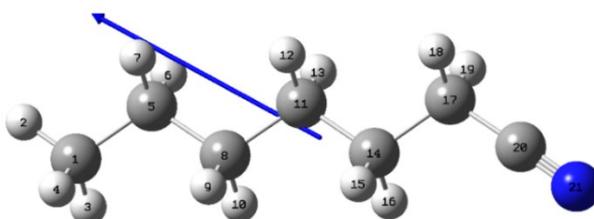


Figura 6.1.18. Molécula de heptanonitrilo ($C_7H_{13}N$) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Bencilnitrilo (C₈H₇N)

El bencilnitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a una cadena de 2 carbonos y 1 nitrógeno. No es una molécula plana debido a los dos hidrógenos que surgen de la cadena. Por consiguiente, el bencilnitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_1 , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa en un ángulo entorno a 45° respecto a su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.19.

Tabla 6.1.19. Constantes de rotación y momentos dipolares de bencilnitrilo (C₈H₇N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
3783.22	1019.76	927.54	2.78	0.05	2.46

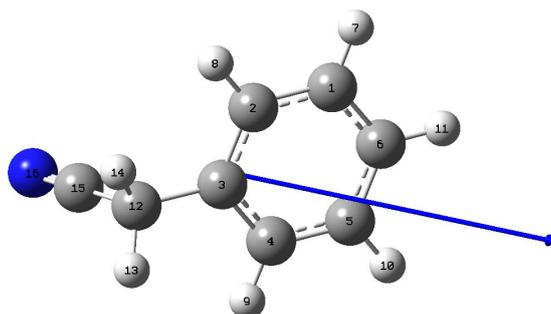


Figura 6.1.19. Molécula de bencilnitrilo (C₈H₇N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-metil-benzonitrilo (C₈H₇N)

El 2-metilbenzonitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a un grupo metilo en la posición 2. No es una molécula plana debido a los hidrógenos del metilo, sin embargo, sí que tiene un plano. Por consiguiente, su grupo puntual de simetría es C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.20.

Tabla 6.1.20. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
2869.58	1470.07	978.05	3.76	0.94	0.00

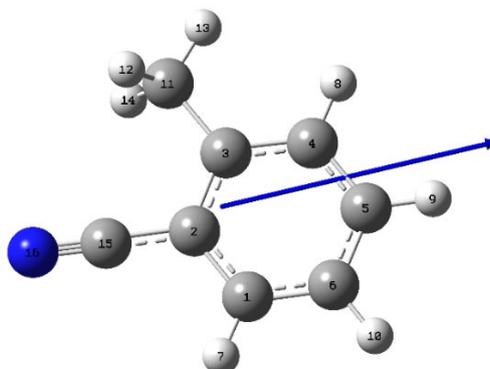


Figura 6.1.20. Molécula de 2-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

3-metil-benzonitrilo (C_8H_7N)

El 3-metilbenzonitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a un grupo metilo en la posición 3. No es una molécula plana debido a los hidrógenos del metilo, sin embargo, sí que tiene un plano. Por consiguiente, su grupo puntual de simetría es C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.21.

Tabla 6.1.21. Constantes de rotación y momentos dipolares de 3-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
3255.44	1176.76	869.09	4.38	0.96	0.04

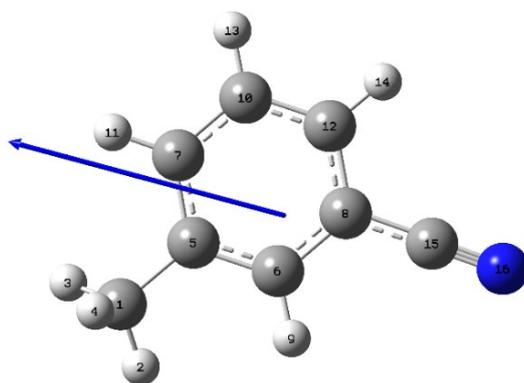


Figura 6.1.21. Molécula de 3-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

4-metil-benzonitrilo (C_8H_7N)

El 4-metilbenzonitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a un grupo metilo en la posición 4. Los átomos principales de las cadenas están distribuidos a lo largo del eje de la molécula. No es una molécula plana debido a los hidrógenos del metilo, sin embargo, sí que tiene un plano. Por consiguiente, su grupo puntual de simetría es C_s , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.22.

Tabla 6.1.22. Constantes de rotación y momentos dipolares de 4-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
5431.45	962.44	821.84	4.69	0.00	0.04

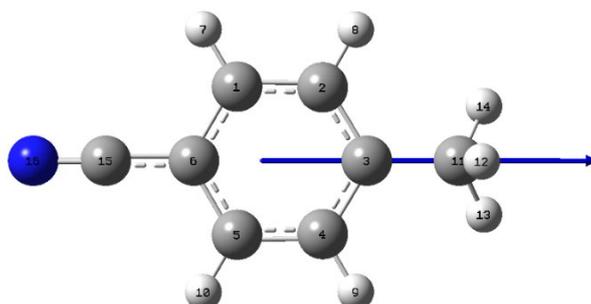


Figura 6.1.22. Molécula de 4-metil-benzonitrilo (C_8H_7N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

3,5-dimetilbenzonitrilo (C₉H₉N)

El 3,5-dimetilbenzonitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a dos grupos metilo en las posiciones 3 y 5. Los átomos del grupo nitrilo están distribuidos a lo largo del eje de la molécula. No es una molécula plana debido a los hidrógenos de los metilos, sin embargo, sí que tiene un plano. Por consiguiente, su grupo puntual de simetría es C_s, luego se trata de un trompo asimétrico (A>B>C). El momento dipolar de la molécula se sitúa a lo largo su eje a. Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.23.

Tabla 6.1.23. Constantes de rotación y momentos dipolares de 3,5-dimetilbenzonitrilo (C₉H₉N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
1739.28	1091.05	676.23	4.70	0.00	-0.00

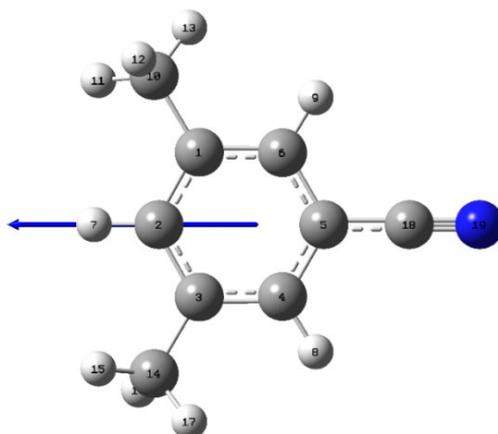


Figura 6.1.23. Molécula de 3,5-dimetilbenzonitrilo (C₉H₉N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

2-etilbenzonitrilo (C₉H₉N)

El 2-etilbenzonitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a un grupo nitrilo en la posición 1 y a un grupo etilo en la posición 2. No es una molécula plana debido al grupo etilo. Su grupo puntual de simetría es C₁, luego se trata de un trompo asimétrico (A>B>C). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.24.

Tabla 6.1.24. Constantes de rotación y momentos dipolares de 2-etilbenzotrilo (C_9H_9N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
1874.58	1250.79	801.68	3.15	2.21	0.12

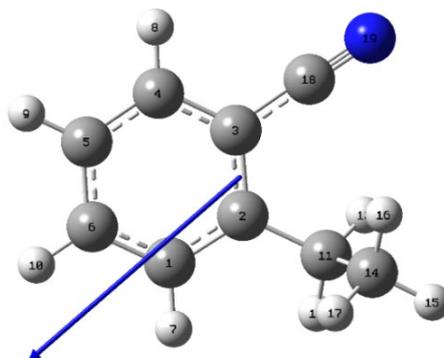


Figura 6.1.24. Molécula de 2-etilbenzotrilo (C_9H_9N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Bencenopropanitrilo (C_9H_9N)

El bencenopropanitrilo es una molécula aromática formada por un anillo de 6 carbonos unidos a una cadena de 3 carbonos y 1 nitrógeno. No es una molécula plana debido a los hidrógenos que surgen de la cadena. Por consiguiente, el bencenopropanitrilo pertenece al grupo puntual de simetría C_1 , luego se trata de un trompo asimétrico ($A > B > C$). Las constantes de rotación y el valor del momento dipolar se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.25.

Tabla 6.1.25. Constantes de rotación y momentos dipolares de bencenopropanitrilo (C_9H_9N) calculados con MP2/cc-pVDZ.

Constantes de rotación			Momentos dipolares		
A / MHz	B / MHz	C / MHz	$ \mu_a / D$	$ \mu_b / D$	$ \mu_c / D$
4352.41	601.24	555.28	3.85	0.00	0.57

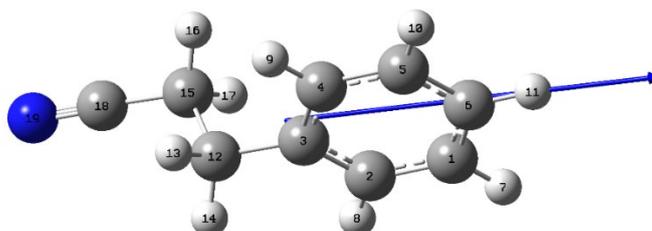


Figura 6.1.25. Molécula de bencenopropanitrilo (C_9H_9N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

6.2. ESPECTRO DE ROTACIÓN DEL BENZONITRILLO

Tal y como se indica en la introducción el benzonitrilo (C_7H_5N) ha sido la molécula seleccionada para nuestro estudio debido a su relevancia para la astrofísica. En un primer lugar se adquirió el espectro de la molécula aislada (sin descargas) para poder tener una base para el futuro análisis del espectro de descargas del benzonitrilo.

El benzonitrilo se trata de un trompo asimétrico con valores de momento dipolar: $|\mu_a|=4.18$ D, $|\mu_b|=0$ D y $|\mu_c|=0$ D. El hecho de solo tener un valor distinto de cero en μ_a nos indica que las transiciones que serán observadas serán las de tipo a. Por consiguiente, las transiciones que vamos a observar son aquellas con $\Delta K_a = 0$ ($\pm 2, \pm 4...$) y $\Delta K_c = \pm 1$ ($\pm 3, \pm 5...$). Su figura contiene un anillo aromático de 6 carbonos unido a un grupo nitrilo, haciéndola completamente plana.

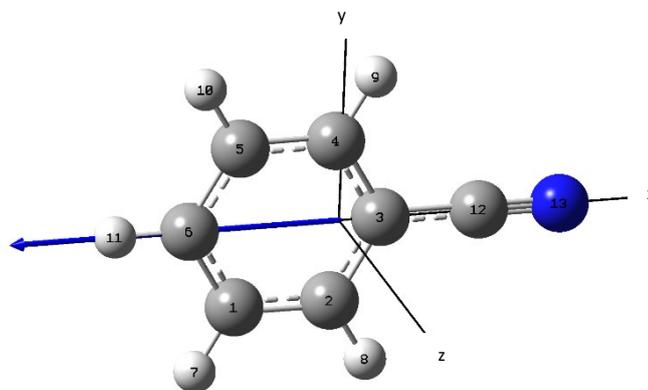


Figura 6.2.1. Molécula de benzonitrilo (C_7H_5N) diseñada mediante el programa GaussView6.1.

Los parámetros moleculares del benzonitrilo se han obtenido a partir de cálculos de mecánica cuántica evaluados con el programa Gaussian [35] siguiendo los pasos descritos en la sección 5. El nivel de cálculo utilizado es el MP2/cc-pVDZ.

El espectro obtenido del benzonitrilo en la región de 2-8 GHz tiene la siguiente forma:

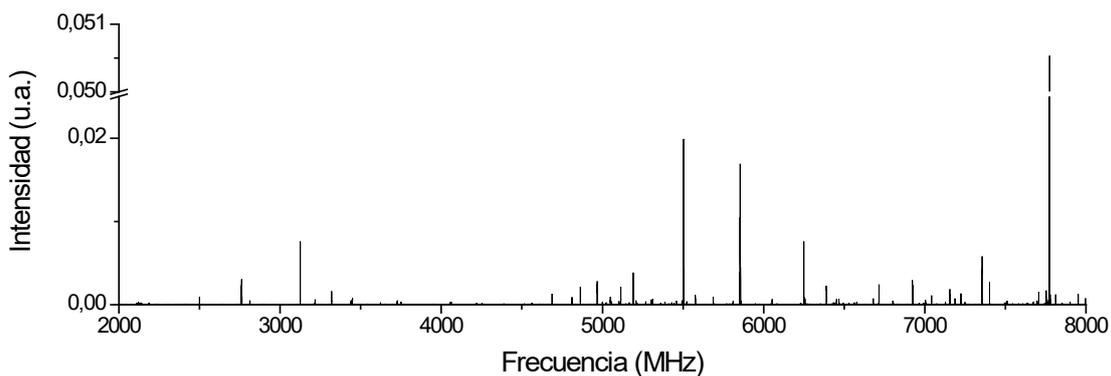


Figura 6.2.2. Espectro de rotación de 2-8 GHz del benzonitrilo puro.

El análisis del espectro se ha llevado a cabo mediante el programa JB95. Con este programa, podemos ver el espectro y añadir las constantes de rotación teóricas con el fin de observar las transiciones de tipo A que presenta nuestra molécula. Mediante un proceso iterativo de identificación de análisis y predicción, llegamos a la identificación de 8 transiciones. Ver identificación de transiciones en la figura 6.2.3.

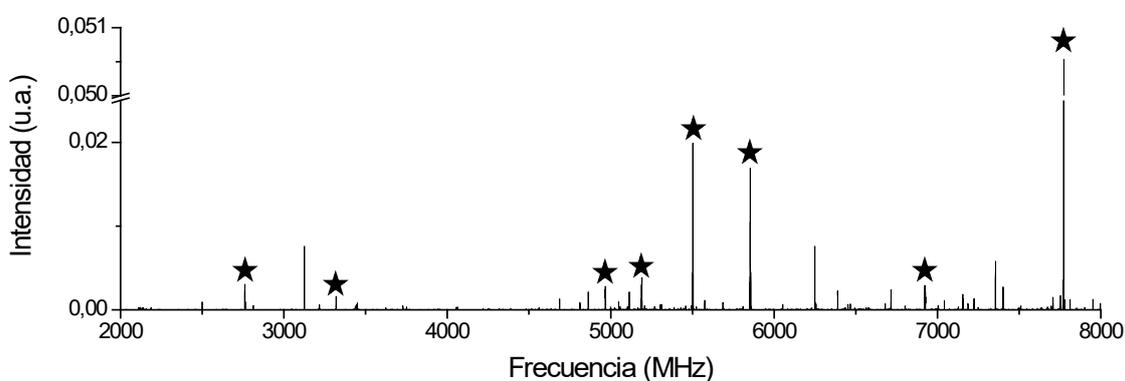


Figura 6.2.3. Espectro de rotación de 2-8 GHz del benzonitrilo puro con las transiciones encontradas marcadas mediante una estrella.

Entre las señales más intensas del espectro se pueden identificar grupos de señales equidistantes que se corresponden con los diferentes J de transiciones tipo A con K bajas correspondientes a un trompo asimétrico quasi~prolate. Ver figura 6.2.4.

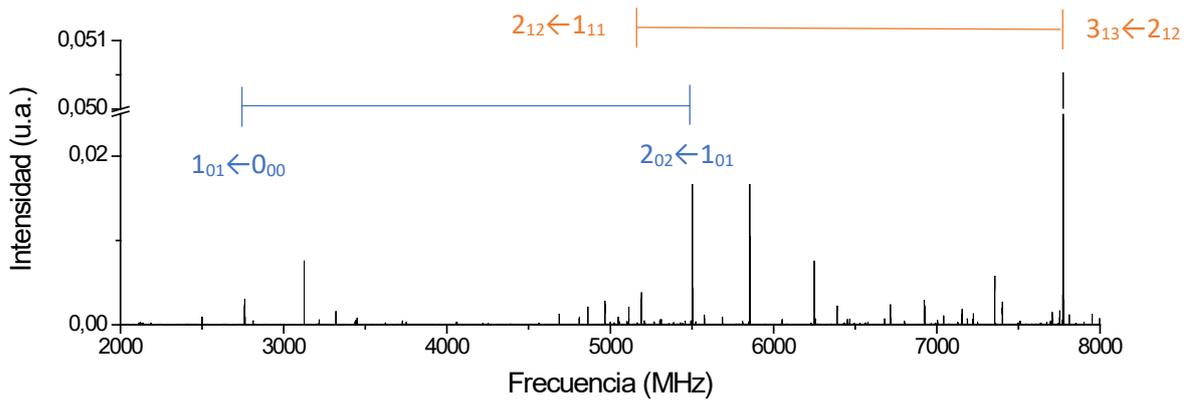


Figura 6.2.4. Espectro de rotación de 2-8 GHz del benzonitrilo puro con transiciones destacadas.

La línea de color azul que separa dos picos con $K_a=0$, corresponde a las transiciones $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ y $2_{02} \leftarrow 1_{01}$ y la línea de color naranja que separa dos picos con $K_a=1$, corresponde a las transiciones $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ y $3_{13} \leftarrow 2_{12}$. Como se puede observar, la diferencia de frecuencias entre ambas es similar ya que estamos comparando transiciones sucesivas donde el número cuántico K_a siempre es el mismo. Si el espectro se hubiera realizado para mayores frecuencias, podríamos observar las transiciones que siguen a las obtenidas y seguiríamos viendo una relación en la diferencia de frecuencias entre ellas.

A la hora de analizar las transiciones nos damos cuenta de la existencia de más de una señal para cada transición. Esto se debe por la presencia de la estructura hiperfina. Este término se refiere a la estructura de niveles que adquiere el átomo debido a las propiedades del núcleo. Una de estas propiedades es el momento eléctrico cuadrupolar, un parámetro que describe la elipsoide de distribución de carga nuclear. Esto quiere decir que cuando el momento cuadrupolar toma un valor distinto de 0 la distribución de carga no es simétrica esféricamente y por tanto para cada transición se observa más de una señal [36], [37].

A continuación, se muestran los resultados obtenidos con más detalle, donde se puede apreciar con mayor claridad el efecto del cuadrupolo sobre las transiciones identificadas. Diferenciamos dichas transiciones según sean de tipo R ($\Delta J = 1$) o de tipo Q ($\Delta J = 0$).

Tipo R

- Primera transición observada:

Tabla 6.2.1. Frecuencias resultantes de la primera transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$1 \leftarrow 1$	2760.220
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$2 \leftarrow 1$	2761.495
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$0 \leftarrow 1$	2763.403

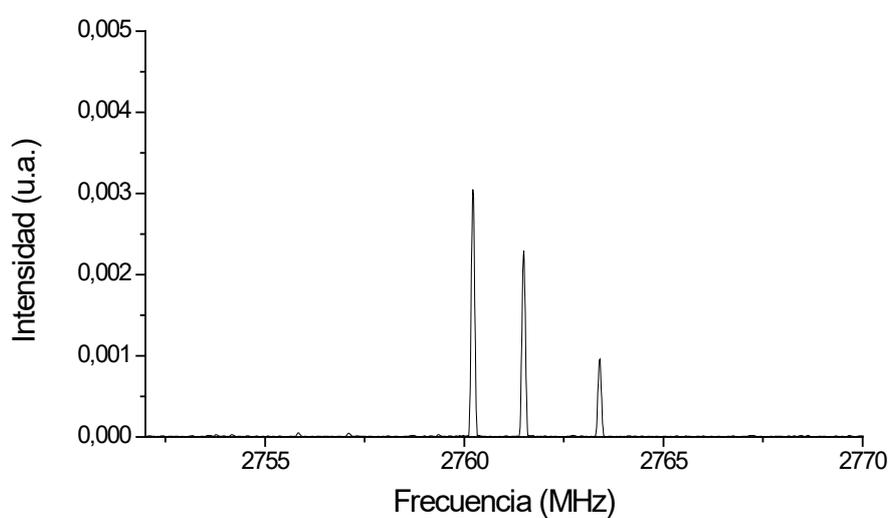


Figura 6.2.5. Transiciones $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Segunda transición observada:

Tabla 6.2.2. Frecuencias resultantes de la cuarta transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$2 \leftarrow 1$	5189.025
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$2 \leftarrow 2$	5189.717
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$1 \leftarrow 1$	5190.003
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$3 \leftarrow 2$	5190.337
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$1 \leftarrow 0$	5191.720

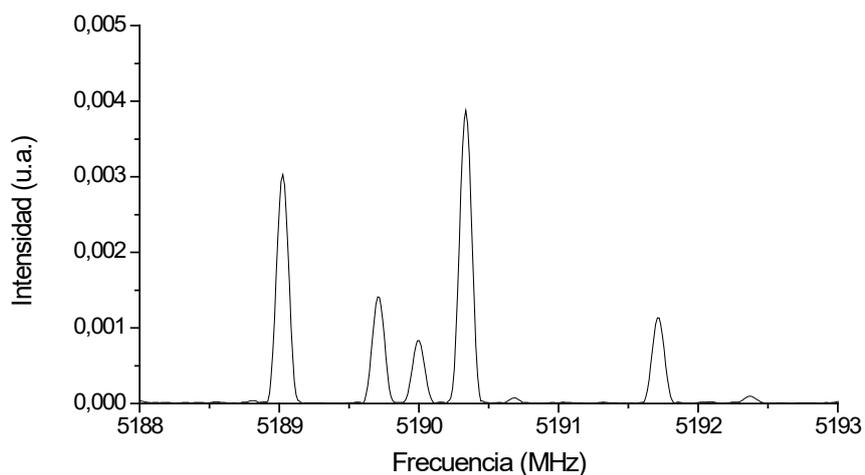


Figura 6.2.6. Transiciones $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Tercera transición observada:

Tabla 6.2.3. Frecuencias resultantes de la quinta transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$2 \leftarrow 2$	5501.914
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$1 \leftarrow 0$	5502.129
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$2 \leftarrow 1$	5503.201
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$3 \leftarrow 2$	5503.273
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$1 \leftarrow 1$	5505.300

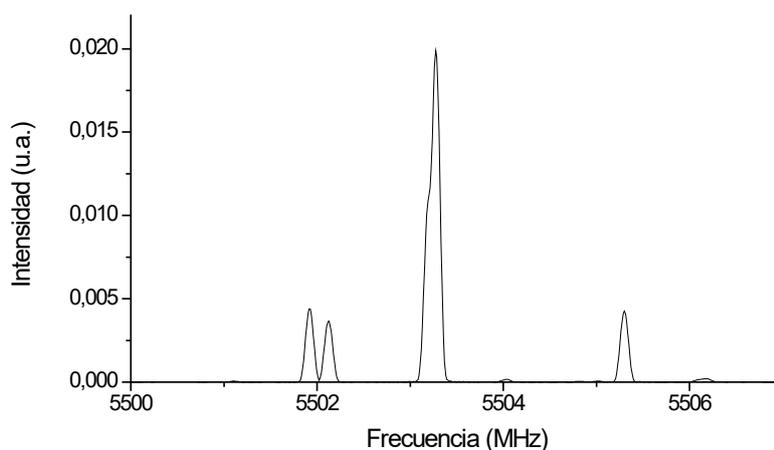


Figura 6.2.7. Transiciones $2_{02} \leftarrow 1_{01}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Cuarta transición observada:

Tabla 6.2.4. Frecuencias resultantes de la sexta transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$2 \leftarrow 1$	5853.963
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$2 \leftarrow 2$	5854.547
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$1 \leftarrow 1$	5855.107
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$3 \leftarrow 2$	5855.286
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$1 \leftarrow 0$	5856.574

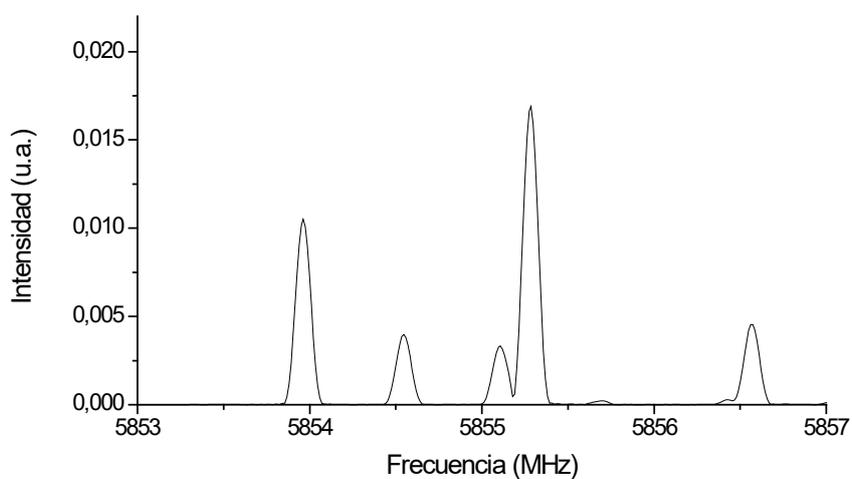


Figura 6.2.8. Transiciones $2_{11} \leftarrow 1_{10}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Quinta transición observada:

Tabla 6.2.5. Frecuencias resultantes de la octava transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$3 \leftarrow 3$	7772.470
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$3 \leftarrow 2$	7773.089
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$4 \leftarrow 3$	7773.471
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$2 \leftarrow 2$	7774.437

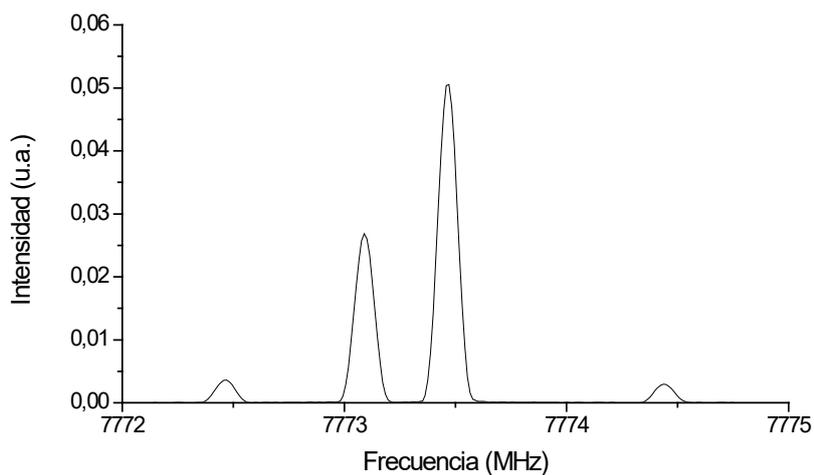


Figura 6.2.9. Transiciones $6_{15} \leftarrow 6_{16}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

Tipo Q

- Sexta transición observada:

Tabla 6.2.6. Frecuencias resultantes de la segunda transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 4$	3319.657
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 5$	3319.754
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 3$	3319.836

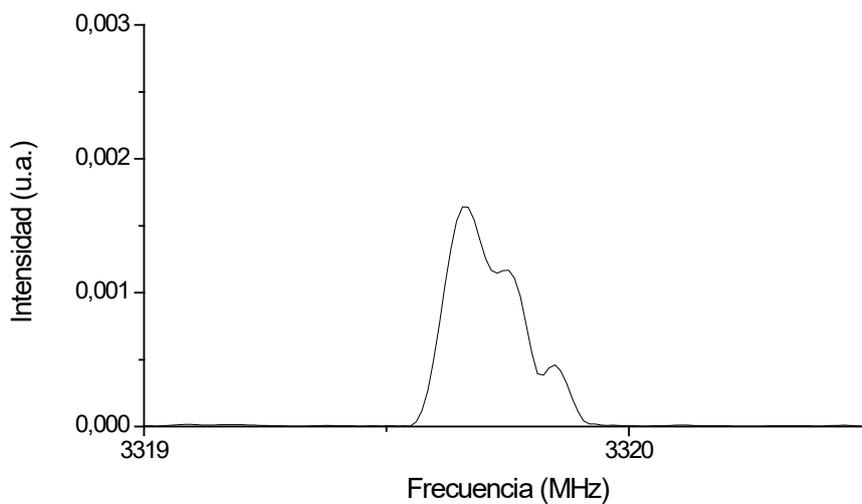


Figura 6.2.10. Transiciones $4_{13} \leftarrow 4_{14}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Séptima transición observada:

Tabla 6.2.7. Frecuencias resultantes de la tercera transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$5 \leftarrow 5$	4967.248
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$6 \leftarrow 6$	4967.368
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$4 \leftarrow 4$	4967.368

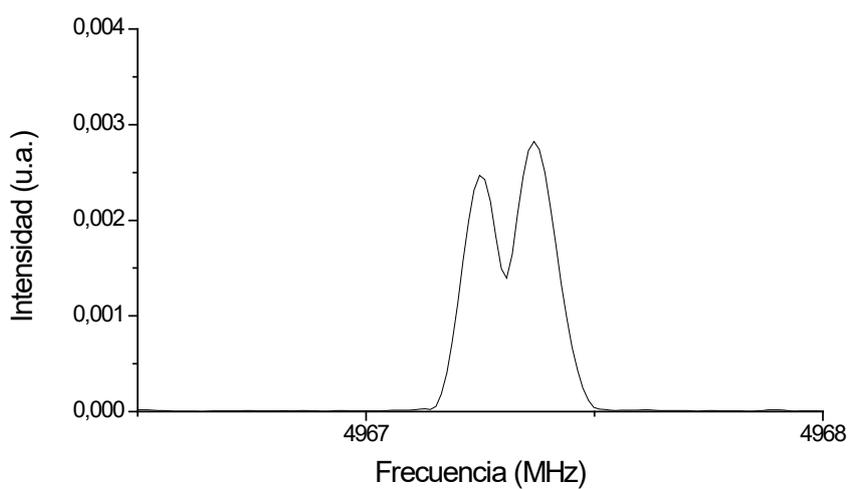


Figura 6.2.11. Transiciones $5_{14} \leftarrow 5_{15}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

- Octava transición observada:

Tabla 6.2.8. Frecuencias resultantes de la séptima transición observada.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$6 \leftarrow 6$	6923.068
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$7 \leftarrow 7$	6923.188
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$5 \leftarrow 5$	6923.188

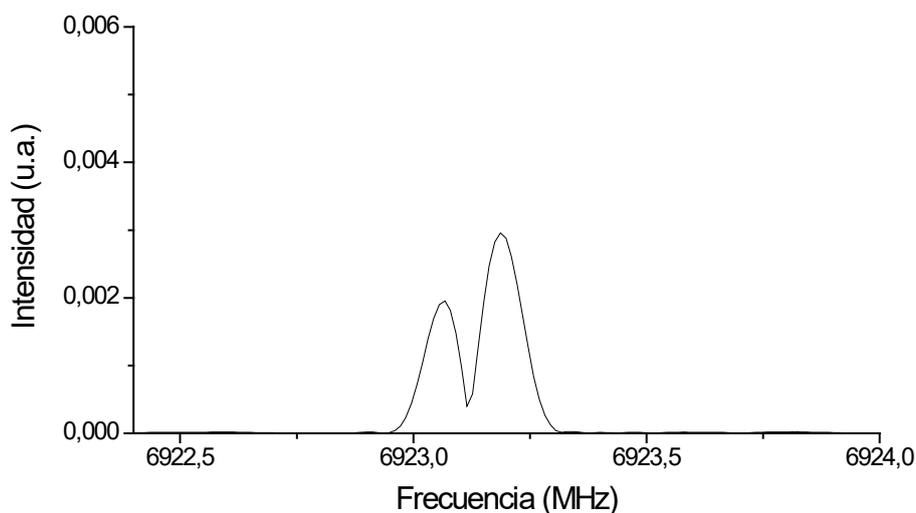


Figura 6.2.12. Transiciones $6_{15} \leftarrow 6_{16}$ del benzonitrilo puro en su espectro de rotación de 2-8 GHz.

Una vez identificadas las transiciones del espectro, con ayuda del programa SPFIT/SPCAT [38] podemos ajustar las constantes teóricas. El error otorgado ha sido de 20 kHz para las transiciones solapadas y de 5 kHz para el resto. En la Tabla 6.2.9 se muestran las frecuencias de todas las transiciones observadas, mientras que en la 6.2.10 se muestra el resultado del ajuste y su comparación con los valores de la bibliografía [14].

Tabla 6.2.9. Frecuencias correspondientes a las transiciones identificadas.

Transición	$F' \leftarrow F''$	Frecuencia / MHz	Frecuencias obs-calc
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$1 \leftarrow 1$	2760.220	0.003
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$2 \leftarrow 1$	2761.495	0.006
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$0 \leftarrow 1$	2763.403	0.004
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$2 \leftarrow 1$	5189.025	-0.001
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$1 \leftarrow 1$	5189.717	0.002
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$3 \leftarrow 2$	5190.003	0.000
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$1 \leftarrow 2$	5190.337	-0.004
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$1 \leftarrow 0$	5191.720	-0.002
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$2 \leftarrow 2$	5501.914	-0.001
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$1 \leftarrow 0$	5502.129	0.001
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$2 \leftarrow 1$	5503.201	0.014
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$3 \leftarrow 2$	5503.273	0.002

$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$1 \leftarrow 1$	5505.300	0.002
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$2 \leftarrow 1$	5853.963	0.001
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$2 \leftarrow 2$	5854.547	0.000
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$1 \leftarrow 1$	5855.107	-0.002
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$3 \leftarrow 2$	5855.286	0.002
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$1 \leftarrow 0$	5856.574	0.003
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$3 \leftarrow 3$	7772.470	0.003
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$3 \leftarrow 2$	7773.089	-0.004
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$4 \leftarrow 3$	7773.471	0.003
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	$2 \leftarrow 2$	7774.437	-0.008
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 4$	3319.657	0.005
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 5$	3319.754	-0.014
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$4 \leftarrow 3$	3319.836	0.038
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$5 \leftarrow 5$	4967.248	0.002
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$6 \leftarrow 6$	4967.368	-0.006
$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	$4 \leftarrow 4$	4967.368	-0.006
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$6 \leftarrow 6$	6923.068	0.002
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$7 \leftarrow 7$	6923.188	-0.001
$6_{15} \leftarrow 6_{16}$	$5 \leftarrow 5$	6923.188	-0.001

Tabla 6.2.10. Parámetros obtenidos del ajuste.

	Teóricas	Calculadas	Referencia [14]
A / MHz	5583.11	5655.08(25)	5655.27(72)
B / MHz	1515.70	1546.87(32)	1546.88(66)
C / MHz	1192.08	1214.40(21)	1214.40(10)
χ_{aa} / MHz	-3.06	-4.24(52)	-4.24(36)
χ_{bb} / MHz	1.53	2.29(15)	2.29(11)
χ_{cc} / MHz	1.53	1.95(15)	1.95(11)
Número de transiciones incorporadas	-	31	93
RMS / kHz	-	8.54	5.24
WRMS / adimensional	-	0.72	0.675
Tipo de transiciones	-	^a R+ ^a Q	^a R
Región del espectro asignado / GHz	-	2-8	2-11

La comparativa entre los resultados obtenidos en este ajuste y aquellos que están en la literatura [14] muestra una gran similitud. En los datos bibliográficos solo hay referencias para transiciones de tipo R, sin embargo, en nuestro trabajo hemos

ajustado transiciones de tipo R y tipo Q, lo que implica una mayor variedad de transiciones. En este caso, esa mayor variedad de transiciones nos ha permitido realizar un ajuste con un error similar en una región de trabajo algo menor al bibliográfico. Todos estos datos se recogen en la tabla 6.2.10.

6.3. ESPECTRO DE ROTACIÓN DE DESCARGAS DEL BENZONITRILLO

Una vez hecho el análisis del benzonitrilo, se han aplicado una serie de descargas sobre nuestra molécula a través del espectroscopio de microondas *chirped pulse*. Con esto se pretende la formación de nuevas especies a partir de la ruptura de enlaces en la molécula original. El espectro obtenido se recoge en la Figura 6.3.1. En el espectro de arriba tenemos en rojo al espectro de benzonitrilo visto en el apartado anterior, y en negro al nuevo espectro formado al aplicar descargas. Lo que observamos es que la mayoría de los picos coinciden en ambos espectros, sin embargo, hay ciertas zonas del nuevo espectro donde no vemos esa coincidencia. En el ejemplo de la imagen de la izquierda, podemos ver como se han formado una serie de picos que no se encontraban en el espectro del benzonitrilo, indicando la posible formación de una nueva especie. En el ejemplo de la derecha podemos ver una serie de picos que coinciden en ambos espectros y que como hemos visto anteriormente pertenecen a la transición $3_{13} \leftarrow 2_{12}$ del benzonitrilo.

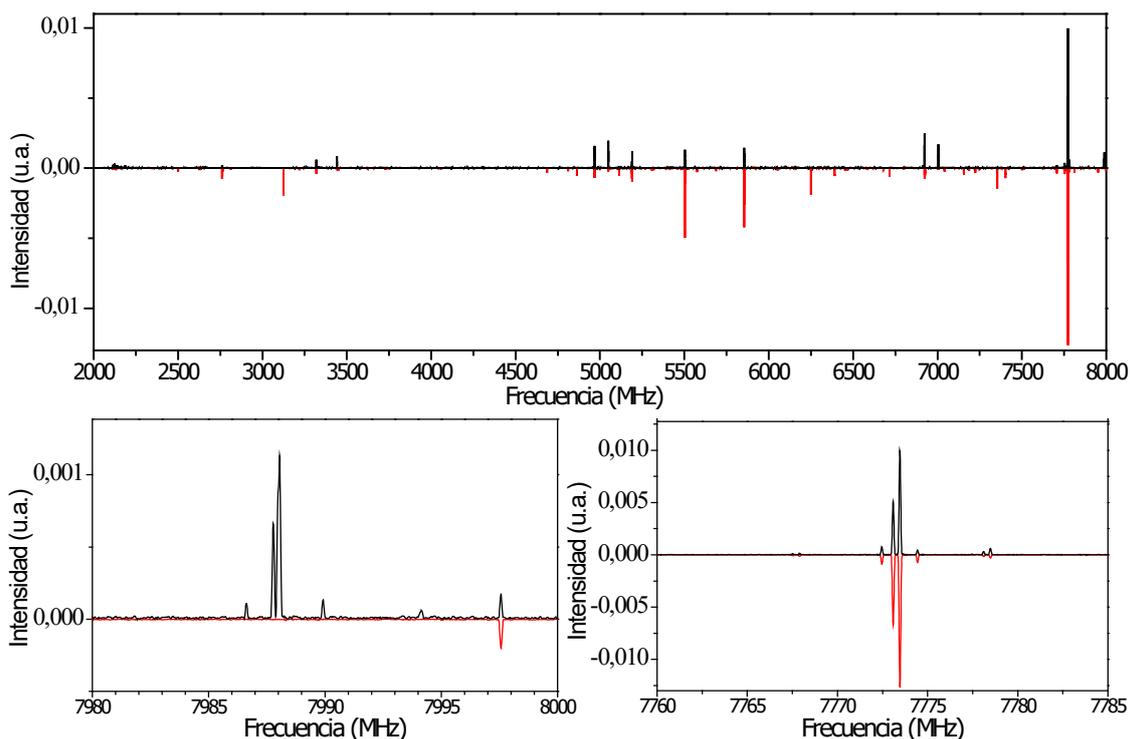


Figura 6.3.1. a) Comparación de espectros de 2-8 GHz entre benzonitrilo puro y benzonitrilo + descargas, b) Región del espectro de benzonitrilo + descargas que no aparece en la del benzonitrilo puro, c) Región del espectro de benzonitrilo + descargas que coincide con la del benzonitrilo puro.

Para la asignación del espectro se ha procedido de dos maneras diferentes pero complementarias. Por un lado, se ha hecho la predicción de las especies químicas que se han calculado en el TFG (sección 6.1) y se ha buscado si estaban o no presentes. Y, por el otro lado, se ha hecho uso de las bases de datos para la comparación de las frecuencias de las líneas del espectro con las recogidas en las bases de datos. En particular se ha utilizado la base de datos de parámetros rotacionales CDMS (The Cologne Database for Molecular Spectroscopy) [2]. Utilizando ambas aproximaciones, se logró identificar la presencia de dos nuevas especies generadas por descargas de benzonitrilo: 2,4-pentadiinonitrilo (C_5HN) y hepta-2,4,6-triinonitrilo (C_7HN).

A continuación, en la figura 6.3.2 se muestra el espectro del benzonitrilo tras aplicarle las descargas, donde se ha marcado la transición del C_5HN :

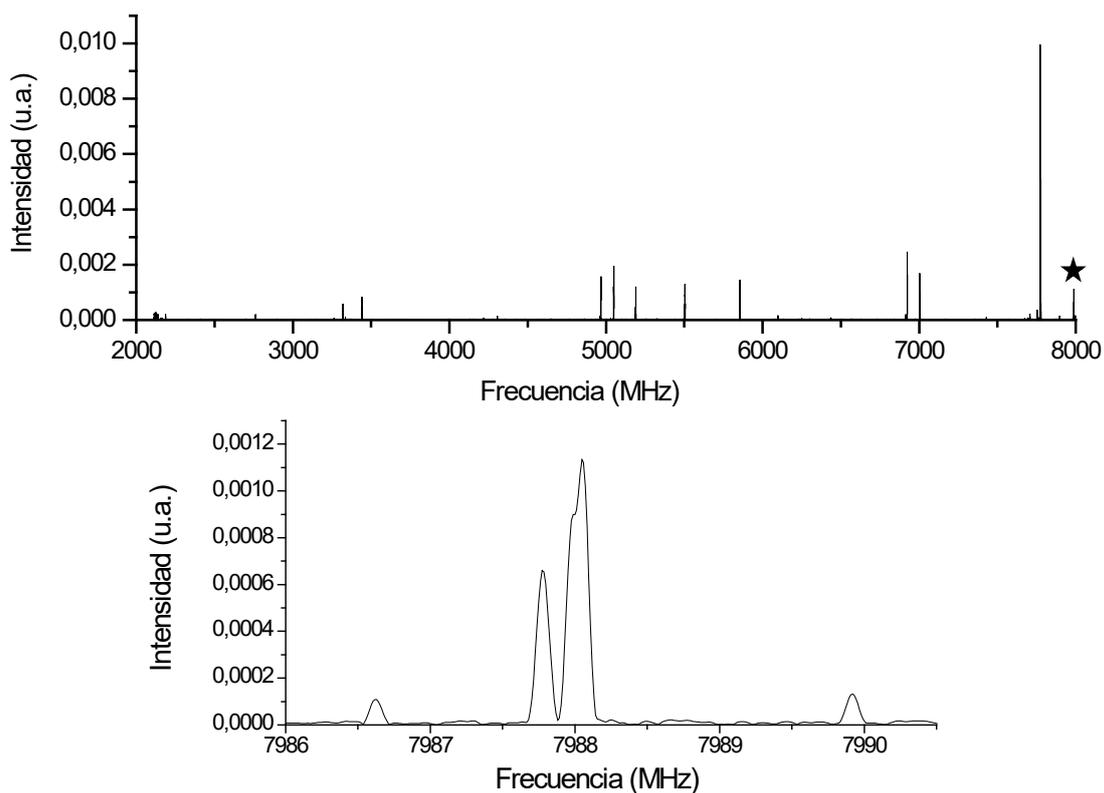


Figura 6.3.2. a) Espectro de rotación de 2-8 GHz de benzonitrilo + descargas donde se marca con una estrella el pico correspondiente a C_5HN , b) Región del espectro con frecuencias de la molécula C_5HN .

Se pueden diferenciar cuatro picos con diferentes intensidades correspondientes a la transición $3\leftarrow 2$. Estas transiciones han sido asignadas a las diferentes frecuencias a través de datos bibliográficos [39].

Tabla 6.3.1. Frecuencias resultantes de la transición observada para el C_5HN .

J	F	Frecuencia / MHz
$3\leftarrow 2$	$3\leftarrow 3$	7986.617
$3\leftarrow 2$	$2\leftarrow 1$	7987.773
$3\leftarrow 2$	$4\leftarrow 3$	7988.261
$3\leftarrow 2$	$2\leftarrow 2$	7989.919

A continuación, en la figura 6.3.3 se muestra el espectro del benzonitrilo tras aplicarle las descargas, donde se ha marcado la transición del C_7HN :

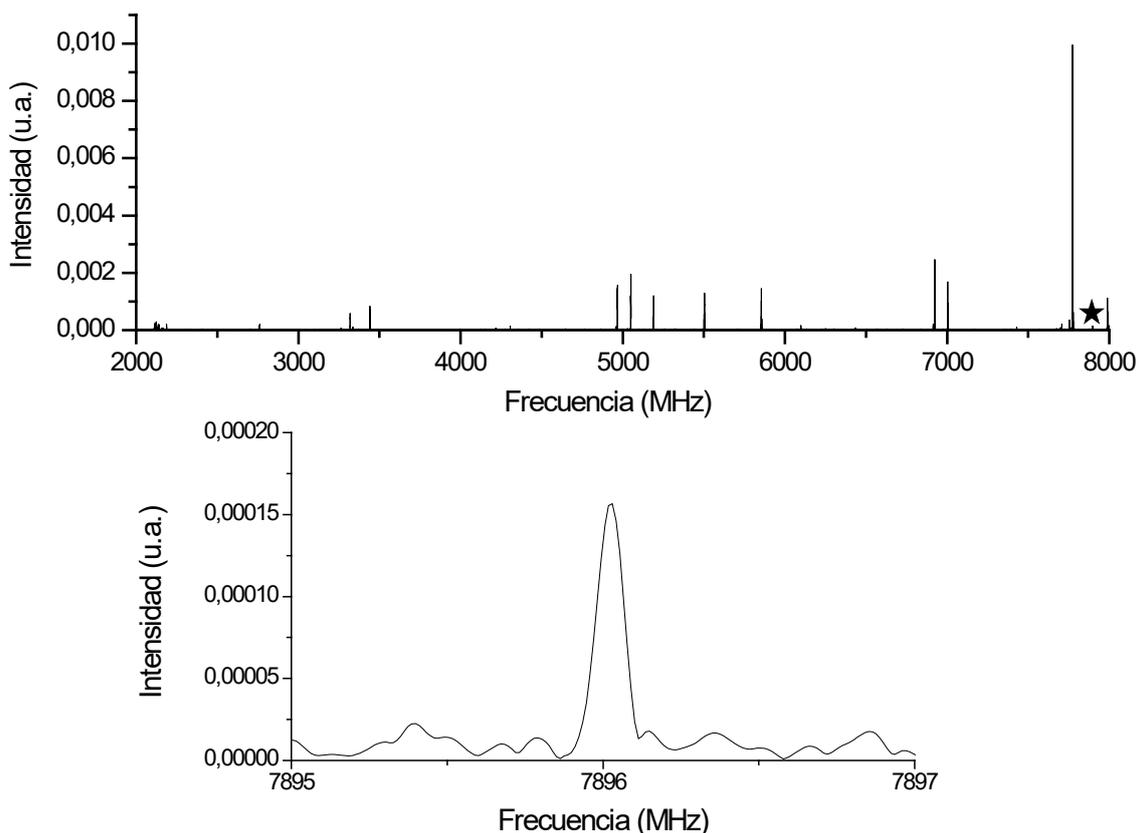


Figura 6.3.3. a) Espectro de rotación de 2-8 GHz de benzonitrilo + descargas donde se marca con una estrella el pico correspondiente a C_7HN , b) Región del espectro con frecuencias de la molécula C_7HN .

Se puede diferenciar un pico correspondiente a la transición $7 \leftarrow 6$. Esta transición ha sido asignada a su frecuencia a través de datos bibliográficos [40].

Tabla 6.3.2. Frecuencia resultante de la transición observada para el C_7HN .

J	F	Frecuencia / MHz
$7 \leftarrow 6$	$8 \leftarrow 7$	7896.018

A pesar de la formación de bastantes nuevas señales en el espectro solo se han conseguido la detección de dos moléculas. Esto no significa que no haya más especies, ya que, si nos fijamos en el espectro se observan una serie de señales en triadas que guardan una serie de patrones en cuanto a diferencia de frecuencias e intensidad. Estos grupos de señales nos indican la posibilidad de una nueva especie en el espectro, sin embargo, no se ha podido discernir con claridad que molécula puede ser. Las

señales no identificadas se han recogido en la siguiente tabla siguiendo un criterio de señal/ruido mayor o igual a 3.

Tabla 6.3.3. Frecuencia e intensidad de las señales no identificadas.

Frecuencia / MHz	Intensidad / u.a.
2896.869	$5.89 \cdot 10^{-05}$
3263.795	$8.11 \cdot 10^{-05}$
3335.488	$1.14 \cdot 10^{-04}$
3349.793	$5.34 \cdot 10^{-05}$
3441.894	$8.30 \cdot 10^{-05}$
4307.401	$1.42 \cdot 10^{-04}$
4960.680	$1.20 \cdot 10^{-04}$
4960.799	$1.40 \cdot 10^{-04}$
5029.357	$6.63 \cdot 10^{-05}$
5047.703	$7.93 \cdot 10^{-05}$
5049.038	$3.07 \cdot 10^{-04}$
6098.783	$9.22 \cdot 10^{-05}$
6098.890	$1.76 \cdot 10^{-04}$
6913.805	$1.40 \cdot 10^{-04}$
6913.912	$2.01 \cdot 10^{-04}$
7001.185	$7.74 \cdot 10^{-05}$
7007.432	$6.63 \cdot 10^{-05}$
7428.515	$9.96 \cdot 10^{-05}$

7. CONCLUSIONES

Este trabajo se ha llevado a cabo con el benzonitrilo, el primer compuesto aromático detectado en el espacio interestelar [13]. En la bibliografía se pueden encontrar diversos estudios sobre la espectroscopía rotacional de esta especie, así como su detección en el espacio. Sin embargo, existe una problemática abierta entorno a la presencia y generación de las moléculas aromáticas en el espacio, incluidos los PAHs. Lo que se ha pretendido en este trabajo es intentar comprender los mecanismos de reacción para este tipo de moléculas. Nuestra aportación consiste en estudiar los derivados que surgen de la fragmentación de estos aromáticos a partir de fuentes de alta energía. En el espacio estas fuentes serían análogas a los rayos cósmicos, o la influencia de estrellas cercanas. En concreto, en este trabajo hemos estudiado mediante espectroscopia de rotación la fragmentación del benzonitrilo a partir de una fuente de descargas eléctricas. Con ese fin, hemos dividido el trabajo en tres partes que se resumen a continuación.

La primera parte del trabajo ha consistido en la realización del cálculo computacional de ciertas moléculas utilizando el método MP2 con función de base cc-pVDZ. Mediante este procedimiento se obtienen constantes de rotación y momentos dipolares que nos ayudan a poder interpretar el espectro de rotación del benzonitrilo con descargas posteriormente. La elección de dichas moléculas se ha llevado a cabo a partir de dos criterios. Primero se han hecho cálculos de moléculas generadas tras procesos de disociación del benzonitrilo, ya sea por la ruptura de uno o dos enlaces en su anillo y, en segundo lugar, se han hecho cálculos de moléculas generadas a través de la combinación de restos de cadenas sobre la molécula de benzonitrilo.

La segunda parte del trabajo ha consistido en el análisis del espectro de rotación del benzonitrilo en la región de 2-8 GHz. Este procedimiento se ha llevado a cabo con un espectrómetro de microondas de banda ancha *chirped pulse* [26]. Hemos realizado el ajuste del espectro de benzonitrilo partiendo de la base de las predicciones teóricas calculadas en el apartado anterior. Para el análisis se ha utilizado un Hamiltoniano de rotación rígido para moléculas asimétricas y se ha llevado a cabo mediante el programa de ajuste SPFIT/SPCAT [38]. Esto nos ha permitido identificar tanto las transiciones tipo aR como las aQ que caían en nuestra región del espectro. Los

parámetros del análisis obtenidos con nuestros ajustes se aproximan a los calculados son iguales que los encontrados en la bibliografía [14]. El hecho de que hayamos obtenido los mismos parámetros moleculares es significativo, ya que en nuestro caso la región del espectro analizada era menor. Sin embargo, la alta sensibilidad del instrumento nos ha permitido observar las transiciones tipo Q, no observadas en la bibliografía. La inclusión de estas transiciones en el análisis ha permitido compensar la menor región del espectro analizada. Este análisis nos sirve para identificar todas aquellas líneas pertenecientes al benzonitrilo que aparezcan en el espectro de descargas.

La última parte del trabajo ha consistido en el análisis del espectro de rotación del benzonitrilo con descargas en la región de 2-8 GHz. El procedimiento de esta parte también se ha llevado a cabo con un espectrómetro de microondas de *chirped pulse*, sin embargo, en esta ocasión se ha aplicado una fuente de descargas para observar la fragmentación del benzonitrilo. La comparación del espectro obtenido en esta ocasión con el espectro rotacional del benzonitrilo permite observar la formación de nuevas señales. Las transiciones correspondientes a estas nuevas señales se comparan tanto con los cálculos realizados en la primera parte del trabajo, como con valores bibliográficos [2] para la detección de nuevas especies. Las especies que se han podido detectar en este trabajo son C_5HN y C_7HN . Ambas especies han sido también detectadas en el espacio y, curiosamente, tienen una gran abundancia. Los valores de las frecuencias de la transición observada del C_5HN son: 7986.617 MHz, 7987.773 MHz, 7988.261 MHz y 7989.919 MHz; y para el C_7HN es 7896.018 MHz. El resto de transiciones observadas en el espectro se han tratado de identificar a partir de los parámetros rotacionales calculados en la primera parte del trabajo y de la bibliografía, pero sin éxito.

En conclusión, en este trabajo hemos desarrollado trabajos de química computacional enfocados al análisis de espectros de rotación de mezclas; hemos analizado el espectro de rotación del benzonitrilo; y hemos podido generar e identificar nuevas especies químicas de gran abundancia en el espacio a partir de la fragmentación por descargas del benzonitrilo. Por tanto, se ha podido comprobar que las fuentes de descargas acopladas a espectrómetros de microondas por transformada de Fourier se pueden

convertir en una buena técnica complementaria para la identificación de nuevas especies en el espacio, así como para el estudio de la reactividad de las mismas. El desarrollo de estas nuevas técnicas posibilitará en el futuro la comprensión de la química del espacio, una ciencia relativamente nueva, y, en definitiva, nos permitirá saber más sobre lo que nos rodea en el espacio.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. Solís Portillo and M. Á. Trinidad Hernández, "ASTROQUÍMICA: LA QUÍMICA DEL ESPACIO," *Jóvenes en la Ciencia*, vol. 4, no. 1, 2018.
- [2] "The Cologne Database for Molecular Spectroscopy," *Molecules in Space*.
- [3] G. B. Park and R. W. Field, "Perspective: The first ten years of broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy," *J Chem Phys*, vol. 144, no. 20, May 2016.
- [4] R. W. Wilson, A. A. Penzias, K. B. Jefferts, M. Kutner, and P. Thaddeus, "Discovery of Interstellar Silicon Monoxide," *Astrophys J*, vol. 167, p. L97, Aug. 1971, doi: 10.1086/180769.
- [5] N. Kaifu *et al.*, "Detection of intense unidentified lines in TMC-1," *Astrophys J*, vol. 317, p. L111, Jun. 1987, doi: 10.1086/184922.
- [6] L. M. Ziurys, A. J. Apponi, M. Guelin, and J. Cernicharo, "Detection of MgCn in IRC + 10216: A new metal-bearing free radical," *Astrophys J*, vol. 445, p. L47, May 1995, doi: 10.1086/187886.
- [7] E. D. Tenenbaum and L. M. Ziurys, "MILLIMETER DETECTION OF AIO ($X^2\Sigma^+$): METAL OXIDE CHEMISTRY IN THE ENVELOPE OF VY CANIS MAJORIS," *Astrophys J*, vol. 694, no. 1, pp. L59–L63, Mar. 2009, doi: 10.1088/0004-637X/694/1/L59.
- [8] F. Wyrowski, K. M. Menten, R. Güsten, and A. Belloche, "First interstellar detection of OH⁺," *Astron Astrophys*, vol. 518, p. A26, Jul. 2010, doi: 10.1051/0004-6361/201014364.
- [9] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, and P. Thaddeus, "Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C₆H⁻," *Astrophys J*, vol. 652, no. 2, pp. L141–L144, Dec. 2006, doi: 10.1086/510238.
- [10] L. E. Snyder, J. M. Hollis, and B. L. Ulich, "Radio detection of the interstellar formyl radical," *Astrophys J*, vol. 208, p. L91, Sep. 1976, doi: 10.1086/182239.
- [11] L. E. Snyder and D. Buhl, "DETECTION OF SEVERAL NEW INTERSTELLAR MOLECULES," *Ann N Y Acad Sci*, vol. 194, no. 1 Interstellar, pp. 17–24, May 1972, doi: 10.1111/j.1749-6632.1972.tb12687.x.
- [12] W. W. Duley and A. Hu, "FULLERENES AND PROTO-FULLERENES IN INTERSTELLAR CARBON DUST," *Astrophys J Lett*, vol. 745, no. 1, Jan. 2012.
- [13] B. A. MCGUIRE *et al.*, "Detection of the aromatic molecule benzonitrile (c-C₆H₅CN) in the interstellar medium," *Science (1979)*, vol. 359, no. 6372, pp. 202–205, Jan. 2018.
- [14] K. Wohlfart, M. Schnell, J.-U. Grabow, and J. Küpper, "Precise dipole moment and quadrupole coupling constants of benzonitrile," *J Mol Spectrosc*, vol. 247, no. 1, pp. 119–121, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jms.2007.10.006.
- [15] J. R. Goicoechea and J. Cernicharo, "Química del Universo," *Revista de Occidente*, vol. 361, pp. 7–18, 2011.

- [16] A. G. G. M. Tielens, "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *Annu Rev Astron Astrophys*, vol. 46, no. 1, pp. 289–337, Sep. 2008, doi: 10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.
- [17] A. K. Lemmens, D. B. Rap, J. M. M. Thunnissen, B. Willemsen, and A. M. Rijs, "Polycyclic aromatic hydrocarbon formation chemistry in a plasma jet revealed by IR-UV action spectroscopy," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, p. 269, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-14092-3.
- [18] P. R. Claro, "Astroquímica," *Revista de ciencia elemental*, vol. 5, no. 3, 2017.
- [19] Santiago Campillo, "Una nube de alcohol más grande que el sistema solar," *Hipertextual*, May 2016.
- [20] E. F. van Dishoeck, "Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview," *Faraday Discuss*, vol. 168, no. 9, 2014.
- [21] "Astronomas.org," *Haciendo visible lo invisible*.
- [22] A. Baudry, N. Brouill, and D. Despois, "Star formation and chemical complexity in the Orion nebula: A new view with the IRAM and ALMA interferometers," *C R Phys*, vol. 17, no. 9, pp. 976–984, Nov. 2016.
- [23] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Second. 2005.
- [24] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Fourth. 2004.
- [25] T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Keenan, and W. H. Flygare, "A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes: KrHCl," *J Chem Phys*, vol. 71, no. 6, pp. 2723–2724, Sep. 1979, doi: 10.1063/1.438631.
- [26] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, and B. H. Pate, "The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy," *J Mol Spectrosc*, vol. 238, no. 2, pp. 200–212, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jms.2006.05.003.
- [27] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, and B. H. Pate, "Rotational spectroscopy of iodobenzene and iodobenzene–neon with a direct digital 2–8GHz chirped-pulse Fourier transform microwave spectrometer," *J Mol Spectrosc*, vol. 269, no. 1, pp. 21–29, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jms.2011.04.016.
- [28] C. Cabezas *et al.*, "LABORATORY AND ASTRONOMICAL DISCOVERY OF HYDROMAGNESIUM ISOCYANIDE," *Astrophys J*, vol. 775, no. 2, p. 133, Sep. 2013, doi: 10.1088/0004-637X/775/2/133.
- [29] L. M. Ziurys, W. L. Barclay, M. A. Anderson, D. A. Fletcher, and J. W. Lamb, "A millimeter/submillimeter spectrometer for high resolution studies of transient molecules," *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, no. 5, pp. 1517–1522, May 1994, doi: 10.1063/1.1144885.
- [30] M. C. McCarthy *et al.*, "Exhaustive Product Analysis of Three Benzene Discharges by Microwave Spectroscopy," *J Phys Chem*, vol. 124, no. 25, pp. 5170–5181, May 2020.

- [31] M. C. McCarthy, W. Chen, M. J. Travers, and P. Thaddeus, "Microwave Spectra of 11 Polyyne Carbon Chains," *Astrophys J Suppl Ser*, vol. 129, no. 2, pp. 611–623, Aug. 2000, doi: 10.1086/313428.
- [32] Chr. Møller and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Physical Review*, vol. 46, no. 7, pp. 618–622, Oct. 1934, doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
- [33] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J Chem Phys*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, Jan. 1989, doi: 10.1063/1.456153.
- [34] Joan Bertrán and Javier Núñez Delgado, *Química Física I*, 1st ed., vol. 1. 2002.
- [35] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 16, Revision A.03,." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [36] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *MICROWAVE SPECTROSCOPY*. 2013.
- [37] "Hyperphysics," *Momentos de los Cuadripolos Eléctricos de los Núcleos*.
- [38] H. M. Pickett, "The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions," *J Mol Spectrosc*, vol. 148, no. 2, pp. 371–377, Aug. 1991, doi: 10.1016/0022-2852(91)90393-O.
- [39] K. M. T. Yamada *et al.*, "Millimeter-wave spectroscopy of HC₅N in vibrationally excited states below 500 cm⁻¹," *Astron Astrophys*, vol. 425, no. 2, pp. 767–772, Oct. 2004, doi: 10.1051/0004-6361:20040532.
- [40] M. C. McCarthy, E. S. Levine, A. J. Apponi, and P. Thaddeus, "Experimental Structures of the Carbon Chains HC7N, HC9N, and HC11N by Isotopic Substitution," *J Mol Spectrosc*, vol. 203, no. 1, pp. 75–81, Sep. 2000, doi: 10.1006/jmsp.2000.8149.