

Το επιστημονικό άρθρο των Pirali et. al., με τίτλο «*Rotation-vibration interactions in the spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons: Quinoline as a test-case species*» παραθέτει τα αποτελέσματα μιας ολοκληρωμένης έρευνας που αφορά την περιστροφική δομή των τριών χαμηλότερων δονητικών καταστάσεων του μορίου της κινολίνης (GS, ν_{44} και ν_{45}) με τη χρήση ορισμένων συμπληρωματικών πειραματικών τεχνικών. Η κινολίνη αποτελεί ένα απλό ετεροκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα (PAH) με σχετικά μεγάλη διπολική ροπή. Γενικότερα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι μια κατηγορία χημικών ενώσεων, η οποία είναι συνυφασμένη με τον τομέα της αστροφυσικής διότι θεωρείται υπαίτια για τις μη αναγνωρισμένες ζώνες εκπομπής, που απαντώνται στα περιστροφικά φάσματα υπερύθρου διάφορων αστρονομικών αντικειμένων. Οι μη αναγνωρισμένες ζώνες εκπομπής έχουν αποδοθεί σε διάφορες σχετικά μεγάλες άμορφες ανθρακούχες ενώσεις με αλειφατικές ή αρωματικές δομές, η επικρατέστερη άποψη όμως είναι τα PAHs και τα παράγωγα τους, τα οποία βρίσκονται στο διάστημα ως προϊόντα καύσης. Όπως είναι αντιληπτό, αστρονομικές παρατηρήσεις όπως είναι αυτή που αφορά την χημική οικογένεια των PAHs, πρέπει να χρήζουν την ταυτόχρονη υποστήριξη της εργαστηριακής φασματοσκοπίας, γι' αυτό άλλωστε πραγματοποιείται και η μελέτη των χαμηλότερων δονητικών καταστάσεων του μορίου της κινολίνης.

Η συγκεκριμένη μελέτη δεν θα ήταν εφικτή αν δεν είχαν αναπτυχθεί πλατφόρμες παρατήρησης όπως είναι η ALMA (Atacama Large Millimeter Array), η οποία συνέβαλε στην αύξηση της ευαισθησίας του ανιχνευτή, της φασματικής ανάλυσης καθώς και το εύρος του φάσματος της ανάλυσης. Η αξιοποίηση της πλατφόρμας αυτής, κατέστησε εφικτή όχι μόνο την ανίχνευση νέων μορίων στην θεμελιώδη τους κατάσταση αλλά και την ανίχνευση διεγερμένων καταστάσεων των χημικών ειδών που βρίσκονταν σε σχετική αφθονία.

Η θεμελιώδης κατάσταση των περισσοτέρων επίπεδων PAH παραμένει ανεπηρέαστη από τις δονητικό-περιστροφικές αλληλεπιδράσεις διότι οι ενεργειακά χαμηλότερες δονήσεις είναι εκτός επιπέδου παραμορφώσεις («out of plane» deformations) οπότε οι συμμετρίες των καταστάσεων είναι ανόμοιες. Αποτέλεσμα της παρουσίας των χαμηλών ενεργειακών τρόπων δόνησης είναι η αύξηση της αριθμητικής πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων, που αναπόφευκτα οδηγεί στην ύπαρξη διαταράξεων στα δονητικό-περιστροφικά φάσματα των διεγερμένων καταστάσεων. Ενώ λοιπόν το περιστροφικό φάσμα της θεμελιώδους κατάστασης της κινολίνης είναι αδιατάρακτο εμφανισιακά, τα δονητικά φάσματα των ν_{45} και ν_{44} εμφανίζουν ορισμένες επιπλοκές. Πρόκειται για πεδίο έρευνας το οποίο δεν έχει μελετηθεί αρκετά, για την ακρίβεια ελάχιστες φασματοσκοπικές μελέτες μεγάλων μορίων συμπεριλαμβάνουν στην ανάλυση των φασμάτων τους τις διαταραχές που εμφανίζονται σε αυτά, ακόμη και στην περίπτωση των απλούστερων μορίων, των μονοκυκλικών. Προκειμένου να μελετηθούν λεπτομερώς οι τρεις δονητικές καταστάσεις της κινολίνης, επιστρατεύτηκαν τρεις διαφορετικές συμπληρωματικές τεχνικές: α) Fourier-transform microwave spectroscopy, β) millimeter-wave spectroscopy και γ) Fourier-transform far-infrared spectroscopy with a synchrotron radiation source. Η φασματική ανάλυση του μορίου παρείχε τη δυνατότητα αναγνώρισης σημαντικών διαταραχών μεταξύ των δύο διεγερμένων καταστάσεων, η προσεκτική μεταχείριση των οποίων οδήγησε στον προσδιορισμό των χαμιλτονιανές παραμέτρων.

Μέσω της Synchrotron Based Fourier Transform Far IR Spectroscopy, αποκτήθηκε ένα φάσμα στο οποίο είναι ορατή η ν_{45} -GS c-type κορυφή στους 168 cm^{-1} . Με μια αναπροσαρμογή στην ανάλυση του φάσματος γίνεται ορατή και η ασθενής ν_{44} -GS κορυφή περίπου στους 178 cm^{-1} . Μέσω της ανίχνευσης των δύο κορυφών προσδιορίστηκε με σχετικά μεγάλη ακρίβεια η διαφορά ενέργειας των δυο επιπέδων, η τιμή της οποίας ήταν καθοριστική για την περαιτέρω φασματοσκοπική ανάλυση.

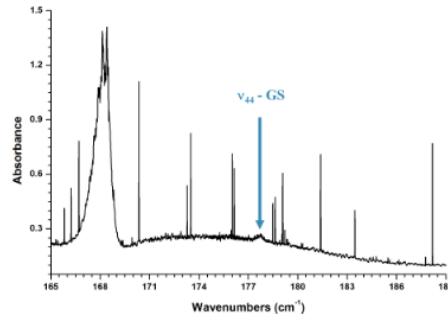
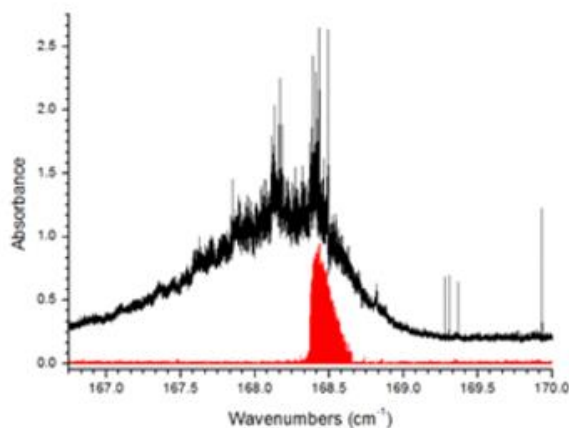


FIG. 1. Detection of the weakly IR active ν_{41} -GS band in the *R*-branch region of the ν_{45} -GS band. The spectrum was obtained by degrading the spectral resolution to 0.01 cm^{-1} . At this resolution, water lines appear as sharp features superimposed on the continuum of absorption.

Το καθαρά περιστροφικό φάσμα του μορίου της κινολίνης αποκτήθηκε με την χρήση της Millimeter Wave Spectrometry. Υπό δεδομένες συνθήκες, έγιναν αντιληπτές οι φασματικές γραμμές τύπου *b* μεταξύ των GS και ES (συγκεκριμένα ν_{45} και ν_{44}) με την εκτιμώμενη ακρίβεια συχνότητας να προσεγγίζει τα 30 kHz. Το μόριο της κινολίνης διαθέτει τρεις άξονες περιστροφής εκ των οποίων ο *b* είναι αυτός με την μεγαλύτερη διπολική ροπή. Το jet - cooled φάσμα της κινολίνης αποτυπώθηκε επιστρατεύοντας την Fourier - transform microwave spectroscopy. Χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες εργαστηριακές συνθήκες έτσι ώστε τα μόρια της κινολίνης να είναι αδρανή μονάχα περιστροφικά και όχι δονητικά, με αυτό τον τρόπο οι χαμηλές ενεργειακές στάθμες δόνησης είναι πληθυσμένες. Αν και η διπολική ροπή της κινολίνης κατά μήκος του άξονα *a* είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη συγκριτικά με εκείνη του άξονα *b*, στο φάσμα είναι εμφανείς και οι δύο τύπου GS μεταβάσεων.

Η ανάλυση των σχετικά περίπλοκων περιστροφικών δομών των ν_{45} και ν_{44} , πραγματοποιήθηκε σε μια διαδικασία πολλαπλών βημάτων η οποία είχε σκοπό τον υπολογισμό των ενεργειακών επιπέδων και τον προσδιορισμό των φασματικών παραμέτρων. Σε πρώτη φάση χρησιμοποιήθηκαν οι μεγάλης ακριβείας DFT -ES περιστροφικές σταθερές προκειμένου να προσδιοριστούν οι κορυφές του δονητικό - περιστροφικού φάσματος της ενεργειακής κατάστασης ν_{45} -GS που αποκτήθηκε χρησιμοποιώντας τη διάταξη του FT-FIR. Η διακριτή κατανομή Fourier (DFT) μετατρέπει μια πεπερασμένη ακολουθία από ισαπέχοντα δείγματα μιας συνάρτησης σε λίστα με συντελεστές. Η ανάλυση αυτή συνέβαλλε στον προσδιορισμό των περιστροφικών σταθερών αλλά και των παραμέτρων φυγόκεντρης παραμόρφωσης. Παρακάτω έχει επισυναφθεί τμήμα των πειραματικών φασμάτων από τους κλάδους P, Q & R με το αντίστοιχο φάσμα που έχει προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας τις σταθερές που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Λόγω της φασματικής συμφόρησης και του πλήθους των γραμμών, μονάχα οι έντονες μεταβάσεις είναι εύκολα διακριτές στα πειραματικά φάσματα.



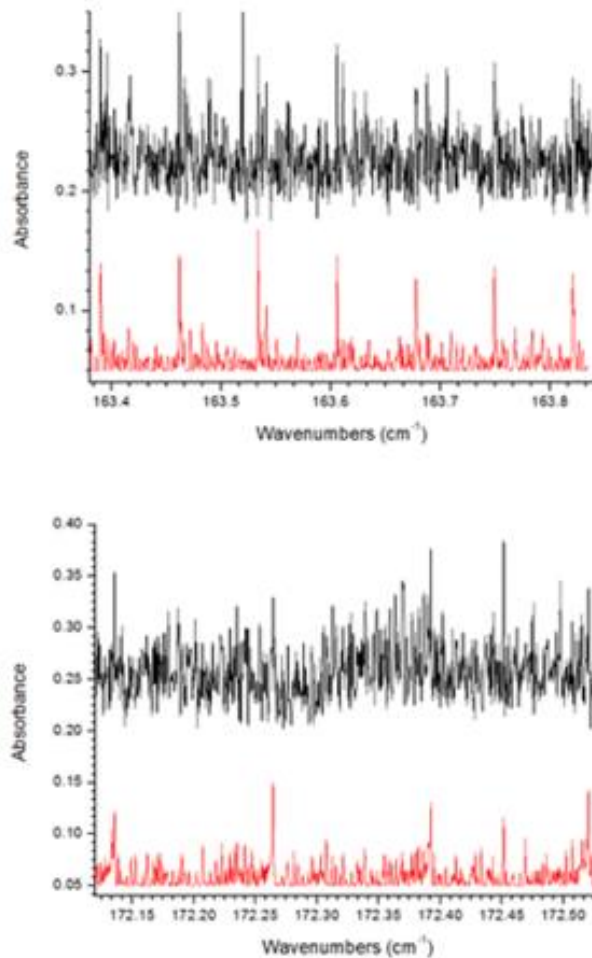


FIG. 2. Zoom into the *Q*-, *P*-, and *R*-regions of the ν_{45} -GS band, from top to bottom. Black upper traces correspond to the FT-FIR experimental spectrum and red lower traces are the simulated spectra obtained from the final set of fitted parameters. The intensity scale corresponds to absorbance in the experimental spectrum.

Στη δεύτερη φάση της ανάλυσης, μελετήθηκε το καθαρά περιστροφικό φάσμα τύπου *b* που περιέχει τις μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων ν_{45} και ν_{44} και αποκτήθηκε μέσω της mm Wave διάταξης. Αναλυτικότερα, το φάσμα το οποίο προέκυψε πειραματικά τέθηκε σε αντιπαραβολή με το αντίστοιχο που προήλθε από θεωρητικούς υπολογισμούς. Η προσομοίωση έγινε χρησιμοποιώντας προβλέψεις από το πρόγραμμα SPCAT βάσει του συνόλου των παραμέτρων και περιέχει τις περιστροφικές γραμμές τύπου *b* που υπολογίστηκαν για τα GS, ν_{45} και ν_{44} . Αρχικά προσδιορίστηκαν οι κορυφές του φάσματος της ν_{45} βάσει των σταθερών που ελήφθησαν από το φάσμα FT-FIR (πειραματικό), ενώ στη συνέχεια αντιστοιχίστηκε το σύνολο των γραμμών που εμφάνισαν παρόμοιες σχετικές εντάσεις στο φάσμα περιστροφής ν_{44} με την υποστήριξη των υπολογισμών. Η συμφωνία μεταξύ του πειραματικού και του προσομοιωμένου φάσματος είναι αρκετά καλή, τόσο σε συχνότητα όσο και σε σχετική ένταση.

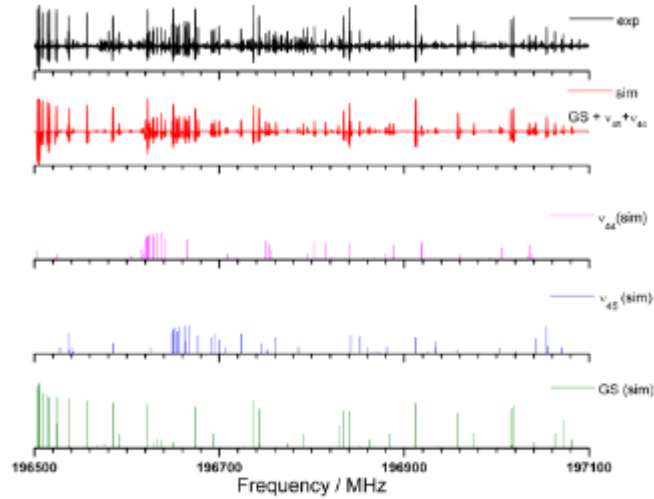


FIG. 3. Relatively narrow frequency range (600 MHz) of the pure rotational spectrum of quinoline around 197 GHz. The experimental spectrum is compared to a simulation accounting for the contribution of pure rotational transitions within the GS, ν_{45} , and ν_{44} calculated using the final set of fitted parameters.

Διαπιστώθηκε ακόμη ότι πολλές διαταραχές οι οποίες παρατηρήθηκαν στα περιστροφικά φάσματα των ν_{45} και ν_{44} , χαρακτηρίζονται από διαφορά $\Delta K_a = 2$ μεταξύ των περιστροφικών επιπέδων των δύο καταστάσεων δόνησης. Ουσιαστικά μια τέτοιου είδους διαταραχή λαμβάνει χώρα μεταξύ περιστροφικών υποεπίπεδων για τις δύο καταστάσεις δόνησης που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές του K_a αλλά την ίδια τιμή του J . Η περιγραφή των διαταραχών αυτών με κατάλληλη χαμιλτονιανή έχει ως αποτέλεσμα οι αναπαραστάσεις των μεταβάσεων αυτών για δεδομένες τιμές K_a συναρτήσει του J να αποτελούν κατοπτρικά είδωλα η μία της άλλης, όπως παρατίθεται παρακάτω.

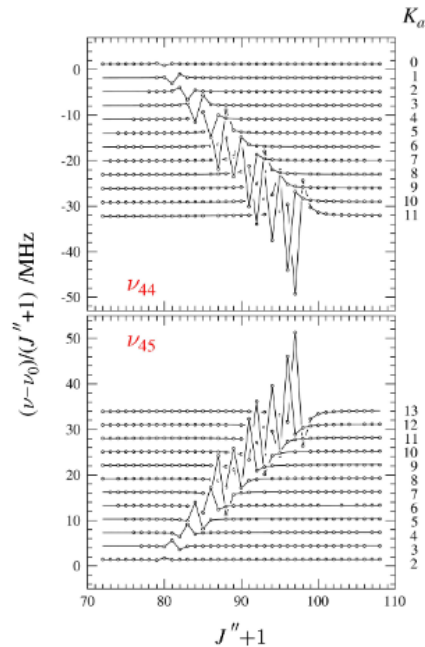


FIG. 4. Illustration of the mirror image dependence of the $\Delta K_a = 2$ perturbations observed between the pure rotation transitions in ν_{45} and ν_{44} . The plots are of simple scaled frequency difference between the frequency of a given excited state transition and its counterpart in the unperturbed GS. Continuous lines are from the final fit, while the markers identify experimental values and there are no discernible differences between them.

Ένα επιπλέον τρόπος για να αναπαρασταθούν γραφικά οι διαταραχές που υπήρξαν στο πείραμα είναι να σχεδιαστεί η ποσότητα $(1 - P_{\text{mix}})$, όπου P_{mix} είναι ο συντελεστής ανάμιξης για ένα δεδομένο επίπεδο δόνησεων. Η ποσότητα $(1 - P_{\text{mix}})$ περιγράφει το μέγεθος της ανάμιξης μεταξύ των επιπέδων περιστροφής που ανήκουν σε διαφορετικές δονητικές καταστάσεις. Ακολουθεί ένα τέτοιο διάγραμμα για τα επίπεδα ενέργειας ν_{45} και ν_{44} στο οποίο οι κόκκινοι κύκλοι δηλώνουν τα επίπεδα περιστροφής με τα μεγαλύτερα μεγέθη ανάμιξης. Στο διάγραμμα αυτό διακρίνεται η περιοχή a, η οποία περιλαμβάνει διαταραχές που είναι κοινές στις δύο δονητικές καταστάσεις και την περιοχή b η οποία περιλαμβάνει διαταραχές που εμφανίζονται μόνο για μία από τις καταστάσεις δόνησης και δεν έχουν αντίστοιχο στην άλλη.

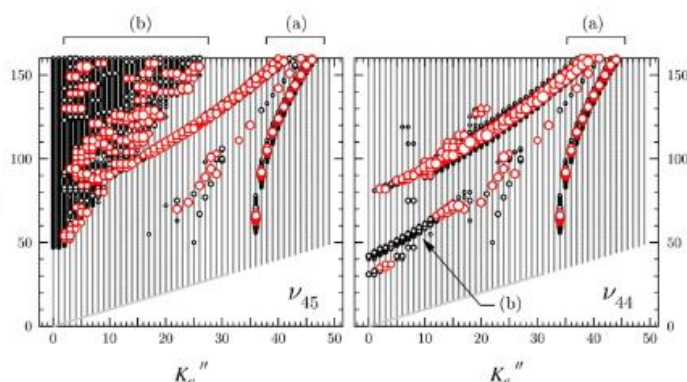


FIG. 5. The plot of values of $(1 - P_{\text{mix}})$ for the rotational energy levels of ν_{45} (left) and ν_{44} (right) vibrational states. The circle diameter indicates the magnitude of $(1 - P_{\text{mix}})$. The red circles show the largest mixing values, which allow easy identification of quantum numbers of the many possible level crossing perturbations.

Τέλος από την μελέτη των καθαρά περιστροφικών μεταβάσεων (τύπου b) μεταξύ των δύο ES έγινε ο προσδιορισμός των συχνοτήτων των κορυφών του φάσματος με υπέρλεπτη υφή η οποία οφείλεται στον πυρήνα N^{14} . Οι μετρούμενες κορυφές εισήχθησαν σε κατάλληλο λογισμικό και παρείχαν ένα πολύ αξιόπιστο σύνολο σταθερών και για τα δύο διεγερμένα επίπεδα. Από τις δεκάδες χιλιάδες κορυφές του φάσματος, μονάχα μερικές δεκάδες κορυφές FTMW παρουσιάζουν υπέρλεπτη υφή. Για την περαιτέρω μελέτη του φάσματος έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφορετικές μέθοδοι προσέγγισης του θέματος, η μια εκ των οποίων λαμβάνει υπόψη την υπέρλεπτη υφή (hyperfine method) ενώ η άλλη όχι (hyperfine free method). Στην hyperfine free method, οι κεντρικές συχνότητες των πειραματικών γραμμών αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύνολο των παραμέτρων που προέρχονται από το βέλτιστο πιθανό fit των γραμμών FTMW μιας δεδομένης κατάστασης (GS, ν_{44} , ή ν_{45} ξεχωριστά) και στη συνέχεια μηδενίζοντας τις σταθερές της υπέρλεπτης υφής. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η απλοποίηση του fit με την παράβλεψη των παραμέτρων της υπέρλεπτης υφής που όπως επισημάνθηκε προηγουμένως απαντάται μονάχα σε μερικές δεκάδες γραμμές FTMW. Όσον αφορά την hyperfine method χρησιμοποιήθηκαν όλες οι κορυφές που εμφάνιζαν χαρακτηριστικά υπέρλεπτης υφής, όπως ακριβώς μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι παράμετροι. Στην περίπτωση αυτή, οι χαμιλτονιανοί παράμετροι προσεγγίζουν καλύτερα τις φυσικές ιδιότητες του συστήματος.

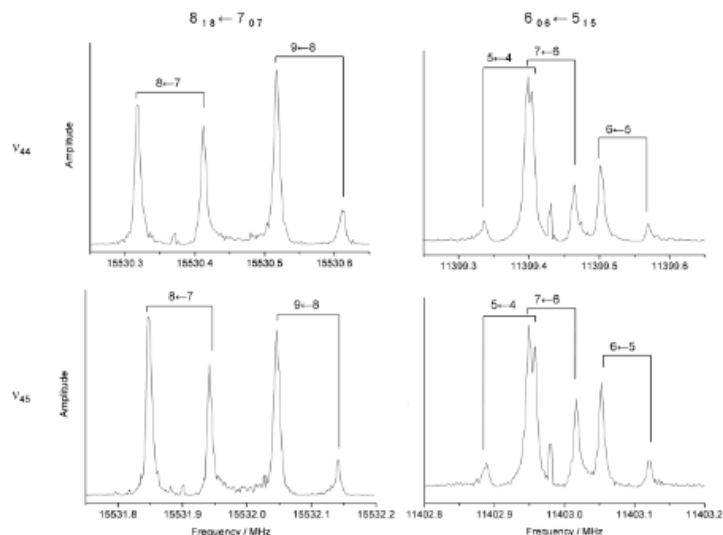


FIG. 6. Examples of pure rotational lines (in the form of Doppler doublets) for the two excited states of quinoline recorded by supersonic expansion FTMW spectroscopy. The lines exhibit a hyperfine structure due to the nitrogen nuclear quadrupole coupling. Assignments are in the format $J'_{Ka''Kc''} \leftarrow J''_{Ka''Kc''}$ and $F' \leftarrow F''$.

Οι διεγερμένες καταστάσεις ν_{45} και ν_{44} είναι όμοιας συμμετρίας και δύναται να αλληλοεπιδράσουν μεταξύ τους μέσω αλληλεπίδρασης Coriolis τύπου c και συντονισμού Fermi. Επομένως, χρησιμοποιήθηκε το ακόλουθο μοντέλο για να αντιστοιχηθούν οι πειραματικές μεταβάσεις που περιλαμβάνουν το GS και τα δύο διεγερμένα επίπεδα ν_{45} και ν_{44} . Το σύνολο των δεδομένων επέτρεψε τον προσδιορισμό 33 δονητικό - περιστροφικών παραμέτρων για τα GS και ES καθώς και 3 παραμέτρους υπέρλεπτης υφής (θεωρήθηκε ότι οι παράμετροι είναι ίσες για τα GS και ES). Για τις μεθόδους hyperfine και hyperfine - free που αναφέρθηκαν προηγουμένως χρησιμοποιήθηκαν αντιστοίχως δυο διαφορετικές προσεγγίσεις για την διαχείριση των περιστροφικών σταθερών οδηγώντας σε τέσσερα διαφορετικά fit. Το πρώτο fit είναι η απευθείας αποτύπωση των περιστροφικών σταθερών χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η υπέρλεπτη υφή ενώ το δεύτερο είναι η αποτύπωση των περιστροφικών σταθερών λαμβάνοντας υπόψη την υπέρλεπτη υφή. Το τρίτο και το τέταρτο fit είναι αντίστοιχα του πρώτου ζεύγους μόνο που αποτυπώνεται ο γραμμικός συνδυασμός των περιστροφικών σταθερών. Το άθροισμα των περιστροφικών σταθερών για το ES αποδείχθηκε εξαιρετικά ακριβές, ενώ η διαφορά αυτών ήταν λιγότερο ακριβής. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων των ζευγών που λαμβάνουν ή όχι υπόψη την υπέρλεπτη υφή (Fit I / Fit II και Fit III / Fit IV). Μεταξύ των fit προτιμότερο είναι το Fit IV που αναπαριστά γραμμικό συνδυασμό των περιστροφικών σταθερών και καταφέρνει να ερμηνεύσει με επιτυχία την υπέρλεπτη υφή για το GS και τα δύο ES. Η συμπερίληψη τόσο των όρων Coriolis όσο και Fermi, που αφορούν την σύζευξη περιστροφής και δόνησης, ήταν υποχρεωτική προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι διαταραχές που παρατηρούνται στην πλειονότητα των περιστροφικών επιπέδων. Οι τιμές των περιστροφικών σταθερών για τα GS και ES που προσδιορίστηκαν θεωρητικά είναι σε συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές. Σε συμφωνία για το θεμελιώδες επίπεδο GS βρίσκονται επίσης οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές για τις σταθερές φυγόκεντρης παραμόρφωσης και υπέρλεπτης υφής. Αν και η θεωρητική προσέγγιση είναι ακριβής, οι τιμές των συχνοτήτων είναι επαρκείς μονάχα για μελέτες χαμηλής ανάλυσης και όχι για μελέτες υψηλής ανάλυσης που περιλαμβάνουν διαταραχές που απαιτούν πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια.

Οι περισσότερες εργαστηριακές μελέτες που αποσκοπούν σε αστρονομικές αναζητήσεις μορίων PAH επικεντρώνονται στο περιστροφικό φάσμα της θεμελιώδους κατάστασης. Οι διαταραχές που παρατηρούνται εδώ αναμένεται να είναι παρούσες στις χαμηλότερες καταστάσεις δόνησης όλων των PAH και των παραγώγων τους. Ακόμη και τα χαμηλότερα διεγερμένα επίπεδα ES των PAH με δυο δακτύλιους (το μικρότερο είδος αυτής της οικογένειας), επηρεάζονται από διαταραχές του Coriolis. Αύξηση του μεγέθους του μορίου (δηλαδή, της πυκνότητας του καταστάσεις δόνησης) θα οδηγήσει σε αύξηση του αριθμού των πιθανών αλληλεπιδρώντων καταστάσεων δόνησης γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη

όταν καταγράφονται καθαρά περιστροφικά φάσματα τέτοιων ειδών για να είναι σε θέση να αναπαράγονται λίστες φασματικών γραμμών για ραδιοαστρονομικές αναζητήσεις.