

Guido W. Fuchs: Carbon chain molecules - production and spectroscopic detection. 2003

In der vorliegenden Arbeit werden die Produktion und die Messung von Radikalen im Labor sowie im Weltraum an ausgesuchten Beispielen vorgestellt. Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Teil 1 befaßt sich mit der Charakterisierung von Molekülquellen. Die in Köln verwendete Excimer-Laserablationsquelle ist hoch effizient in der Erzeugung von reinen Kohlenstoffmolekülen, sog. Kohlenstoff Clustern. Zunächst wird eine Excimer-Laserablation mit einer Nd:YAG-Laserablation verglichen. Dabei wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Charakterisierung der Nd:YAG-Ablationquelle eingesetzt. Desweiteren wurde eine Schlitzdüsen-Entladungsquelle untersucht die neben der Produktion von Kohlenwasserstoffen und anderer kohlenstoff-basierter Moleküle auch reine Kohlenstoffcluster erzeugen kann. In beiden Molekülquellenarten entsteht ein Plasma, daß zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Massenspektren führt. Ein speziell für Plasmen vorgesehenes Massenspektrometer wurde in Lichtenstein/Balzer mit Hilfe der Schlitzdüsen-Entladungsquelle getestet. Erste Ergebnisse werden vorgestellt. Zusätzlich wurde am Kölner Kohlenstoff Cluster Experiment das vorhandene IR-Dioden Spektrometer erneuert. Wesentliche Verbesserungen wurden erreicht durch den Einsatz eines Flüssigstickstoff-Dewars für die Kühlung der Laserdioden, nachweisempfindlichere Detektoren für den Frequenzbereich um 2000 cm^{-1} , einen stabileren optischen Aufbau, sowie die Entwicklung neuer Meß- und Kalibrationssoftware. Erste Messungen werden vorgestellt. In Teil 2 dieser Arbeit werden Messungen an einfach-substituierten C_3N Isotopomeren sowie Untersuchungen an C_4N und C_6N vorgestellt. Die Messungen an $^{13}\text{CCCN}$, $^{13}\text{CCCN}$, CC^{13}CN und CCC^{15}N führten zur detaillierten spektroskopischen Charakterisierung der Radikale und wurden an einem Fourier Transform Mikrowellen Spektrometer der Harvard Laboratory Astrochemistry Group vorgenommen. Die linearen, mit ^{13}C und ^{15}N substituierten C_3N Moleküle wurden mittels einer elektrischen Entladungsquelle mit anschließender adiabatischen Expansion hergestellt. Mit den gemessenen Mikrowellendaten zwischen 9.5 und 38.4 GHz und den zuvor bekannten Millimeterwellen-Daten konnten die Rotations- sowie die führenden Zentrifugalverzerrungsterme sehr genau ermittelt, die Fermikontakt- sowie die Dipol-Dipol Wechselwirkung der ^{13}C -Isotope präzisiert und die magnetische Wechselwirkung der ^{14}N bzw. ^{15}N -Isotope erstmals ermittelt werden. Zusätzlich wurden zwei neue Cyan-Radikale, lineares C_4N und C_6N , untersucht. Basierend auf Messungen der $\Omega=1/2$ Zustände zwischen 7 und 22 GHz, wurden die Molekülparameter der sich im 2π elektronischen Grundzustand befindenden Radikale ermittelt. Beide Spezies zeigen eine Hyperfeinstrukturaufspaltung und Lambda-Verdopplung. Die in dieser Arbeit bestimmten neun Molekülparameter je Radikal ermöglichen eine Reproduktion der Spektren bis auf wenige kHz Genauigkeit. In Teil 3 werden astrophysikalische Untersuchungen an linearen C_3N Isotopomeren mit den in dieser Arbeit gewonnenen Labordaten verglichen. Eigene Arbeiten umfassen die Suche nach C_2N in der Sternenhülle von IRC+10216 mit Hilfe des IRAM 30m Teleskops am Pico Veleta, Spanien. Es wurden drei Linien in den Frequenzbändern um 154, 224 und 248 GHz beobachtet, die mit Rotationsübergängen von C_2N übereinstimmen und eine vorläufige Zuordnung dieser Linien zu C_2N erlauben. Weitere astrophysikalische Messungen sind jedoch notwendig um eine eindeutige Detektion von C_2N in IRC+10216 sicherzustellen.

In this work the production and detection of carbon chain molecules in laboratory and interstellar space are presented. The work is divided into three parts. Part I, the production of reactive molecules. The availability of efficient molecular sources are of great importance for absorption and emission experiments. Hence, their characterization and optimization is indispensable for the success of these kinds of experiments. Molecular sources can be very specialized concerning the species produced. The excimer laser ablation source used in Cologne is highly efficient in the production of pure carbon molecules, i.e. carbon clusters. However, the carbon cluster yield in the range from C_{10} to C_{60} is still not satisfactory. For an improvement of the production rates new methods have to be tested. In the

course of this thesis a excimer laser ablation is compared with Nd:YAG laser ablation. For that purpose a quadrupole mass spectrometer has been used to characterize the Nd:YAG laser ablation source. Investigations on a slit nozzle discharge source have been performed. This type of molecule source is able to produce pure carbon clusters but was originally developed for the production of hydro-carbon molecules. Both kinds of molecule sources, i.e. laser ablation as well as slit nozzle discharge sources, produce a plasma which causes significant problems when recording mass spectra. Therefore, a mass spectrometer specially designed for plasma applications in combination with the discharge slit nozzle was tested in Lichtenstein/Balzer. Cations as well as anions could be detected but no signal of discharge related neutrals were found. In addition to the mass spectroscopic studies also infrared (IR) absorption experiments have been performed. In the course of this thesis the Cologne carbon cluster experiment has been rebuild. In particular, the preceding IR diode laser spectrometer has been replaced by a new one which has been largely improved by using a liquid nitrogen dewar for the laser diode, new detectors for the 2000 cm⁻¹ frequency region, stable optical setup and the development of new data acquisition and calibration software. First measurements are presented. Part II, measurements of C_nN radicals. At the Harvard Laboratory Astrochemistry Group measurements have been performed on mono-substituted C₃N isotopomers (cyanoethynyl) in a supersonic molecular beam using Fourier transform microwave spectroscopy. A detailed spectroscopic characterization of ¹³CCCN, C¹³CCN, CC¹³CN and CCC¹⁵N including their hyperfine spectra is given in this work. The rotational and leading centrifugal distortion constants were determined to high accuracy by using microwave data between 9.5 - 38.4 GHz and previously measured millimeter data. The Fermi contact *b*(¹⁴N), dipole-dipole *c*(¹⁴N), and the nitrogen quadrupole hyperfine coupling constants for ¹³CCCN, C¹³CCN, and CC¹³CN have been determined and the previously published *b*(¹³C) and *c*(¹³C) values were stated more precisely. The magnetic hyperfine coupling constants of the presented ¹³C isotopic species of C₃N differ from those of the isoelectronic chain C₄H, but are fairly close to those of the isoelectronic C₂H, indicating a rather pure 2Sigma electronic ground state. The CCC¹⁵N *b* and *c* magnetic hyperfine constants follow the expected values derived from the ¹⁴N species. In addition two new cyano radicals, linear C₄N and C₆N were analyzed. C₄N, C₆N are linear chains with 2Pi electronic ground states and both have resolvable hyperfine structure and Lambda-type doubling. At least four transitions in the lowest-energy fine structure component Omega=1/2 were measured between 7 and 22 GHz and, at most, 9 spectroscopic constants were required to reproduce their spectra to a few parts in 10⁷. Although the strongest lines of C₆N are more than five times less intense than those of C₅N, owing to large differences in the ground state dipole moments, both new chains are more abundant than C₅N. Searches for C₇N have so far been unsuccessful. The absence of lines at the predicted frequencies requires that the product of the dipole moment times the abundance (μN_a) to be more than 60 times smaller for C₇N than for C₅N, suggesting that the ground state of C₇N may be 2Pi, for which the dipole moment is calculated to be small. Part III, C_nN radicals in the interstellar space. Astrophysical investigations of C₃N isotopomers are compared with laboratory data presented in this work. Possible misassignments of ¹³CCCN lines towards IRC+10216 are investigated. Finally, a search for C₂N has been performed towards the envelope of the late-type star IRC+10216 using the IRAM 30m telescope at Pico Veleta, Spain. Three lines in the frequency bands at 154, 224 and 248 GHz have been detected at transition frequencies of C₂N and preliminary assigned to C₂N as a carrier. Thus, a rotational temperature as well as a column density of C₂N could be estimated. The results are in agreement with estimations deduced by previous observations. Further astronomical measurements are necessary to confirm this tentative detection.