

Exploring astrophysically relevant molecules by
developing home-built chirped-pulse Fourier
transform spectrometers

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von

Bettina Marie Heyne aus Duisburg

(Matrikelnummer: 5795613)

Gutachter 1: Prof. Dr. Stephan Schlemmer

Gutachter 2: Prof. Dr. Thomas Giesen

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2024

I. Physikalisches Institut
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Universität zu Köln

26.04.2024

Abstract

Till the early 1960s, only three molecules, CH, CH⁺ and CN, had been detected in the interstellar medium. Then many molecules have been detected in space using radio astronomical methods. As of April 2024, more than 300 species have been found and their number keeps increasing constantly, particularly triggered by technological advances in laboratory astrophysics. Laboratory astrophysics has guided astronomers to identify the astronomical signals observed by them using both ground-based and space-based telescopes. Nevertheless, many detected astronomical spectra have still not been completely decoded.

Rotational spectroscopy of molecules in the laboratory is required to fully exploit these spectra and to identify new molecules in space. Each molecule has a unique rotational spectrum as it depends on its structural composition (moments of inertia i.e. "structure and mass"). A molecule and its spectrum can be compared to a human and the human's fingerprint.

Various experimental methods have been applied for obtaining rotational spectra in the laboratory. Chirped-pulse Fourier transform spectroscopy, which was developed in 2006, is one such technique. In this method, molecules are excited and macroscopically polarized by a short pulse of a sweep signal (chirped-pulse). Upon relaxing to their initial state the transition energy is emitted as radiation and thus their rotational spectrum can be detected. In this thesis, two home-built chirped-pulse Fourier transform spectrometers and their (further) development are described in detail. One instrument operates between 12 and 26.5 GHz and the other between 75 and 110 GHz. Both spectrometers can be equipped with a supersonic jet expansion as molecular source, which enables the measurement of rotationally cold molecules hence simplifying the rotational spectrum. These sources can also be prepared with various attachments (i.e. discharge and heated reservoir), further expanding the range of molecules that can be analyzed.

Furthermore, two data acquisition/generation boards implemented in one of the spectrometers will be presented. The boards are unique and contain systems of digital-to-analog converters, analog-to-digital converters and field-programmable gate arrays. They were developed in cooperation with the Max Planck Institute for Radio Astronomy in Bonn to match the requirements of the spectrometer and measurements. Thus enabling a variety of measurement techniques, such as the cyclic recording in a fast manner. This can be applied to different phases of the chirped-pulse, leading to a signal clean-up and sideband separation or the investigation of time-dependent processes. All these methods have been employed over the course of this thesis with the latter being tested on a discharge measurement. Of the molecules detected in space, many contain a cyano group. The cyano-

group increases the dipole moment and aids the molecule's detectability thereby highlighting the importance of CN in many of these astrophysical environments. Some cyano-containing aromatic (cyclic compounds) hydrocarbons have also been detected in the past decade. It is assumed that polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contain a large proportion of the carbon in space and may be responsible for various phenomena (i.e. the unidentified infrared and the diffuse interstellar bands), however individual identification has remained difficult. Furthermore, recently the first heterocycles containing oxygen (oxirane and propylene oxide) have also been detected in space, which makes similar heterocycles relevant. Based on recent detections, three interesting candidates were selected for this work and investigated with the two chirped-pulse Fourier transform spectrometers developed in Cologne:

The first is 4-cyanobiphenyl ($C_{13}H_9N$) a highly polar molecule, which consists of a biphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$) in which one of the hydrogen atoms in para-position has been replaced with a cyano group. Biphenyl is a potential building block of PAHs. The next candidates are the singly substituted ^{13}C isotopologs of n-propyl cyanide (C_3H_7CN). This molecule is of astrophysical interest because the main isotopolog has already been detected in space and it can be assumed that the rare single ^{13}C -isotopologs may be detectable. Having an understanding of the $\frac{^{12}C}{^{13}C}$ isotope ratio in space will also provide information on stellar nucleosynthesis. The last molecule investigated in the scope of this thesis is the carbon and oxygen-containing heterobicycle cyclopentadiene oxide (C_5H_6O). These measurements were not only done with one of the chirped-pulse spectrometers but also with a conventional mm/submm-wave absorption spectrometer with a frequency range of up to 500 GHz. The results of the three studied molecules will now allow for an astronomical search and possible detection in space.

Kurzzusammenfassung

Bis Anfang der 1960er Jahre waren nur drei Moleküle, CH, CH⁺ und CN, im interstellaren Medium entdeckt worden. Dann ist eine Vielzahl von Molekülen mit Hilfe radioastronomischer Methoden im Weltraum erfasst worden. Zum aktuellen Stand (April 2024) sind mittlerweile mehr als 300 Spezies bekannt und die Zahl der Neuentdeckungen wächst stetig, besonders durch technologische Weiterentwicklung in der Laborastrophysik. Die Laborastrophysik hilft astronomische Signale zu identifizieren, die sowohl mit bodengebundenen als auch mit weltraumgestützten Teleskopen realisiert wurden. Dennoch sind viele astronomische Spektren noch nicht vollständig entschlüsselt worden.

Die Rotationsspektroskopie von Molekülen im Labor ist erforderlich, um diese Spektren vollständig zu erschließen und neue Moleküle im Weltraum zu identifizieren. Jedes Molekül hat ein einzigartiges Rotationsspektrum, da es von seiner strukturellen Zusammensetzung (Trägheitsmomente, d. h. „Struktur und Masse“) abhängt. Ein Molekül und sein Spektrum können in seiner Einzigartigkeit mit einem Menschen und seinem Fingerabdruck verglichen werden.

Für die Untersuchung von Rotationsspektren im Labor werden verschiedene experimentelle Methoden eingesetzt. Die 2006 entwickelte Chirped-Pulse Fourier Transform Spektroskopie ist eine besonders schnelle Technik dafür. Bei dieser Methode werden Moleküle durch einen kurzen Puls mit einer schnell durchgestimmten Frequenz ("chirped-pulse") angeregt und makroskopisch polarisiert. Beim Relaxieren in den Ausgangszustand wird die Übergangsenergie als Strahlung emittiert, so dass ihr Rotationsspektrum detektiert werden kann. In dieser Arbeit werden zwei selbstgebaute Chirped-Pulse Fourier Transform Spektrometer und deren (Weiter-)Entwicklung im Detail beschrieben. Ein Spektrometer arbeitet zwischen 12 und 26,5 GHz und das andere zwischen 75 und 110 GHz. Beide Spektrometer können mit einem Überschall-Düsenstrahl als Molekülquelle kombiniert werden, was die Messung von rotationskalten Molekülen ermöglicht und dadurch das Rotationsspektrum vereinfacht. Diese verwendeten Düsen können auch mit verschiedenen Aufsätzen (z.B. Entladung und beheiztes Reservoir) ausgestattet werden, was die Palette der analysierbaren Moleküle erweitert.

Darüber hinaus werden zwei Karten zur Datenerfassung und -erzeugung vorgestellt, die in eines der Spektrometer eingebaut wurden. Die Karten sind einzigartig und enthalten Systeme aus Digital-Analog-Wandlern, Analog-Digital-Wandlern und Field-Programmable Gate Arrays. Sie wurden in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Radioastronomie in Bonn entwickelt, um die Anforderungen des Spektrometers und der Messungen zu erfüllen. Sie ermöglichen eine Vielzahl von Messtechniken, wie z.B. die zyklische Aufzeichnung auf schnelle Art und

Weise. Diese kann auf verschiedene Phasen des chirped-pulse angewendet werden, was zu einer Signalbereinigung und Seitenbandtrennung oder zur Untersuchung zeitabhängiger Prozesse führt. Alle diese Methoden wurden im Rahmen dieser Dissertation angewandt, wobei die letztgenannte Methode an der zeitlichen Entwicklung einer Entladungsmessung getestet wurde.

Eine große Zahl der astronomisch detektierten Moleküle enthalten eine Cyano-Gruppe. Die Cyano-Gruppe erhöht das Dipolmoment, was die Nachweisbarkeit der Moleküle begünstigt und dabei die Bedeutung von CN in vielen dieser astrophysikalischen Umgebungen unterstreicht. In den letzten Jahren wurden auch einige cyanohaltige aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Man geht davon aus, dass die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) einen großen Teil des Kohlenstoffs im Weltraum enthalten und für verschiedene Phänomene verantwortlich sein könnten (z.B. die nicht identifizierten Infrarot- und die diffusen interstellaren Banden), doch die individuelle Identifizierung war bisher schwierig. Darüber hinaus wurden vor kurzem die ersten Heterozyklen, die Sauerstoff enthalten (Oxiran und Propylenoxid), im Weltraum entdeckt, was ähnliche Heterozyklen für astronomische Entdeckungen relevant macht. Auf der Grundlage der jüngsten Entdeckungen wurden drei interessante Kandidaten für diese Arbeit ausgewählt und mit den beiden in Köln entwickelten Chirped-Pulse Fourier Transform Spektrometern untersucht:

Der erste ist 4-Cyanobiphenyl ($C_{13}H_9N$) ein hochpolares Molekül, das aus einem Biphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$) besteht, bei dem eines der Wasserstoffatome in para-Position durch eine Cyanogruppe ersetzt wurde. Biphenyl ist ein potenzieller Baustein von PAKs. Die nächsten Kandidaten sind die einfach substituierten ^{13}C -Isotopologe von n-Propylcyanid (C_3H_7CN). Sie sind von astrophysikalischem Interesse, da das Hauptisotopolog bereits im Weltraum nachgewiesen wurde und man davon ausgehen kann, dass die seltenen ^{13}C -Isotopologe nachweisbar sein könnten. Ein Verständnis des $\frac{^{12}C}{^{13}C}$ Isotopenverhältnis im Weltraum könnte auch Informationen über die stellare Nukleosynthese liefern. Das letzte im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Molekül ist der kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Heterobizyklus Cyclopentadienoxid (C_5H_6O). Diese Messungen wurden nicht nur mit einem der Chirped-Pulse Spektrometer, sondern auch mit einem konventionellen mm/submm-Wellen-Absorptionsspektrometer mit einem Frequenzbereich von bis zu 500 GHz durchgeführt. Die Ergebnisse der drei untersuchten Moleküle werden nun eine astronomische Suche und einen möglichen Nachweis im Weltraum ermöglichen.