

## 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{C}_3\text{N}$  Isotopomeren sowie Untersuchungen an  $\text{C}_4\text{N}$  und  $\text{C}_6\text{N}$  vorgestellt. Die Messungen an  $^{13}\text{CCCN}$ ,  $^{13}\text{CCN}$ ,  $\text{CC}^{13}\text{CN}$  und  $\text{CCC}^{15}\text{N}$  führten zur detaillierten spektroskopischen Charakterisierung der Radikale und wurden an einem Fourier Transform Mikrowellen Spektrometer der Harvard Laboratory Astrochemistry Group vorgenommen. Die linearen, mit  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  substituierten  $\text{C}_3\text{N}$  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  $^{13}\text{C}$ -Isotope präzisiert und die magnetische Wechselwirkung der  $^{14}\text{N}$  bzw.  $^{15}\text{N}$ -Isotope erstmals ermittelt werden. Zusätzlich wurden zwei neue Cyan-Radikale, lineares  $\text{C}_4\text{N}$  und  $\text{C}_6\text{N}$ , untersucht. Basierend auf Messungen der  $\Omega=1/2$  Zustände zwischen 7 und 22 GHz, wurden die Molekülparameter der sich im  $2\Pi$  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  $\text{C}_3\text{N}$  Isotopomeren mit den in dieser Arbeit gewonnenen Labordaten verglichen. Eigene Arbeiten umfassen die Suche nach  $\text{C}_2\text{N}$  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  $\text{C}_2\text{N}$  übereinstimmen und eine vorläufige Zuordnung dieser Linien zu  $\text{C}_2\text{N}$  erlauben. Weitere astrophysikalische Messungen sind jedoch notwendig um eine eindeutige Detektion von  $\text{C}_2\text{N}$  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  $\text{C}_{10}$  to  $\text{C}_{60}$  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<sup>-1</sup> frequency region, stable optical setup and the development of new data acquisition and calibration software. First measurements are presented. Part II, measurements of C<sub>n</sub>N radicals. At the Harvard Laboratory Astrochemistry Group measurements have been performed on mono-substituted C<sub>3</sub>N isotopomers (cyanoethynyl) in a supersonic molecular beam using Fourier transform microwave spectroscopy. A detailed spectroscopic characterization of <sup>13</sup>CCCN, C<sup>13</sup>CCN, CC<sup>13</sup>CN and CCC<sup>15</sup>N 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*(<sup>14</sup>N), dipole-dipole *c*(<sup>14</sup>N), and the nitrogen quadrupole hyperfine coupling constants for <sup>13</sup>CCCN, C<sup>13</sup>CCN, and CC<sup>13</sup>CN have been determined and the previously published *b*(<sup>13</sup>C) and *c*(<sup>13</sup>C) values were stated more precisely. The magnetic hyperfine coupling constants of the presented <sup>13</sup>C isotopic species of C<sub>3</sub>N differ from those of the isoelectronic chain C<sub>4</sub>H, but are fairly close to those of the isoelectronic C<sub>2</sub>H, indicating a rather pure 2Sigma electronic ground state. The CCC<sup>15</sup>N *b* and *c* magnetic hyperfine constants follow the expected values derived from the <sup>14</sup>N species. In addition two new cyano radicals, linear C<sub>4</sub>N and C<sub>6</sub>N were analyzed. C<sub>4</sub>N, C<sub>6</sub>N 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 10<sup>7</sup>. Although the strongest lines of C<sub>6</sub>N are more than five times less intense than those of C<sub>5</sub>N, owing to large differences in the ground state dipole moments, both new chains are more abundant than C<sub>5</sub>N. Searches for C<sub>7</sub>N have so far been unsuccessful. The absence of lines at the predicted frequencies requires that the product of the dipole moment times the abundance ( $\mu N_a$ ) to be more than 60 times smaller for C<sub>7</sub>N than for C<sub>5</sub>N, suggesting that the ground state of C<sub>7</sub>N may be 2Pi, for which the dipole moment is calculated to be small. Part III, C<sub>n</sub>N radicals in the interstellar space. Astrophysical investigations of C<sub>3</sub>N isotopomers are compared with laboratory data presented in this work. Possible misassignments of <sup>13</sup>CCCN lines towards IRC+10216 are investigated. Finally, a search for C<sub>2</sub>N 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 C<sub>2</sub>N and preliminary assigned to C<sub>2</sub>N as a carrier. Thus, a rotational temperature as well as a column density of C<sub>2</sub>N could be estimated. The results are in agreement with estimations deduced by previous observations. Further astronomical measurements are necessary to confirm this tentative detection.