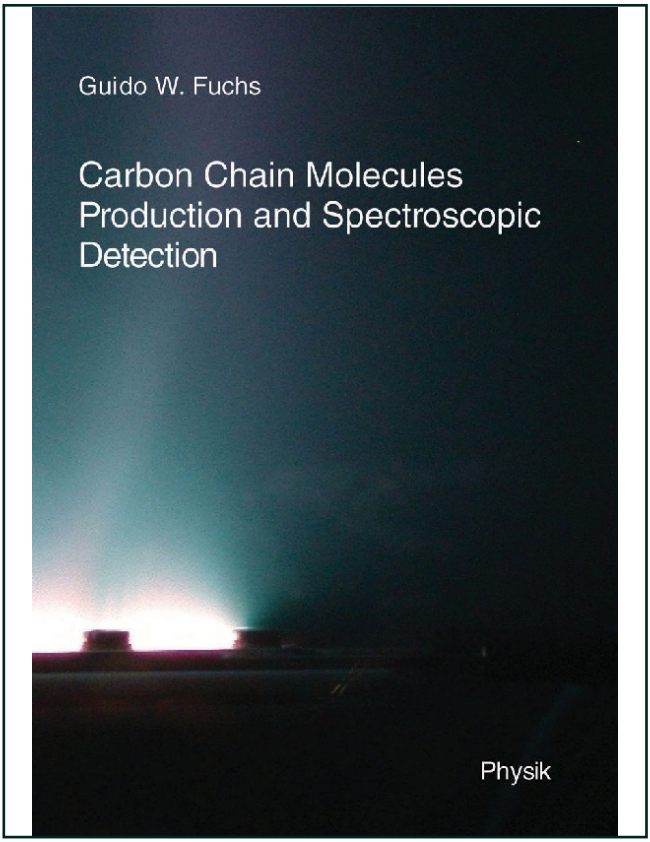
W. Guido Fuchs (Autor)

Carbon Chian Molecules: Production and Spectroscopic Detection



https://cuvillier.de/de/shop/publications/3261

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Zusammenfassung

Interstellares Gas, sowie von kalten Sternen ausgestoßenes Gas, zeigt eine große Vielfalt an beobachteten Molekülen, in der Kohlenstoff als viert häufigstes Element im Universum eine zentrale Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit werden die Produktion und die Messung von Radikalen im Labor sowie im Weltraum an ausgesuchten Beispielen vorgestellt. Insbesondere wird die Produktion von kohlenstoffhaltigen Radikalen wie reine Kohlenstoffcluster C_n oder Moleküle der Form C_nN erläutert. Die Anwendung der hier vorgestellten Techniken kann aber auch zur Produktion anderer Moleküle eingesetzt werden, z.B. von Si_nC_m, NC_nN, HC_nH, HC_nN, etc. .

Effiziente Molekülquellen sind von zentraler Bedeutung für die Entdeckung und Strukturbestimmung neuer Moleküle mit Hilfe der Emissions- und Absorptionsspektroskopie. Die Charakterisierung und Optimierung von Molekülquellen ist daher wichtig in Hinblick auf zukünftige Erfolge auf diesem Gebiet der Forschung. Die in Köln verwendete Excimer-Laserablationsquelle ist hoch effizient in der Erzeugung von reinen Kohlenstoffmolekülen, sog. Kohlenstoff Clustern, und ermöglichte die Entdeckung von linearem C_8 und C_{10} [61, 14]. Die Detektion von größeren Clustern erscheint jedoch zunehmend schwieriger, sodaß einer Erschließung neuer Produktionstechniken eine wachsende Bedeutung zukommt. In dieser Arbeit wurde zunächst eine Excimer-Laserablation mit einer Nd:YAG- Laserablation verglichen. Der seperate Aufbau einer Testapparatur erlaubte den Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers zur Charakterisierung der Nd:YAG-Ablationquelle. Desweiteren wurde eine Schlitzdüsen-Entladungsquelle untersucht die neben der Produktion von Kohlenwasserstoffen und anderer kohlenstoff-basierter Molekülen auch reine Kohlenstoffcluster erzeugen kann. Bei beiden Quellen, d.h. bei Entladungs- sowie bei Ablationsquelle, entsteht ein Plasma, das zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Massenspektren führt. Diese lassen sich jedoch durch Verwendung geeigneter Energiefilter beheben, wie Testmessungen an einem Plasmamonitor der Firma Inficon AG gezeigt haben. In dem Entladungsplasma konnten dann Kationen sowie Anionen nachgewiesen werden. Neutralteilchen sind allerdings wesentlich schwieriger nachzuweisen.

Neben der Optimierung der Quellen ist eine gesteigerte Nachweisempfindlichkeit der verwendeten Spektrometer essentiell. Wesentliche Verbesserungen des vorhandenen IR-Dioden Spektrometers wurden durch den Einsatz eines Flüssigstickstoff-Dewars zur Kühlung der Laserdioden erreicht. Die Verwendung von InSb-Detektoren statt der bisher verwendeten HgCaTe Detektoren führt im Frequenzbereich um 2000 cm^{-1} ebenfalls zu einem Gewinn im Signal-Rausch-Verhältnis. Ein stabilerer optischer Aufbau, sowie die Entwicklung neuer Meß-und Kalibrationssoftware führten zu einer Verbesserung der

Systemstabilität sowie zur präzisen Frequenzzuordnung der Mess-Signale. Erste Messungen belegen dies auf eindrucksvolle Weise.

Desweiteren werden spektroskopische Untersuchungen an Kohlenstoffkettenmolekülen mit einer Nitrilgruppe C_nN im cm-Wellenlängenbereich vorgestellt. Im einzelnen sind dies vier C_3N Isotopomere sowie die Kettenmoleküle C_4N und C_6N.
Die Messungen an $^{13}CCCN$, $C^{13}CCN$, $CC^{13}CN$ und $CCC^{15}N$ führten zur detailierten 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. Die magnetischen Kopplungskonstanten der ^{13}C enthaltenden C_3N Radikale unterscheiden sich von denen der isoelektronischen C_4H Ketten, liegen aber nahe an denen von C_2H bekannten Werten und lassen somit auf einen fast reinen $^2\Sigma$ Grundzustand schließen. Die $CCC^{15}N$ magnetischen Hyperfeinkonstanten folgen den von den ^{14}N-Radikalen theoretisch abgeleiteten Werten.
Zusätzlich wurden zwei neue Cyan-Radikale, lineares C_4N und C_6N, untersucht. Basierend auf Messungen an jeweils vier Rotationsübergängen im unteren Ω=1/2 Zustand zwischen 7 und 22 GHz [121], wurden die Molekülparameter der sich im $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand befindenden Radikale ermittelt. Beide Spezies zeigen eine Hyperfeinstrukturaufspaltung und Λ-Verdopplung. Die in dieser Arbeit bestimmten 9 Molekülparameter je Radikal ermöglichen eine Reproduktion der Spektren bis auf eine Genauigkeit von ca. 10^7. Obwohl die stärksten Linien von C_6N etwa 5 mal schwächer sind als die entsprechenden C_5N Linien, was auf einen großen Unterschied im Grundzustandsdipolmoment zurückzuführen ist, liegen beide neuen Kettenmoleküle in einer größeren Häufigkeit als C_5N vor.
Es wurde im Verlaufe dieser Arbeit auch versucht C_7N spektroskopisch nachzuweisen. Trotz guter Vorhersagen konnte jedoch keine der in den beobachteten Spektren enthaltenen Linien auf C_7N zurückgeführt werden. Das Fehlen der erwarteten Linien setzt vorraus, daß das Produkt aus Dipolmoment und Häufigkeit ($\mu \cdot N_a$) mehr als 60 mal kleiner für C_7N als für C_5N ist, sodaß C_7N wahrscheinlich nicht im $^2\Sigma$ sondern im $^2\Pi$ Grundzustand vorliegt. Berechnungen ergeben, daß das zum $^2\Pi$ Grundzustand gehörige Dipolmoment sehr klein ist.

C_nN Radikale sind auch im Weltraum schon nachgewiesen. 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 Sternhülle von IRC+10216 mit Hilfe des IRAM 30m Teleskops am Pico Veleta, Spanien. Es wurden drei Linien beobachtet, die mit Rotationsübergängen von C_2N übereinstimmen und eine vorläufige Zuordnung dieser Linien zu C_2N erlauben. Die Säulendichte konnten abgeschätzt werden und steht in Einklang mit theoretischen Vor-

hersagen von Millar & Herbst [132]. Weitere astrophysikalische Messungen sind jedoch notwendig um eine eindeutige Detektion von C_2N in IRC+10216 sicherzustellen.