



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**Herstellung binärer Eisschichten durch
Kondensation aus der Gasphase**

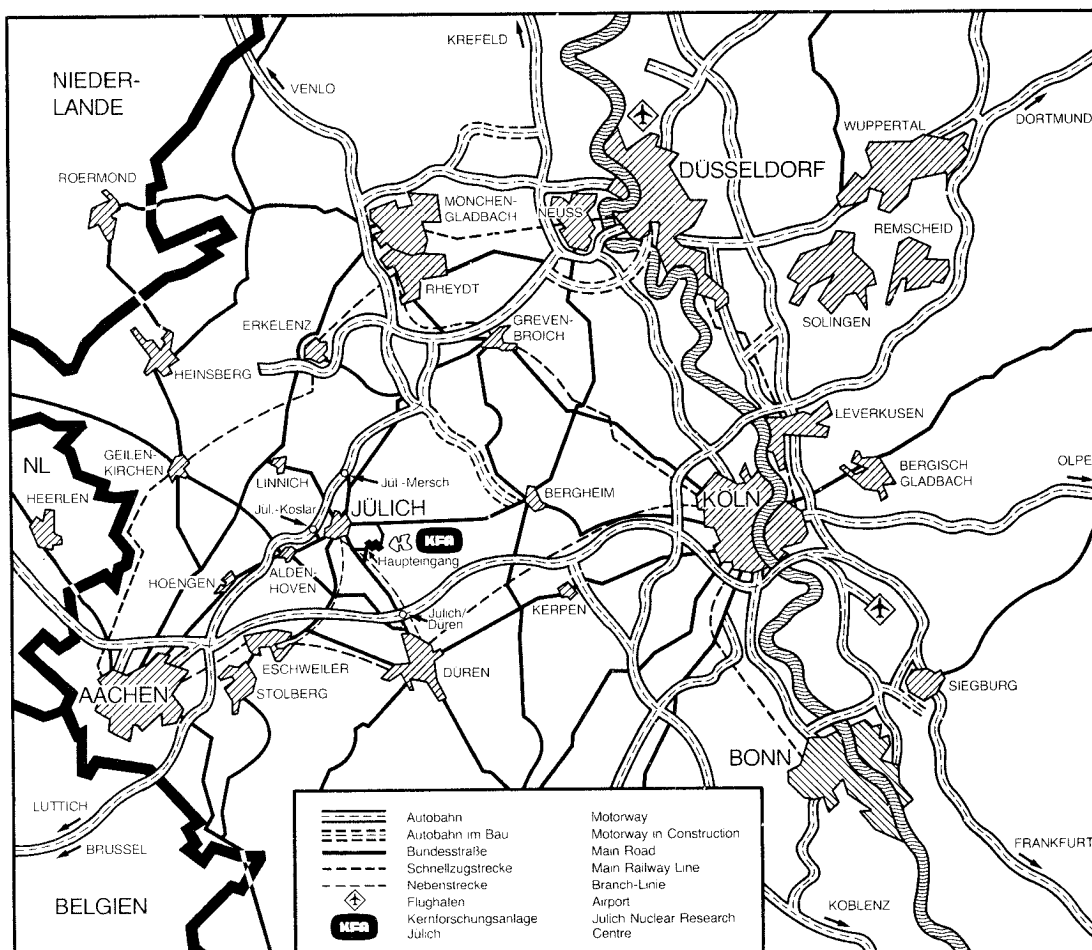
von

E. Biel

A. Patnaik

K. Roessler

Jül-2248
Dezember 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2248
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2248

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Herstellung binärer Eisschichten durch Kondensation aus der Gasphase

von

E. Biel

A. Patnaik

K. Roessler

PREPARATION OF BINARY ICE LAYERS BY CONDENSATION FROM GAS PHASE

Abstract

Binary ice layers of $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, NH_3/CO_2 (77 K), and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (10 K) were prepared by condensing gas mixtures of defined composition onto a cold KBr plate in a cryostat at a vacuum of about 10^{-5} mbar. Layer thickness (up to a few μm) and composition were determined via IR-spectroscopy in transmission. It could be shown that in the CO_2 spectrum, $^{13}\text{CO}_2$ possessed other transmission characteristics than $^{12}\text{CO}_2$, most probably due to lesser amount of phonon coupling in the $^{13}\text{CO}_2$ case. For all systems, the condensates showed a depletion of the more volatile component with respect to the gas phase. The relative depletion was maximum for about 1:2 (heavy:light volatile) gas mixtures and more expressed for 77 K than for 10 K. The condensation behaviour was not always regular due to thermal effects of the warm gas and varying crystallization seed effects by impurities. The layers were stable at 10 or 77 K over a period exceeding 7 h. During layer growth the composition did not change with condensation time, i.e. layer thickness.

The preparation of amorphous ice mixtures is a necessary condition for the simulation of chemical processes by solar wind and solar radiation in the surface of cometary nuclei, the ice mantles of interstellar grains and the early surface of asteroids by irradiation with low energy ions (keV) and photons. The results of the condensation studies may also help the understanding of the accretion of gases on grains in the protosolar nebula.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	3
2.1 Struktur von H ₂ O-Eis	3
2.2 Struktur von NH ₃ -Eis	6
2.3 Struktur von CO ₂ -Eis	7
2.4 Struktur von CH ₄ -Eis	7
2.5 Clathrate	9
2.6 Feste Phasen von Wasser-Ammoniak-Mischungen	10
2.7 Fundamentale Schwingungen und Tieftemperaturspektroskopie	11
3. EXPERIMENTELLER TEIL	17
3.1 Materialien	17
3.2 Gasmischkammer	18
3.3 Kryostat und Aufdampfvorrichtung	21
3.4 Optische Spektroskopie	24
3.5 Schichtdickenbestimmung	25

	Seite
3.6 Kondensationsverhalten von reinem H_2O und NH_3	29
3.7 Temperaturmessung	30
3.8 Mögliche Fehlerursachen	31
4. ERGEBNISSE	33
4.1 Auswahl von Spektren einiger Eismischungen	33
4.2 Stabilität der Eisschichten	36
4.3 Zusammensetzung der Eisgemische	37
4.4 Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke von der Zeit	41
4.5 Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Zeit	44
5. AUSWERTUNG UND DISKUSSION	46
5.1 Interpretation der Kurven	46
5.2 Vergleich der Zusammensetzung von Gas- und Festphase	47
5.3 Vorschläge zur Weiterführung der Arbeit	50
6. ZUSAMMENFASSUNG	54
7. LITERATURVERZEICHNIS	55

1. EINLEITUNG

Die Kometenforschung ist in jüngster Zeit einer der wichtigsten Zweige der extraterrestrischen Untersuchungen geworden. Das Interesse rührt vor allem daher, daß die Eis- und Staubpartikel der Kometen aus der Frühzeit der Entwicklung des Sonnensystems stammen. Während bei den Planeten durch geologische Vorgänge und Gravitationsenergien Änderungen der Materie vonstatten gingen, besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß die Kometenbestandteile nahezu unberührt blieben. Durch die Aussendung von Raumsonden zum Halleyschen Kometen hat man zum ersten Mal Messungen in unmittelbarer Kometennähe durchgeführt. Der Kern der Kometen, deren Durchmesser zwischen einigen Kilometern und dem Zehnfachen davon beträgt, wird nach dem heute akzeptierten Modell von Whipple (1950) als "schmutziger Schneeball" beschrieben, der aus kleinen Staub- und Eisteilchen besteht. Nach neuesten Erkenntnissen setzt sich die Gasphase der Kometen aus ca. 82% H_2O , 7% CO , 3.5% CO_2 , 2% CH_4 , 2% N_2 , 1% NH_3 , 1% H_2CO und 0.1% HCN zusammen. Man nimmt an (allerdings ohne wirkliche Beweise), daß dem auch die Zusammensetzung der Eisphase (gefrorene, flüchtige Komponenten) entspricht. Nach dem Modell von Greenberg (1985) bestehen die Staubpartikel aus silikatischen Kernen von ≈ 0.1 mm Durchmesser und sind von einer Schicht der gefrorenen Gase (Dicke ca. $0.1 - 0.5 \mu\text{m}$) umgeben. Der Astronom Jan Oort postulierte, daß die Kometen sich in ca. zwei Lichtjahren Entfernung von der Sonne in einer Wolke (Oortsche Wolke) konzentrieren, und daß durch Störungen vorüberziehender Nachbarsterne die Bahn der Kometen so verändert wird, daß sie in das Innere des Sonnensystems vordringen. Kommt ein Komet in Sonnennähe (ab etwa $7.48 \cdot 10^8$ km), so verdampft unter Einwirkung der Licht- und UV-Strahlung der Sonne ein Teil des Eises, und es entsteht die Koma genannte Gasphase. Nach dem Verdampfen der Eispartikel wird das Gas durch die UV-Strahlung partiell ionisiert. Die elektrischen- und magnetischen Felder, die der Sonnenwind mit sich führt, beeinflussen die Ionen. Sie sind unter anderem verantwortlich für die Ausbildung des Kometenschweifs. Die Partikelstrahlungen der Sonne gehen ihrerseits Wechselwirkungen mit dem Kometenplasma ein. Sie verursachen die dynamischen Vorgänge im Innern der Koma.

Um einerseits die chemisch-physikalischen Vorgänge während des Wachstums der flüchtigen Phase auf den Staubkörnern in der Vorgeschichte der Kometen zu verstehen, und andererseits Kenntnis über die gezielte Herstellung solcher Eisgemische für Laborsimulationen zu gewinnen, ist es u.a. notwendig, das Aufdampfverhalten von Gasmischungen auf Kaltfinger zu studieren. Das Kondensationsverhalten binärer Gasmischungen von H_2O , NH_3 , CO_2 und CH_4 im Druckbereich einiger 10 mbar auf einem Kaltfinger bei 10 und 77 K in Kryostaten soll im Vakuum untersucht werden. Die Schichtdicke der auf KBr-Substraten kondensierten Gemische soll zwischen 1 und 10 μm betragen. Durch anschließende Aufnahme von IR-Spektren in Transmission sollen die Stoffmengenverhältnisse der entstandenen Eisgemische bestimmt werden. Ferner soll das Aufdampfverhalten in Abhängigkeit von der Zeit studiert werden. Mit Hilfe dieser Untersuchungen soll ein besseres Modell zur Herstellung der Eismischungen erarbeitet werden. Die Untersuchungsergebnisse können die Grundlage weiterführender Untersuchungen der Kinetik chemischer Reaktionen in Eiskörpern nach Bestrahlung mit Photonen und Niederenergieionen (Sonnenwindsimulation) bilden. Sie ermöglichen ein weiteres Verständnis der physikalischen Vorgänge, die bei einem Kometen in Sonnennähe ablaufen.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1 Struktur von H₂O-Eis

Wasser gehört zu den häufigsten und wichtigsten Bestandteilen der Materie im Weltraum. So enthalten viele Planeten Wasser bzw. Wassereis, z.B. die Monde des Saturn [1]. Die Eiskanäle auf dem Mars wurden schon 1877 von Giovanni Schiaparelli entdeckt.

Von Wassereis gibt es 10 Modifikationen (siehe Abb.1) [2,3]. Bei einem Druck von 1 bar und bei 273 K erhält man die Modifikation I_h. Sie ist hexagonal, oder - so wird vermutet - dihexagonal-dipyramidal (holoedrisch). So zeigen Schneekristalle fast immer holoedrische Symmetrie [3,4]. Die Länge der Elementarzelle von I_h beträgt bei 273 K $a_0 = 452.27$ pm, $c_0 = 736.71$ pm [5]. Die Dichte bei 80 K beträgt 0.94 g*cm^{-3} .

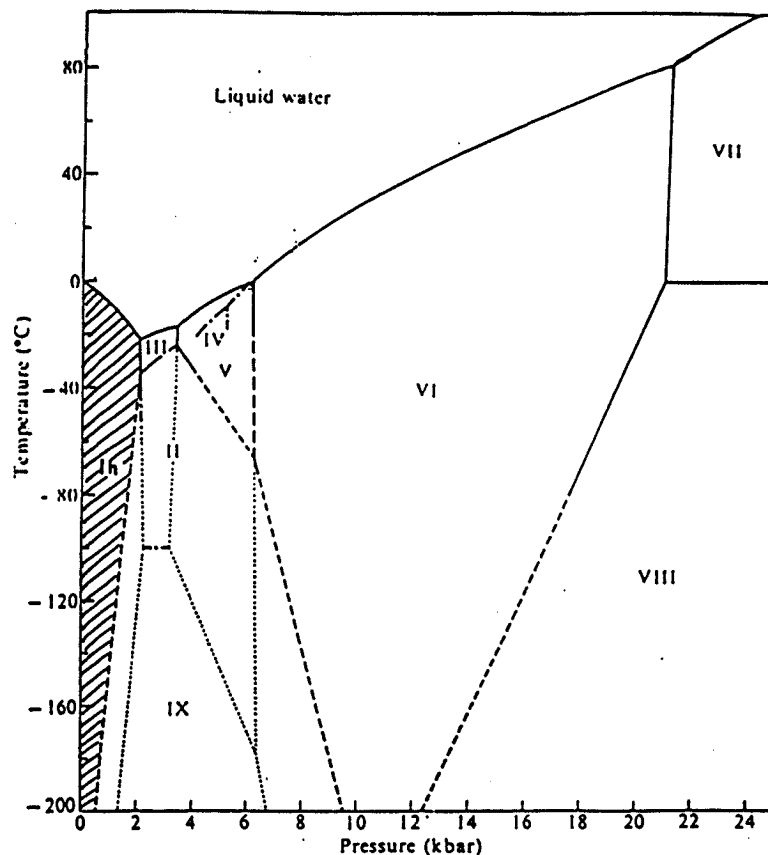


Abb. 1: Temperatur-Druckdiagramm von H₂O aus [6]

Die Eismodifikation II besitzt ein rhombisches Gitter und hat bei 1.013 bar eine Dichte von $1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Eismodifikation III hat eine rhombisch-raumzentrierte Elementarzelle und (bei 1.013 bar) eine Dichte von $1.105 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Durch den höheren Druck, der zur Stabilisierung der weiteren Eismodifikationen aufgewendet werden muß, nimmt die Symmetrie dieser Modifikationen stark ab [3]. Bei tieferen Temperaturen und niedrigen Druckwerten existieren nur zwei kristalline und eine amorphe Eisstruktur [7-10].

1. die normale hexagonale Struktur (Abb. 2) I_h

2. die kubische Struktur (Abb. 3) I_c

3. die amorphe Phase I_a

Bei der Kondensation von Wasser aus der Gasphase und Temperaturen $< 130 \text{ K}$ entsteht amorphes Eis. Untersuchungen haben gezeigt, daß amorphes Eis ein Aggregat aus Mikrokristalliten willkürlicher Anordnung ist, also eine kristalline Mikro-, aber keine Makrostruktur besitzt [11]. Darauf läßt auch die Dichte schließen, die ungefähr gleich der des hexagonalen Eises ist [9,11,12]. Die kubische Modifikation erhält man durch Erwärmen des amorphen Eises auf etwa 132 K [9,13]. Sie kann aber auch durch direkte Kondensation aus der Gasphase auf eine ca. $132\text{-}160 \text{ K}$ kalte Oberfläche entstehen. Um dicke Eisschichten kubischer Struktur zu erhalten, ist die erste Methode vorzuziehen. Beim Einsprühen von Wassertröpfchen in flüssigem Stickstoff wurde ebenfalls die Bildung der Stufe I_c beobachtet [14]. Die Elementarzelle von I_c hat eine Länge von $a_0 = 635 \text{ pm}$ [5]. Beim Erwärmen von amorphen Eis auf etwa 162 K erhält man die hexagonale Struktur. Beide Phasenübergänge ($I_a \rightarrow I_c$, $I_c \rightarrow I_h$) sind irreversibel. Durch Herstellung von Eis aus flüssigem Wasser erhält man im allgemeinen die gewöhnliche, hexagonale Modifikation.

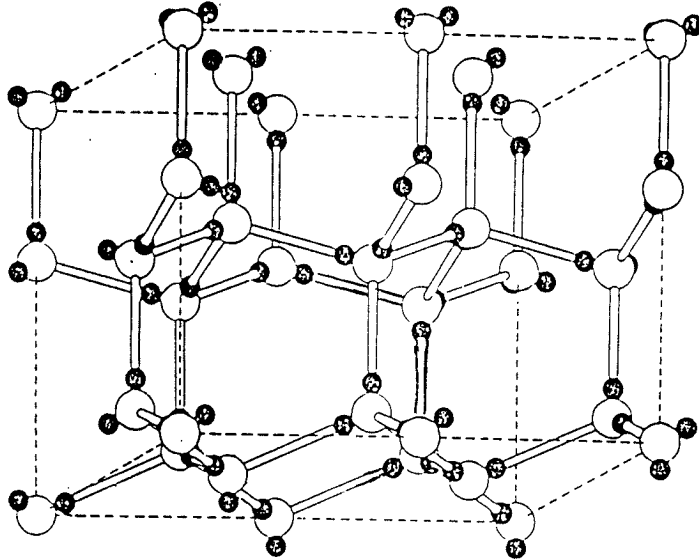


Abb. 2: Hexagonale Struktur I_h von H₂O-Eis aus [15]

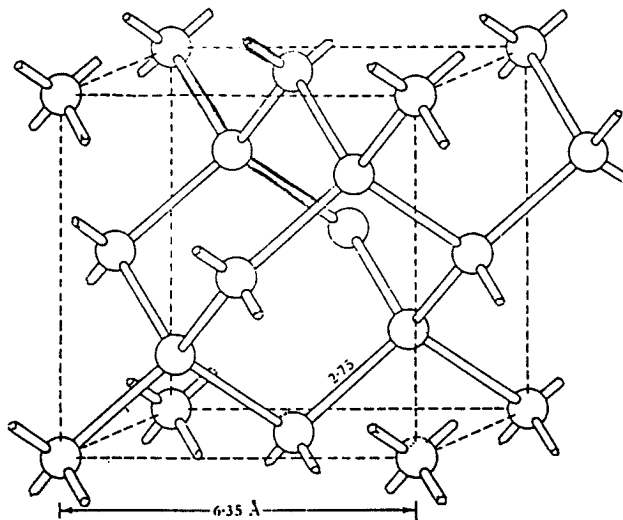


Abb. 3: Kubische Struktur I_c von H₂O-Eis aus [15]

In [16] konnte gezeigt werden, daß es keine wesentlichen Unterschiede im IR-Spektrum der drei Phasen I_a, I_c und I_h gibt. Ausführliche IR-Spektren von der Region 3600-2200 cm⁻¹ von sechs verschiedenen Eisarten sind in [17] wiedergegeben (I_{VIII} ; I_{VII} ; I_{VI} ; I_a ; I_c ; I_h).

Die Länge der Elementarzelle beträgt bei 171 K $a_0 = 513$ pm [26]. Daraus folgt eine Dichte von $0.834 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Die intermediär metastabile Phase besteht aus einer nach Maßgabe der Temperatur variablen Mischung der amorphen und der kubischen Phase. Sill et al. [27] stellten fest, daß bei einer Temperatur von ca. 80 K nur maximal 14% Ammoniak in Form der kubischen Modifikation vorliegen. Eine Tabelle über die Untersuchungen des Ammoniaks mit verschiedenen Modifikationen ist in [25] wiedergegeben.

2.3 Struktur von CO_2 -Eis

Gasförmiges CO_2 ist der wesentliche Bestandteil der Venusatmosphäre [20]. Auf dem Mars konnten Kohlendioxid-Einschlußverbindungen (Clathrate) nachgewiesen werden [28].

CO_2 -Eis kristallisiert in der kubischen Struktur (Abb.5), [29,30]. Eine weitere Modifikation, die bei C. Hoenig [31] beschrieben wurde, konnte nicht bestätigt werden. Die Kohlenstoffatome der einzelnen, linearen Moleküle liegen parallel zu den Raumdiagonalen des Würfels (Abb.5), [32]. Die Länge der Elementarzelle beträgt bei 83 K $a_0 = 557.5$ pm. Die Dichte von CO_2 beträgt bei 77 K $1.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und bei 20 K $1.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.4 Struktur von CH_4 -Eis

Methan ist die Form des Kohlenstoffs, die in den kalten galaktischen Nebeln thermodynamisch am stabilsten ist. Es kommt fest nur auf den kältesten Planeten - wie Pluto - oder eventuell in Kometen vor [11].

Methan bildet bei Temperaturen unter 20 K ein kubisch - flächenzentriertes Gitter (Abb.6) [29,33-35]. Die Elementarzelle hat die Länge $a_0 = 589$ pm [29], die Dichte beträgt bei 20 K $0.426 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [36]. Während bei den anderen Substanzen ($\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$) die amorphe Phase durch Abkühlung auf niedrige Tem-

peraturen entsteht, erhält man eine amorphe Phase von Methan durch Erwärmung [37].

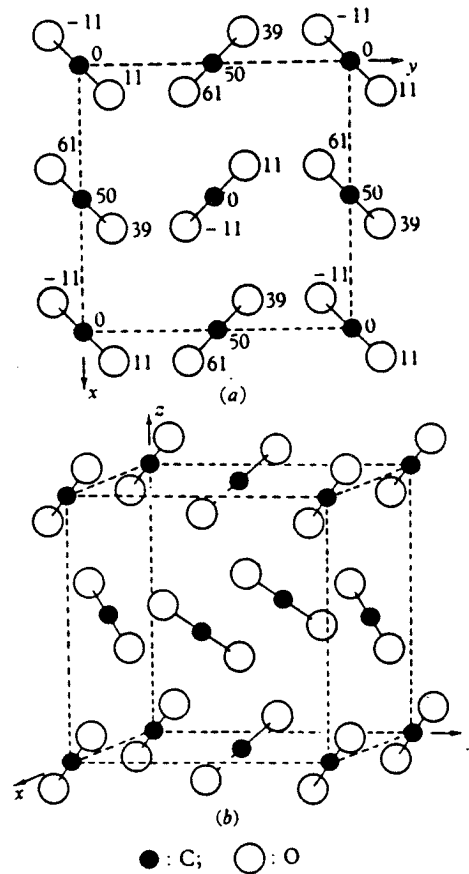


Abb. 5: Kubische Struktur des CO_2 aus [32], (a) Projektion der Elementarzelle auf die x - y -Ebene. (Die Koordinaten in der z -Richtung sind in $c/100$ Einheiten angegeben.); (b) Räumliche Darstellung dieser Struktur

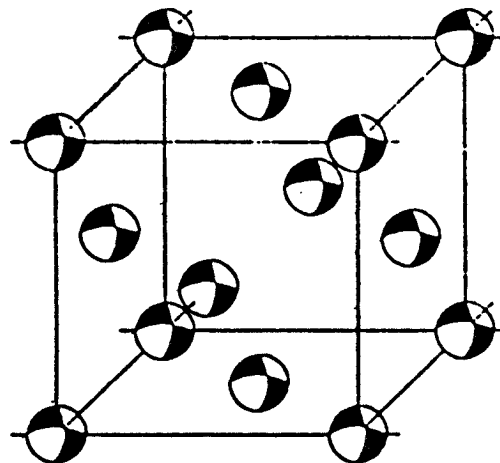


Abb. 6: Kubische Struktur des CH_4 aus [38]

2.5 Clathrate

Clathrate sind Einschlußverbindungen von Gasen in den Hohlkörpern von Eis. Es gibt zwei grundsätzliche Strukturen. Struktur I hat eine 1200 pm große kubische Elementarzelle, die 46 Moleküle Wasser und 8 Hohlräume enthält [6]. Sie besitzt zwei verschiedene Arten von Hohlräumen - solche, in die Moleküle mit einem Durchmesser ≤ 510 pm passen und andere, in denen Moleküle mit einem Durchmesser von 510 bis 580 pm Platz finden. Struktur I gibt mit CH_4 die ideale Formel von $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$.

Struktur II hat eine 1700 pm große kubische Elementarzelle, die 136 Wassermoleküle, 8 große und 16 kleine Hohlräume hat [6]. In die großen Hohlräume passen Moleküle mit einem Durchmesser von höchstens 670 pm. Die kleineren ähneln denen in Struktur I. Früher wurden Clathrate als Kometenbestandteile oft diskutiert. Wegen der Erfordernis höherer Drucke bei der Entstehung wird ihre Existenz heute für weniger wahrscheinlich gehalten. Das Phasendiagramm für Methanhydrate ist in Abb. 7 wiedergegeben (aus [6]).

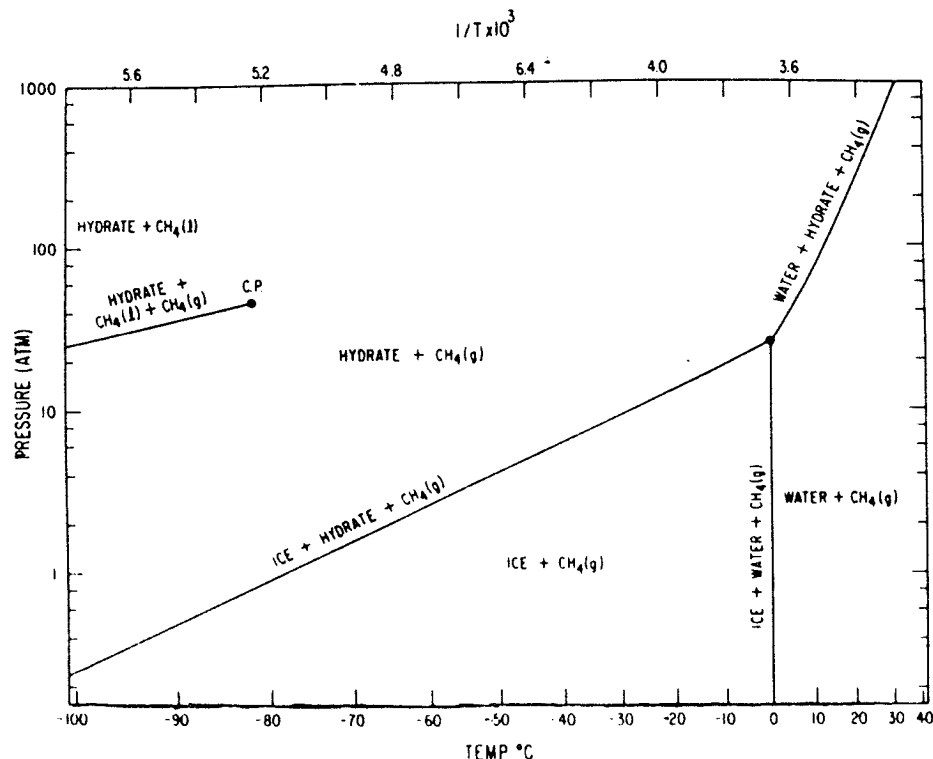


Abb. 7: Temperatur-Druckdiagramm von Methanhydraten aus [6]

2.6 Feste Phasen von Wasser-Ammoniak-Mischungen

Mischungen von Wasser und Ammoniak weisen bei tiefen Temperaturen je nach Stoffmengenanteil des Ammoniaks verschiedene Zusammensetzung auf [6,19]. Daß diese Ammoniak-Hydrate keine Clathrate, sondern Verbindungen sind, konnte in [26,39] bewiesen werden. Abb. 8 zeigt das Phasendiagramm von $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Die Kristallstruktur des Systems $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ scheint aus einem durch Wasserstoffatome gebundenen Netzwerk zu bestehen, in dem ein NH_3 -Molekül durch eine starke N-H-O-Bindung von 284 pm Länge und drei schwächeren Bindungen mit H_2O verbunden ist. Das zweite NH_3 -Molekül ist über eine einzelne N-H-O-Bindung mit einer Länge von 284 pm mit H_2O verbunden [40]. Im System $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind die H_2O -Moleküle über Wasserstoffbindungen als Ketten verknüpft. Die Ketten werden dann durch NH_3 -Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Es gibt keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei NH_3 -Molekülen [40].

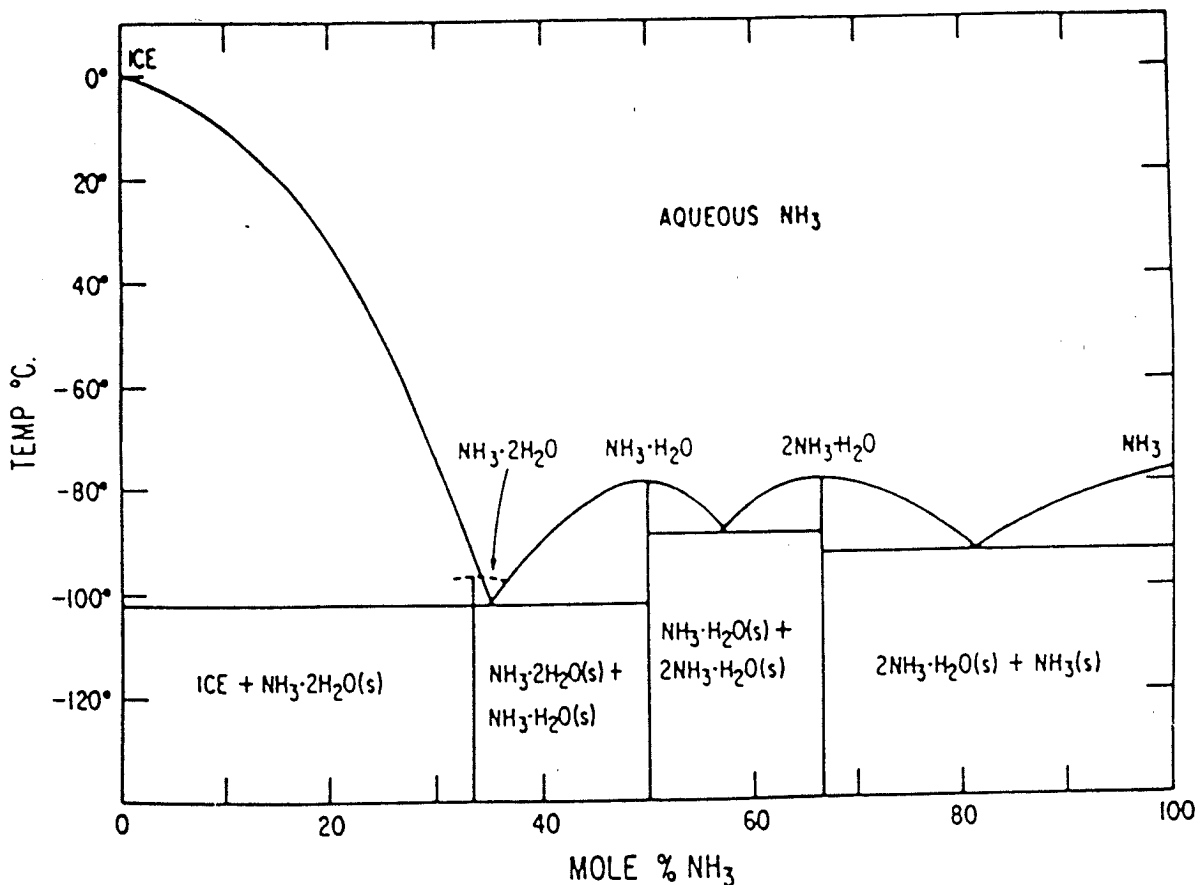


Abb. 8: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ aus [6]

2.7 Fundamentale Schwingungen und Tieftemperaturspektroskopie

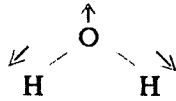
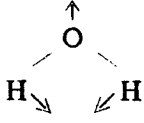
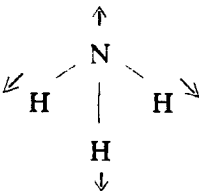
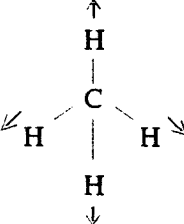
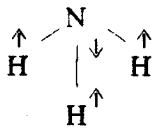
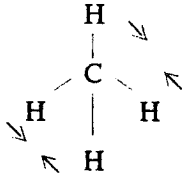
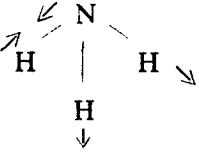
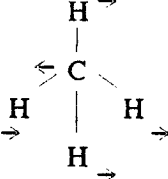
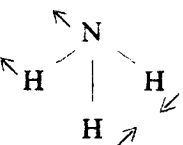
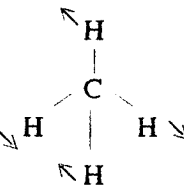
Die Anfänge der IR-spektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen gehen bis ins letzte Jahrhundert zurück [41,42]. Sie begannen mit der Entdeckung, daß viele Festkörper zwischen 70 und 90 K durch Anregung von Licht- und Röntgenstrahlung eine stärkere Lumineszenzintensität und eine längere Lebensdauer der angeregten Zustände aufweisen. Zunächst wurde nur in Emission gearbeitet, später erst, nachdem man einige experimentelle Schwierigkeiten überwunden hatte, begann die Tieftemperaturspektroskopie in Absorption. Anfang der 50-er Jahre wurden Untersuchungen zur Stabilisierung freier Radikale mit Nachdruck vorangetrieben [43]. Es wurde speziell für die IR-Spektroskopie die Matrixisolationsmethode entwickelt. In dieser Technik werden chemisch reaktive oder instabile Spezies in Feststoffmatrices (z.B. Xe, Ar, N₂) bei tiefen Temperaturen bis zur spektroskopischen Untersuchung stabil gehalten [25,44-50]. Das Hauptanwendungsgebiet dieser Methode liegt vor allem in der systematischen Untersuchung von Radikalen.

Eine besondere Ergänzung der Matrixisolationstechnik ist die Implantation von Ionen in Festkörpern bei tiefen Temperaturen [25,51-54]. Der Vorteil dieser Methode liegt in der größeren Variationsmöglichkeit der Matrices, da sie gleichzeitig als Reaktions- und als Isolationsmedium dienen können. Die nachfolgende Aufstellung gibt einige wichtige Schwingungsarten der IR-Spektroskopie an (vgl. Tabelle 1).

Fundamentale Schwingungen :

- ν_1 - symmetrische Valenzschwingung
- ν_2 - symmetrische Deformationsschwingung
- ν_3 - asymmetrische Valenzschwingung
- ν_4 - asymmetrische Deformationsschwingung

Tab. 1: Zusammenstellung einiger wichtiger Schwingungsarten für H_2O , CO_2 , NH_3 und CH_4

<u>Schwingung</u>	<u>CO_2</u>	<u>H_2O</u>
ν_1	$\leftarrow \text{O} = \text{C} = \text{O} \rightarrow$	
ν_2	$\text{O} = \overset{\uparrow}{\text{C}} = \text{O}$ $\downarrow \qquad \qquad \downarrow$	
ν_3	$\overset{\leftarrow}{\text{O}} = \overset{\rightarrow}{\text{C}} = \overset{\leftarrow}{\text{O}}$	
	<u>NH_3</u>	<u>CH_4</u>
ν_1		
ν_2		
ν_3		
ν_4		

Die folgenden Abbildungen geben die IR-Spektren von H_2O -Eis und gefrorenem Ammoniak bei 6 bzw. 8 K und 77 K nach [25,55] wieder. Abb. 11 und 12 geben die IR-Spektren von CO_2 und CH_4 bei 77 bzw. 10 K wieder, die während dieser Arbeit angefertigt wurden.

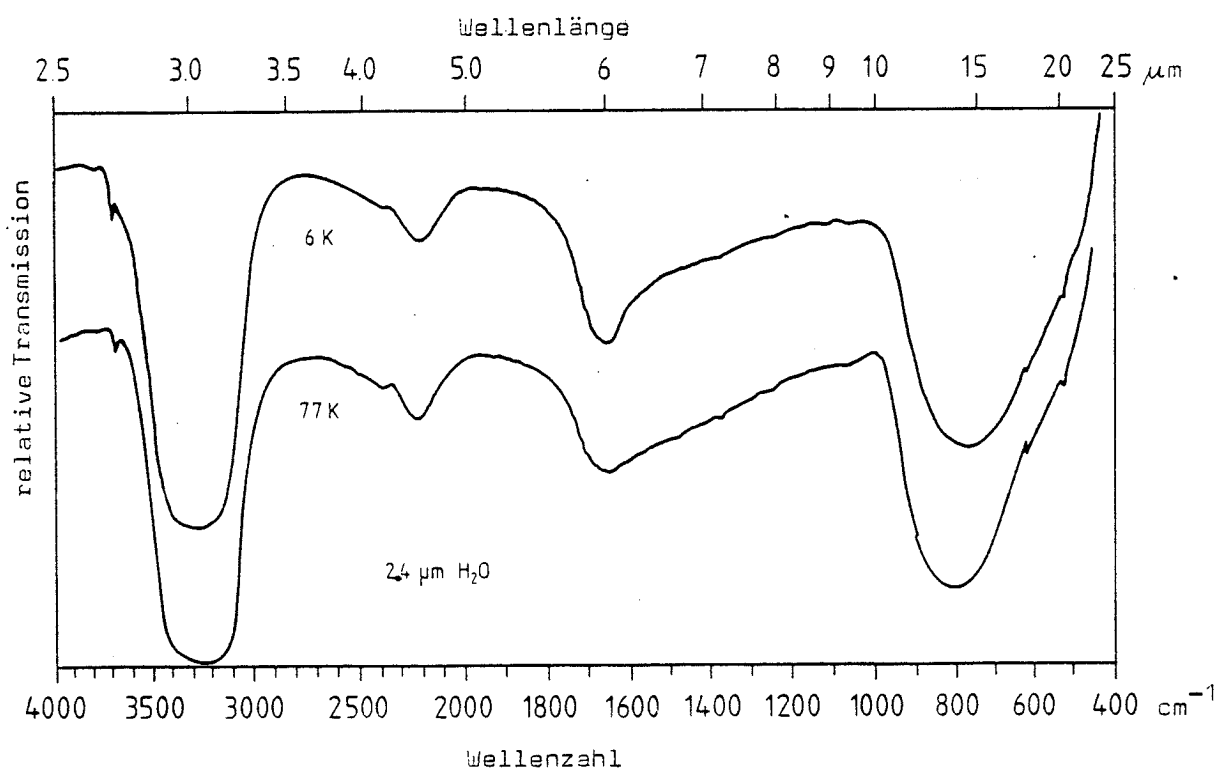


Abb. 9: IR-Spektrum von H_2O -Eis bei 6 und 77 K nach [55]
(Schichtdicke 2.4 μm)

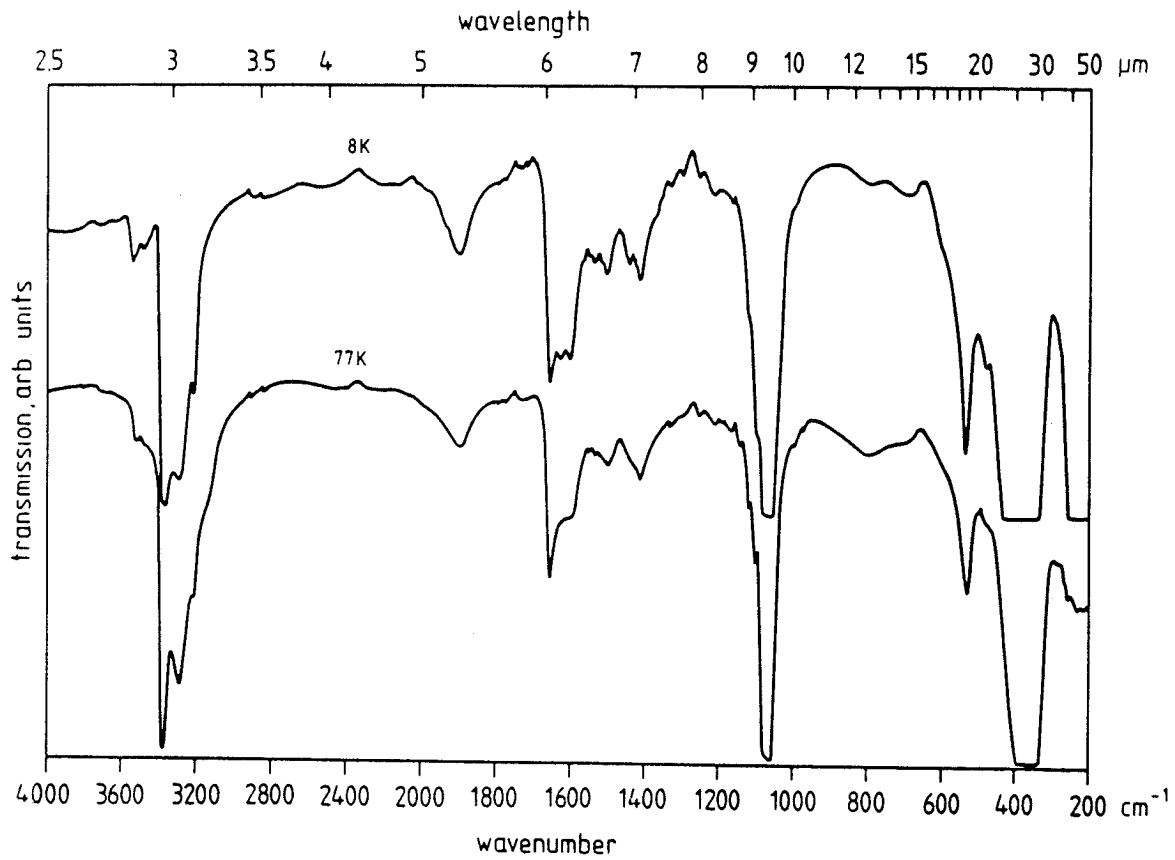


Abb. 10: IR-Spektrum von NH_3 -Eis bei 8 und 77 K nach [25]
(Schichtdicke 9.36 μm bzw. 5.36 μm)

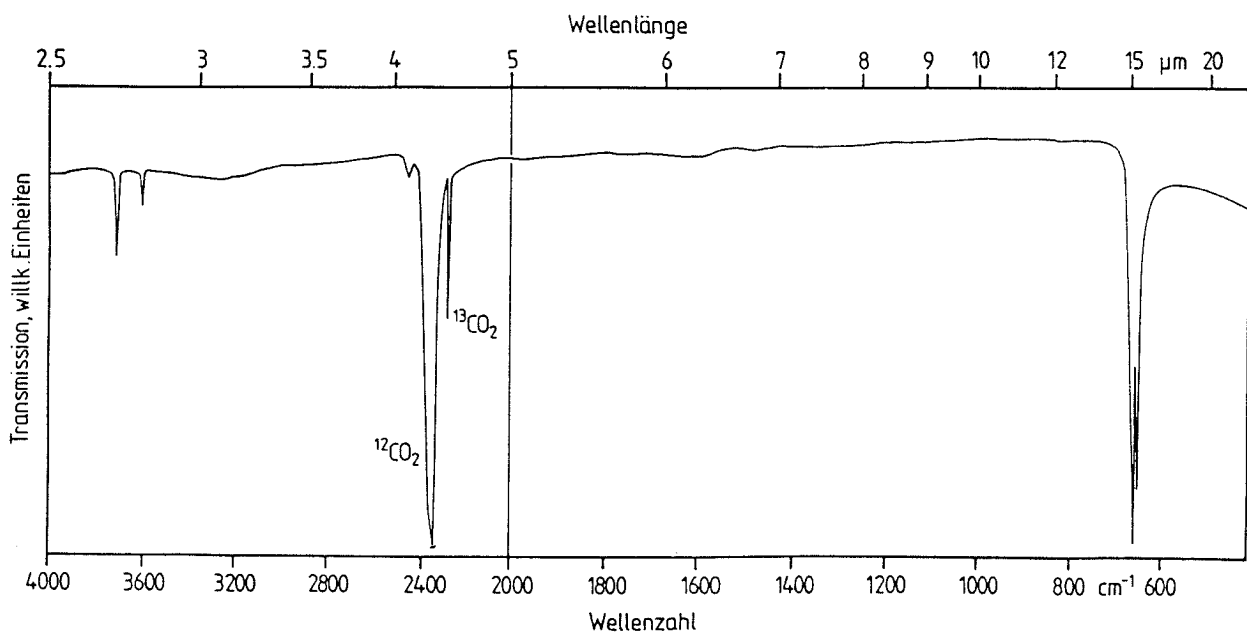


Abb. 11: IR-Spektrum von CO_2 bei 77 K

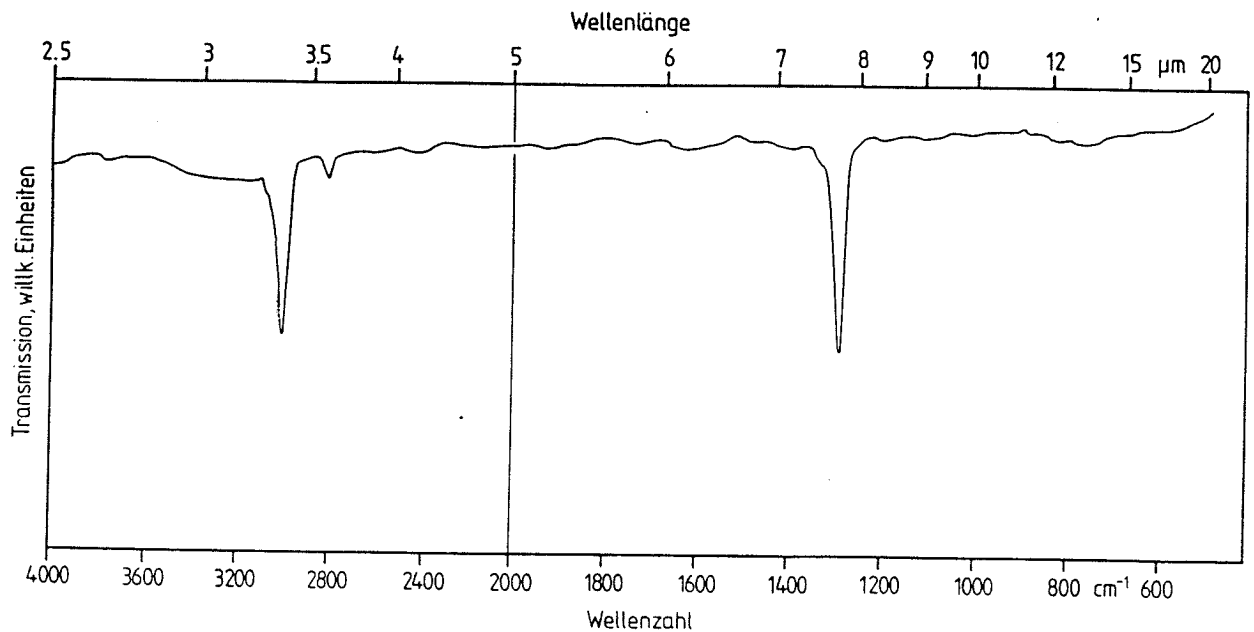


Abb. 12: IR-Spektrum von CH₄ bei 10 K

Wasser und Ammoniak zeigen ein besonders linienreiches Spektrum, Methan und Kohlendioxyd haben dagegen nur sehr wenige intensive Peaks. In Mischungen von CH₄ oder CO₂ mit H₂O bzw. NH₃ oder in H₂O/NH₃-Mischungen sind daher Überlappungen der Banden möglich.

Die folgende Tabelle 2 gibt die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden der reinen Substanzen wieder.

Tabelle 2: Zuordnung der Absorptionsbanden

Wellenzahl cm ⁻¹	*Intensität	Zuordnung
a) Wasser-Eis nach [17,56,57]		
850	s	ν_L
1585	w	ν_2
2225	w	3 ν_L
3210	vs	ν_3
3360	m	ν_1
b) Ammoniak-Eis nach [23,57]		
1057	vs	ν_2
1650	m	ν_4
3210	vw	ν_1
3280	w	2 ν_4
3374	vs	ν_3
c) Kohlendioxyd-Eis nach [30]		
637	s	ν_2 ¹³ CO ₂
653	s	ν_2 ¹² CO ₂
2280	w	ν_3 ¹³ CO ₂
2344	vs	ν_3 ¹² CO ₂
3610	w	2 $\nu_2 + \nu_3$
3712	w	$\nu_1 + \nu_3$
d) Methan-Eis nach [36]		
1300	vs	ν_4
1350	w	$\nu_4 + \text{Gitterschwingung}$
1540	w	ν_2
2590	w	2 ν_4
2820	w	ν_1
3010	vs	ν_3
3060	w	$\nu_3 + \text{Gitterschwingung}$

*Intensität (vs - sehr stark; s - stark; m - mittel; w - schwach;
vw - sehr schwach)

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Materialien

Wasser : Mehrfach destilliertes Wasser wurde in einem geschlossenen Glas-
kolben durch wiederholtes Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und an-
schließendem Evakuieren und Auftauen entgast.

Verwendete Gase:

NH₃ – Reinheit 99.999%

CO₂ – Reinheit 99.99%

CH₄ – Reinheit 99.95%

von der Firma Messer-Griesheim. Die physikalischen Daten der verwendeten
Substanzen sind in Tab.3 dargestellt.

Tab. 3 : Physikalische Daten der untersuchten Gase aus [58]

Substanz	molare Masse g*mol ⁻¹	Schmelzpunkt K	Siedepunkt K	Dichte g*cm ⁻³
H ₂ O	18	273	373	1.00 (273 K)
NH ₃	17	195.4	239.5	0.87 (77 K)
CO ₂	44	215 *	195	1.67 (77 K)
CH ₄	16	90.6	111.6	0.427 (20 K)

* bei $5.2689 \cdot 10^3$ mbar

3.2 Gasmischkammer

Zum genauen Dosieren und Mischen der Gase mußte die in Abb. 13 gezeigte, 15 Liter fassende Gasmischkammer mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe auf ca. 10^{-6} mbar evakuiert werden. Zum Einfüllen der Gase diente ein Kapillarsystem, das von Ventilen geschlossen werden konnte. Insgesamt waren drei Gasbehälter angeschlossen und ein Vorratsbehälter mit dem oben beschriebenen entgasten Wasser. Vor jedem Mischvorgang wurde das Kapillarsystem evakuiert, so daß dort der gleiche Druck herrschte wie in der Gasmischkammer. Zum Anschließen der Gasbehälter und des Glaskolbens dienten Gaflon-Verschraubungen. Die Drucke der Gasmischungen konnten mit Hilfe eines mbar-Druckmeßgerätes (Fa. Baratron) genau ermittelt werden. Somit war eine exakte Dosierung der Mischungskomponenten möglich. Bei allen Versuchsreihen wurden die Gasproben ca. 20-30 min mit Hilfe eines Rotors gemischt. Zusätzlich wurde die Gasmischkammer mit Hilfe eines Heizbandes für 10 Minuten auf etwa 80° C erwärmt; danach ließ man über 1 Stunde abkühlen.

Die Druckwerte der hergestellten Gasmischungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tab. 4: Drucke der verwendeten Gasmischungen

a) System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$

Versuchs-Nr.	n(H ₂ O):n(NH ₃)	Druck		
		P _{H₂O}	P _{NH₃}	P _{ges.}
		mbar		
35- 37	1:1	14.4	14.4	28.8
41- 43	3:1	15.3	5.2	20.5
44- 46	1:5	5.3	26.0	31.3
47	1:9	3.3	27.5	30.8
49; 50	1:8	3.3	25.4	28.7
51- 53	3:2	15.1	10.1	25.2
102-104	2:3	12.0	18.0	30.0

Tab. 4 (Fortsetzung):

b) System $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

Versuchs-Nr.	$n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{CO}_2)$	Druck		
		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ mbar	P_{CO_2} mbar	P_{ges} mbar
54- 56	5:1	15.0	3.0	18.0
57; 58	3:1	15.2	5.4	20.6
59- 63	1:1	10.0	10.0	20.0
64- 67	1:1	14.7	14.7	29.4
68- 70	2:3	6.2	11.1	17.3
72- 74	1:3	4.2	12.8	17.0
75; 76	1:5	5.2	27.1	32.3
105; 106	3:2	15.0	10.0	25.0

c) System NH_3/CO_2

Versuchs-Nr.	$n(\text{NH}_3):n(\text{CO}_2)$	P_{NH_3} P_{CO_2} P_{ges}		
		mbar		
77- 79	5:1	25.7	5.1	30.8
80- 82	3:1	24.1	8.0	32.1
83- 85	1:1	15.5	15.5	31.0
86; 87	1:3	8.0	24.3	32.3
88- 90	1:5	4.4	22.0	26.4
92; 93	1:9	3.3	29.5	32.8
96- 98	2:3	12.1	18.2	30.3
99-101	9:1	28.8	3.2	32.0

d) System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$

Versuchs-Nr.	$n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{CH}_4)$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ P_{CH_4} P_{ges}		
		mbar		
107-109	4:1	20.0	5.0	25.0
110; 111	2:1	20.4	10.2	30.6
113; 114	3:2	15.4	11.4	26.8
117-119	2:3	10.8	16.3	27.1
120-123	1:2	13.0	26.0	39.0
124; 125	1:4	13.1	53.6	66.7
126; 127	1:1	13.0	13.0	26.0

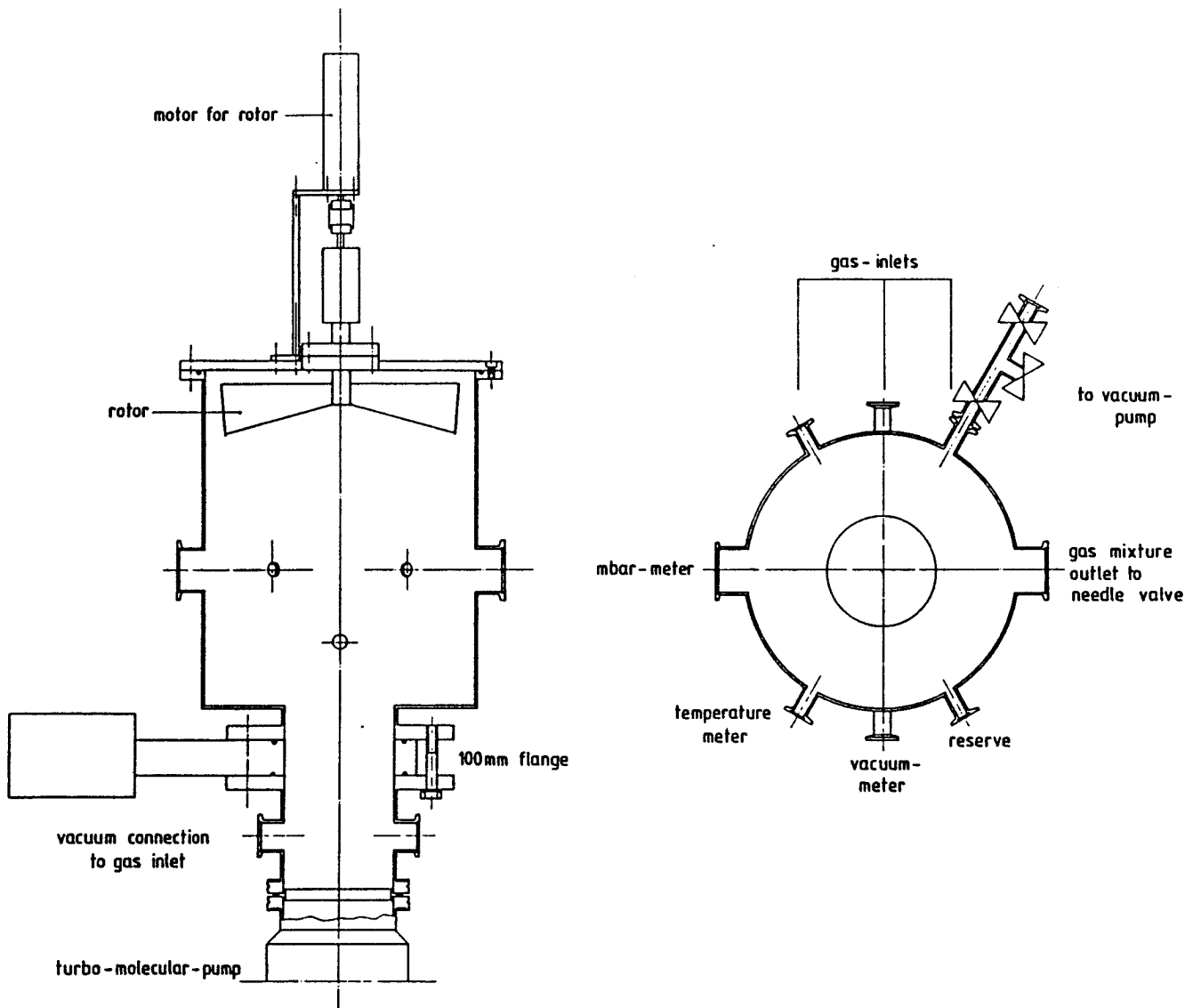


Abb. 13: Gasmischkammer aus [71]

3.3 Kryostat und Aufdampfvorrichtung

Die grundsätzliche Anordnung des Kryostaten folgt einer früheren Entwicklung eines optischen Kryostaten für Ionenimplantation [59]; siehe auch [25]. Der Kryostat der Firma L'Air Liquide besteht aus Edelstahl 321 seine kalten Teile aus OFHC-Kupfer. Er hat einen zylindrischen 2-Liter-Tank für flüssiges Helium und einen 5-Liter-Tank für flüssigen Stickstoff. Der Helium-tank wird durch einen Kupferflansch abgeschlossen. Eine Indiumfolie dichtet diesen Flansch ab und dient gleichzeitig zur besseren Wärmeleitung. An dem Kupferflansch ist der He-Kühlfinger befestigt, der 20*16*115 mm mißt. Zum besseren Wärmekontakt dient auch hier Indium. Der He-Kühlfinger hat eine rechteckige Öffnung von 10*16 mm, auf welcher mit Hilfe von Leitsilberpaste ein KBr-Einkristall (Querschnitt 2 cm², Dicke ca. 0.5-1 mm von der Fa. K. Korth, Kiel) befestigt wurde. Der Kristall diente als Substrat für die aufzudampfenden Eisschichten. Er mußte jeweils nach ca. 4-6 Versuchen wieder abgelöst und gereinigt oder durch einen anderen Einkristall ersetzt werden. Der vorher beschriebene He-Kühlfinger konnte mit einem durch den äußeren Tank mit flüssigem N₂ gekühltem Wärmeschutzschild umgeben werden. Für den optischen Durchgang dient eine 20*30 mm große Öffnung. Durch eine spezielle, in alle drei Raumachsen verschiebbare Halterung konnte der Kryostat genau im Strahlengang justiert werden. Vor jeder Kühlung wurde ein Vakuum von ca. $8 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt. Der Kryostatenkopf, der das Vakuumsystem nach außen hin abtrennt, ist mit der Aufdampfvorrichtung versehen (Abb 14). Der Kryostatenkopf selber dichtet durch zwei O-Ringe das System nach außen hin ab. Er hat drei Fenster, von denen die zwei gegenüberliegenden den optischen Strahlengang gewährleisten. Sie sind mit zwei KBr-Platten von 17*32*4 mm abgedichtet. Das dritte Fenster, das zur visuellen Beobachtung dient, ist mit einer Quarzplatte gleicher Größe verschlossen. Diese Platten sitzen in einem Rahmen, der durch sechs Schrauben gleichmäßig und spannungsfrei angezogen wird. Die Dichtung erfolgt über zwei O-Ringe. Die KBr-Fenster wurden nach je 7 bis 8 Versuchen gereinigt und poliert.

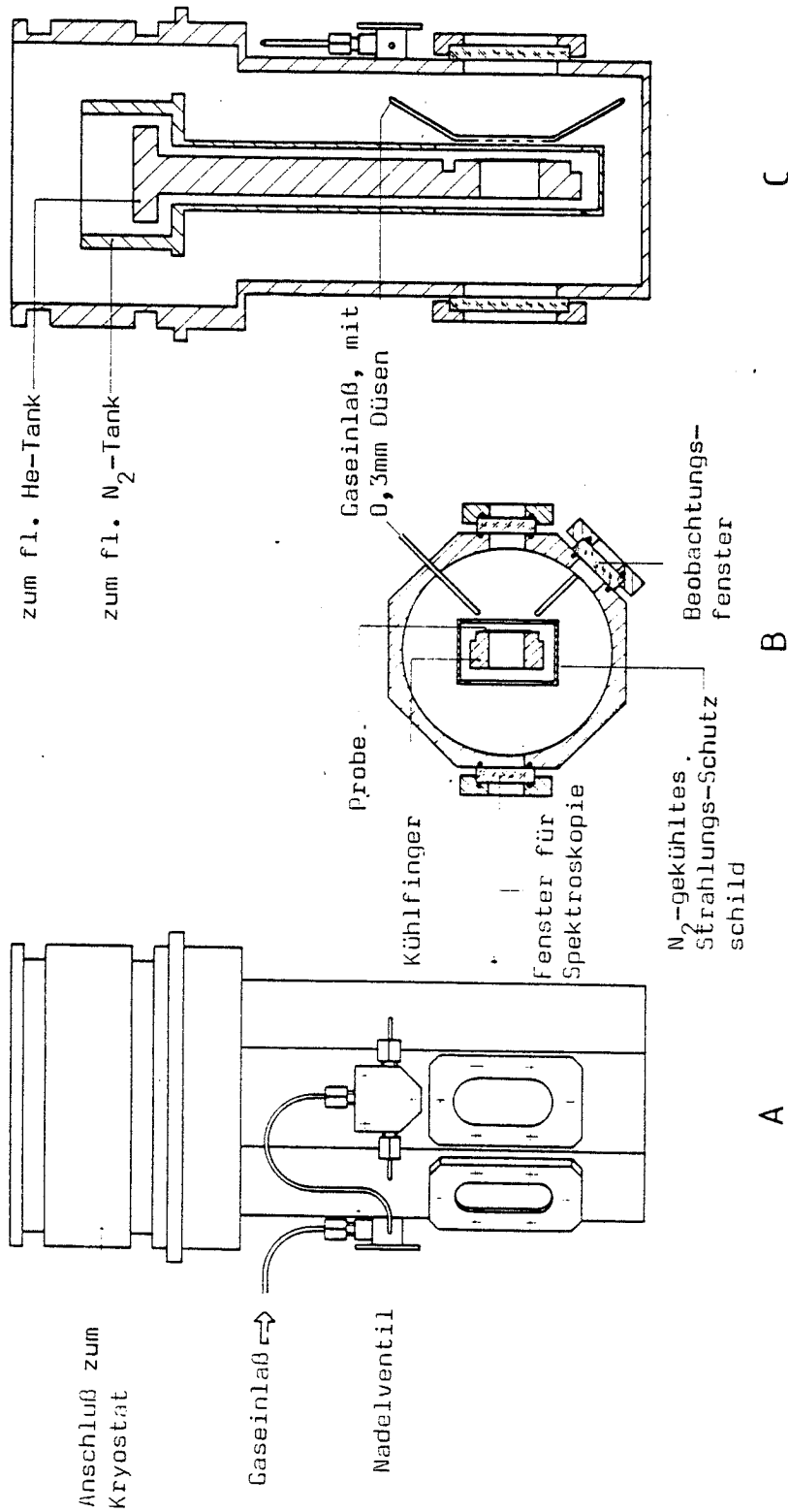


Abb. 14: Kryostatenkopf und Aufdampfvorrichtung

Zum Aufdampfen taucht eine Stahlkapillare in den Gasraum des vorher hergestellten Gasgemisches ein. Ein Nadelventil unterbricht oder variiert den Zustrom der Gasmischung. Der Gasstrom wird durch ein T-Stück geleitet und dort geteilt. Durch weitere Teilung oberhalb und unterhalb eines Fensters erreicht man eine weitere Halbierung und damit einen gleichmäßigen Zufluß von beiden Seiten der jeweiligen Aufdampfkapillare. Die beiden Stahlkapillaren, die beidseitig parallel zu dem KBr-Einkristall durch den Probenraum verlaufen, besitzen je 11 Gasdüsen (siehe Abb. 15). Diese sind auf den Kristall gerichtet. Die Öffnungen am Rande der Kapillare haben 0.2 mm Durchmesser und verändern sich über 0.3 auf 0.4 mm zur Mitte hin. Damit wird eine weitgehend homogene Bedampfung des Substrats erreicht.

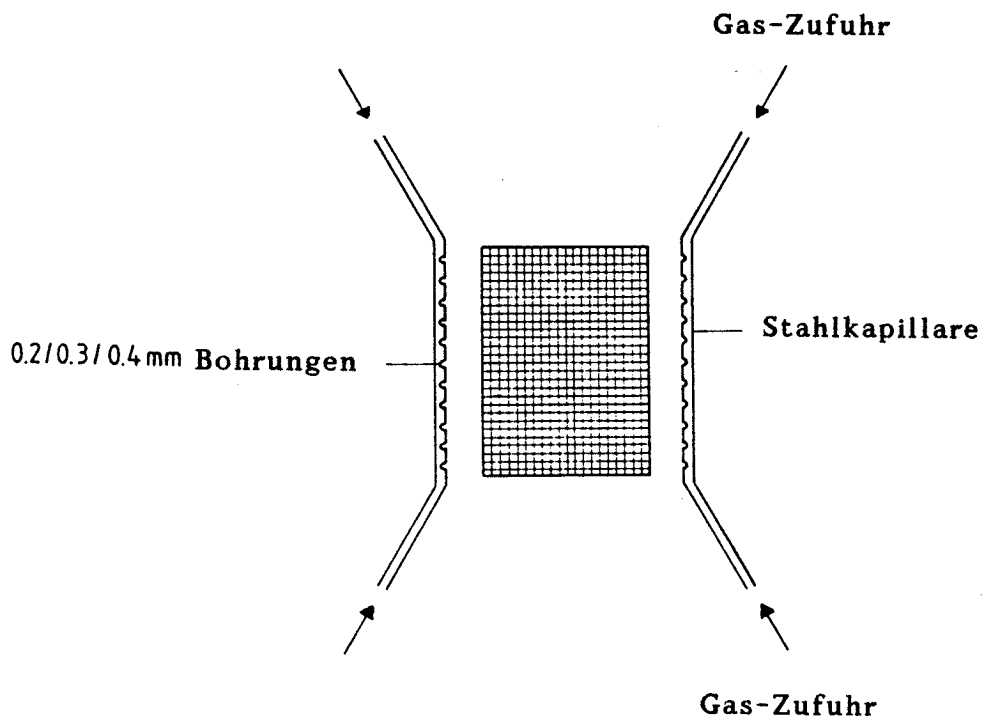


Abb. 15: Aufdampfkapillare mit Düsen

Zum Belüften des Vakuumsystems wurde He-Gas 5.0 verwendet. Argon kann nicht verwendet werden, da es sich wegen seines relativ hohen Siedepunktes schon bei 77 K am He-Finger direkt verflüssigt. Für die Versuche bei 77 K wurde jeweils der innere und der äußere Tank mit Flüssigstickstoff gefüllt. Der Wärmeschutzschild wurde bei diesen Versuchen nicht verwendet. Um eine Temperatur von 8 K zu erreichen, wurde der äußere Tank mit Flüssigstickstoff

aufgefüllt und der innere mit einer geringen Menge Flüssigstickstoff auf 80 K abgekühlt. Das überschüssige flüssige Stickstoff im innern Tank wurde mit trockenem Stickstoff ausgeblasen. Dann wurde der Helium-Zustrom in Gang gesetzt. Durch Entleeren der beiden Tanks nach Ende der Versuchsreihen erwärmte sich der Kryostat langsam über Nacht auf ca. 288-293 K. Durch diese langsame Erwärmung wurden Spannungen der Kryostatenteile durch allzu große Temperaturunterschiede vermieden. Ein Aufheizen der bis 8 K kalten Kupferteile mit Hilfe eines starken Föhns durch die leeren Kühltanks hätte wahrscheinlich zur Lockerung einiger Schrauben und zur Undichtigkeiten geführt.

3.4 Optische Spektroskopie

Zur spektroskopischen Untersuchung wurde ein IR-Spektrometer der Fa. Beckman-Instruments verwendet (Typ 4260). Ein dem He-Kühlfinger ähnlicher Kupferfinger wurde zu Beginn der Messungen in den Referenzstrahl eingebaut und ein KBr-Einkristall und zwei KBr-Fenster (wie im Kryostatenkopf) wurden zuvor auf ihn montiert. Somit konnten die Lichtverluste, die durch Streuung, Reflexion und Absorption an und in den KBr-Teilen und am Kupferfinger entstehen, ausgeglichen werden. Die Fenster und die KBr-Matrix wurden immer zusammen mit den KBr-Teilen des Kryostaten gereinigt. Die Messungen wurden in Transmission in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 200 cm^{-1} durchgeführt. Die Auflösung* des Gerätes beträgt bei 2400 cm^{-1} 0.7 cm^{-1} und bei 1000 cm^{-1} 0.3 cm^{-1} . Alle Spektren wurden mit einem Wellenzahlvorschub von 300 $\text{cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen. Vor jedem Versuch wurde ein Kontrollspektrum der KBr-Fenster und des KBr-Substrats bei Raumtemperatur aufgenommen. Zeigten sich Verunreinigungen, mußten sie durch Polieren und Reinigen beseitigt werden.

*Der Mindestabstand, den zwei Signale haben müssen, damit sie noch getrennt aufgenommen werden können.

3.5 Schichtdickenbestimmung

Die Berechnung der Schichtdicken erfolgte mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes, (vgl. auch [11,25,55,60]).

Es gilt allgemein:

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-\alpha * d)} \quad (1)$$

wobei

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (2)$$

α läßt sich durch:

$$\alpha = 4 * \pi * \bar{\nu} * k \quad (3)$$

ausdrücken.

Daraus ergibt sich:

$$\ln T = - 4 * \pi * \bar{\nu} * k * d \quad (4)$$

T – Transmission

α – Absorptionskoeffizient

d – Schichtdicke

k – Extinktionskoeffizient

$\bar{\nu}$ – Wellenzahl

Die Werte für k und die entsprechenden Literaturstellen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Optische Daten der ausgewerteten Peaks

Substanz	Wellenzahl cm ⁻¹	Extinktionskoeffizient	Literatur
H ₂ O (80 K)	3220	0.8155	[61,62,63]
	1600	0.0576	
	850	0.3090	
H ₂ O (50 K)	3260	0.6810	[63]
	1660	0.0743	
	850	0.4217	
H ₂ O (20 K)	3290	0.4839	[63]
	1670	0.0961	
	760	0.4496	
NH ₃ (188 K)	3370	0.1760	[64]
	1640	0.1540	
	1040	1.2090	
NH ₃ (80 K)	3370	0.6600	[27,63]
	1650	0.0630	
	1060	1.5000	
NH ₃ (20 K)	3380	0.2008	[63]
	1630	0.0765	
	1070	0.5402	
CH ₄ (20 K)	3010	0.2684	[36]
	1300	0.6700	
CO ₂ (80 K)	2350	1.5408	[60]
CO ₂ (20 K)	2350	2.9951	[63]

Für die Berechnung konnten nur die Peakmaxima herangezogen werden, die scharf genug voneinander getrennt waren. Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ konnten nur die Peaks bei 1090 cm^{-1} für NH_3 und 830 cm^{-1} für H_2O ausgewertet werden, da die andern Peakmaxima zu eng beieinander lagen. In den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ und NH_3/CO_2 konnten wegen des linienarmen CO_2 -Spektrums alle Peaks zur Auswertung herangezogen werden, wenn sie im Meßbereich lagen. Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ blieb der CH_4 -Peak bei 3010 cm^{-1} wegen des breiten H_2O -Peaks bei 3290 cm^{-1} von der Berechnung ausgeschlossen. Eine besondere Schwierigkeit trat bei CO_2 auf. Da der $^{12}\text{CO}_2$ -Peak sehr intensiv war und in den Bereich geringer Transmission ($\geq 20\%$) kam, konnte dieses Maximum nicht immer zur Berechnung berücksichtigt werden. Die Peaks bei 640 und 650 cm^{-1} wurden durch den internen Filterwechsel im IR-Spektrometer teilweise verfälscht. Daher blieb nur die Möglichkeit, den $^{13}\text{CO}_2$ - Peak bei 2280 cm^{-1} auszuwerten. Yamada et al. [60] berichten, daß der $^{12}\text{CO}_2$ - Peak und der $^{13}\text{CO}_2$ - Peak den gleichen Absorptionskoeffizienten besitzt. Somit müßte zur Berechnung der Schichtdicken aus den $^{13}\text{CO}_2$ - Peaks nur die natürliche Häufigkeit des ^{13}C berücksichtigt werden. Berechnungen auf der Basis der Peakhöhen ergaben jeweils eine viel zu dicke CO_2 - Schicht. Um dies genauer zu kontrollieren, wurden reine CO_2 - Spektren mit unterschiedlichen Aufdampfzeiten - und somit mit unterschiedlichen Schichtdicken - aufgenommen. Nach Auswertung der Peaks bei 2350 bzw. 2280 cm^{-1} ergab sich, daß die Schichtdicken, die von dem $^{13}\text{CO}_2$ - Peak ausgerechnet wurden, um einen Faktor 10 größer waren als die von $^{12}\text{CO}_2$ berechneten Schichtdicken. Um festzustellen, ob ^{13}C wirklich mit einer 1.11%-iger Häufigkeit aufgedampft worden war, wurden die Peaks aus dem Meßpapier ausgeschnitten und gewogen. Es stellte sich heraus, daß die Transmissionen des schmalen ^{13}C -Peaks und des breiten ^{12}C -Peaks nicht das Verhältnis der Isotopenhäufigkeit wiedergeben. Sie ist nur aus der Fläche der Peaks zu erkennen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Für die Häufigkeit von $^{13}\text{CO}_2$ wurde ein Durchschnittswert von $1.27\% \pm 0.05$ errechnet.

Die Schichtdickenberechnung in den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ und NH_3/CO_2 erfolgte unter Berücksichtigung des Faktors 10 (s.o.), wenn die Schichtdicke über den ^{13}C -Peak (Transmission) bestimmt wurde.

Tab. 6 : Häufigkeit von ^{13}C aus CO_2 - Spektren über Wichtung der Peakflächen

Nr	Masse der Peakflächen		"Häufigkeit" ^{13}C
	$^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2$	$^{13}\text{CO}_2$	
	g	g	%
1	0.10750	0.00154	1.43
2	0.15733	0.00203	1.29
3	0.18996	0.00247	1.30
4	0.39874	0.00423	1.06

Mit Hilfe der ausgerechneten Schichtdicken ließ sich nun der Stoffmengenanteil bestimmen:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad (6)$$

$$m_1 = \rho_1 * V_1 \quad (7)$$

$$V_1 = f * d \quad (8)$$

$$x_1 = \frac{\frac{\rho_1}{M_1} * d_1 * f}{\left[\left(\frac{\rho_1}{M_1} * d_1 \right) + \left(\frac{\rho_2}{M_1} * d_2 \right) \right] * f} \quad (9)$$

x_i – Stoffmengenanteil der Komponente i

n_i – Stoffmenge der Komponente i

m – Masse

M – molare Masse

ρ_i – Dichte der Komponente i

V – Volumen

f – Fläche des vom IR-Strahl durchleuchteten KBr-Einkristalls

d_1 – Schichtdicke der schwererflüchtigen Komponente

d_2 – Schichtdicke der leichterflüchtigen Komponente

3.6 Kondensationsverhalten von reinem H_2O und NH_3

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Aufdampfzeit von reinem H_2O bzw. NH_3 bei 77 K sind in den Abb. 16 bzw. 17 (aus [25]) wiedergegeben. Zu erkennen ist der fast lineare Anstieg der Kurven und nach ca. 20-40 min ein flacher werdender Verlauf. Die Gründe für diese Abflachung der Kurven, also für eine geringere Gaskondensation, sind wahrscheinlich ein geringerer Kälte-transport durch die dickeren Eisschichten oder ein Herabfallen von kleinen Eisteilchen, bzw. Abblättern von Schichten.

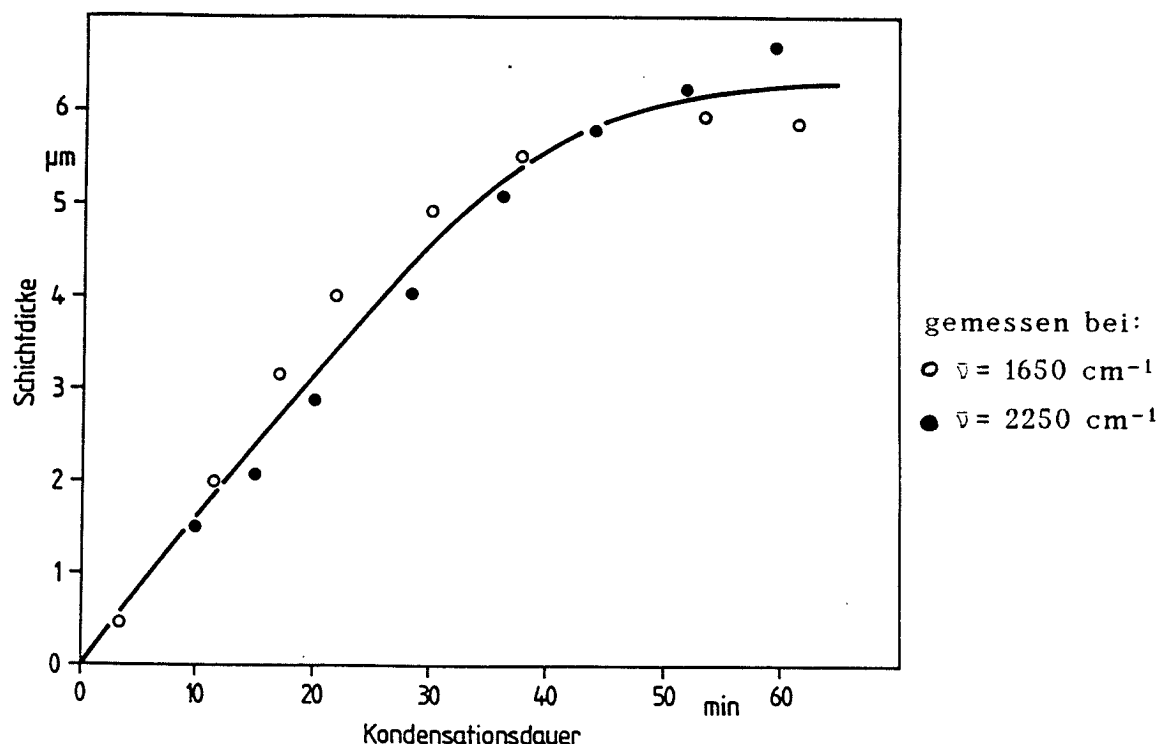


Abb. 16: Abhängigkeit der H_2O -Schichtdicke von der Zeit

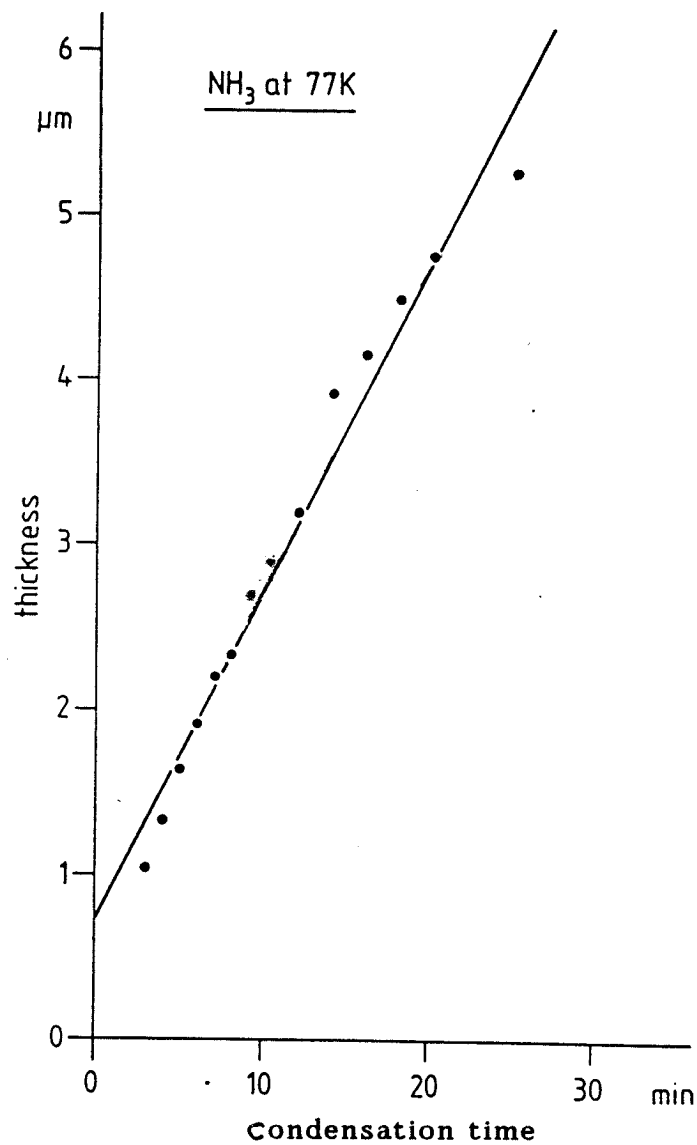


Abb. 17: Abhängigkeit der NH₃-Schichtdicke von der Zeit, aus [25]

3.7 Temperaturmessung

Zur Messung der Temperatur wurden folgende Widerstände verwendet:

a) für $T \geq 30 \text{ K}$ ein Platinwiderstand der Firma Degussa/Hanau

$R(272) = 100 \Omega$

b) für $T \leq 35 \text{ K}$ ein Kohlewiderstand

$R(272) = 100 \Omega$

Die Widerstände wurden mit Hilfe von STYCAST in eigens dafür gefräste Kanäle auf dem He-Kühlfinger befestigt. STYCAST ist ein Zweikomponentenharz, das besonders gut wärmeleitend, aber sehr schlecht elektrisch leitend und relativ gut vakuumfest ist. Die Messung erfolgte über eine sogenannte Vierpunkt-Widerstandsmessung, die darin besteht, daß ein konstanter Strom von $100\ \mu\text{A}$ durch den Platinwiderstand oder von $10\ \mu\text{A}$ durch den Kohlewiderstand geschickt wurde. Mit Hilfe einer Eichkurve (aus [51]) konnten durch die gemessenen Widerstandswerten die Temperatur abgelesen werden. Um den Drahtwiderstand nicht mitzumessen, wurde für die Vierpunkt-Widerstandsmessung vier lackisolierte Kupferdrähte ($\Phi\ 0.2\ \text{mm}$, Länge $2.10\ \text{m}$) je Widerstand um den He-Kühlfinger und um den N_2 -Finger gewickelt. Die Temperatur, die gemessen wurde, war nicht die Temperatur der Eisschichten, sondern nur die Temperatur des Kühlfingers in unmittelbarer Nähe der Probe. Da es sich bei den Proben um Nichtleiter handelt, sind die Wärmeleitfähigkeitkonstanten nicht gut bekannt. Aber durch frühere Abschätzungen der Wärmeleitfähigkeitkonstanten [51] ist festgestellt worden, daß die Temperatur der Probe aber nicht wesentlich über der des Kryostatenfingers liegt.

3.8 Mögliche Fehlerursachen

Eine Fehlerquelle könnte Lufteintritt während des Einfüllens der Gasmischungen in einen Vorratsbehälter sein, da die Verschraubungen durch das häufige Befestigen undicht werden können. Einen weiteren Lufteintritt kann das Septum dieses Behälters verursachen, da hier die am Kryostatenkopf befestigte Stahlkapillare eingebracht wird. Durch das oftmalige Durchdrücken der Kapillare kann das Septum nach einiger Zeit nicht mehr genug abdichten. Um diesen Fehler zu verhindern, wurde eine hergestellte Gas Mischung sofort zu den Versuchen herangezogen. Des weiteren kann eine geringe Entmischung der Gase an den Auslaßdüsen der Kryostatenkapillaren stattfinden. Dadurch wird eine optimale Kondensation der Gas Mischung verhindert. Eine weitere Fehlerquelle entsteht durch die Auswertung der Spektren, die zur Berechnung

der Schichtdicken herangezogen werden. Es muß eine Grundlinie in den einzelnen Spektren festgelegt werden, von der man die Peakhöhe bestimmt und somit die Transmission ermitteln kann.

4. ERGEBNISSE

4.1 Auswahl von Spektren einiger Eismischungen

In den folgenden Abbildungen (Abb.19-22) sind Beispiele für Spektren einiger Eismischungen wiedergegeben. Sie wurden mit einem Wellenzahlvorschub von $300 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen. Erkennbar ist die unterschiedliche Lage vergleichbarer Banden in den verschiedenen Systemen je nach Mischungspartner eines Stoffes. So liegt das Peakmaximum der ν_L -Schwingung von H_2O bei 77 K im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ($x_{\text{NH}_3}=0.242$) bei 830 cm^{-1} und im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ($x_{\text{CO}_2}=0.285$) bei 800 cm^{-1} . Im reinen H_2O -Eis liegt das Maximum bei 850 cm^{-1} . Eine ähnliche Aussage läßt sich auch für die anderen Peakmaxima von H_2O in diesen Systemen machen (z.B. in $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ $\nu_3 = 3260 \text{ cm}^{-1}$ ($x_{\text{NH}_3}=0.242$); in $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ $\nu_3 = 3240 \text{ cm}^{-1}$ ($x_{\text{CO}_2}=0.285$); in reinem H_2O -Eis $\nu_3 = 3210$). Auch bei NH_3 sind diese Effekte zu beobachten. Das Peakmaximum der ν_2 -Schwingung, das im reinen NH_3 -Spektrum bei 1057 cm^{-1} liegt, wird im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ($x_{\text{NH}_3}=0.242$) der Wellenzahl 1095 und im System NH_3/CO_2 ($x_{\text{CO}_2}=0.269$) der Wellenzahl 1060 zugeordnet. Dieser Peak zeigt in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ eine stärkere Verbreiterung als in dem System CO_2/NH_3 . CO_2 hat bei NH_3 einen kleineren Einfluß auf die Peakverschiebung als H_2O . Kleinere Verschiebungen der Peakmaxima in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind nur in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ zu beobachten (siehe Abb. 18). Für das CO_2 sind Peakverschiebungen in den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ und NH_3/CO_2 nicht feststellbar. Das Peakhöhen-Verhältnis $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ entspricht nicht dem natürlichen Häufigkeitsverhalten der beiden Isotope. Der $^{13}\text{CO}_2$ -Peak ist wesentlich schlanker als der $^{12}\text{CO}_2$ -Peak. Hier deutet sich eine durch die Massenunterschiede bedingte geringere Anbindung der $^{13}\text{CO}_2$ -Schwingungen an die Gittermoden des $^{12}\text{CO}_2$ an. Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ bei 10 K sind die H_2O -Banden schon wegen der tieferen Temperatur gegenüber den Spektren bei 77 K verschoben. Die ν_L -Schwingung von reinem H_2O -Eis hat bei 10 K ihr Maximum bei 760 cm^{-1} (bei 77 K 850 cm^{-1}); das Maximum des ν_3 -Peak liegt bei 3290 cm^{-1} (bei 77 K 3220 cm^{-1}). Die Form der CH_4 -Peaks in den $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ Mischungen war schlanker als bei reinem CH_4 (vgl. Abb.12,22). Hier deutet sich ein Effekt der Matrixisolierung an.

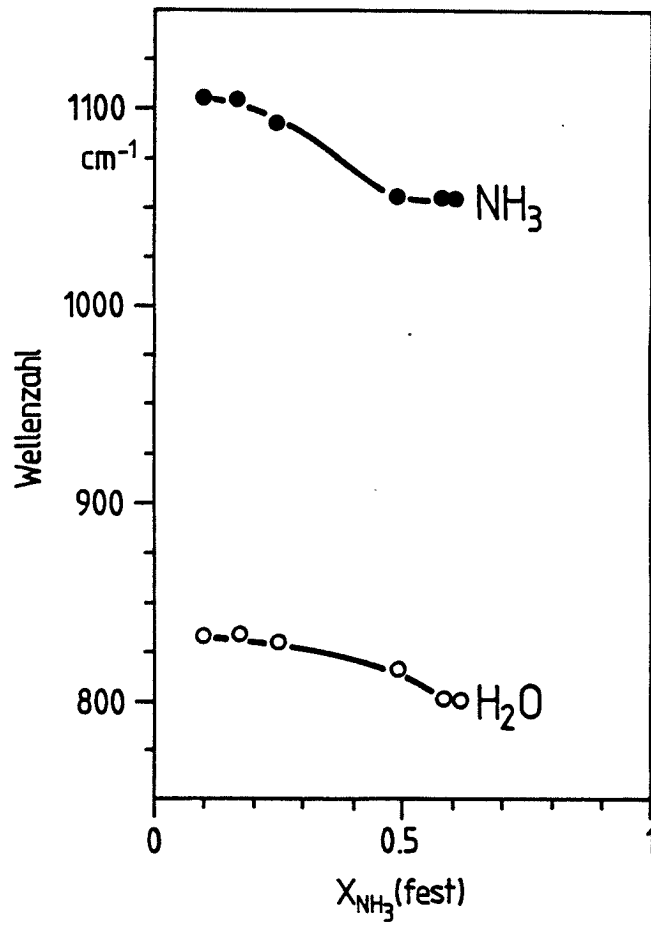


Abb. 18: Abhängigkeit der Peakmaxima von H_2O und NH_3 im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ von $x_{\text{H}_2\text{O}}$ und x_{NH_3}

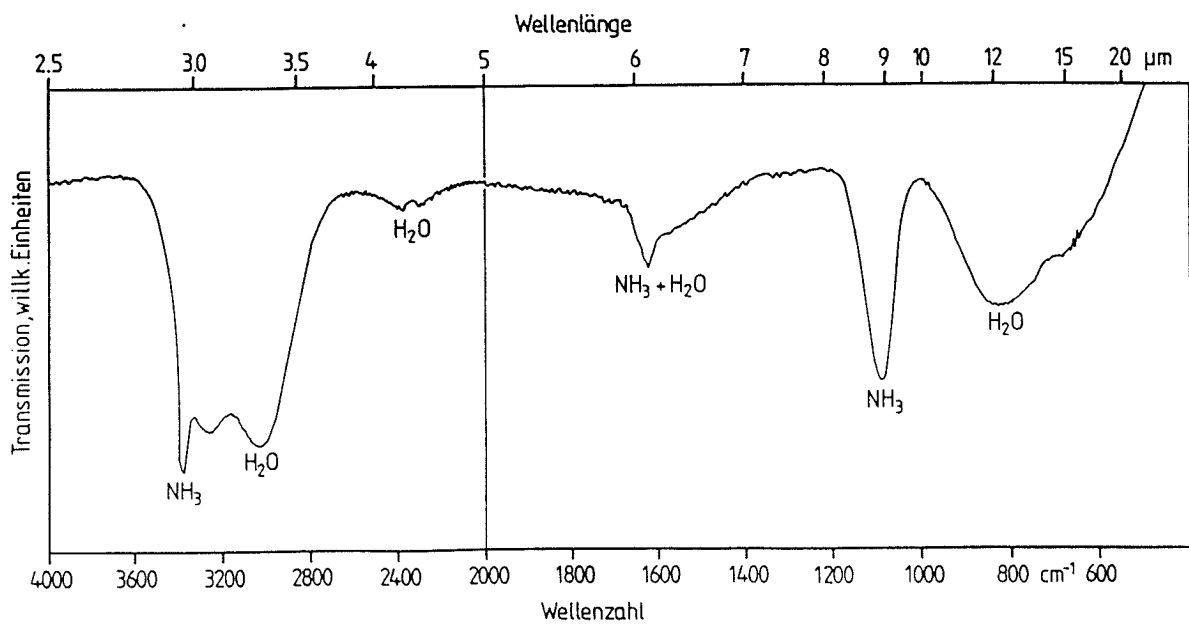


Abb. 19: IR-Spektrum von $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ($x_{\text{NH}_3}=0.242$) bei 77 K

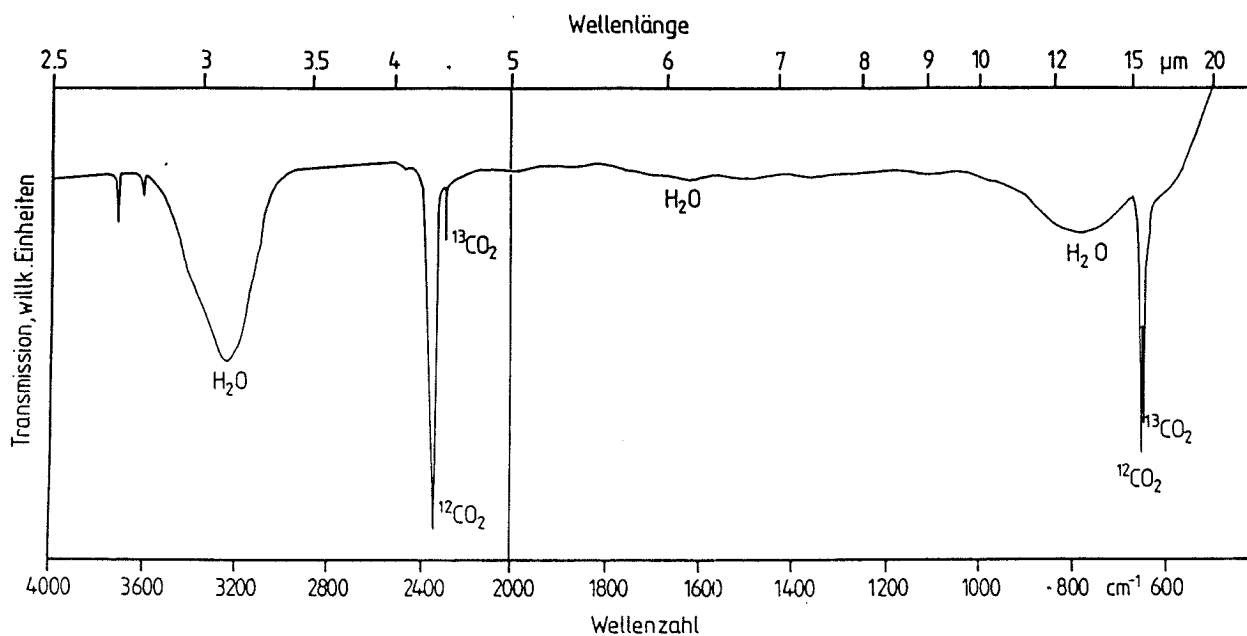


Abb. 20: IR-Spektrum von $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ($x_{\text{CO}_2}=0.285$) bei 77 K

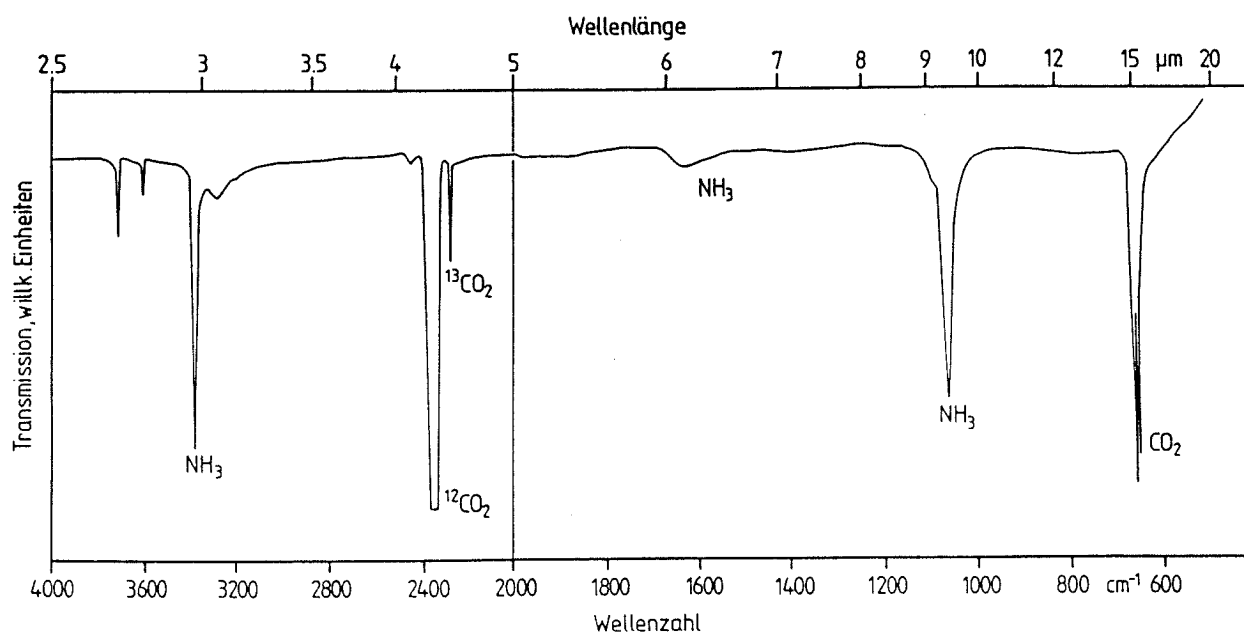


Abb. 21: IR-Spektrum von NH_3/CO_2 ($x_{\text{CO}_2}=0.269$) bei 77 K

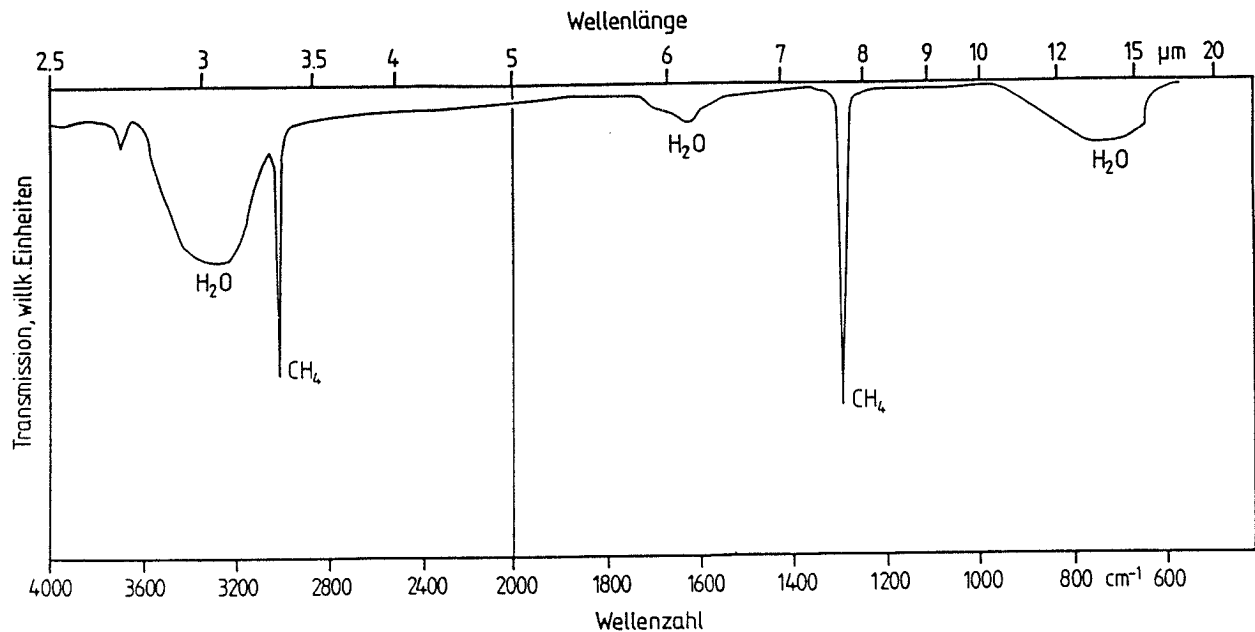


Abb. 22: IR-Spektrum von $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ($x_{\text{CH}_4}=0.615$) bei 10 K

4.2 Stabilität der Eisschichten

Für die Stabilitätsmessung wurde eine $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ - Gasmischung mit einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 hergestellt und anschließend bei 77 K eine $2.1 \mu\text{m}$ dicke Eisschicht aufgedampft. Die Schichtdicke wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden ca. 10 mal gemessen. Während dieser Zeit lief ständig die Turbomolekularpumpe, das Vakuum betrug $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Aus Abb. 26 kann man erkennen, daß die Dicke der Eisschicht über diesen Zeitraum relativ konstant blieb.

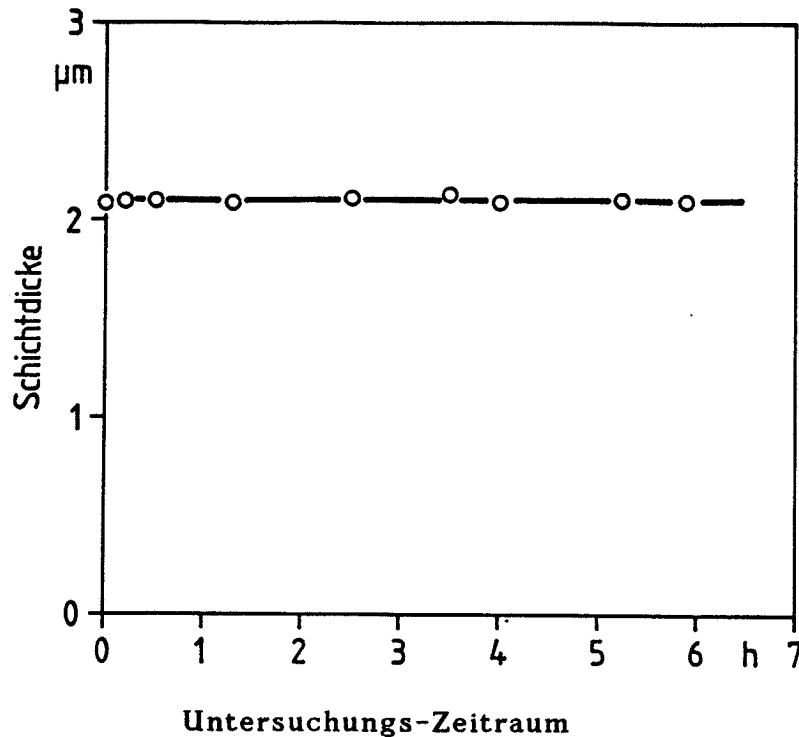


Abb. 23: Abhängigkeit der Schichtdicke von $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Eis (1:1) von der Zeit bei 77 K

4.3 Zusammensetzung der Eisgemische

Zunächst wurde versucht, Gasmischungen mit verschiedener Zusammensetzung der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, NH_3/CH_4 und CO_2/CH_4 auf eine 77 K kalte KBr-Matrix zu kondensieren, was aber mit keiner Gasmischung gelang. Die Ergebnisse der weiteren Versuche bei 77 K und 10 K sind in Tabellen 8-11 wiedergegeben. Die "Güte" des Vakuums ist vor und während der Kondensation angegeben. In der Spalte Aufdampfzeit wurde die Zeit angegeben, in der das Nadelventil geöffnet war, also nicht die Gesamtkondensationszeit. In den Tabellen ist die Wellenzahl wiedergegeben, bei der die Transmission gemessen wurde.

Tab. 8: Kondensationsversuche zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ (77 K) *

Nr.	Stoffmengen- verhältnis der Gase H ₂ O:NH ₃	Druck		Transmission		x _{NH₃} feste Phase	Aufdampf- zeit min
		vor	während				
		der Kondensation		H ₂ O	NH ₃		
		mbar		%			
35	1:1	2*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	88.2	82.3	0.235	5
36	1:1	2*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	66.2	51.8	0.241	10
37	1:1	2*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	43.0	25.7	0.242	12
41	3:1	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	87.2	93.2	0.092	5
42	3:1	3*10 ⁻⁶	2.5*10 ⁻⁵	66.7	82.8	0.084	10
43	3:1	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	46.8	67.2	0.094	10
44	1:5	2*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	95.9	80.3	0.512	5
45	1:5	2*10 ⁻⁶	4.0*10 ⁻⁵	89.2	54.3	0.510	10
46	1:5	2*10 ⁻⁶	4.0*10 ⁻⁵	78.0	34.3	0.453	20
47	1:9	2*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	89.5	42.2	0.607	5
49	1:8	2*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	93.7	50.6	0.675	5
50	1:8	2*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	83.5	34.3	0.491	15
51	3:2	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	82.6	82.2	0.187	4
52	3:2	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	63.0	60.1	0.180	8
53	3:2	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	36.8	34.5	0.175	17
102	2:3	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	78.7	62.2	0.280	5
103	2:3	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	40.0	23.3	0.240	13
104	2:3	3*10 ⁻⁶	8.0*10 ⁻⁵	27.5	17.5	0.211	15

*gemessen bei 830 cm^{-1} (H_2O) und 1090 cm^{-1} (NH_3)

Tab. 9: Kondensationsversuche zum System H₂O/CO₂ (77 K) *

Nr.	Stoffmengen- verhältnis der Gase H ₂ O:CO ₂	Druck		Transmission		x _{CO₂} feste Phase	Aufdampf- zeit min	
		vor	während	H ₂ O	CO ₂			
								der Kondensation
		mbar	%					
54	5:1 ‡	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	95.6	88.3	0.150	5	
55	5:1 ‡	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	78.7	63.5	0.109	10	
56	5:1 ‡	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	65.0	56.1	0.079	30	
57	3:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	85.0	95.8	0.103	3	
58	3:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	69.2	95.0	0.074	7	
59	1:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	94.9	96.4	0.289	2	
60	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	89.7	92.7	0.305	5	
61	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	87.1	90.0	0.306	15	
62	1:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	82.2	85.9	0.309	15	
63	1:1	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	70.7	78.4	0.289	25	
64	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	95.8	96.5	0.324	2	
65	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	87.2	88.0	0.351	6	
66	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	74.2	72.0	0.389	10	
67	1:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	58.2	63.0	0.330	15	
68	2:3	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	96.0	93.5	0.487	2	
69	2:3	3*10 ⁻⁶	3.0*10 ⁻⁵	88.5	83.7	0.457	10	
70	2:3	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	76.7	76.5	0.369	20	
72	1:3	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	97.2	94.7	0.526	5	
73	1:3	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	95.3	91.0	0.530	10	
74	1:3	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	90.5	85.0	0.484	15	
75	1:5	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	98.0	92.5	0.690	3	
76	1:5	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	94.5	73.5	0.758	10	
105	3:2	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	88.6	94.5	0.212	3	
106	3:2	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	72.0	77.6	0.058	13	

*gemessen bei 800 cm⁻¹ (H₂O), 2340 cm⁻¹ (¹²CO₂, ‡) und 2280 cm⁻¹ (¹³CO₂)

Tab. 10: Kondensationsversuche zum System NH_3/CO_2 (77 K) *

Nr.	Stoffmengen- verhältnis der Gase NH ₃ :CO ₂	Druck		Transmission		x _{CO₂} feste Phase	Aufdampf- zeit min
		vor	während der Kondensation	NH ₃	CO ₂		
mbar		%					
77	5:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	94.9	96.0	0.128	2
78	5:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	82.5	89.7	0.096	7
79	5:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	69.6	86.5	0.076	9
80	3:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	95.3	94.4	0.185	2
81	3:1	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	85.8	83.3	0.181	6
82	3:1	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	72.0	71.1	0.164	12
83	1:1	2*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	96.8	93.9	0.269	5
84	1:1	2*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	91.8	82.0	0.305	12
85	1:1	2*10 ⁻⁶	2.5*10 ⁻⁵	83.8	77.8	0.211	8
86	1±:3	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	82.2	88.0	0.655	3
87	1±:3	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	41.0	60.4	0.622	10
88	1±:5	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	94.6	90.0	0.844	3
89	1±:5	3*10 ⁻⁶	3.0*10 ⁻⁵	76.7	67.2	0.811	6
90	1±:5	3*10 ⁻⁶	2.0*10 ⁻⁵	57.2	50.5	0.779	10
92	1±:9	1*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	81.8	56.0	0.894	10
93	1±:9	1*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	73.0	50.7	0.863	15
96	2:3	3*10 ⁻⁶	1.5*10 ⁻⁵	96.5	89.5	0.371	3
97	2:3	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	94.5	77.9	0.455	5
98	2:3	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	86.3	50.9	0.465	12
99	9:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	93.4	97.5	0.066	3
100	9:1	3*10 ⁻⁶	1.0*10 ⁻⁵	78.4	96.3	0.028	6
101	9:1	3*10 ⁻⁶	8.0*10 ⁻⁶	56.0	96.5	0.010	14

*gemessen bei 1650 cm^{-1} (NH_3), 1060 cm^{-1} ($\text{NH}_3, \pm$) und 2280 cm^{-1} ($^{13}\text{CO}_2$)

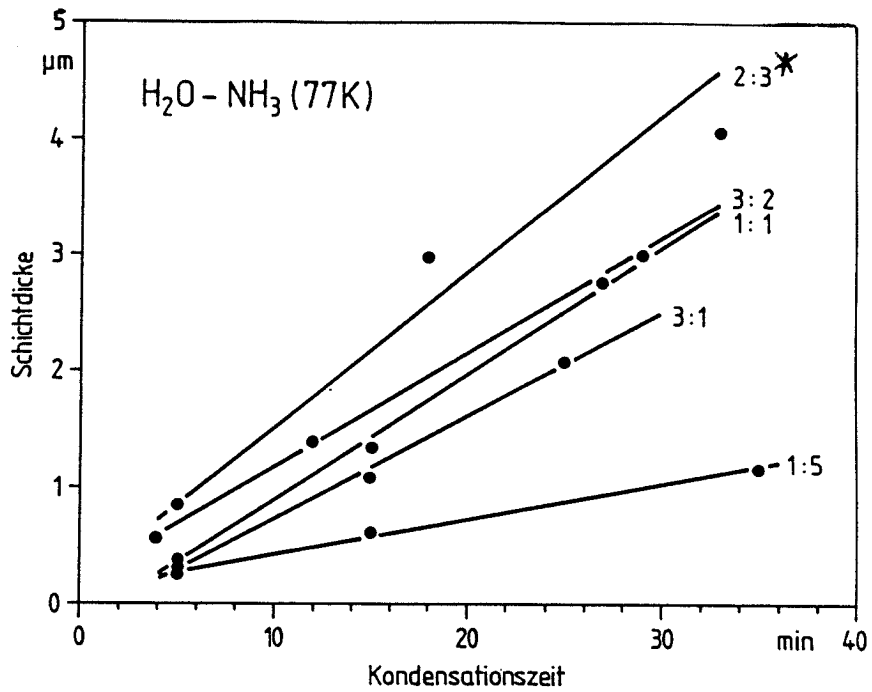
Tab. 11: Kondensationsversuche zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (10 K) *

Nr.	Stoffmengen- verhältnis der Gase $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$	Druck		Transmission		x_{CH_4} feste Phase	Aufdampf- zeit
		vor der Kondensation mbar	während	H_2O	CH_4		
107	4:1	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	94.9	85.5	0.218	2
108	4:1	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	89.7	70.4	0.231	3
109	4:1	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	83.9	41.4	0.318	5
110	2:1	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	96.8	81.4	0.372	2
111	2:1	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	91.9	76.0	0.234	3
113	3:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	91.0	56.2	0.242	5
114	3:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	88.2	89.8	0.363	5
117	2:3	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	95.5	64.2	0.473	2
118	2:3	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	91.3	39.9	0.485	3
119	2:3	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	82.0	25.5	0.390	5
120	1:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	96.5	55.0	0.608	1
121	1:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	93.7	32.8	0.615	1
122	1:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	89.0	12.2	0.627	3
123	1:2	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	81.5	7.8	0.537	5
124	1:4	$5 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	96.5	38.2	0.715	1
125	1:4	$5 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	92.9	15.5	0.675	4
126	1:1	$1 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	93.0	78.0	0.243	1
127	1:1	$1 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	89.4	49.2	0.372	2

*gemessen bei 1670 cm^{-1} (H_2O) und 1300 cm^{-1} (CH_4)

4.4 Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke von der Zeit

Das Kondensationsverhalten der binären Gasmischungen war in jedem System verschieden. Die Abb. 24-27 zeigen die Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke von der Kondensationszeit.



*Stoffmengenverhältnisse der Gasmischungen

Abb. 24: Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ von der Kondensationszeit

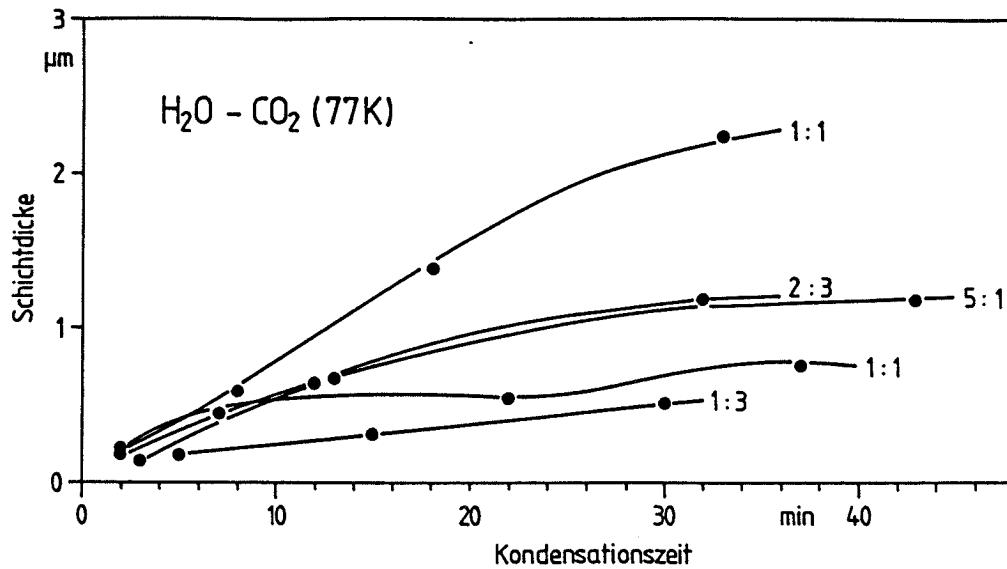


Abb. 25: Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ von der Kondensationszeit

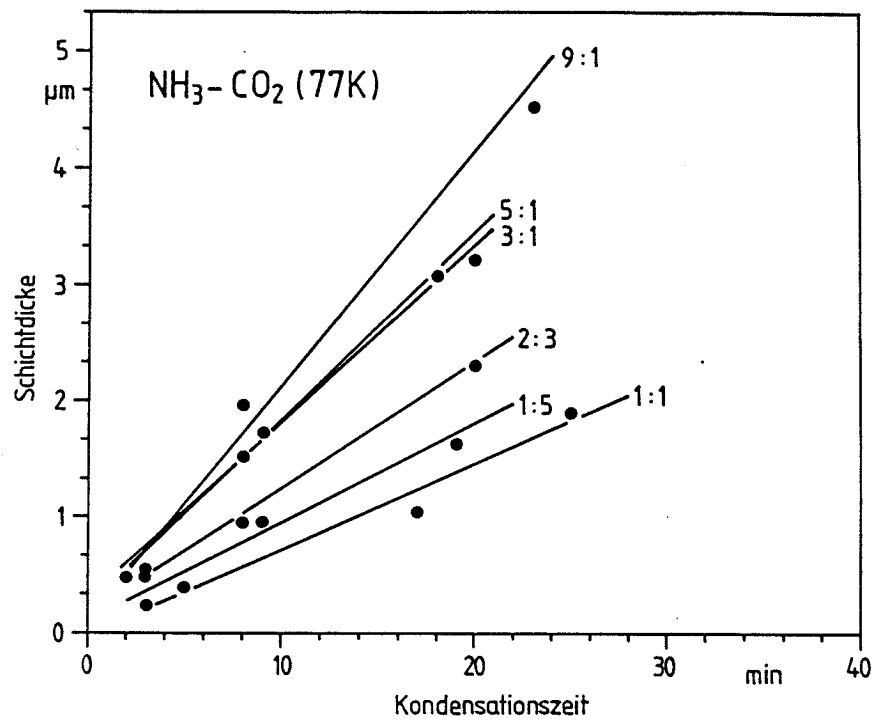


Abb. 26: Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke des Systems NH_3/CO_2 von der Kondensationszeit

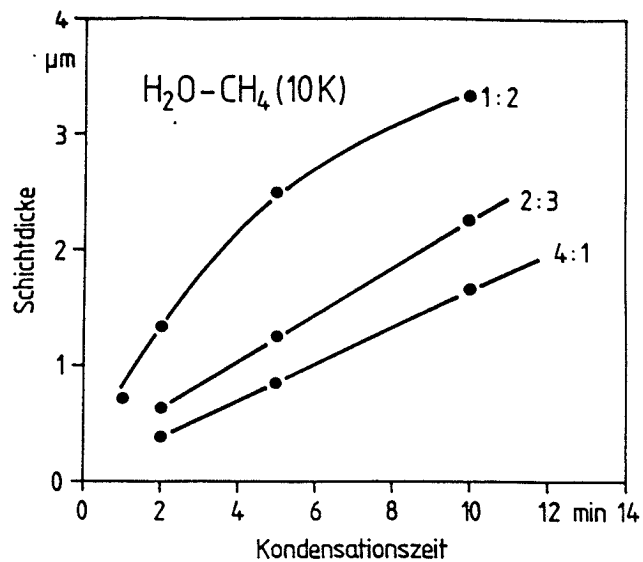


Abb. 27: Abhängigkeit der CH_4 -Schichtdicke des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ von der Kondensationszeit

4.5 Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Zeit

In den Abbildungen 28-31 wurde der Stoffmengenanteil der leichterflüchtigen Komponente in Abhängigkeit von der Kondensationszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Zusammensetzung während der Versuchsdauer relativ konstant blieb.

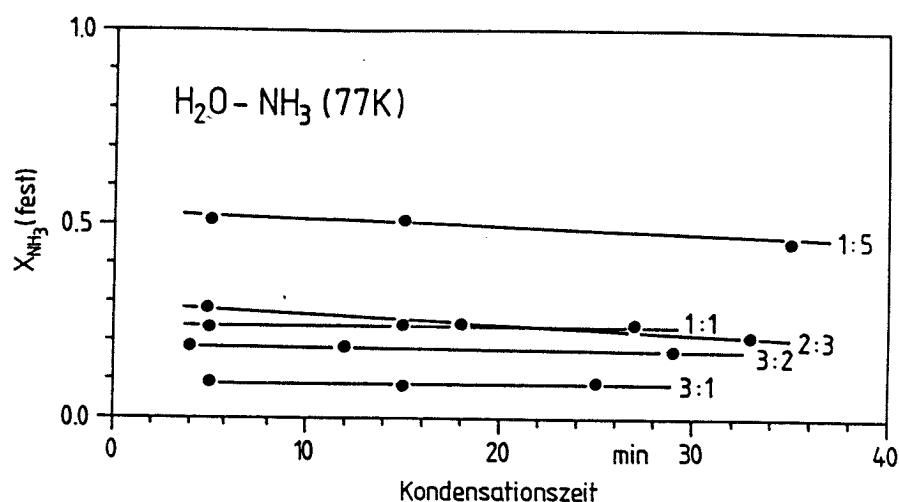


Abb. 28: Abhängigkeit von $x_{\text{NH}_3}(\text{fest})$ des Systems H₂O/NH₃ von der Kondensationszeit

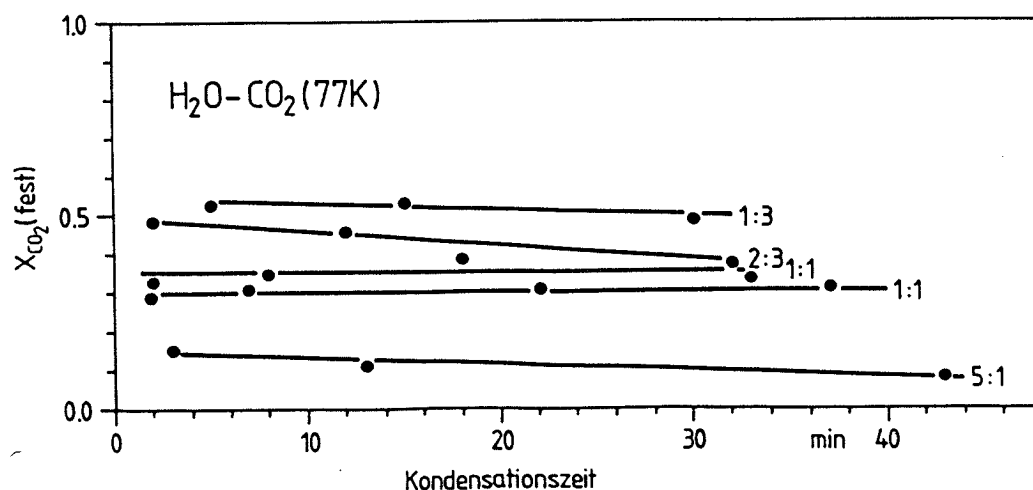


Abb. 29: Abhängigkeit von $x_{\text{CO}_2}(\text{fest})$ des Systems H₂O/CO₂ von der Kondensationszeit

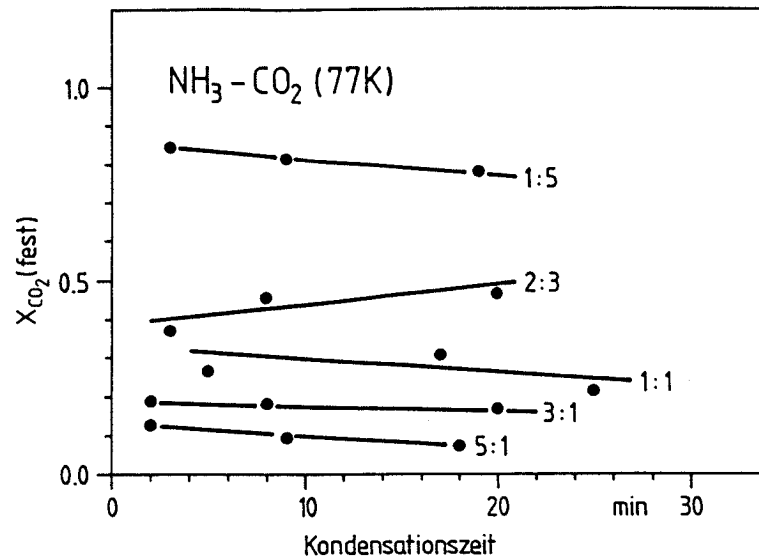


Abb. 30: Abhängigkeit von $x_{\text{CO}_2}(\text{fest})$ des Systems NH₃/CO₂ von der Kondensationszeit

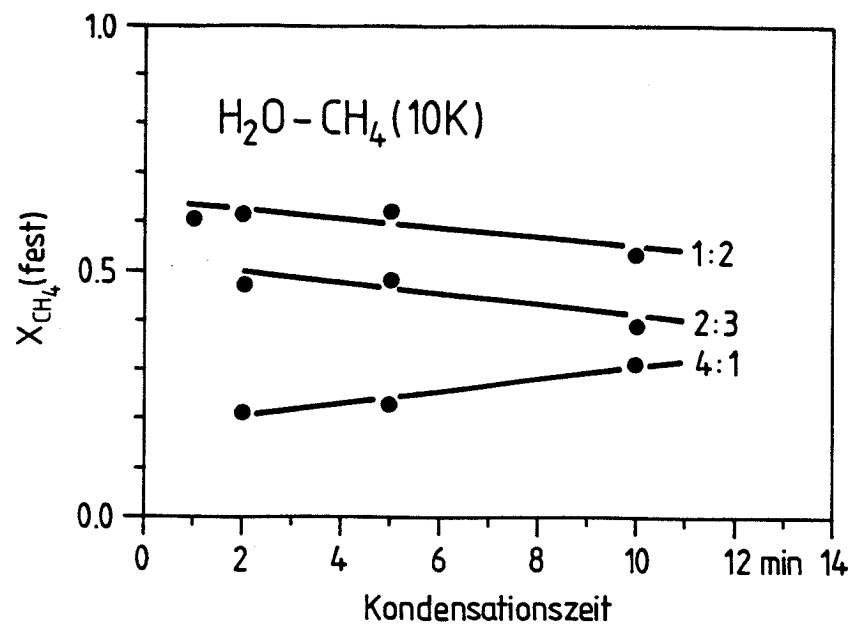


Abb. 31: Abhängigkeit von $x_{\text{CH}_4}(\text{fest})$ des Systems H₂O/CH₄ von der Kondensationszeit

5. AUSWERTUNG UND DISKUSSION

5.1 Interpretation der Kurven

Das Kondensationsverhalten der binären Gasmischungen wird in den Abb. 24-31 beschrieben. Aus der Auftragung der Gesamtschichtdicke in Abhängigkeit von der Kondensationszeit (Abb.24-27) kann man erkennen, daß es keine Regelmäßigkeit im Kondensationsverhalten gibt. In allen Systemen hat das Mischungsverhältnis der Gasphase keinen linearen Einfluß auf die Schichtdicken der festen Phase. So läßt sich z.B. aus Abb.24 erkennen, daß eine $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Mischung mit dem Stoffmengenverhältnis 2:3 dickere Eisschichten bildet als eine entsprechende Gasmischung der Zusammensetzung 3:1. Der Effekt, daß ein größerer Anteil der schwerer flüchtigen Komponente nicht gleichzeitig dickere Eisschichten gewährleistet, ist auch aus den Abb.25-27 erkennbar. In dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ läßt sich weiterhin erkennen, daß unterschiedliche Schichtdicken nicht nur durch Kondensation von Gasmischungen verschiedener Zusammensetzung entstehen, sondern auch durch Kondensation von Gasmischungen gleicher Zusammensetzung (siehe $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=1:1$, Abb.25). Die Dicke der entstandenen Eisschichten in einem System ist unter anderem auch abhängig von der Beschaffenheit des KBr-Substrats (z.B. Verunreinigungen), von dem Zeitpunkt der Erstkondensation und dem Kälte-transport durch die dicker werdenden Eisschichten oder auch Verringerung des Kälte-transport an Kontaktstellen (z.B. zwischen Kupferfinger und KBr-Substrat). Außerdem fällt auf, daß in den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ und NH_3/CO_2 (bei 77 K) bei gleicher Kondensationszeit dickere Eisschichten gebildet werden als in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Abb.27 zeigt, daß in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ dickere Eisschichten gebildet werden, wenn der Stoffmengenanteil des Methans in der Gasphase größer als der Stoffmengenanteil des Wassers ist. Zum Erreichen vergleichbarer Schichtdicken kommt man bei 10 K mit einer wesentlich geringeren Kondensationszeit aus als bei 10 K.

Die Abb.28-31 zeigen die Abhängigkeit des Molenbruchs der leichterflüchtigen Komponente von der Kondensationszeit. Aus diesen Kurven ist erkennbar, daß ein hoher Stoffmengenanteil der leichterflüchtigen Komponente

in der Gasphase auch einen höheren Stoffmengenanteil dieser Komponente in der festen Phase ergibt. Die Zusammensetzung der einzelnen Eismischungen blieb, wie durch den linearen Verlauf der Kurven ersichtlich ist, während der Meßdauer relativ konstant.

5.2 Vergleich der Zusammensetzung von Gas- und Festphase

Für jeweils eine bestimmte Gasmischung wurde aus den in den Tab. 8-11 ermittelten Zusammensetzungen der Festphase ein Mittelwert gebildet und der Fehler des arithmetischen Mittelwertes bestimmt. Durch die Auftragung des Stoffmengenanteils der leichter flüchtigen Komponente in der festen Phase in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil dieser Komponente in der Gasphase erhielt man folgende Kurven (Abb.32-35):

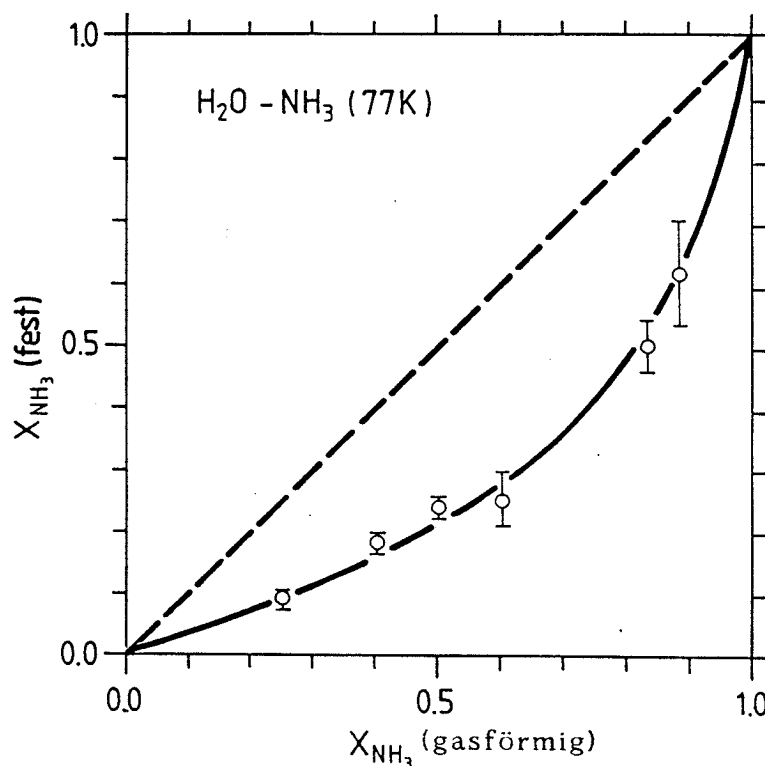


Abb. 32: $x_{\text{NH}_3}(\text{fest})$ in Abhängigkeit von $x_{\text{NH}_3}(\text{gas})$ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ bei 77 K

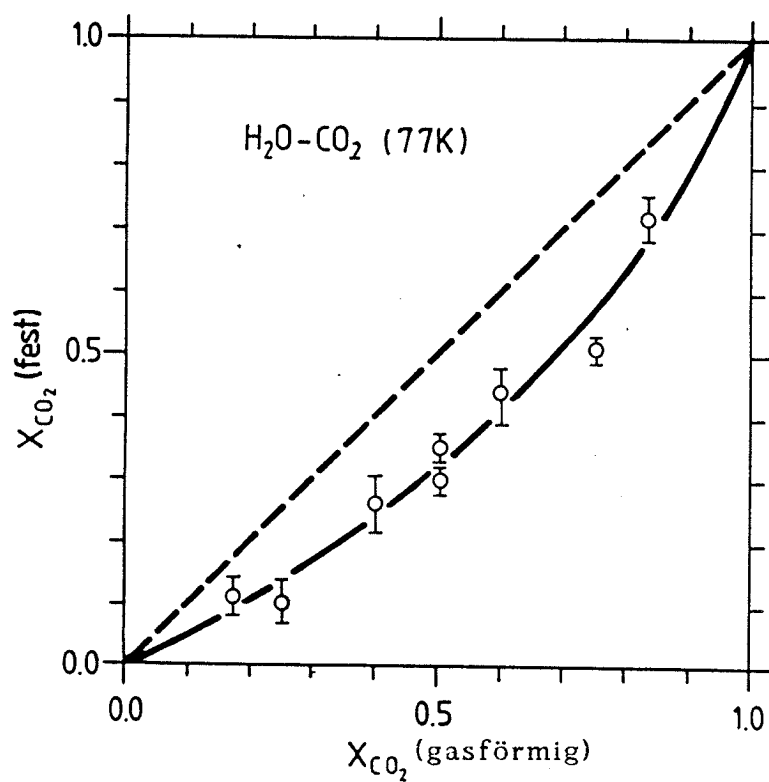


Abb. 33: $x_{\text{CO}_2}(\text{fest})$ in Abhängigkeit von $x_{\text{CO}_2}(\text{gas})$ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ bei 77 K

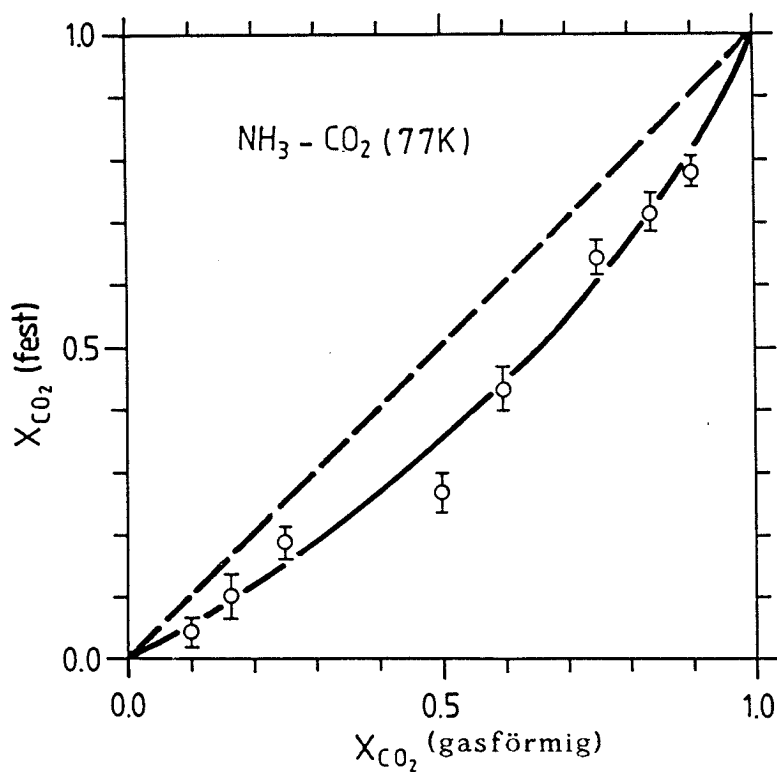


Abb. 34: $x_{\text{CO}_2}(\text{fest})$ in Abhängigkeit von $x_{\text{CO}_2}(\text{gas})$ im System NH_3/CO_2 bei 77 K

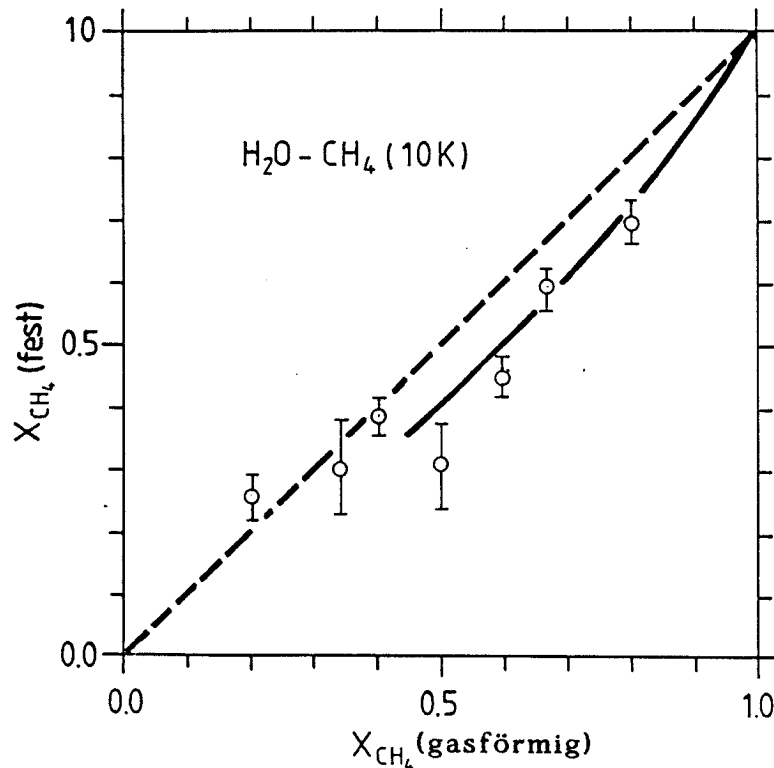


Abb. 35: $x_{CH_4}(\text{fest})$ in Abhängigkeit von $x_{CH_4}(\text{gas})$ im Systems H_2O/CH_4 bei 10 K

Der Verlauf der Kurven bei 77 K entspricht den Erwartungen. Eine ideale 1:1-Kondensation tritt nicht auf; der Stoffmengenanteil der leichterflüchtigen Komponente ist im Kondensat geringer als der Stoffmengenanteil der schwererflüchtigen.

In der H_2O/NH_3 -Mischung ist der Stoffmengenanteil der leichterflüchtigen Komponente (NH_3) weit geringer als in den anderen Systemen. So wird, obwohl CO_2 leichter flüchtig ist als NH_3 , in dem System H_2O/CO_2 mehr CO_2 aufgedampft als in dem System H_2O/NH_3 Ammoniak. Dies ist durch den flacheren Verlauf der H_2O/CO_2 -Kurve erkennbar. Den geringsten Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Gasphase und der Zusammensetzung der kondensierten Phase bei 77 K weist das System NH_3/CO_2 auf. Dies ist dadurch erklärbar, daß die Dampfdruckkurven der beiden Stoffe nahezu deckungsgleich sind, während die des Wassers weit davon entfernt verläuft (siehe Abb.36). Die Besonderheit an den CO_2 -Spektren war, daß das Transmissionsverhältnis des $^{12}CO_2$ -Peaks zum $^{13}CO_2$ -Peaks, nicht dem natürlichen $^{12}C/^{13}C$ - Verhältnis entsprach (vgl. Kap. 3.5).

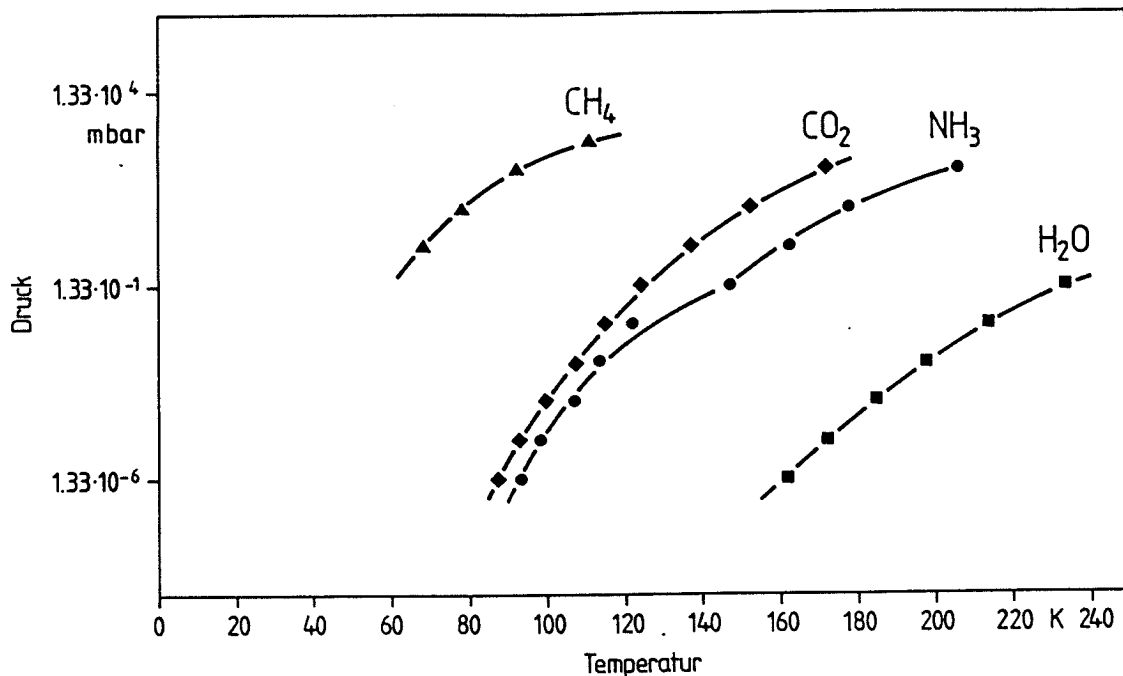


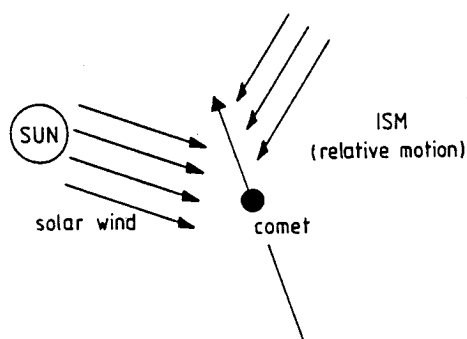
Abb. 36: Dampfdruckkurven von H_2O , NH_3 , CO_2 und CH_4 (Werte aus [65])

Anders ist der Kurvenverlauf im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ bei 10 K. Im Bereich hoher Methangehalte ($x_{\text{CH}_4} \geq 0.6$) liegen die Werte näher an der idealen 1:1 Kurve als bei den anderen Systemen, aber bei kleineren Stoffmengenanteilen ($x_{\text{CH}_4} \leq 0.5$) ergeben sich stark streuende Werte, so daß ein weiterer Kurvenverlauf nicht zu erkennen ist und nur angedeutet werden kann.

5.3 Vorschläge zur Weiterführung der Arbeit

Eine Anwendung und Fortsetzung dieser Arbeit könnte die Simulation der Einwirkung des Sonnenwindes und des interstellaren Mediums (Relativbewegung) auf den Eiskörper des Kometenkerns sein. Die Bestandteile des Sonnenwindes und des interstellaren Mediums (ISM) sind in Abb. 37 wiedergegeben. Durch die "heißen Reaktionen", die der Sonnenwind verursacht, sind Reaktionen mit hohen Aktivierungsenergien und endoenergetische Reaktionen - z.B. Atom-Molekül-Reaktionen - möglich. Daher können Produkte entstehen, die durch exotherme Reaktionen nicht gebildet werden [66,67]. Die Simulation

der heißen Reaktionen und die Ionenimplantation ist in der verwendeten Versuchsanordnung leicht durchzuführen. Eine Eisschicht wird mit sichtbarem Licht, UV-Licht oder mit Ionen bestrahlt und anschließend mit Hilfe eines IR-Spektrometers untersucht. Die entstehenden Gase können mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert werden (Abb. 38). Die Reaktionen, die durch das UV-Licht der Sonne auf einem interstellaren Staubkorn ausgelöst werden können, sind in Abb. 39 wiedergegeben (aus [68]).



Solar wind (1 A.U.)			ISM (1 A.U.)		
$\bar{v}$	≈ 400	km s^{-1}	$\bar{v} \text{ (rel.)}$	≈ 60	km s^{-1}
n	≈ 5	cm^{-3}	n	≈ 0.1	cm^{-3}
Φ	$\approx 2 \cdot 10^8$	$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	Φ	$\approx 6 \cdot 10^5$	$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
T	$\approx 7 \cdot 10^4$	K	T	$\approx 10^4$	K
element	abundance	energy (keV)	element	abundance	energy (eV)
H	94 %	1	H	50 %	18
He	5 %	3	He	48 %	70
C,N,O, heavier	1 %	≥ 10	heavier	2 %	≥ 250

Abb. 37: Bestandteile des Sonnenwindes und des ISM nach [69]

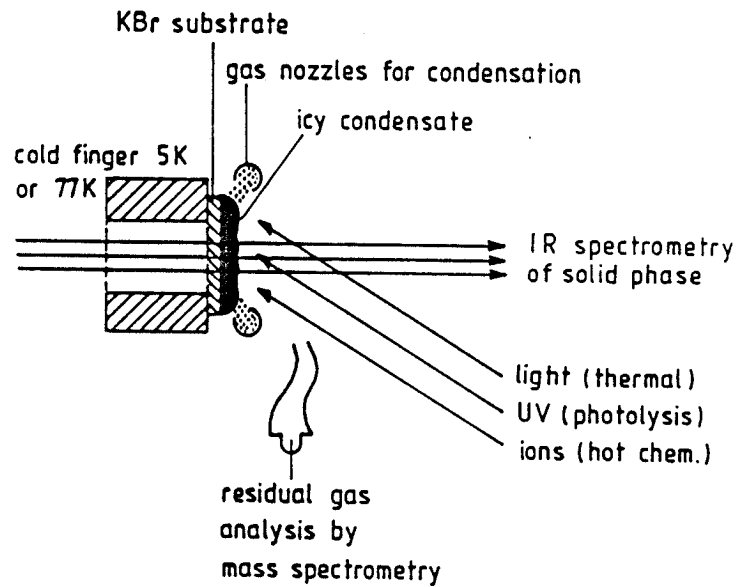


Abb. 38: Versuchsanordnung zur Simulation heißer Reaktionen und Ionenimplantation nach [72]

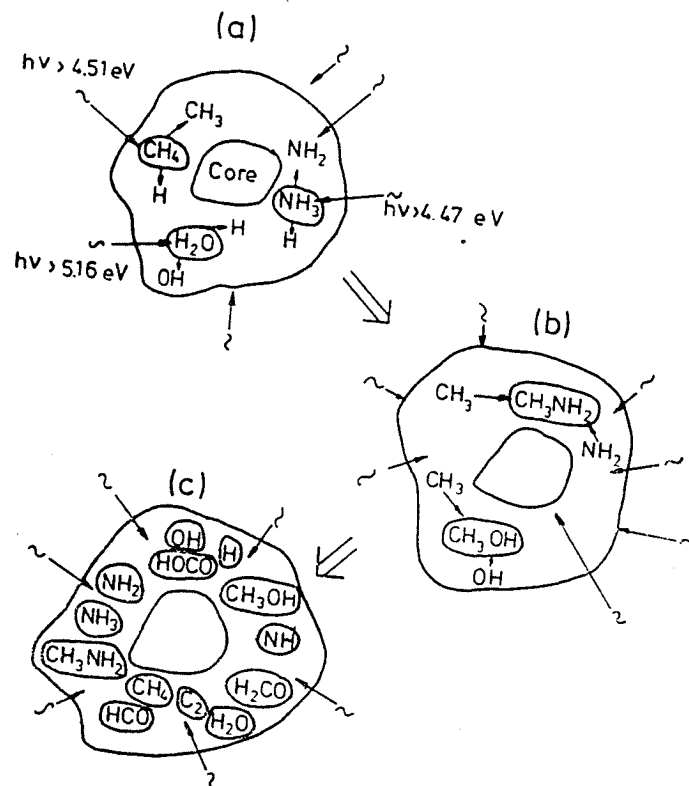


Abb. 39: Schematische Darstellung der Reaktionen die auf der Eishülle eines der UV-Strahlung ausgesetzten Staubkorns bei 10 K ablaufen: Photodissoziation, Kombination von Radikalen und Entstehung neuer Moleküle und Radikale, nach [68].

Als weitere Ergänzung würden sich insbesondere ähnliche Versuche mit ternären Mischungen anbieten. Ternäre Mischungen von Methan, Ammoniak und Wasser sind im Hinblick auf die Bildung von organischen Molekülen durch die erwähnten heißen Reaktionen von Bedeutung. Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluß der Zusatz der Staubkomponente auf die Eismischungen hat. Der Zusatz von interstellarem Staub kann das Kondensationsverhalten und die Zusammensetzung der Eismischungen ändern. Die Einwirkungen, die der Staub auf mögliche heiße Reaktionen hat, müssen auch berücksichtigt werden (siehe Grün et al. [70]).

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Simulation von Festkörperreaktionen in Kometen wurden binäre Eismischungen der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ und NH_3/CO_2 bei 77 K und $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ bei 10 K hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Gasmischungen bekannter Zusammensetzung auf ein kaltes KBr-Substrat kondensiert. Die jeweils aufgedampfte Probe wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie in Transmission gemessen. Aus den Spektren wurden anhand der Peakhöhen die Schichtdicken bestimmt. In CO_2 enthaltenden Systemen wurden zur Schichtdickenberechnung die Transmissionen des $^{13}\text{CO}_2$ -Peaks herangezogen, wobei die im Vergleich zum $^{12}\text{CO}_2$ höhere Auflösung des $^{13}\text{CO}_2$ -Peaks durch einen Korrekturfaktor (1/10) berücksichtigt wurde.

Das Aufdampfverhalten der Gasmischungen zeigte nicht immer eine lineare Abhängigkeit von Kondensationszeit und der Zusammensetzung der Probe. Unterschiede werden u.a. hier bedingt durch vermehrte Keimbildung an Verunreinigungen und thermische Effekte wie z.B. partielle Aufheizung der Probe durch Kondensation warmer Gasmischungen. Es zeigte sich, daß die hier hergestellten Schichten über längere Zeit stabil blieben. Die Abhängigkeit des Stoffmengenanteils der leichterflüchtigen Komponente von der Kondensationszeit zeigt, daß die Zusammensetzung der entstandenen Eismischungen während der Versuchsdauer nahezu konstant blieb. Die Abhängigkeiten des Stoffmengenanteils der leichterflüchtigen Komponente in der festen Phase vom Stoffmengenanteil dieser Komponente in der Gasphase entsprach tendenziell den Erwartungen. Eine Abweichung zeigte das System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ bei 10 K, bei dem der CH_4 -Stoffmengenanteil im Festkörper unterhalb eines Wertes von $x_{\text{CH}_4}(\text{gas}) \leq 0.4$ etwa ebenso groß war wie in der Gasphase.

Die Versuche sind von Bedeutung im Hinblick auf die Erforschung chemischer Prozesse im Weltall. Eine Simulation der durch Teilchenbestrahlung und Photolyse von kosmischen Eiskörpern hervorgerufenen Reaktionen muß von den in dieser Arbeit hergestellten Mischeisproben ausgehen und die hier beschriebene Dynamik berücksichtigen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 U. Fink, H.P. Larson, T.N. Gautier
Astrophys. J. Lett. 207 (1976) L63
- 2 E. Whalley
in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. (Hrsg.), D. Reidel,
Publ. Comp., Dordrecht 1985, S.9
- 3 Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie
8. Auflage, Band für Sauerstoff, Teil C, Lieferung 5, Systemnummer 3, (1963)
- 4 P.G. Owston
Adv. Phys. 7 (1958) 171
- 5 R.W.G. Wyckoff
Crystal Structures, Second Edition, Volume 1, Interscience Publishers
Wiley, New York 1963
- 6 S. L. Miller
in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. (Hrsg.)
D. Reidel, Publ. Comp., Dordrecht 1985, S.59
- 7 E.F. Burton, W.F. Oliver
Proc. Roy. Soc. London A 153 (1935) 166
- 8 D.K. Lonsdale
Proc. Roy. Soc. London A 242 (1958) 424
- 9 M. Blackman, N.D. Lisgarten
Proc. Roy. Soc. London A 239 (1957) 93
- 10 J.E. Bertie, E. Whalley
J. Chem. Phys. 40 (1964) 1637
- 11 U. Fink, G.T. Sill
in Comets, L.L. Wilkening (Hrsg.) The University of Arizona Press
Tucson 1982, S.164
- 12 T.C. Sivakumar, S.A. Rice, M.G. Sceats
J. Chem. Phys. 69 (1978) 3468

- 13 A.H. Hardin, K.B. Harvey
Spectrochim. Acta 29 (1973) 1139
- 14 E. Mayer, A. Hallbrucker
Nature 325 (1987) 601
- 15 P.V. Hobbs
Ice Physics, Clarendon Press, Oxford 1974
- 16 D.F. Hornig, H.F. White, F.P. Reading
Spectrochim. Acta 12 (1958) 338
- 17 E. Whalley
Can. J. Chem. 55 (1977) 3429
- 18 A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton, W.F. Welch
Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1170
- 19 M.L. Johnson, A. Schwake, M. Nicol
in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. (Hrsg.), D.Reidel
Publ. Comp., Dordrecht 1985, S.39
- 20 Das Weltall - Verlagsgruppe Bertelsmann International GmbH,
München 1984
- 21 R.F. Knacke, S.J. Kim, A.T. Tokunaga
Astrophys. J. 262 (1982) 388
- 22 J.V. Martonchik, G.S. Orton, J.F. Appleby
Appl. Opt. 23 (1984) 541
- 23 J.R. Ferraro, G.T. Sill, U. Fink
Appl. Spectr. 34 (1980) 525
- 24 Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie
8. Auflage, Band für Stickstoff, Lieferung 1-4, System-Nr. 4, (1934)
- 25 E. Armbrorst, K. Roessler
Report Jül - 2089 (Oktober 1986), 84 S.
- 26 I. Olovsson, D.H. Tempelton
Acta Cryst. 12 (1959) 832
- 27 G. Sill, U. Fink, J.R. Ferraro
J. Opt. Soc. Am. 70 (1980) 724

- 28 S.L. Miller, W.D. Smythe
Science 170 (1970) 531
- 29 Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie
8. Auflage, Band für Kohlenstoff, Teil C, Lieferung 1, System-Nummer 14, (1970)
- 30 W.E. Osberg, D.F. Hornig
J. Chem. Phys. 20 (1952) 1345
- 31 C. Hoenig
Helv. Phys. Acta 14 (1941) 324
- 32 R.C. Evans
Einführung in die Kristallchemie, Walter de Gruyter, Berlin 1976
- 33 H.H. Mooy
Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, no 213d (1931)
- 34 A. Schallamach
Proc. Roy. Soc. London A171 (1939) 569
- 35 G.B. Savitzky, D.F. Hornig
J. Chem. Phys. 32 (1962) 2634
- 36 J.A. Roux, B.E. Wood, A.M. Smith, R.R. Plyer
IR-optical properties of thin CO, NO, CH₄, HCl, N₂O, O₂, N₂, Ar and air
cryofilms AEDC-TR-79-81 (AD-A088269, August 1980)
- 37 J.G. Pipes, J.A. Roux, A.M. Smith
Transmission of infrared materials and condensed gases at cryogenic
temperatures AEDC-TR-77-71 (AD-A044517, September 1977)
- 38 H.M. James, T.A. Keenan
J. Chem. Phys. 31 (1959) 12
- 39 W.J. Simmons, D.H. Tempelton
Acta Cryst. 7 (1954) 194
- 40 A.F. Wells
Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford 1975
- 41 J. Dewar
Proc. Roy. Soc. London 55 (1894) 340
- 42 E. Wiedemann
Ann. Phys. 34 (1888) 446

- 43 E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel
J. Chem. Phys. 22 (1954) 132
- 44 The Formation and Trapping of Free Radicals
A.M. Bass, H.P. Broida (Hrsg.)
Academic Press, New York 1960
- 45 Matrix Isolation Spectroscopy
A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufres (Hrsg.)
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1981
- 46 Vibrational Spectroscopy of Trapped Species
H.E. Hallam (Hrsg.)
Wiley, New York 1973
- 47 E.D. Becker, G.C. Pimentel
J. Chem. Phys. 25 (1956) 224
- 48 G.C. Pimentel
Spectrochim. Acta 12 (1958) 94
- 49 M.E. Jacox, D.E. Milligan
Appl. Opt. 3 (1964) 873
- 50 V.E. Bondybey, T.A. Miller
Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry,
North Holland Pub. Comp. , Amsterdam 1983
- 51 K. Rössler, A.R. Manzanares
Report Jül-1924 (Juni 1984), 86 S.
- 52 K. Rössler, M. Batista, E. Langenscheidt
Verhandl. DPG (VI) 20 (1985) 868
- 53 K. Rössler, A.R. Manzanares
5th Int. Collq. , Spectroscopy of Matrix Isolated Species, 8.-12. Juli 1985
Fontevraud, Frankreich, Abstracts S.127
- 54 K. Rössler, A.R. Manzanares, B. Stritzker
in Induced Defects in Insulators, P. Mazzoldi (Hrsg.),
Les Editions de Physique, Paris 1984, S.193
- 55 K. Rössler, K. Schurwanz
Report Jül-1910 (April 1985), 52 S.
- 56 C. Haas, D.F. Hornig
J. Chem. Phys. 32 (1960) 1763

- 57 B.E. Wood, J.A. Roux
J. Opt. Soc. Am. 72 (1982) 720
- 58 Chemikerkalender
H.U. v.Vogel (Hrsg.), 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, New York 1974
- 59 L. Pross, J. Hemmerich, K. Rössler
Rev. Sci. Inst. 47 (1976) 353
- 60 H. Yamada, W.B. Person
J. Chem. Phys. 41 (1964) 2478
- 61 J.E. Bertie, H.J. Labbe, E. Whalley
J. Chem. Phys. 50 (1969) 4501
- 62 W.M. Irvine, J.B. Pollack
Icarus 8 (1968) 324
- 63 J.A. Roux, B.E. Wood, A.S. Smith
IR-optical properties of thin H₂O, NH₃ and CO₂ cryofilms
AEDC-TR-79-57 (AD-A074913, September 1979)
- 64 C.W. Robertson, H.D. Downing, B. Curnutte, D. Williams
J. Opt. Soc. Am. 65 (1975) 432
- 65 Handbook of Chemistry and Physics
66th Edition, R.C. Weast (Hrsg.)
CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida 1985-1986
- 66 G. Stöcklin
Chemie heißer Atome
Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 67 K. Rössler
Rad. Eff. 99 (1986) 21
- 68 J.M. Greenberg
Phys. Scrip. T11 (1985) 14
- 69 M. Heyl, K. Roessler, K.J. Fahr
Zur chemischen Wechselwirkung des Sonnenwindes mit Kometen, Vortrag
DPG-Frühjahrstagung, Düsseldorf, 1988, Verhandl. DPG (VI) 23 (1988) 10

- 70 E. Grün, H. Kochan, K. Roessler, D. Stöffler
in Symposium on the Diversity and Similarity of Comets
ESA SP-278 (1987) 501

- 71 G. Schmitz, B. Nebeling, K. Rössler
Report Jül-2119 (März 1987), 68 S.

- 72 K. Roessler
in 2.Kometenwerkstatt, Bad Honnef, 2.-3. Mai 1988
M. Kochan, K. Roessler, K. Thiel (Hrsg.), Bericht KfA Jülich 1988, S.142