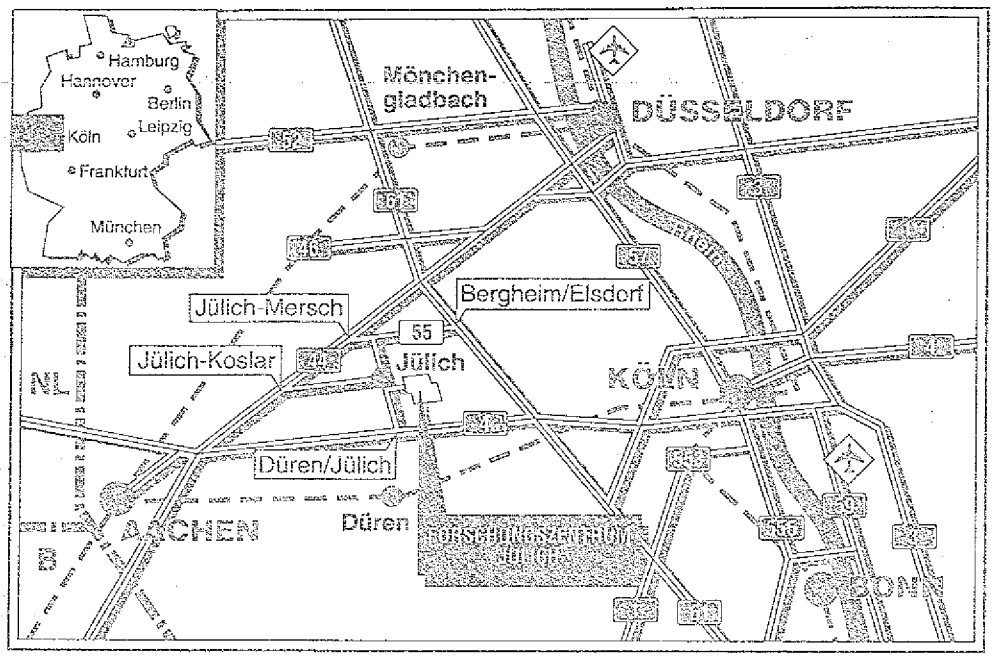
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

Chemische Prozesse durch Zyklotron-ionen in festem Methan – Simulation der Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit einfachen extraterrestrischen Eiskörpern

R.-I. Kaiser



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2492
ISSN 0366-0885
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2492

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Chemische Prozesse durch Zyklotron-ionen in festem Methan – Simulation der Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit einfachen extraterrestrischen Eiskörpern

R.-I. Kaiser

doses may lead to partial annealing of defects, so that the necessary energy deposition for the formation of polycyclic structures hardly is reached.

The solid residues, which are stable at ambient temperature, consist mainly of aliphatic and/or polymer - like organic material with a H:C ratio of 1.4. Residues obtained in a closed metal cuvette yielded a H:C ratio of about 2. The differences of the products formed in closed and open CH_4 samples refer to those in surface ice layers and in the bulk, respectively. Obviously hydrogen elimination is much more pronounced in CH_4 layers exposed to vacuum than in the bulk.

This work is aimed to add to the understanding of the mechanisms which play a role in the formation of organic molecules, detected in space. When performing simulation experiments on cosmic ray effects, more attention has to be given to high L_T projectiles such as He even when less abundant in space.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	3
2.1.	Suprathermische Chemie	3
2.2.	Extraterrestrische Hochenergiekomponenten	7
2.3.	Organische Materie und ihre Vorläufer im Kosmos	9
2.3.1.	Molekülwolken	10
2.3.2.	Solare Nebel und Meteoriten	13
2.3.3.	Methan im heutigen Sonnensystem	13
2.4.	Analytik organischer Moleküle im All	15
2.5.	Laborsimulationsexperimente zur Entstehung organischer Materie im Kosmos	16
2.5.1.	Matrixisolationstechniken	17
2.5.2.	Einwirkung hochenergetischer Spezies	18
2.5.3.	UV-Untersuchungen	21
2.6.	Physikochemische Eigenschaften der bestrahlten Eiskörper	22
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	26
3.1.	Materialien und Gase	26
3.2.	Vorversuche zur Kondensation der Gasmischungen	27
3.2.1.	Gasmischkammer	27
3.2.2.	Kryostat	27
3.2.3.	Durchführung der Kondensationsversuche	32
3.2.4.	Zuordnung der Banden, Matrixisolationseffekte	33
3.3.	Bestrahlungsapparatur	37
3.3.1.	Aufbau	37
3.3.2.	Durchführung der Bestrahlung	40
3.4.	Temperaturkurven	41
3.5.	Schichtdickenbestimmung	43
3.6.	Berechnung des Flusses und des integrierten Flusses	45
3.7.	Dosisberechnung	46
3.8.	Zusammenstellung der Bestrahlungsbedingungen	49

3.9.	Analytischer Teil	51
3.9.1.	Auflichtmikroskop	51
3.9.2.	Röntgenelektronenmikroskop (REM)	51
3.9.3.	Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)	51
3.9.4.	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR)	52
3.9.5.	Raman (Ra)	53
3.9.6.	Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	53
3.9.7.	Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (ESCA)	54
3.9.8.	^{1}H-Fourier-Transform-Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-FT-NMR)	54
3.9.9.	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	55
3.9.10.	Gaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS)	56
3.9.11.	Analysengang und Analysenziele	57
4.	ERGEBNISSE	60
4.1.	Gasphase	60
4.2.	Feste Residuen	63
4.2.1.	Visuelle Inspektion und Auflichtmikroskopie	63
4.2.2.	Optische Spektroskopie	66
4.2.3.	Hochenergieanalysen	73
4.3.	Lösliche Phase	80
4.3.1.	^{1}H-FT-NMR	80
4.3.2	HPLC	83
4.3.3.	GC-MS	83
5.	DISKUSSION	87
5.1.	Vergleich der Analytikmethoden	87
5.2.	Mechanistisches Modell	93
5.2.1.	Niedermolekulare Produkte	93
5.2.2.	Höhere alizyklische Systeme	97
5.2.3.	Residuen	100
5.2.4.	Aromatische Systeme	103
5.3.	Bedeutung der Ergebnisse für die kosmische Chemie	113
6.	ZUSAMMENFASSUNG	115
7.	ANHANG	117
7.1.	IR-Daten	117
7.2.	NMR-Daten	123
8.	LITERATURVERZEICHNIS	125

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die abiotische Bildung komplexer organischer Moleküle und Vorläufer der Biomoleküle im Kosmos ist von größter Bedeutung für die Evolution auf unserer Erde. Bei der Umwandlung primordialer, primitiver Materie spielen hochenergetische kosmische Strahlungsquellen eine große Rolle. Insbesondere die Wechselwirkungen der galaktischen und stellaren kosmischen Strahlung mit den Eiskörpern sowohl unseres Sonnensystems (z.B. Eismonde, Kometen, Ringsysteme, interplanetare Staubkörner) als auch des interstellaren Raumes (interstellarer Staub) tragen zum Aufbau dieser Moleküle bei.

Ein möglicher neuer Reaktionsmechanismus zur Bildung komplexer, polyzyklischer organischer Moleküle aus einfachen Bausteinen wie Methan, Ammoniak oder Wasser ist die von Roessler 1990 postulierte Mehrzentrenreaktion in durch Partikelimplantationen induzierten Stoßkaskaden. Jedes implantierte Atom, Ion, Molekül oder Molekülfragment schafft durch Stöße eine Vielzahl sekundärer Partikel, die sich längs der Bahn des Primärspezies fortbewegen. Alle diese kinetisch und auch eventuell elektronisch angeregten Teilchen schaffen am Ende ihrer Spur individuelle Reaktionszonen. Durch Überlappung mehrerer solcher Zonen kann in der Relaxationsphase in einer konzertierten Reaktion ein komplexes Molekül entstehen (Multizentrenreaktion). Dem heißen Kohlenstoff als wesentlichem biogenen Element kommt hierbei eine Schlüsselrolle in der Synthese der Vorläufer biologisch aktiver Moleküle zu.

Die vorliegende Arbeit setzt die oben erwähnten früheren Untersuchungen fort und analysiert die Wechselwirkung der niederenergetischen Partikelkomponente der kosmischen Strahlung mit offenen festen Methanschichten bei 10 - 15 K. Der einfachste Kohlenwasserstoff Methan dient hier als Modellsubstanz für primitive, primordiale organische Materie.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine hochvakuumdichte Bestrahlungsapparatur mit Kryostateneinheit zur Simulation der interstellaren und -planetaren Zustandsgrößen konstruiert und Methangas bzw. Argon-Methan-Mischungen (12:1) auf einem an einem Kaltfinger befestigten Silizium-Wafer kondensiert werden. Diese Eiskörper werden anschließend mit 18 MeV Protonen bzw. 17

MeV $^3He^{2+}$-Ionen des Jülicher Kompaktzyklotrons CV 28 bestrahlt. Das Kondensationsverhalten der Gase und das Abkühlungs- bzw. Aufheizverhalten des Kryostaten soll in Vorversuchen getestet werden. Bei der sich nach der Bestrahlung anschließenden Selbsterwärmung des Kryostaten sublimieren die volatilen Produkte und werden massenspektrometrisch nachgewiesen. Es ist geplant, zur Analytik der auf den Silizium-Wafern befindlichen Residuen neben FT-IR, Raman, RBS-ERDA, GC-MS und HPLC-UV auch ESCA, ^1H-FT-NMR und die Röntgenelektronenmikroskopie als bisher kaum im Rahmen der Kosmochemie benutzten analytischen Methoden einzusetzen und kritisch auf ihre Anwendbarkeit zu untersuchen. Der Reaktionsmechanismus über eine Mehrzentrenwechselwirkung wird durch Variation der Energiedichte in drei Bestrahlungsblöcken $p^+//Ar/CH_4$ (12:1), $p^+//CH_4$, $^3He^{2+}//CH_4$, die einem linearen Energieübertrag auf die CH_4-Molekel zwischen $161 < L_T(CH_4) < 10810$ eV*µm^{-1} entsprechen, geprüft. Mögliche Abweichungen hinsichtlich dieses Mechanismus in den von Roessler et al. eingesetzten abgeschlossenen Systemen (festes Methan in einer Metallküvette) werden diskutiert. Die energetischen Kohlenstoffatome sollen hierbei in den durch Zyklotronionen induzierten Stoßkaskaden als knock-on-Partikel erzeugt werden. Der oben erwähnte Zusatz von Argon verdünnt das Methan (Matrixisolation) und erweitert die Abstände zwischen den möglichen Reaktionszentren im Vergleich zum reinen Methan-Festkörper.

Gegenüber dem Verfahren des abgeschlossenen Targets, welches in Eisschichten eingeschlossene Molekülaggregationen (z.B. in Kometen) simuliert, müssen in dieser Arbeit sowohl Oberflächenzerstäubungen (Sputterprozesse) als auch Sublimationsvorgänge der Edukte und Produkte berücksichtigt werden. Diese Experimente simulieren folglich kosmische Prozesse auf Oberflächen der Eiskörper auf Staubpartikeln (ca. 0.1 - 1 µm dick), Ringmaterie, Kometen, Asteroiden und Eismonden.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Suprathermische Chemie

Die suprathermische Chemie (Chemie heißer Atome) untersucht die durch Ionen oder Atome im Energiebereich von 1 eV bis einigen 10 eV induzierten chemischen Reaktionen. Eine erste umfassende Zusammenstellung erschien 1969 von Stöcklin /1/. Rowland (1975) bzw. Tominaga und Tachikawa (1981) schufen zwei weitere Standardwerke zur Chemie heißer Atome /2-3/. "Heiß" definiert hierbei die Temperatur T eines Atoms/Ions, wenn sich dieses in einem Ensemble mit der mittleren molaren inneren Energie U:

(1) $$U = 6.023*10^{23} * E$$

befinden würde (1 eV = 10^4 K), zu:

(2) $$E = k * T.$$

E ist hierbei die mittlere Energie eines Teilchens, k die Boltzmann-Konstante. Oberhalb der Energieschwelle von 1 - 10 eV sind chemische Bindungen instabil, so daß ein mit Materie wechselwirkendes höherenergetisches Teilchen seine kinetische Energie an das Target abgeben muß. Dieses geschieht quasi-adiabatisch durch inelastische Wechselwirkung mit den Targetelektronen, S_e (Fermi-Lindhard- oder Firsov-Modell /4/), elastische Wechselwirkung mit deren Atomkernen, S_n (Bohr-, Born-Mayer- oder Thomas-Fermi-Potential /4/), weiterhin durch Charge-Transfer-Prozesse zwischen Ion und Materie, S_{ch} und Polarisation der chemischen Bindungen der Targetmolekel, S_{chem}. `S' definiert den spezifischen Energieverlust dE auf einer infinitesimalen Strecke dx zu:

(3) $$S = -(dE/dx) = S_e + S_n + S_{ch} + S_{chem}.$$

Elastische Wechselwirkungen tragen bei höherenergetischen Projektilen (E > 200 keV*amu^{-1}) nur zu ca. 1 % zum Energieverlust der Implantate bei /4-5/. Ist die Energie des Projektils in keV*amu^{-1} größer als sein Gewicht in atomaren

Masseneinheiten, so gilt näherungsweise $S_e \geq S_n$ /6/. Qualitativ ausgedrückt, zeigt ein schwereres Teilchen stärkere Wechselwirkungen mit dem Festkörper als ein leichteres Projektil gleicher Energie /7/. Dieses entspricht dem Konzept der Energiedichte. Bei einem binären Stoß zwischen dem implantierten Ion I^{z+} und dem Targetmolekül x-y kann das Ion in einem Charge-Transfer Prozess Elektronen von diesem aufnehmen (Abb. 2.1). In kondensierten Targets kommt es daher am Ende einer Stoßkaskade meist in neutraler Form zur heißen Reaktion.

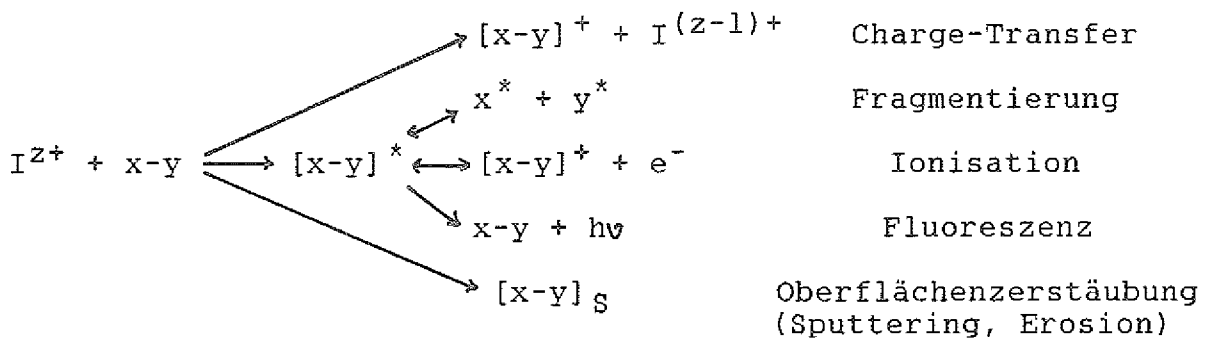


Abb. 2.1: Energieübertragungsprozesse Implantat - Targetmolekül (I^{z+} = implantiertes Ion, x-y = Targetmolekül, * = angeregtes Teilchen, S = Sputterrate).

Im Festkörper dominiert die Chemie der Neutralteilchen. In der verdünnten Gasphase jedoch ist oft nur eine partielle Reduktion möglich; es treten so bevorzugt Ion-Molekül-Reaktionen auf. In alternativen Prozessen kann das angeregte Molekül $[x\text{-}y]^*$ zu energiereichen Bruchstücken x^* und y^* fragmentieren, die Energie als Fluoreszenzquant $h\nu$ abgeben oder ionisiert werden. Letztere Teilchen rekombinieren jedoch in Festkörpern rasch mit Elektronen zu neutralen Spezies /8/. Hochenergetische Teilchen - meist Atome oder Radikale wie NH_2, CH, CH_2, CH_3, und OH verlassen den Gitterplatz und erzeugen in weiteren Stoßprozessen sekundäre, tertiäre und weitere eventuell hochenergetische

Partikel (knock-on-Partikel): es entsteht eine Stoßkaskade. Ein Proton mit einer Energie von 1 keV, das in kubisches Wassereis implantiert wird, erzeugt so bis zu 40 weitere Projektile mit $E \geq 2$ eV /6/.
Energieschwächere Fragmente neigen zur Diffusion: Wasserstoffradikale besitzen schon bei 5 K eine meßbare Mobilität (Tunneleffekt); Hydroxyl-, Methin- und Methylenradikale sind erst ab 100 K voll beweglich /9/. In Folgeprozessen kann es bei den Radikalen zu thermischen Reaktionen (0.01 - 0.1 eV) kommen. Des weiteren rekombinieren die in Ionisationsprozessen entstandenen Elektronen mit den Gitterleerstellen zu F-Zentren. Oberflächenzerstäubungen begleiten die Energieabgabe des implantierten Teilchens; hierbei wird dessen Energie zur Überwindung der Gitterkräfte genutzt und in Translationsenergie der abgesputterten Edukte, Radikale, Molekülfragmente, Produkte, etc. umgewandelt. Die Sputterrate S definiert hierbei die Zahl der abgegebenen Teilchen pro einfallendes Implantat. Jedes in frisch kondensiertes Methaneis implantierte 1.5 MeV $^4He^+$-Ion schlägt bei 10 K ca. 120 Methanmoleküle heraus /10/.
Die auf 1 bis einigen 10 eV moderierten Implantate oder knock-on-Partikel können nun an einer heißen chemischen Reaktion teilnehmen. In jeder chemischen Reaktion muß der aktivierte Komplex eine reaktionsspezifische Energie E_A überwinden (Abb. 2.2, /11/). Endotherme Prozesse ($E_A \approx 2$ bis 3 eV) verlaufen folglich im chemischen Gleichgewicht langsam. Die heißen Spezies befinden sich jedoch nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung und können ihre Translationsenergie in den Reaktionskomplex miteinbringen. Suprathermische Reaktionen benötigen folglich keine Aktivierungsenergie und ihre hohen Geschwindigkeitskonstanten (10^{-10} - 10^{-9} $cm^3 * s^{-1}$) sind temperaturunabhängig /11,12/. Im Gegensatz zu thermischen Reaktionen befindet sich das Produkt jedoch im angeregten Zustand und muß seine Energie an die Umgebung abgeben. In Festkörpern geschieht dieses durch Phononenwechselwirkung; in der Gasphase jedoch ist ein dritter Stoßpartner notwendig, so daß in verdünnten Medien angeregte Produkte meistens fragmentieren.

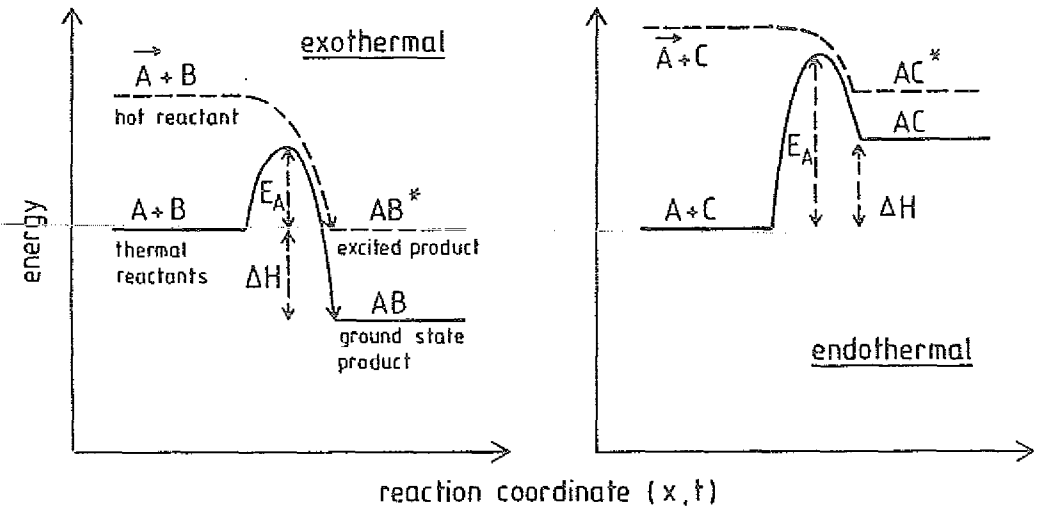


Abb. 2.2: Schematische Energiediagramme thermischer und heißer Reaktionen /11/.

In den Targets kommt es so neben den oben angesprochenen thermischen Radikalreaktionen zu Elementarprozessen heißer Atome: Insertion in kovalente Bindungen, Abstraktion von Atomen der Targetmoleküle und Additionsreaktionen von ein oder mehreren Molekülen /1,6/. Ab Dosen > 0.01 - 0.1 eV pro Targetmolekül werden die Primärprodukte radiolysiert.
Die von Roessler et al. /13-15/ in den mit $^3He^{2+}$ bestrahlten abgeschlossenen Methantargets (77 K) nachgewiesenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (C > 20) können an Hand der klassischen Elementarprozesse nicht erklärt werden. Daher wurde das Konzept der Mehrzentrenreaktion geschaffen und durch das Stoßkaskadensimulationsprogramm MARLOWE theoretische Berechnungen dazu angestellt /13-15/. Jedes primäre heiße C-Atom erzeugt am Ende seiner Bahn in einem Radius von maximal 10 Å bis zu 10 sekundäre C-Atome. Dieser Bereich wird durch vielfache Energieübertragung und die begleitende radiolytische Erzeugung von H-Atomen und CH, CH_2 bzw. CH_3-Radikalen ca. 10^{-12} s aktiviert. In ihm wechselwirken die einzelnen heißen Sub-Reaktionszentren der Sekundäratome miteinander. Die Radikale können in der Relaxationsphase u.a. zu Polyzyklen oder dreidimensional verknüpften Molekülen aggregieren.

Hochenergetische Partikel können somit in kosmischen Eiskörpern besondere, von klassischen Mechanismen abweichende chemische Reaktionen induzieren und zum Aufbau komplexerer organischer Moleküle beitragen.

2.2. Extraterrestrische Hochenergiekomponenten

Das Weltall ist durchsetzt von Strahlung des gesamten elektromagnetischen Spektrums. Die von Hess 1910 - 1912 entdeckte kosmische Strahlung besteht aus einer Photonen- und Materiekomponente und begrenzt den hochfrequenten Bereich des Spektrums /16/. Je nach Entstehungsart und Energiedichte ist die kosmische Strahlung in zwei Klassen, der solaren kosmischen Strahlung (SCR oder Sonnenwind, Tab. 2.1) und der galaktischen kosmischen Strahlung (GCR) eingeteilt /16/. Die Energie- und Intensitätsverteilung der Photonenkomponente wird hier nicht näher behandelt. Es sei an dieser Stelle nur darauf hingewiesen, daß auch durch Photodissoziationsprozesse heiße Atome entstehen können /11,12/.

Tab. 2.1: Energien der solaren kosmischen Strahlung < 100 MeV, nach /11/.

Sonnenwind 1 - 10 keV	kleine Eruptionen 10 keV - 1 MeV	große Eruptionen 1 - 100 MeV
1 keV H^+ (94 %)	< 1 MeV H^+ (45%)	keine reproduzierbare Daten; ca.
4 keV He^{2+} (5 %)	< 1 MeV He^{2+}(5%)	
10 keV C^{6+} (0.1 %)	< 1 MeV andere;	< 50 MeV H^+ 75 %
13 keV O^{8+} (0.05 %)	max. C und Fe	> 50 MeV H^+ 15 %
20 keV Ne^{10+}(0.007 %)		
25 keV Si^{14+}(0.0008 %)		

Die Partikelkomponente der solaren kosmischen Strahlung strömt sphärisch von der Sonnenkorona in den interplanetaren Raum und

emittiert einen Plasmastrom von Ionen (ca. 98 %) und Elektronen (ca. 2 %) mit einer Geschwindigkeit von 200 - 800 $km*s^{-1}$ und Energien von 1 - einigen 10 keV. Der regelmäßige Materieausfluß wird unregelmäßig von energiereichen Sonneneruptionen (Flares) überlagert /17/. Der Sonnenwind nimmt jedoch mit steigendem Abstand von der Sonne mit r^{-2} ab. Sonnenferne Körper wie Kometen in der Oort'schen Wolke werden folglich von der SCR kaum modifiziert.

Die isotrope galaktische kosmische Strahlung umfaßt alle Partikel, die aus unserer Galaxie in das innere Sonnensystem einfallen und besteht aus ca. 87 % Protonen, 12 % Heliumkernen und 1 % schwereren Kernen /16,18/. Interessant ist der Flußvergleich beider Typen /11/: die GCR ist zwar energiereicher als die solare Komponente, besitzt aber eine geringere Flußdichte von 10 Teilchen$*(cm^2*s)^{-1}$ im Gegensatz zu $2*10^8$ Teilchen$*(cm^2*s)^{-1}$ der SCR. Hier ist jedoch die Dicke der Objekte und die unterschiedliche Eindringtiefe zu berücksichtigen.

Eine weitere Quelle hochenergetischer Partikel bilden die T-Tauri Sterne /19/. Bei dieser Sternenklasse handelt es sich um weitentwickelte Vorhauptreihensterne mit 1-3 Sonnenmassen und 20 facher Sonnenleuchtkraft, die ihren aus der Akkretionsscheibe mit in das System eingebrachten Drehimpuls durch Materieauswürfe von etwa 10^{-8} Sonnenmassen pro Jahr größtenteils abgeben. Diese von unserer Sonne ebenfalls durchlaufene Evolutionsphase umfaßt einen Zeitraum von ungefähr 10^6 Jahren. Eng verknüpft mit der Geburtsstätte dieser Sterne sind Hochgeschwindigkeitsgasströme, sogenannte stellare Jets, mit Geschwindigkeiten bis zu 150 $km*s^{-1}$ /20/.

Besonders wichtig für die Entstehung organischer Materie sind die Kohlenstoffsterne /21/: bei einigen roten Riesen kann es zu Abweichungen vom allgemeinen kosmologischen O/C - Verhältnis von 2:1 kommen und mit Kohlenstoff angereicherte Sterne entstehen. Die in der mit ca. 15 $km*s^{-1}$ ejektierten Materie enthaltenen C und O Atome können so zu CO kombinieren; übrig bleibt hochenergetischer Kohlenstoff.

Neben den behandelten Primärquellen können auch Ionen durch pick-up-Prozesse von Magnetfeldern aufgenommen werden. Die bekanntesten Beispiele sind die Wechselwirkungen der ionisierten Photodissoziationsprodukte in den Kometenkomae mit der Heliosphäre /12/ und der von Eismondoberflächen abgesputterten Ionen mit Planetenmagnetosphären /22/. Tabelle 2.2 stellt die beschriebenen Hochenergiekomponenten zusammen.

Tab. 2.2: Hochenergetische Wasserstoffspezies im Kosmos.

Quelle	Energie	ø Fluß, $(cm^2*s)^{-1}$	konst. Flußdauer, a	Lit.
C-Sterne	10 - 30 eV	unregelmäßig	-	/21/
Photodissoziation	max. 7 eV	unregelmäßig	-	/12/
Sonnenerupionen	ø 20 MeV; max. 10^{10} MeV	bis 10^{10}	ca. 10^{-5}	/17/
Jets	ø 200 eV	unregelmäßig	10^3	/20/
T-Tauri	> 1 MeV	10^{10}	10^6	/19/
	> 10 MeV	10^8	10^6	/19/
GCR	< 1 MeV	10	10^9	/11/
	100 - 3000 MeV	3	10^9	/16/
	10^{10} - 10^{14} eV	10^{-2}	10^9	/16/
SCR	1 - 10 keV	$2*10^8$	10^9	/11/
	5 - 100 MeV	ø 100	10^9	/16/

2.3. Organische Materie und ihre Vorläufer im Kosmos

Nach heutigen Erkenntnissen ist die Existenz und Synthese organischer Moleküle auf acht extraterrestrische Umgebungen beschränkt (Abb. 2.3, /23/): diffuse und dunkle interstellare Molekülwolken, Sternatmosphären von Kohlenstoffsternen, solare Nebel, Jupiter-Unternebel, Kometen, Eiskörper und die Planeten unseres Sonnensystems. Sie sollen im folgenden Kapitel mit Schwerpunkt auf den Kohlenwasserstoff Methan und der Kohlenstoffchemie skizziert werden.

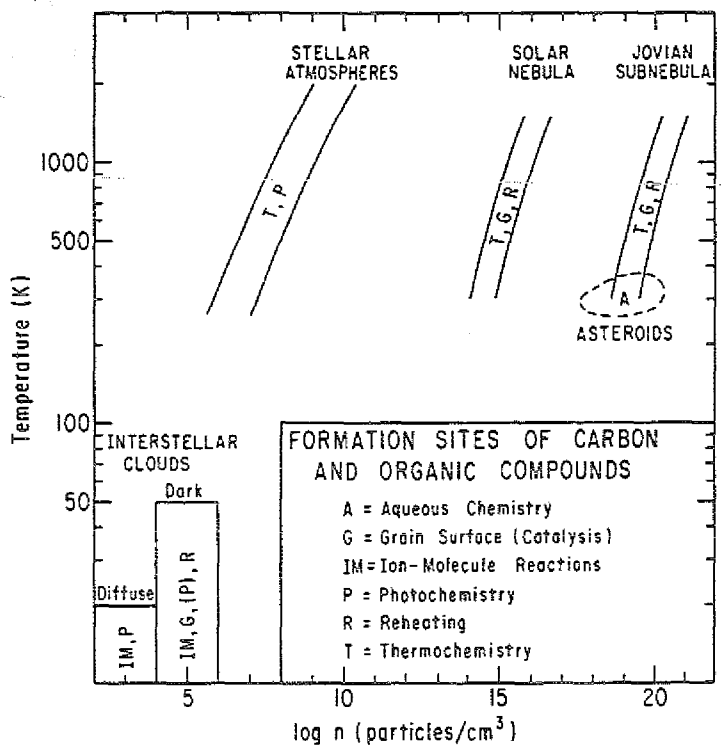


Abb. 2.3: Extraterrestrische Schauplätze zur Synthese organischer Moleküle /23/.

2.3.1. Molekülwolken

Das interstellare Medium besteht aus einer Gas- und Staubkomponente im Verhältnis 99 : 1, die heterogen zwischen den Sternen in diffusen Wolken (1 - 100 Teilchen*cm^{-3}, 2 - 20 K) oder Dunkelwolken (10^3 - 10^4 Teilchen*cm^{-3}, 10 - 100 K) verteilt sind /24/. 3 % des Gases liegen in ionisierter Form vor; die restlichen 97 % existieren als Atome und Moleküle, wobei H_2 und CO 50 % ausmachen; das galaktische H_2:CO-Verhältnis beträgt 10^4:1.

Die interstellaren Molekülwolken sind mit ihren tiefen Temperaturen klassische Wirkungsgebiete der Ion-Molekül-Reaktionen: Startreaktion ist die Ionisation von molekularem Wasserstoff durch die galaktische kosmische Strahlung GCR und Umsetzung zu H_3^+ ((4)-(5)):

(4) $$H_2 \xrightarrow{GCR} H_2^+ + e^-$$

(5) $$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H + H_3^+$$

H_3^+ reagiert entweder mit zweiatomigen Molekülen (6) oder mit Atomen (7) nach:

(6) $$H_3^+ + AB \longrightarrow ABH^+ + H_2$$

(7) $$H_3^+ + A \longrightarrow AH^+ + H_2$$

Es entstehen so die Spezies HCO^+, HC_2^+, HN_2^+, CH^+, OH^+ und NH^+. Aus den letzten drei Ionen kann sich Methan, Wasser und Ammoniak bilden (exemplarischer Reaktionsmechanismus für Methan siehe (8)-(11); das Elektron stammt aus der GCR):

(8) $$C^+ + H_2 \longrightarrow CH_2^+ + h\nu \quad \text{bzw.} \quad CH^+ + H_2 \longrightarrow CH_2^+ + H$$

(9) $$CH_2^+ + H_2 \longrightarrow CH_3^+ + H$$

(10) $$CH_3^+ + H_2 \longrightarrow CH_5^+$$

(11) $$CH_5^+ + e^- \longrightarrow CH_4 + H$$

Die so gebildeten mehratomigen Moleküle komplexieren stufenweise in weiteren Reaktionsschritten. Abbildung 2.4 zeigt dieses Reaktionsmodell am Beispiel der Kohlenwasserstoffe /24/.

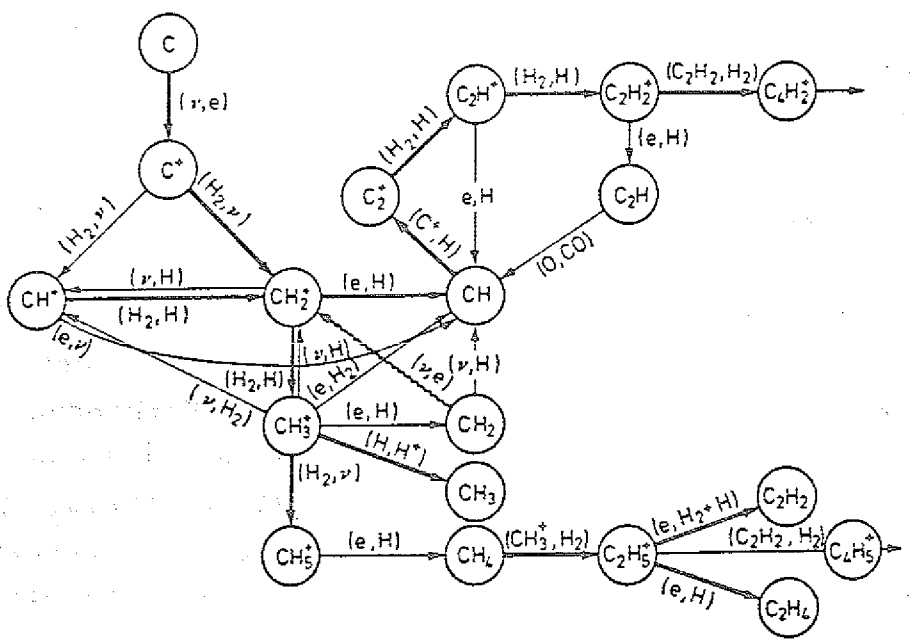


Abb. 2.4: Reaktionsschema (reaction network) zur Komplexierung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase; ν = Emission oder Absorption eines Photons, Elektrons oder Wechselwirkung mit der GCR; dicke Pfeile: bevorzugte Reaktionen; dünne Pfeile: Nebenreaktionen /24/.

Unter Berücksichtigung von Heteroatomen wie C, H, O und N bildet sich ein breites Spektrum funktioneller Gruppen, deren Träger in ihrer Gesamtheit als "CHON"-Partikel bezeichnet werden. Desweiteren können interstellare Staubkörner mit Molekülwolken kollidieren und komplexe Moleküle unter Schockwelleneinfluß gebildet werden. Im folgenden sei die schockwelleninduzierte Methanbildung skizziert, (12) - (15):

(12)	$C + H_2 \longrightarrow CH + H$	Aktivierungstemperatur	= 14100 K
(13)	$CH + H_2 \longrightarrow CH_2 + H$	"	= 8800 K
(14)	$CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 + H$	"	= 6400 K
(15)	$CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$	"	= 5500 K

Das so durch Schockwellen oder Ion-Molekül-Reaktionen synthetisierte Methan kann in Folgeprozessen mit anderen Gasen wie H_2O, NH_3 etc. auf Silikatkörnern kondensieren. Der erste spektroskopische Nachweis von festem Methan auf interstellaren Staubkörnen gelang Whittet et al. 1988 in den Systemen Elias 16 und MON R2 /25/. In ihrer weiteren Entwicklung werden die Eiskörper durch Partikel- oder Photonenstrahlung (vgl. 2.5.) chemisch modifiziert und die gebildete Materie durch Kornkollisionen, Rekombinationen der gespeicherten Radikale, etc. in den interstellaren Raum ejektiert.
Die von Léger und Puget zur Erklärung der unidentifizierten Infrarot-Emissionsbanden bei 3030, 2915, 2832, 1612, 1300, 1150 und 885 cm^{-1} in den Spektren heißer Sterne postulierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) könnten auf diesem Wege in der Umgebung dieser Proto- oder Kohlenstoffsterne entstanden sein /26/. Bei dieser Verbindungsklasse handelt es sich um annulierte, aus 5 und 6-Ringen aufgebaute aromatische Systeme, deren einfachste Vertreter Indan, Inden und Naphthalin darstellen. Mit steigendem Kondensationsgrad erhöht sich parallel das H:C-Verhältnis (Naphthalin 1:1.25, Kekulen = 1:2), so daß systematische Studien dieser Substanzklasse wertvolle Hinweise auf zunehmende Karbonisierungen bis zum elementaren Kohlenstoff (Diamant, Graphit, Fullerene) und

deren Entstehungsgeschichte geben. Léger's Untersuchungen basierten auf IR-Laborspektrenanalysen des Coronens bzw. dessen alkylsubstituierter Derivate und anschließendem Vergleich mit den extraterrestrischen IR-Emissionsspektren. Da die relativen Intensitäten und die Peakflächen der Banden jedoch nur näherungsweise mit den extraterrestrischen Spektren übereinstimmten, können auch andere Substanzklassen wie amorpher Kohlenstoff /27/ oder angeregte PAHs /28/ in Frage kommen.

2.3.2. Solare Nebel und Meteoriten

Einziger Träger für erdbezogene Untersuchungen sind Stein- bzw. Stein-Eisen-Meteorite, in denen der Kohlenstoff sowohl elementar als auch in Form organischer Materie auftritt /29/. Manche von ihnen repräsentieren nahezu unverändertes primordiales Material, wie es vor $4*10^9$ Jahren aus dem solaren Urnebel kondensierte; andere sind je nach der Spanne kosmischer Bestrahlung chemisch modifiziert.
Von besonderem Interesse sind die kohligen Chondrite (z.B. Allende, Murchison und Orgueil): sie enthalten bis zu 4 % Kohlenstoff (Typ I: 3.77 %, Typ II: 2.44 %, Typ III: 0.46 %), gewöhnliche und enstatitische Chondrite weniger als 0.01 bzw. 0.29 %. Zur Bildung der höhermolekularen organischen Produkte schlugen Hayatsu und Anders eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese vor /30/.

2.3.3. Methan im heutigen Sonnensystem

Methan ist die thermodynamisch stabilste Form des Kohlenstoffs im heutigen Sonnensystem. Die zentrale Bedeutung des Methans liegt in seiner Funktion als primordiales Kohlenstoff-Reservoir und potentielles Edukt zum Aufbau komplexer organischer Moleküle. Im solaren Urnebel konnte es jedoch nur in den äußeren, kühleren Regionen der Akkreditionsscheibe auskondensieren, so daß seine heutige Existenz und Chemie auf definierte Gebiete tiefer Temperaturen oder hoher Drücke beschränkt ist (vgl. 2.6).

Gasförmiges Methan stellt nach molekularem Wasserstoff das häufigste Molekül in den Planeten- und Mondatmosphären des äußeren Sonnensystems dar /31/. Titan und Triton besitzen als einzige Monde des Sonnensystems eine Atmosphäre; ihre Zusammensetzung basiert auf der Methanchemie. Primärreaktion ist die Photodissoziation des gasförmigen Methans zu CH bzw. CH_2 in den oberen Atmosphärenschichten analog zur Miller-Urey-Ursynthese (s.u.) und anschließende Reaktion der Radikale zu Ethin und Ethen. In Folgeprozessen werden komplexere Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan,...) aufgebaut, die durch atmosphärische Zirkulationen in untere Schichten gelangen und als organischer Regen oder Eisschauer auf die Titanoberfläche gelangen /32/.
Unterhalb 90 K und Drücken größer 0.1 atm können sich jedoch Methan-Clathrat-Hydrate bilden. Diese Clathrate werden als Aerosolpartikel in den Atmosphären des Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun, aber auch im Kometeninneren vermutet /33/. Reines, festes Methan konnte hingegen IR-reflektionsspektroskopisch im Uranus-Ringsystem, auf Pluto und seinem Mond Charon /34/ nachgewiesen werden. Da das Albedo dieser Eispartikel teilweise jedoch bis zu 60 % unterhalb dem des reinen Methan liegt, vermuten Lanzerotti und Brown eine schon fortgeschrittene chemische Evolution des primordialen Methans zu Polymerisaten /35/. Gleiche Effekte könnten auch für das geringe Albedo der Asteroiden und der schwarzen Hälfte des Saturnmondes Iapetus verantwortlich sein /36/.
Neben den Planeten mit ihren Ringsystemen, den Eismonden und Asteroiden kommen noch die Kometen als Quelle primordialen Methans in Frage. Die Missionen der Raumsonden VEGA 1 und 2 und GIOTTO zum Halleyschen Kometen konnten neben m/z-Werten höhermolekularer N-Heterozyklen /37/ die niedermolekularen Fragmente u.a. den Spezies CH_2^+, CH_3^+, CH_4^+ und CH_5^+ zuordnen und berechneten den Methangehalt im Halleyschen Kometen zu etwa 2 % /38/.

2.4. Analytik organischer Moleküle im All

Die Analyse organischer Materie im Kosmos wird größtenteils auf spektroskopischem Wege durchgeführt. Limitierender Faktor erdgestützter Beobachtungen ist die Durchlässigkeit der Erdatmosphäre (300 - 400 nm (UV), 0.4 - 1 µm bzw. einige Fenster bis 20 µm (IR), 1 mm - 50 m (Mikro- u. Radiowellen)). Die restlichen Spektralgebiete sind nur außerhalb der Lufthülle beobachtbar. Im Anfangsstadium dieser Untersuchungen wurden Ballons und Raketen gestartet; ab 1957 werden Analysen auch mit Hilfe von Satelliten und Weltraumteleskopen durchgeführt.
Die Untersuchung der Mikro- und Radioemissionslinien ergänzen Messverfahren zur molekül- und atomspezifischen Kartographierung interstellarer Materie. Sie durchdringen im Gegensatz zum sichtbaren und ultravioletten Licht Dunkelwolken ungehindert. A.C. Cheung et al. wiesen auf diesem Weg Ammoniak als erstes mehratomiges Molekül unterschiedlicher Atomsorten im Kosmos nach /39/.
Dem niederfrequenten Bereich schließt sich die Reflektions- und Emissions-Infrarotspektroskopie an (R-IR bzw. E-IR). Prinzip der Emissionsspektroskopie ist die Analyse der emittierten Photonen im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die emittierenden Gase und Festkörper im Kosmos dürfen sich nicht im schwingungsspektroskopischen Grundzustand befinden, sondern müssen angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes oder auch der angeregten elektronischen Zustände besetzen. Diese können durch Absorption von UV-Photonen in diffusen oder dichten Molekülwolken (Strahlungsfluß: 10^8 bzw 10^3 Photonen*$(cm^2*s)^{-1}$) /40/, aber auch in der Umgebung von Sternen angeregt werden (vgl. PAHs in der Nähe von Protosternen, 2.3.1.). Angeregte Spezies können auch thermisch bei der Kollision von Molekülwolken bzw. interstellaren Staubkörnern oder als Folgeprodukte von Ion-Molekül-Reaktionen entstehen (vgl. 2.1).
Zur Identifikation extraterrestischer Festkörper ist auch die R-IR von großer Bedeutung: bei dieser spektroskopischen Variante reflektieren die Festkörper die auf sie einfallende Infrarotstrahlung. In ihrer Empfindlichkeit ist diese Methode durch

die wellenlängenspezifischen Reflektionseigenschaften begrenzt und daher bevorzugt auf Eiskörper anwendbar.
Eine weitere wichtige Untersuchungsmethode stellt die UV-VIS-Spektroskopie dar. Ist der Spektraltyp eines Sternes bekannt, kann das definierte Sternspektrum dieser Sternklasse mit seinem realen Emissionsspektrum verglichen werden. Befinden sich zwischen diesem Stern und dem Beobachter diffuse Molekülwolken, so treten charakteristische Absorptionslinien im Sternspektrum auf. Der Stern fungiert quasi als UV-VIS Quelle, so daß mit dieser Methode interstellare Molekülwolken und in der näheren Umgebung von Kohlenstoffsternen komplexe organische Moleküle z.B. Polycyanoethylene $H-(C{\equiv}C)_n-CN$ mit $n = 1 - 4$ nachgewiesen werden konnten /41/.

Eine zweite Informationsquelle ist die direkte Analyse organischer extraterrestrischer Materie auf der Erde bzw. im Kosmos. Laboruntersuchungen wie chemische Zusammensetzung /42/ oder Isotopenanalysen /43/ werden meist an Meteoriten, insbesondere kohligen Chondriten, durchgeführt (vgl. 2.3.2). Kosmologische in-situ Analysen sind der Flugzeit-Massenspektrometrie vorbehalten. Die Sonden VEGA 1 und 2 bzw. GIOTTO untersuchten den Kometen Halley und ordneten die m/z Werte u.a. Methan, Ammoniak, Wasser, Kohlenmonoxid aber auch höhermolekularen organischen Substanzen zu /37/. Bei der Analyse kosmischer Staubkörner bedient man sich der PIE-MS (Particle Impact Evaporation Mass Spectroscopy) /37,44/.

2.5. Laborsimulationsexperimente zur Entstehung organischer Materie im Kosmos

Ein kosmisches Reaktionsszenario kann alleine unter Zuhilfenahme der in 2.4. angesprochenen Analytikmethoden nicht aufgestellt werden, da die kosmischen Zustandsgrößen selten definiert sind. Laborsimulationen geben vermutete Parameter und chemische Edukte vor, setzen letztere um und vergleichen deren Produkte mit kosmischen Spektren oder Materieanalysen.

2.5.1. Matrixisolationstechniken

Die Matrixisolation wurde von Pimentel in den fünfziger Jahren zur Untersuchung reaktiver Spezies entwickelt /45-47/. Ihr Grundprinzip ist es, Spezies extrem kurzer Lebensdauer bis 10^{-12} s in einem Käfig einer inerten Substanz - der Matrix - fast unbegrenzt lange zu isolieren. Die sonst nur bei äußerst hohen oder niedrigen Temperaturen stabilen Moleküle bzw. reaktiven Intermediate können so problemlos aufbewahrt und routinemäßig analysiert werden. Die gängigsten Analysenmethoden sind NMR, ESR, Rotationsspektroskopie, IR, UV-VIS und Mößbauer-Spektroskopie /48-49/.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Argon-Methan-Mischung 12:1 bei 10 - 15 K auf einem an einem Kaltfinger befindlichen Silizium-Wafer kondensiert und somit das Methan in Argon matrixisoliert. Argon bietet optimale Voraussetzungen: es ist chemisch inert und IR inaktiv. Ausschlaggebender Faktor ist jedoch die geringe Aktivierungsrate der Argonisotope durch die eingesetzten Protonen im Vergleich zu Krypton und Xenon /50/ und folglich eine geringe Strahlenbelastung bei der Probenaufbereitung (Abb. 2.5).

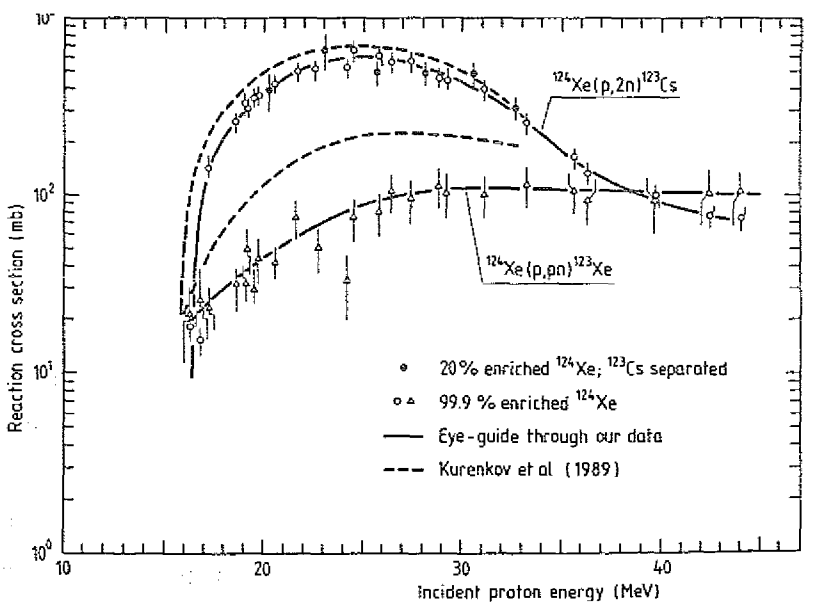


Abb. 2.5: Aktivierung von ^{124}Xe-Isotopen /50/.

2.5.2. Einwirkung hochenergetischer Spezies

Die suprathermische Chemie untersucht die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen hochenergetischen Partikeln und Materie. Sie werden in den Laboratorien routinemäßig durch Mikrowellenentladungen, /51/, Ionenimplantationen und in Kernrückstoßreaktionen, /6,11,52/, erzeugt.
Die Arbeitsgruppen Brown, Lanzarotti, Johnson et al. /53/, Bibring, Rocard, Bénit et al. /54/ und Donn, Moore et al. /55/ untersuchen Oberflächenzerstäubungen von Eiskörpern auf ihre kosmische Bedeutung: gasförmiges CH_4, H_2O, NH_3 u.a. werden auf einem Kaltfinger kondensiert, die Eise mit Ionen bestrahlt und die Sputterraten massenspektrometrisch oder durch IR-Transmissionsspektroskopie quantitativ bestimmt. Zur Veranschaulichung der Größenordnungen sind einige Sputterraten für verschiedene Projektile, Targets, Energien und Temperaturen in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Tab. 2.3: Sputterraten verschiedener Systeme.

Projektil	Energie, MeV	Target	Temperatur, K	Sputterrate S, Mol./einf. Ion	Lit.
$^{12}C^+$	1.50	H_2O	30	520	/56/
$^{16}O^+$	1.50	H_2O	30	640	/56/
$^{4}He^+$	1.50	NH_3	7-10	140	/57/
$^{12}C^+$	0.25	NH_3	7-77	400-3000	/52/
$^{4}He^+$	1.50	CH_4	10	120	/10/
$^{4}He^+$	0.90	CH_4	4.2	100	/53/
$^{4}He^+$	1.50	CH_4	10	100	/58/
$^{4}He^+$	1.50	Ar	7	120	/10/

Im Laufe der Bestrahlung kann sich jedoch der kosmische Eiskörper durch zusätzliche Photonenbestrahlung (Sonnenwind) oder Rekombination der gebildeten Radikale aufheizen und einige Spezies sublimieren. Beide Effekte beeinflussen somit entscheidend die Lebensdauer der Eiskörper im Kosmos /59/.

Hochenergetische Partikel können Materie auch chemisch modifizieren. In einem klassischen Versuch simulierte Miller die chemischen Prozesse in der frühen Erdatmosphäre, indem er ein Gasgemisch von NH_3, H_2O, H_2 und CH_4 einer elektrischen Entladung aussetzte und u.a. Aminosäuren nachweisen konnte /60/. Khare et al. /61/ setzten Methan-Wasser-Clathrate bei 77 K einer Mikrowellenentladung aus und konnten infrarotspektroskopisch Alkane, Alkene, Alkohole, Fettsäuren u.a. biologisch bedeutsame Substanzen identifizieren.
Durch Ionenimplantation in Eiskörpern induzierte chemische Prozesse werden oft simultan zu den Sputterexperimenten durchgeführt. Die Analyse erfolgt meist mittels in-situ IR /53,55,59/, RBS /62/ oder massenspektrometrisch /63/. Die wichtigsten bestrahlten Systeme, Bestrahlungsparameter und die nachgewiesenen Spezies sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt.

Tab. 2.4: Bestrahlte Eiskörper, offenes Target.

Implantat	Target	nachgewiesene Spezies	Lit.
1 MeV H^+	$H_2O/NH_3/CH_4$	C_2H_6, CO, CO_2, N-N-N-Spezies	/55/
	$H_2O/N_2/CO_2$	CO, NO	
1 keV H_2^+	CH_4	unges. u. ges. KW	/54/
1.5 MeV H^+	CH_4	Alkane	/64/
40 keV C^+	H_2O	CO_2	/65/
250 keV C^+	NH_3	CH_3CN, CH_2NH, N_2H_4	/52/

Roessler et al. untersuchten als erster Arbeitskreis mechanistische Wechselwirkungen von Hochenergiepartikeln mit in Metallküvetten eingeschlossenen Gas- und Eistargets systematisch über einen Dosisbereich von 10^{-3} - 10^{2} eV/Targetmolekül /6,11,14,15,52,66-68/. Die hochenergetischen Spezies wurden durch die Kernrückstoßprozesse $^{12}C(d,n)^{13}N$, $^{16}O(p,\alpha)^{13}N$, $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ bzw. $^{12}C(^{3}He,\alpha)^{11}C$ erzeugt und die Produkte radiochromatographisch über die emittierten 511 keV Gamma-Quanten detektiert. Diese Untersuchungen erlaubten es, mit Hilfe dosisabhängiger Konzentrationsverläufe der Produkte Primärspezies von sekundären Radiolyseprodukten (Dosis > 0.01 - 0.1 eV/Targetmolekül) zu unterscheiden /6/. Tabelle 2.5 stellt einige Targetsysteme und die nachgewiesenen Spezies zusammen.

Tab. 2.5: Markante Bestrahlungsprodukte des Kernrückstoßes von ^{11}C und ^{13}N in Gas- und Festphasen bei 77 K; -> kennzeichnet das heiße wechselwirkende Atom /6/.

System	Gas phase	Solid phase
$\vec{C}/H_2O$	CH_4 CO CO_2	CH_4 CO CO_2 CH_3OH CH_2O $HCOOH$
$\vec{C}/NH_3$	CH_4 CH_3NH_2	CH_4 CH_3NH_2 H_2NCN $H_2N(H)C=NH$ $(H_2N)_2C=NH$
$\vec{N}/CH_4$	NH_3 HCN (CH_3NH_2)	NH_3 CH_3NH_2 $CH_3CH_2NH_2$ $(CH_3)_2NH$ $CH_2=CH-NH_2$? etc.
$\vec{N}/H_2O$	NO NO_2 NH_3	NH_3 NO H_2O HNO_2 HNO_3, NO_2 NH_2OH

Besondere Bedeutung besitzt das von Patnaik et al. untersuchte abgeschlossene System $^{11}C//CH_4$ /13,15/. Die durch 20 MeV $^3He^{2+}$-Ionen in der Kernreaktion $^{12}C(^3He,^4He)^{11}C$ erzeugten Rückstoßatome reagierten mit dem festen Methan bei 77 K zu aliphatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens neun Kohlenstoffatomen pro Molekül. Hauptkomponenten waren Ethan, Ethen, Ethin und Propan mit geringen Anteilen zyklischer Produkte wie Cyclohexan und Benzol. Frühere Untersuchungen des ^{11}C-Rückstoßes in festem CH_4, C_2H_4 und C_3H_6 ergeben ebenfalls neben einigen Ringverbindungen eine Palette gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe /101-105/. Die durch HPLC-UV, HPLC-NaJ(TlJ)-Radioaktivitätsdetektor und GC-MS-Analyse nachgewiesenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe /13,15/ konnten durch die klassischen Elementarprozesse Abstraktion, Insertion und Addition nicht erklärt werden. Basierend auf den Untersuchungen der abgeschlossenen Methan-Systeme entstand das Konzept der Mehrzentrenreaktion (vgl. 2.1). Sputtereffekte und Wasserstoffelimination brauchten bei diesen abgeschlossenen

Systemen, wie sie beispielsweise im Kometeninneren existieren könnten, nicht berücksichtigt werden. Neben dem Modell des abgeschlossenen Targets müssen jedoch die Analyse des offenen Eiskörpers, an dem Prozesse auf Kometenoberflächen, Eismonden, Ringmaterie und interstellarem bzw. -planetaren Staub simuliert werden, Sublimations- und Sputterprozesse berücksichtigen. Systematische und mechanistische Untersuchungen zur suprathermischen Chemie in offenen Systemen sind bisher kaum in Angriff genommen worden /52/. Diese Untersuchungen werden für das feste Methan im Rahmen dieser Arbeit begonnen.
Parallel zu den in-situ Untersuchungen ist die Analytik der entstehenden, bei Raumtemperatur beständigen, gelben bis teils schwarzen Residuen ("yellow stuff") von zentraler Bedeutung. Organische Kohlenwasserstoffpolymerisate sind aller Wahrscheinlichkeit nach für das niedrige Albedo der Uranustrabanten verantwortlich. Ferner bleibt ein hochmolekulares lignin-ähnliches Polymer als unlöslicher Rückstand von Meteoritenextrakten zurück /43/ .

2.5.3. UV-Untersuchungen

Neben der Partikelkomponente können auch UV-Photonen Materie chemisch modifizieren. Greenberg et al. /69/ und Schutte /70/ simulierten die Wechselwirkung der UV-Komponente mit interstellaren Staubkörnern, die höchstwahrscheinlich aus einem ca. 0.05 µm dicken Silikatkernen bestehen und von einer Eisschicht (junge Körner) oder einer organischen Kruste (weiterentwickelte Körner) überzogen sind. Dazu kondensierten sie Gasmischungen auf einem Kaltfinger, steigerten die Komplexität dieser Mischungen stufenweise und bestrahlten sie bei 10 K mit 160 nm UV-Photonen (Eindringtiefe ca. 1 µm). Die Elementverhältnisse der Eismischungen waren mit dem geschätzten kosmischen Elementverhältnis O:C:N = 6:3:1 identisch. Das Verhältnis Photonen : Molekülzahl wurde mit 1000:1 dem in Molekülwolken vermuteten Wert angepaßt. Die Analyse erfolgte durch in-situ IR-Spektroskopie. Neben diesen Eisbestrahlungen werden auch mögliche UV-Anregungen von Molekülen in der Nähe von Sternen untersucht und die Emissionsspektren mit den kosmischen Spektren verglichen /26,71/.

2.6. Physikochemische Eigenschaften der bestrahlten Eiskörper

Die physikalischen Daten der verwendeten Gase sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

Tab. 2.6: Einige physikalische Daten der untersuchten Festkörper /72/.

Substanz	Siedepunkt, K	Schmelzpunkt, K	Tripelpunkt, K	bar
Methan	116.6	90.7	96.63	0.12
Argon	87.3	83.3	83.77	0.69

Festes Methan existiert in acht kristallinen und einer amorphen Modifikation /73-76/. Die amorphe Phase entsteht bei kleinen Kondensationsgeschwindigkeiten im Bereich von 1 $\mu m*h^{-1}$ durch Kondensation aus der Gasphase (Gastemperatur = 293 K, max. 100 - 200 mbar) auf einen auf flüssig Heliumtemperatur (LHe) gekühlten Kaltfinger. Höhere Kristallisationsraten ergeben unterhalb 20.4 K die kubische Phase II (Abb. 2.6). Die Kohlenstoffatome als Schwerpunkte des CH_4-Tetraeders bilden eine kubische Dichtepackung mit 32 Molekülen pro Elementarzelle, Raumgruppe Fm3c (O_h^6).

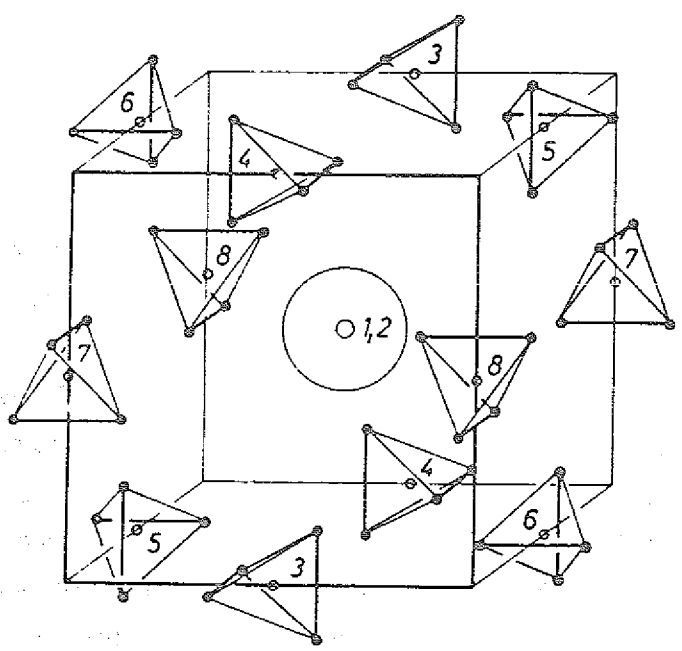


Abb. 2.6: Oktant einer Methan-Elementarzelle, Phase II /74/.

Die Wasserstoffatome der Methanmoleküle auf den Kantenmitten sind in ihrer Lage fixiert und besitzen die Punktsymmetrie $\bar{4}2m$ (D_{2d}); die Molekel in den Würfelzentren - Punktsymmetrie m3m (O_h) - rotieren frei. Temperaturerhöhung führt bei 20.4 K zu einem Ordnungs - Unordnungs - Übergang (displazive Phasenumwandlung erster Ordnung). Es entsteht Phase I mit vier Molekülen pro Elementarzelle und Raumgruppe Fm3m (O_h^5). Alle Moleküle besitzen nun drei Rotationsfreiheitsgrade; die Fernkopplung bezüglich der relativen Orientierung der Methan-Molekel ist verschwunden. Die Gitterkonstanten und Dichten der Modifikationen I und II sind in Tabelle 2.7 zusammengestellt.

Tab. 2.7: Gitterkonstanten und Dichte von Phase I und II /75/.

Phase	Temperatur, K	Gitterkonstante, Å	Dichte, $g*cm^{-3}$
I	13.9	5.84	0.53
I	17.0	5.76	0.55
II	22 - 35	5.85 - 5.89	0.53 - 0.52

Im Rahmen von ^{1}H-NMR Untersuchungen wurden bei 8 K und 65 K kleine Anomalien in der Spin-Gitter-Relaxationszeit entdeckt /76/. Diese Phänomene konnten aber Spin-Konversionseffekten zugewiesen werden. Die Modifikationen Phase III-VIII existieren nur bei hohen Drücken /76/.

Argon kristallisiert unterhalb 83.3 K in einer kubischen Dichtepackung /77/. Wird auf Raumtemperatur und Standarddruck befindliches Argongas jedoch bei ca. 5 K und mbar-Drücken ausgefroren, so erstarrt es amorph. Diese amorphe Phase kann durch Erwärmen auf 13 - 20 K kristallisieren. Tabelle 2.8 und 2.9 stellen die Gitterkonstanten und die Größe der Oktaeder-, Tetraederlücken und Gitterplätze zusammen.

Tab. 2.8: Gitterkonstanten einiger Edelgase und des Methans /77/.

Kristall	Gitterkonstante, Å	Meßtemperatur, K
Argon	5.256	4.2
Krypton	5.721	58.0
Xenon	6.197	58.0
Methan	5.8	Mittelwert 5-30 K

Tab. 2.9: Größe der Oktaeder- (O_h),Tetraeder- (T_d) und Gitterplätze (Subst.) /61/.

Gitter,(T, K)	Subst.,Å	O_h, Å	T_d, Å
Ar (4)	3.755	1.56	0.85
(20)	3.760		
Kr (4)	3.922	1.65	0.90
(20)	3.977		
Xe (4)	4.336	1.80	0.97
(20)	4.339		
CH_4 (4)	4.147	1.73	0.94
(20)	4.175		

Die Größenordnungen der Oktaeder- und Tetraederlücken lassen eine Kristallisation der Methan-Molekel an diesen Stellen nicht zu, so daß sie substitutionelle Gitterplätze besetzen. Da sowohl die Schwerpunkte des Methanmolekels als auch Argon in einer kubischen Dichtepackung kristallisieren und die Gitterkonstanten nur um ca. 10 % voneinander abweichen, kann eine unendliche Mischbarkeit vorausgesetzt werden. Bei der hier vorliegenden Mischung von Methan-Argon 1:12 liegt eine kubische Dichtepackung der Argonatome vor, in der auf ½,½,½ rotierende Methanmoleküle eingebettet sind. Da dieser Struktur (Abb. 2.7) ein Methan-Argon-Verhältnis von 1:3 entsprechen würde, ist diese Idealstruktur statistisch in einem aus kubischen Elementarzellen des Argon aufgebauten Gitter so verteilt, das ein Methan-Argon-Verhältnis von 1:12 resultiert.

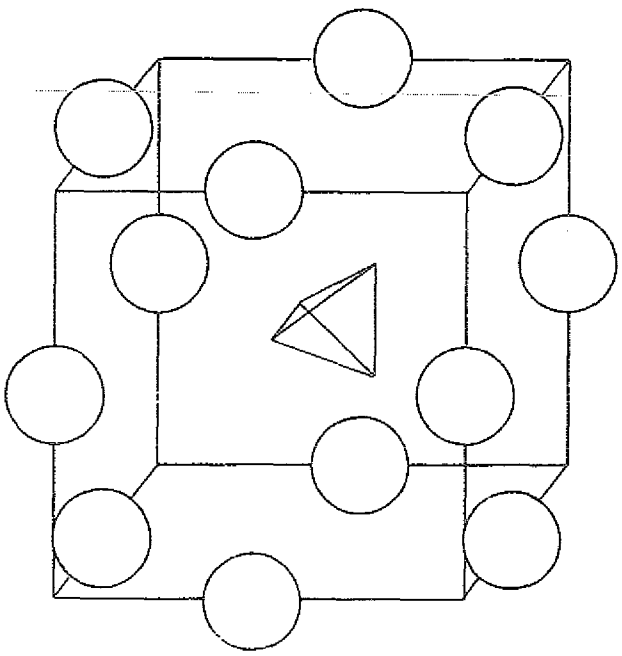


Abb. 2.7: Idealstruktur Methan-Argon, 1:3.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Materialien und Gase

Die benutzten Methan- und Argongase stammen von der Firma Messer Griesheim. Tabelle 3.1 stellt die Verunreinigungen der Gase zusammen /72/. Die Gebrauchsmaterialien sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.1: Gasverunreinigungen /72/.

Verunreinigung	Methan 99.9995%	Argon 99.999%
O_2	≤ 0.5 vpm	≤ 2.0 vpm
N_2	≤ 2.0 vpm	≤ 5.0 vpm
H_2O	≤ 2.0 vpm	≤ 3.0 vpm
H_2	≤ 0.1 vpm	-
KW	≤ 0.1 vpm	≤ 0.1 vpm
CO_2	≤ 0.1 vpm	≤ 0.1 vpm

Tab. 3.2: Gebrauchsmaterialien.

Material		Hersteller
Indiumfolie	1 mm, 99.999%	Labor und Kristallhandel Geilenkirchen
Stickstoff	99.99999 %	Linde
Helium	99.9995 %	Linde
Leitsilber		Fa. Emetron, Hanau
STYCAST	2-Komponenten-Epoxidharz	IFF-KFA-Jülich
Chloroform	z. Chromatographie	Merck
n - Hexan	z. Chromatographie	Merck
Methanol	z. Chromatographie	Merck
Wasser	z. Chromatographie	Merck
$CDCl_3$	99.96 %	Aldrich

3.2. Vorversuche zur Kondensation der Gasmischungen

3.2.1. Gasmischkammer

In Druckbereichen von um 1 bar würden die Komponenten der Gasmischungen beim Einströmen in den Vakuumraum des Kryostaten an der Gasdüse entmischt werden. Es ist daher notwendig, Gasmischungen nur in verdünnten Mischungen von max. 100 mbar durch die Kapillaren zuzuführen. Bei diesen Drücken verhalten sich die Mischungen jedoch wie zähe Flüssigkeiten und müssen daher in einer Mischkammer (Abb. 3.1) homogenisiert werden. Das Zentralstück der Kammer bildet ein 15 l Edelstahlbehälter, der am oberen Ende durch eine vakuumdichte Rotordurchführung und am Boden durch das Pumpensystem (Handschieber - Turbomolekularpumpe - Kühlfalle - Ölvorpumpe) abgeschlossen ist. Ein evakuierbares Gaseinlaßsystem verbindet die Kammer und die Gasflaschen miteinander. Die äußere Kammerwand ist von zwei Heizbändern umwickelt. Die Partialdrücke der Gase werden mit einem Druckmeßgerät, Fabrikat Baratron, gemessen.
Zur Bereitung der Mischungen wurden die Mischkammer und das Kapillarsystem mit der Turbomolekularpumpe auf 10^{-6} mbar evakuiert und die Kammer anschließend mit einem Handschieber von der Pumpe abgekapselt. Ein Rotor mischte 30 min das durch das Gaseinlaßsystem eingefüllte Argon- (p = 96 mbar) und Methangas (p = 8 mbar). Die Argon-Methan-Mischung (12:1) wurde anschließend zur Erzeugung von Konvektionsströmungen 15 min auf ca. 350 K erwärmt. Nach einer einstündigen Abkühlzeit gelangte die nun homogene Gasmischung über ein Nadelventil in zwei gekoppelte, evakuierte Vorratsbehälter.

3.2.2. Kryostat

Die Anordnung des Kryostaten folgt einer früheren Entwicklung eines optischen Kryostaten für Ionenimplantationen /79/. Der

Grundaufbau ist für die vorliegende Versuchsdurchführung modifiziert (Abb. 3.2).
Der Kryostat der Firma L'Air Liquide besteht aus Edelstahl 321 und besitzt einen 5 l Außen- bzw. 2 l Innentank für flüssigen Stickstoff (LN_2) respektive flüssiges Helium (LHe). Zwei OFHC-Kupferflansche mit Indiumdichtungen schließen beide Tanks vakuumdicht ab und sorgen gleichzeitig für eine gute Wärmeleitung. 3 cm oberhalb des angebrachten Kupfer-Flansches befinden sind an der Innenwand des inneren Tankes 10 Löcher mit je 5 mm Durchmesser, die das flüssige Helium gleichmäßig durch ein Doppelwandsystem direkt auf den Übergang Innentank-Indiumdichtung-Kupfer-Flansch verteilen, radial angeordnet.

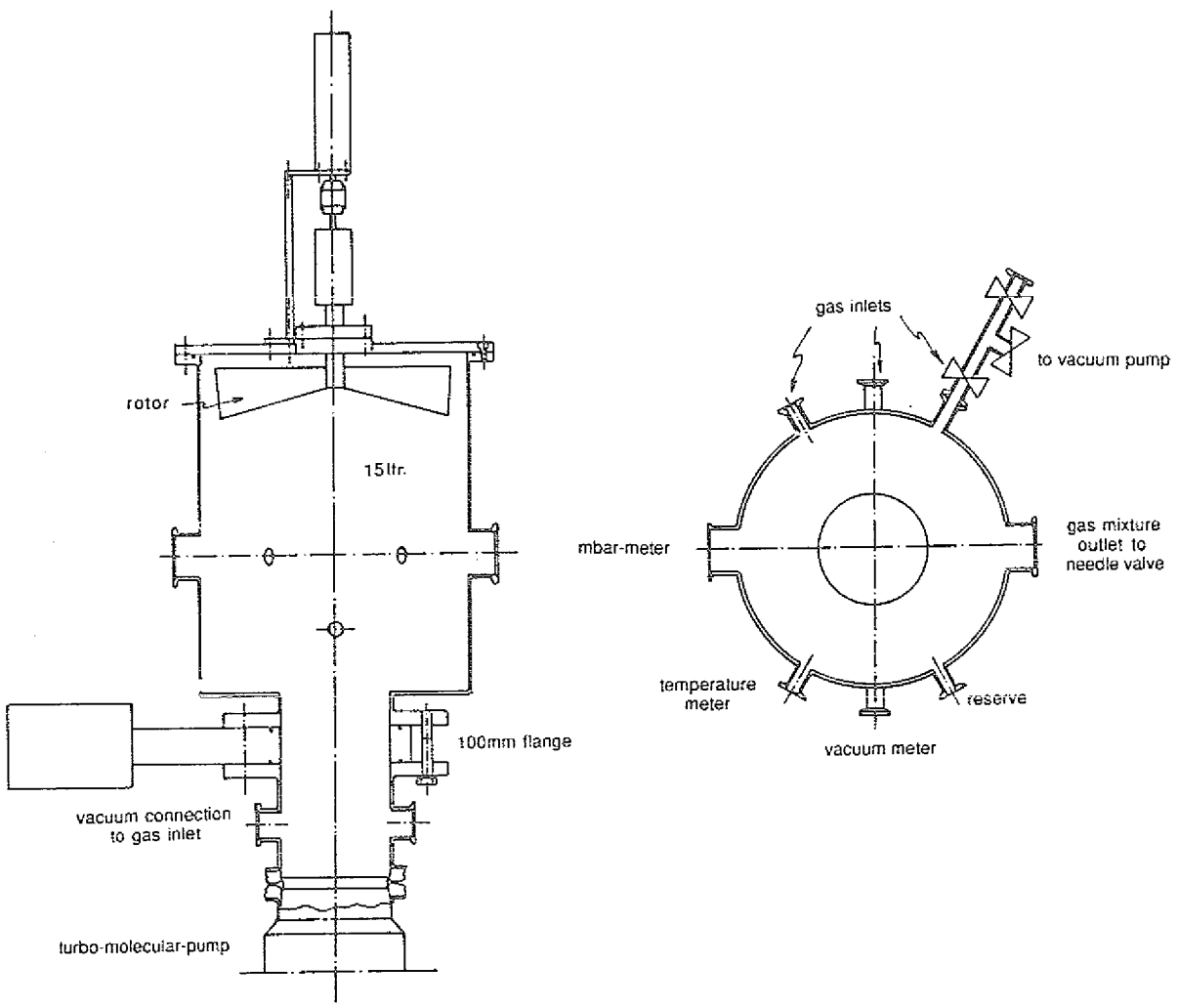


Abb. 3.1: Gasmischkammer /78/.

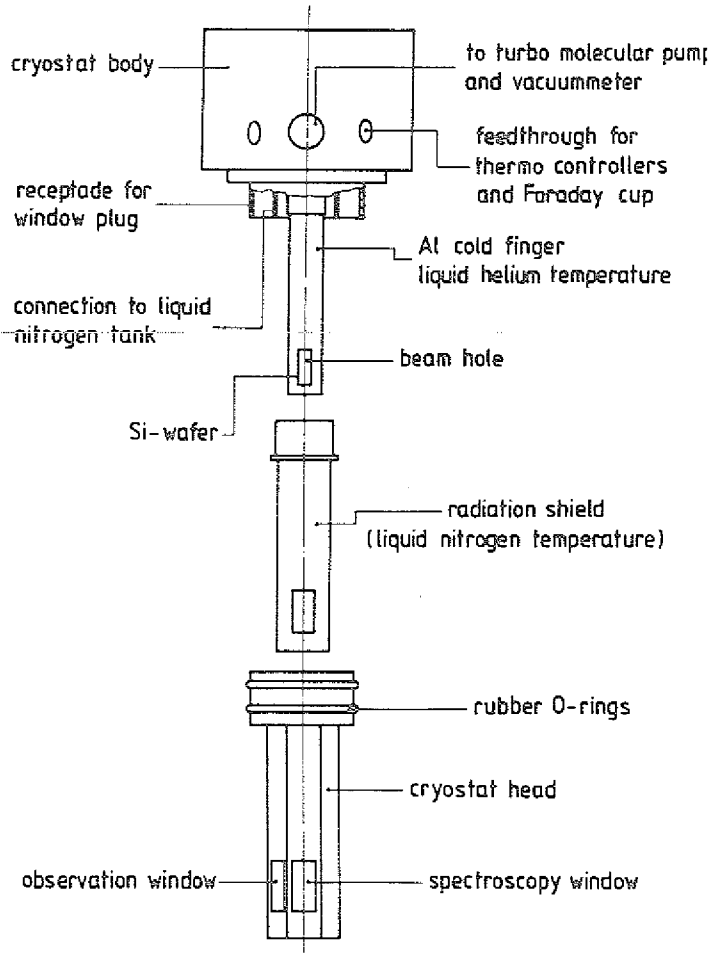


Abb. 3.2: Kryostat mit Kondensationseinheit (Explosionszeichnung).

Der mit einer für den IR-Strahl kreisrunden Öffnung (ø = 8 mm) versehene Aluminium-Kaltfinger ist über ein Indiumplättchen (ø = 20 mm, d = 1 mm) in Sandwichbauweise mit dem He-Kupferflansch verschraubt und wird zur Verminderung des Temperaturgradienten Außentemperatur - Heliumtank mit einem auf LN_2-Temperatur befindlichem Strahlungsschutzschild abgeschirmt (Abb. 3.3). Letzteres steht in Wärmekontakt mit dem äußeren Kryostatentank und besitzt eine für die Gaskondensation und den Infrarotstrahl benötigte 20 mm * 30 mm große rechteckige Öffnung. Ein 10 mm * 20 mm großer (111)-Silizium-Wafer ist durch Leitsilber über die 12 mm Durchmesser fassende kreisrunde Öffnung des Aluminiumfingers befestigt. Sowohl das Schutzschild als auch der Kaltfinger bestehen aus AlMg3 Fl8 Aluminium, da die durch 18 MeV Protonen- oder 17 MeV $^3He^{2+}$-Beschuß entstehenden radioaktiven Nuklide in Vergleich zu anderen Materialien wie Kupfer kurze Halbwertszeiten besitzen und so die Aufarbei-

tung der bestrahlten Proben mit einer geringen Strahlungsbelastung verbunden ist /80/.

Das Pumpsystem Turbomolekularpumpe - Kühlfalle - Ölvorpumpe ist mit der Turbopumpe an der größten der drei kreisrunden Kryostatenöffnungen angeschlossen. Der mit zwei CsJ-, einem Quarzfenster und dem Gaseinlaßsystem versehene Kryostatenkopf schließt den Kryostaten über zwei O-Ringe gegen die Umgebung ab.

Zur Montage der Thermistoren wurden acht paarweise an jedem Widerstandsdraht angelötete lackisolierte Kupferdrähte zu einem 2 m langen Kabelstrang verdreht und mit STYCAST in die im Aluminiumfinger eingelassenen 2 mm breiten und 3 mm tiefen Kanäle eingeklebt (Abb. 3.3). Bei STYCAST handelt es sich um ein elektrisch isolierendes, thermisch aber gut leitendes und vakuumfestes Zweikomponenten-Epoxidharz. Der überstehende Kabelstrang wurde mit 14 Wicklungen zur Wärmeabführung fest um den LHe-gekühlten Kupferflansch und anschließend mit 8 Wicklungen um den oberen Teil des LN_2-gekühlten Flansches gewickelt. Beide Flansche waren zusätzlich mit Zigarettenpapier isoliert, um bei eventueller Überhitzung der Drähte eine Isolierung gegenüber dem geerdeten Kryostaten zu gewährleisten. Die acht Kabelenden wurden an eine vakuumdichte Stromdurchführung angelötet.

Die Temperaturmessung erfolgte mit der 4-Punkte-Technik. Eine Konstantstromquelle lieferte einen Strom von 100 µA (Platinwiderstand, Meßbereich 70 - 300 K) bzw. 10 µA für den Kohlewiderstand (Meßbereich 2 -70 K). Dieser erzeugte am Widerstand einen temperaturabhängigen Spannungsabfall, welcher auf einem parallel zum Multimeter angeschlossenen y-t-Schreiber aufgenommen wurde. Dabei befanden sich die Lötstellen jeweils paarweise an jedem Widerstandskontakt, so daß der Widerstand der elektrischen Leitungen ohne Einfluß auf die Messung blieb. Wegen des hohen Innenwiderstandes des Voltmeters konnte eine stromlose Spannungsmessung angenähert werden.

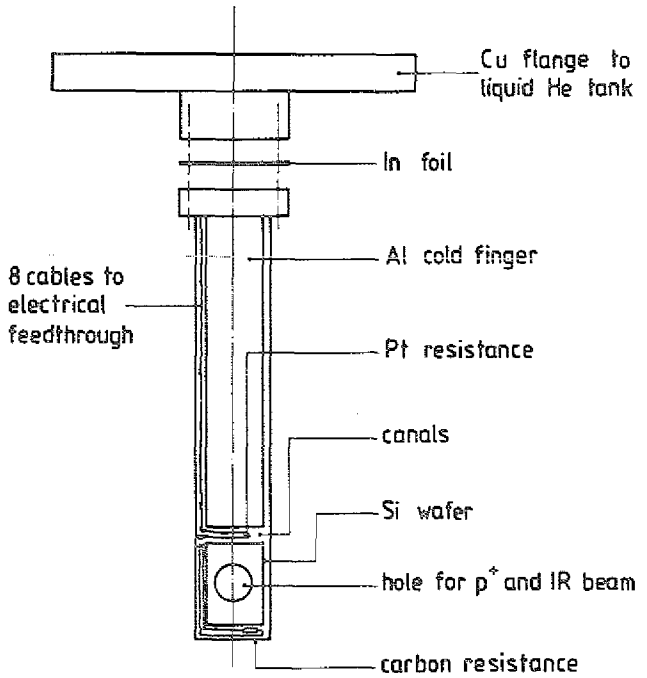


Abb. 3.3: Montage des Aluminiumfingers mit den Widerständen.

Am Kryostatenkopf sind zwei gegenüberliegende CsJ- und das zur visuellen Inspektion dienende Quarzfenster (alle 17 mm*32 mm * 4 mm) durch sechs Schrauben spannungsfrei mit je einem zwischenliegenden O-Ring in ihrem Rahmen angezogen (Abb. 3.4).

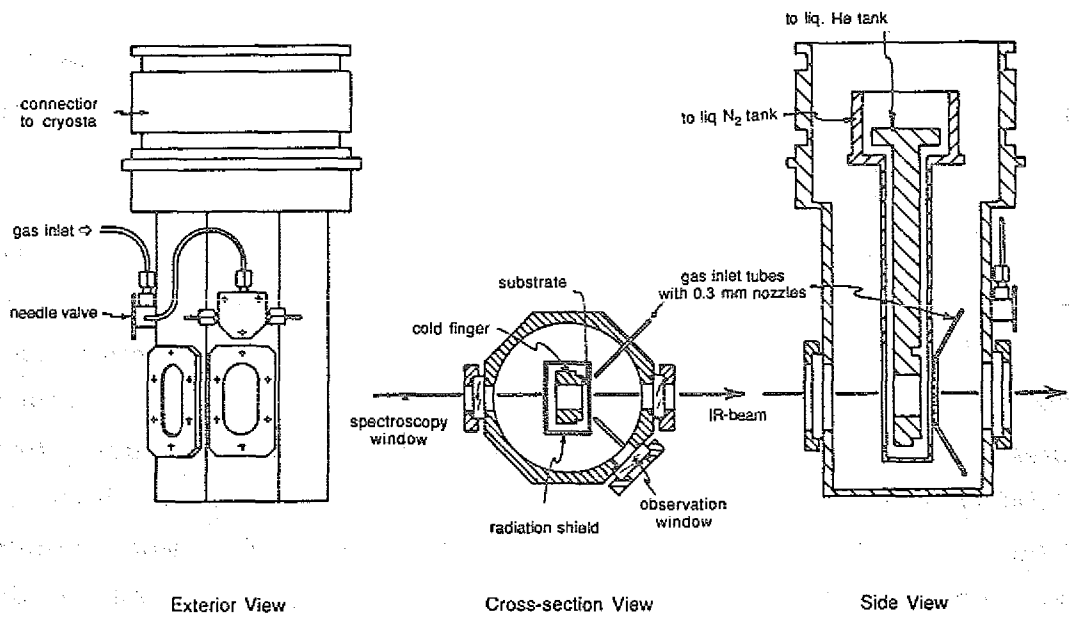


Abb. 3.4: Fenstereinheit für Gaskondensationen mit in-situ IR-Analyse.

An der Außenwand des Kryostatenkopfes befindet sich das Gaseinlaßsystem mit dem Gasbehälter. Ein T-Stück teilt den aus dem Vorratsbehälter kommenden Gasstrom auf. Durch eine weitere Teilung für eine Zufuhr ober- und unterhalb des Fensters erreicht man einen gleichmäßigen Gaszufluß. Die beiden Stahlkapillaren laufen beidseitig parallel zum Silizium-Wafer und besitzen je 11 Gasdüsen. Diese sind auf den Wafer gerichtet und vergrößern sich von 0.2 mm am Rand über 0.3 mm zu 0.4 mm in der Mitte. Mit dieser Anordnung wird eine weitgehend homogene Bedampfung des Substrates erreicht.

3.2.3. Durchführung der Kondensationsversuche

Alle Vakuumbauteile wurden vor der Montage mit Chloroform von eventuellen Fettspuren befreit und die Montage mit Einweghandschuhen durchgeführt.
Die Apparatur wurde mit einer Vorpumpe zunächst auf ca. 10^{-2} mbar evakuiert und daraufhin die Kaltfalle mit LN_2 bestückt. Die nun angeschaltete Turbomolekularpumpe reduzierte das Vakuum innerhalb 5 Stunden auf min. $2*10^{-7}$ mbar. Parallel zu der letzten Pumpphase wurde der im Innentank befindliche atmophärische Wasserdampf mit Stickstoff 6.0 ausgeblasen, da er bei der späteren Abkühlung Eis gebildet und somit den Wärmetransport blockiert hätte (λ (H_2O,77 K) = 0.007 $J*(K*cm*s)^{-1}$, /81/; λ (Al,100 K) = 2.2 $J*(K*cm*s)^{-1}$, /81/). Der Außentank wurde nun bis zum Auslaufstutzen und der Innentank mit 2 l LN_2 gefüllt. Der Aluminiumkaltfinger kühlte sich innerhalb 45 min auf 77 K ab. Danach wurde das noch im inneren Tank befindliche LN_2 mit Stickstoff 6.0 ausgeblasen, anschließend LHe in den Innentank gepumpt und bei einer Temperatur von 10 - 15 K die Gase mit einer Kondensationsrate von 145 $\mu mol*h^{-1}$ bei einem Vakuum von $2*10^{-5}$ mbar kondensiert. Während der Kondensation erhöhte sich die Temperatur der Probe auf ≥ 21 K (s.u.). Ein FT-IR-Spektrometer DX 300 der Firma Nicolet verfolgte das Kondensationsverhalten in Transmission.

3.2.4. Zuordnung der Banden, Matrixisolationseffekte

Ein Vergleich der Form der δ_{as}-Bande des bei 12 K unmittelbar nach der Kondensation aufgenommenen Methan-Laborspektrums (Abb. 3.5) mit Literaturspektren im Temperaturbereich des Phasenüberganges II <==> I (Abb. 3.6 a-d, /73/) weist auf eine bei 12 K vorliegende eingefrorene Phase I hin. Oberhalb des Phasenüberganges (20.4 K) ist die Librationsschwingung nur als Bandenverbreiterung der hochfrequenten Seite zu erkennen (Abb. 3.6 b,c). Diese Verbreiterung tritt im Laborspektrum ebenfalls auf, obwohl bei der Temperatur von 12 K Phase II existieren und die Librationsbande auftreten sollte. Das bei 21 K kondensierte Methan ist folglich in Phase I eingefroren. Die kleine Geschwindigkeitskonstante der Unordnungs-Ordnungs-Umwandlung von 2 - 3 h^{-1} erklärt den experimentellen Befund /85/. Die Bandenzuordnungen sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt /73/.

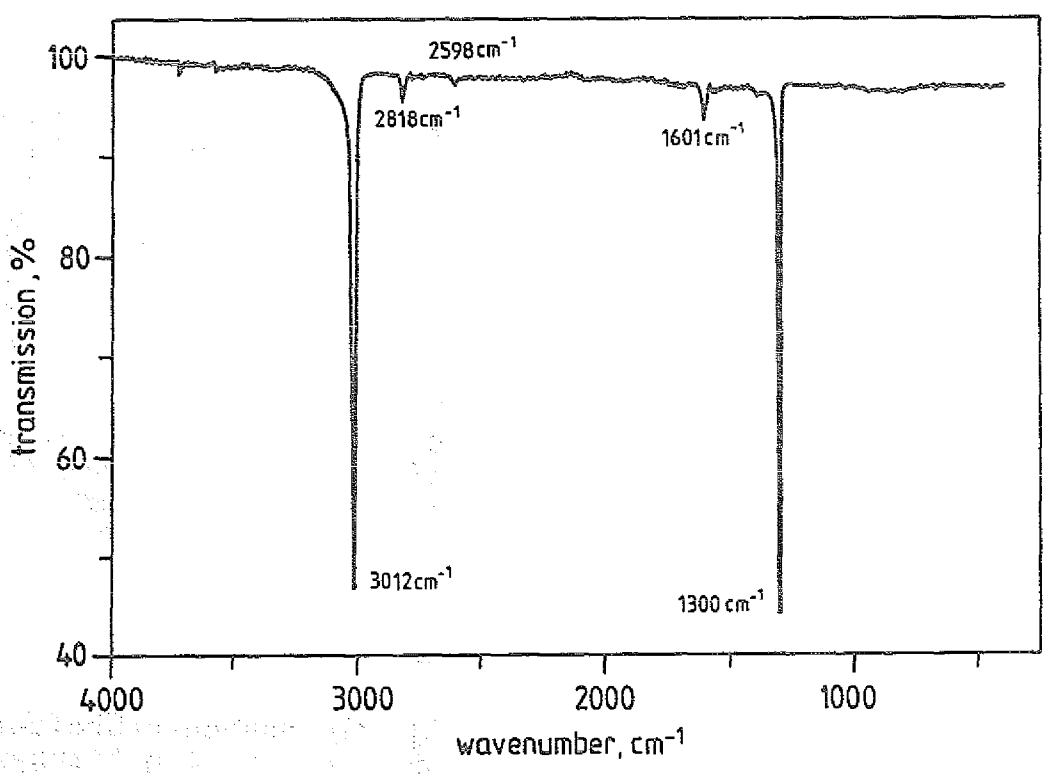


Abb. 3.5: FT-IR-Laborspektrum von festem Methan, eingefrorene Phase I, 12 K.

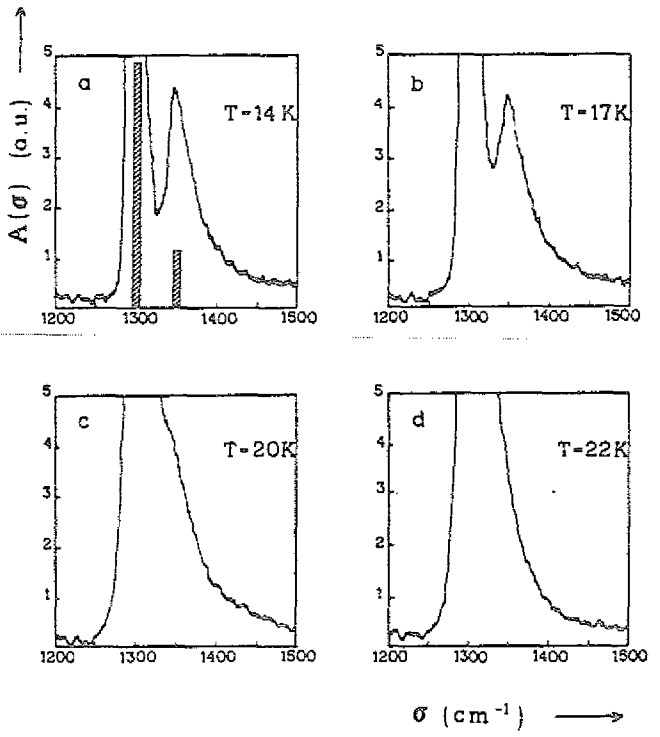


Abb. 3.6 a-d: Änderung der δ_{as}-Bande des Methanspektrums mit der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung /73/.

Tab. 3.3: Zuordnung der Spektrallinien des Methan-Laborspektrums nach /73/.

Wellenzahl, cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
3012	sehr stark	ν_3 die Bandenverbreiterung auf der höherenergetischen Seite beruht auf der Aufhebung der long-range Orientierung; die in Phase II sichtbare Kombinationschwingung $\nu_3 + \nu_L$ bei 3065 cm^{-1} ist in Phase I nur als Bandenverbreiterung sichtbar.
2818	schwach	$\nu_1 + \nu_4$, die Bandenverbreiterung auf der höherenergetischen Seite hat die gleichen Ursachen wie bei ν_3.
2598	sehr schwach	$2\nu_4$
1601	schwach	ν_2
1300	sehr schwach	ν_4, die Bandenverbreiterung auf der höherenergetischen Seite hat die gleiche Ursache wie bei ν_3; $\nu_4 + \nu_L$ liegt bei 1355 cm^{-1}.

mit $_1 = \nu_s$, symmetrische Streckschwingung,
$_2 = \delta_s$, symmetrische Deformationsschwingung,
$_3 = \nu_{as}$, asymmetrische Streckschwingung,
$_4 = \delta_{as}$, asymmetrische Deformationsschwingung.

Matrixisolierte Spezies unterscheiden sich im Infrarotspektrum hinsichtlich der Peakbreite und -lage vom Spektrum der reinen Substanz. Tabelle 3.4 - 3.5 zeigen die Peakpositionen und Halbwertsbreiten b der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Methan- und Methan-Argon-Spektren.

Tab. 3.4: Peakpositionen des Methans, cm^{-1}, 12 K, Phase I.

	CH_4	CH_4/Ar
ν_{as}	3014.1 ± 0.3	3018.3 ± 0.4
δ_{as}	1303.6 ± 0.5	1305.1 ± 0.3

Tab. 3.5: Halbwertsbreite b der Methanpeaks, cm^{-1}, 12 K, Phase I.

	CH_4	CH_4/Ar
$b(\nu_{as})$	15.2 ± 0.3	9.8 ± 0.5
$b(\delta_{as})$	11.1 ± 0.4	3.7 ± 0.2

Die Fehlerangaben basieren auf Ablesegenauigkeiten bei der Peakauswertung und dem Christiansen-Effekt /83-84/. Ferner ist die symmetrische Valenzschwingung des matrixisolierten Methans gegenüber dem Spektrum der Reinsubstanz zur hochfrequenten Seite verschoben. Die Elektronen besitzen - im Sinne der VB-Methode gesprochen - aufgrund der elektrostatischen Abstoßung Ar - H in der C-H-Bindung eine höhere Aufenthaltswarscheinlichkeitsdichte und verstärken daher die Kraftkonstante und somit die Schwingungsfrequenz. Die geringere Bandenbreite der Banden im Spektrum des matrixisolierten Methan ist auf die Multilibronen-Entkopplung der matrixisolierten Spezies zurückzuführen. Abbildung 3.7. vergleicht die asymmetrische Deformationsschwingung des reinen mit dem matrixisolierten Methan.

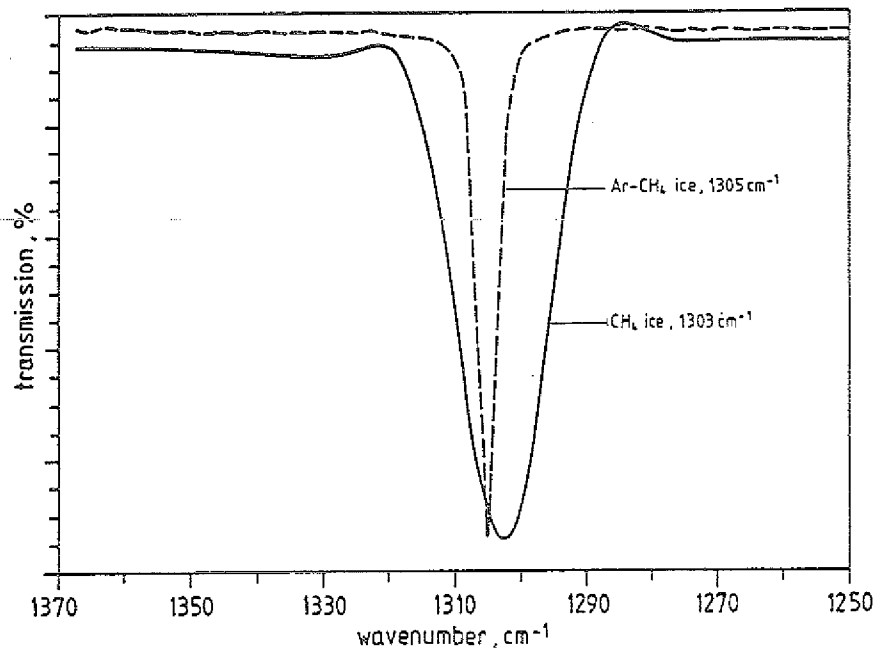


Abb. 3.7: δ_{as} des reinen und matrixisolierten Methans; 12 K.

Das Verhältnis Methan-Argon kann infrarotspektrometrisch nicht bestimmt werden, da Argon infrarot inaktiv ist. Eine massenspektrometrische Bestimmung war im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nicht möglich. In erster Näherung wird daher eine quantitative Überführung der Gasmischung, mit eventueller Anreicherung des schwererflüchtigen Methans im Festkörper vorausgesetzt. Diese Annahme wird unter Betrachtung der Argon- und Methan-Dampfdrücke und durch Untersuchungen von Biel et al. an Kondensationsverhalten von Gasmischungen gestützt /85/.

3.3. Bestrahlungsapparatur

3.3.1. Aufbau

Abbildung 3.8. zeigt den schematischen Aufbau der Bestrahlungsapparatur.

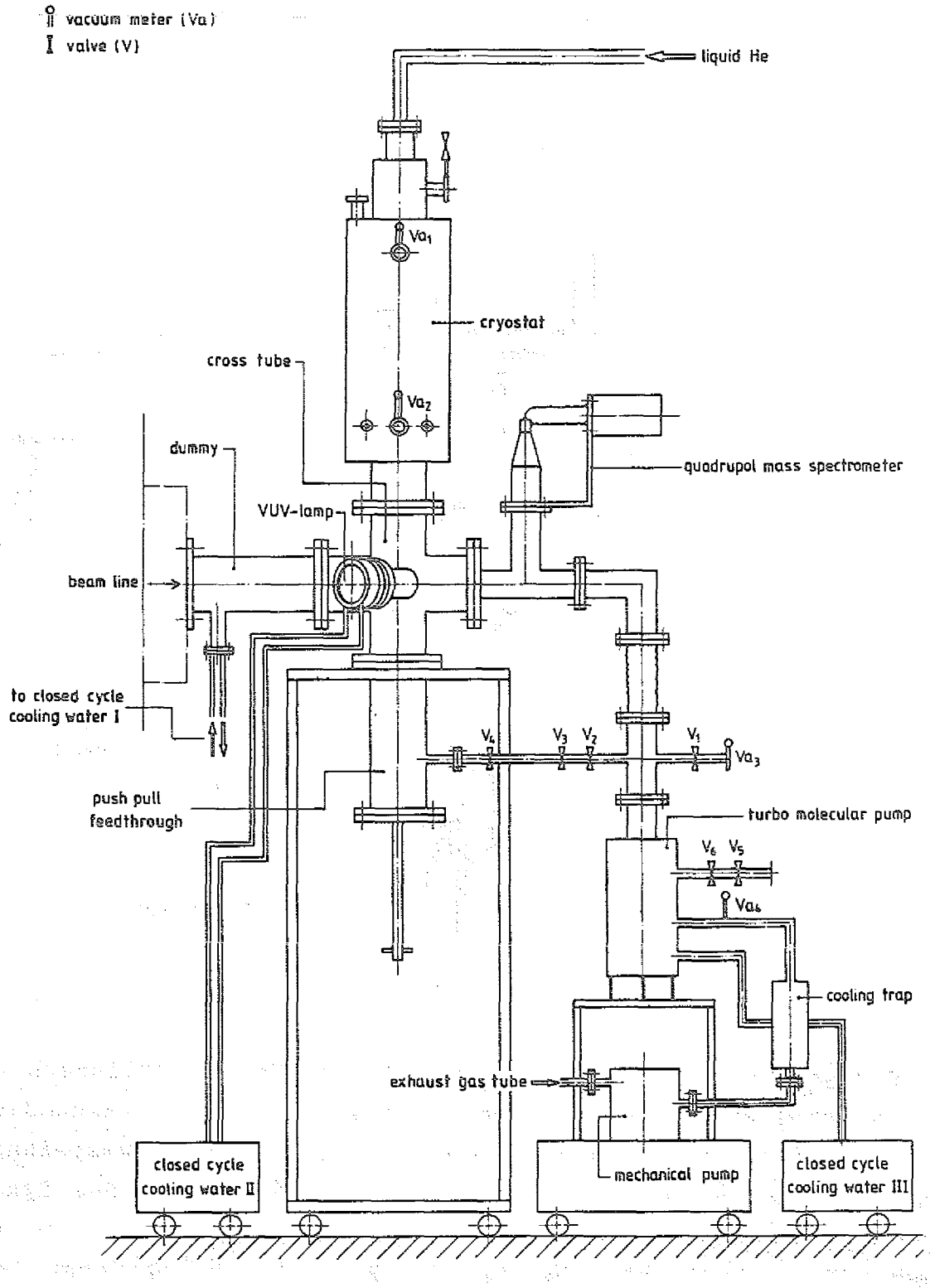


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau der Bestrahlungsapparatur.

Zentralstück der Apparatur ist das mit je zwei horizontalen und vertikalen Flanschen (ø = 120 mm) bestückte Kreuzstück (Abb. 3.9 - 3.10). Zwei 32 KF-Flansche sind im Winkel von 45° zwischen der horizontalen Strahlachse und der durch den Mittelpunkt des Kreuzstücks gehenden Flächennormalen angebracht.

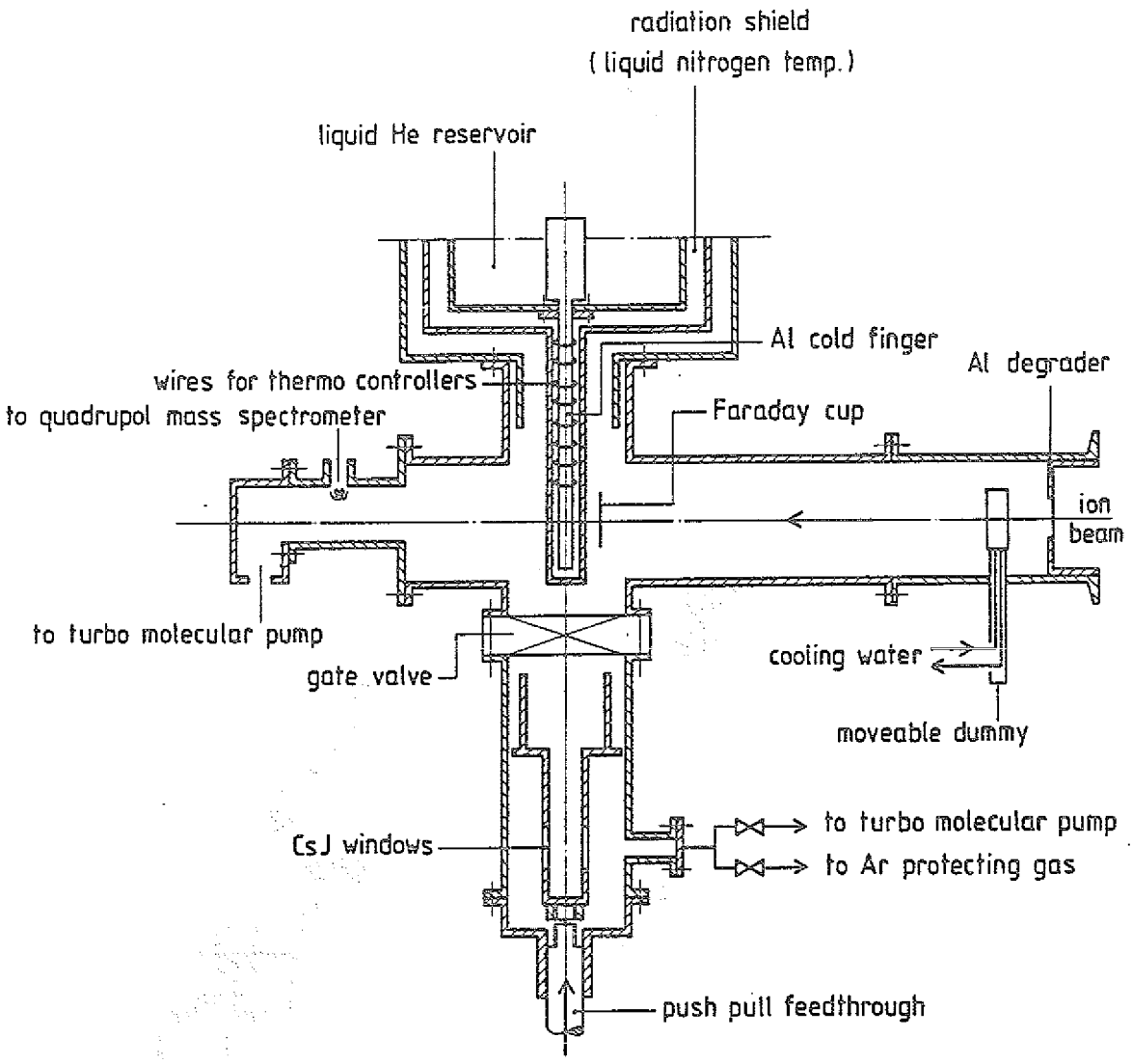


Abb. 3.9: Kreuzstück (Seitenansicht).

Die Dummyeinheit dichtet mit einem O-Ring den Frontflansch des Kreuzstückes ab und ist mit dem zweiten Flansch vorvakuumdicht an das Strahlrohr angeschlossen. Ein in der Dummyeinheit fixierter auswechselbarer Aluminium-Degrader trennt das Zyklotron-Vorvakuumsystem von der Bestrahlungsapparatur, so daß eventuelle Vakuumeinbrüche in der Bestrahlungsapparatur ohne Einfluß auf das Zyklotron-System bleiben.

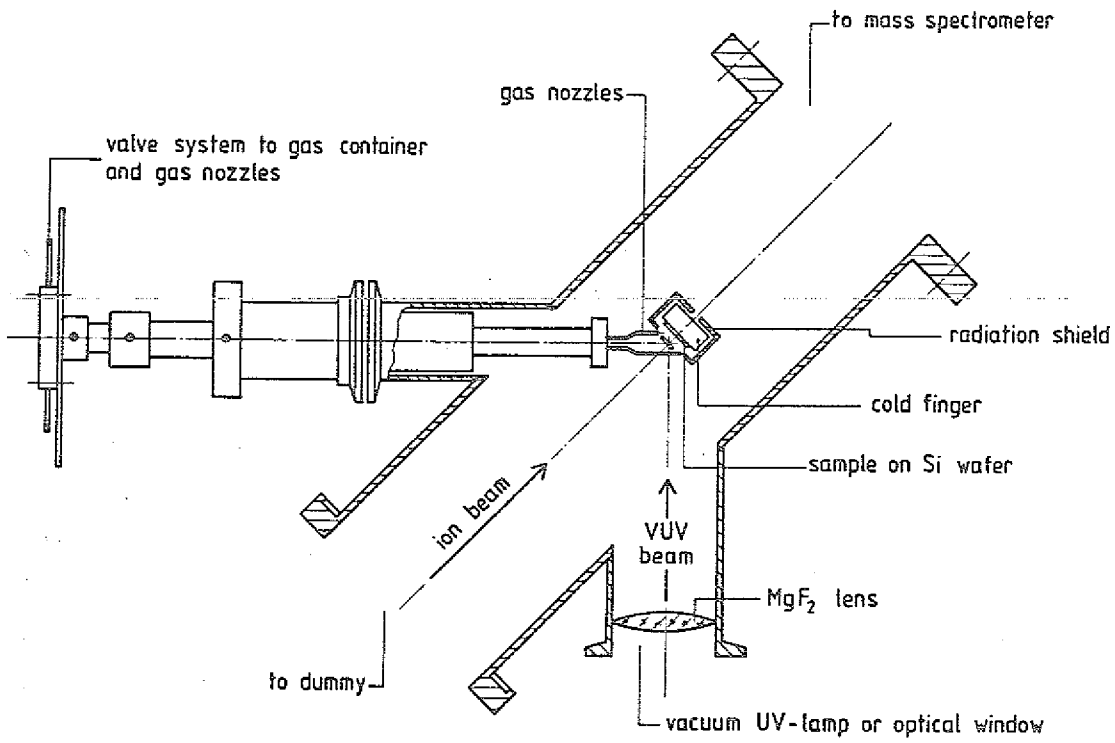


Abb. 3.10: Kreuzstück (Kopfansicht).

Der elektrisch isolierte, vertikal bewegliche Dummy dient zur Stromjustage des Teilchenstrahls und ist mit dem Stromintegrator der Zyklotronwarte verbunden. Die bei der Justage entstehende Wärme wird über einen abgeschlossenen Kühlkreislauf mit destilliertem Wasser abgeführt. Der unter 3.2.2. beschriebene Kryostat ist auf den oberen Flansch aufgesteckt und auf dem mit LN_2 gekühlten Strahlungsschutzschild ein mit STYCAST isolierter Faraday-Cup befestigt. Dieser ist ebenfalls mit dem Stromintegrator der Zyklotronwarte verbunden und mißt den auf die Probe treffenden Ionenstrom. Die Strahlaufweitung wird folglich berücksichtigt. Die Fenstereinheit ist auf eine Edelstahlstange aufgeschraubt und befindet sich in einer hochvakuumdichten Durchführung am untersten Flansch des Kreuzstückes in vertikaler Linie mit dem Kaltfinger. Am Ausgang zum Pumpsystem sitzt ein Quadrupol-Massenspektrometer. Das horizontal bewegliche Gaseinlaßsystem ist mit dem Gasvoratsbehälter an dem hinteren 45°-Flansch angebracht (Abb. 3.10). Im zweiten Flansch ist eine MgF_2-Linse für die angebrachte UV-Quelle eingesetzt. Die UV-Lampe kann wahlweise durch ein Quarzfenster zur visuellen Inspektion ausgewechselt werden.

3.3.2. Durchführung der Bestrahlung

Die Zyklotronbestrahlungen wurden am Kompaktzyklotron CV 28 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Alle Bestrahlungen fanden zwecks Eliminierung lokaler Inhomogenitäten im Wobbel-Modus mit maximaler x-Auslenkung = 2 V und y-Auslenkung = 4 V statt. Die Einstellung der Viersektorenblende betrug 5 mm je Polschuh (Öffnung: ca. 1 cm^2). Der 18 cm hinter der Viersektorenblende plazierte Dummy leitet alle im Ionenstrahl befindlichen Ionen zum Stromintegrator ab.
Die an das Strahlrohr angeflanschte Apparatur wurde gemäß 3.2.3. evakuiert und mit LN_2 bzw. LHe stufenweise abgekühlt (Endvakuum = $2*10^{-7}$ mbar, ca. 10 - 15 K). In der letzten Abkühlphase wurde der Ionenstrom auf dem Dummy justiert, der Silizium-Wafer nach der Justage mit dem Ionenstrahl von eventuell kondensierten Gasen (Wasser, Stickstoff, Kohlendioxid, etc.) gesäubert und anschließend bei $2*10^{-5}$ mbar die Gase 30 min mit einer Kondensationsrate von 145 $\mu mol*h^{-1}$ kondensiert.
Die Bestrahlungen erfolgten wegen der geringen Verdampfungsenthalpie des Heliums (H_V = 2.55 $kJ*l^{-1}$) nur schrittweise unter zwischenzeitlichem Nachfüllen des LHe. Auf eine Nachfüllautomatik wurde wegen den visuellen Beobachtungen und eventueller Nachkondensation bewußt verzichtet. Die Bestrahlungsbedingungen sind in Tabelle 3.7 am Ende des experimentellen Teiles zusammgestellt.
Nach der Bestrahlung wurde ein Teil der chemisch modifizierten Targets nach abgeklungener Aktivität bei 12 K off-line infrarotspektrometrisch untersucht. Hierzu wurde der Schieber zur vorher evakuierten Durchführungseinheit geöffnet und anschließend die Fenstereinheit auf den Kryostatenkopf geschoben. Das Pumpsystem wurde abgeschaltet, die Apparatur mit Argon 5.0 belüftet und der Kryostat zum FT-IR-Spektrometer transportiert. Alternativ zum geschilderten Verfahren erwärmte sich der Kryostat mit laufendem Pumpsystem über Nacht auf Raumtemperatur. Die volatilen Produkte wurden massenspektrometrisch detektiert. Befand sich der Kryostat auf Raumtemperatur, wurde das Pumpsystem abgestellt, die Apparatur mit Argon 5.0 belüftet und das

stem abgestellt, die Apparatur mit Argon 5.0 belüftet und das Fensterteil aufgeschoben. Anschließend wurde der Kryostat von der Apparatur abgekapselt und der Silizium-Wafer in einer unter einem Argonstrom stehenden Inertgasbox mit einem Skalpell vorsichtig vom Aluminiumfinger entfernt. Die Aufbewahrung bis zu den analytischen Untersuchungen erfolgte in einem unter Argon 5.0 stehenden Exsikkator in der Inertgasbox.

3.4. Temperaturkurven

Abbildung 3.11 zeigt die Temperaturentwicklung während der Versuche exemplarisch an der mit $^3He^{2+}$ bestrahlten Probe 11.

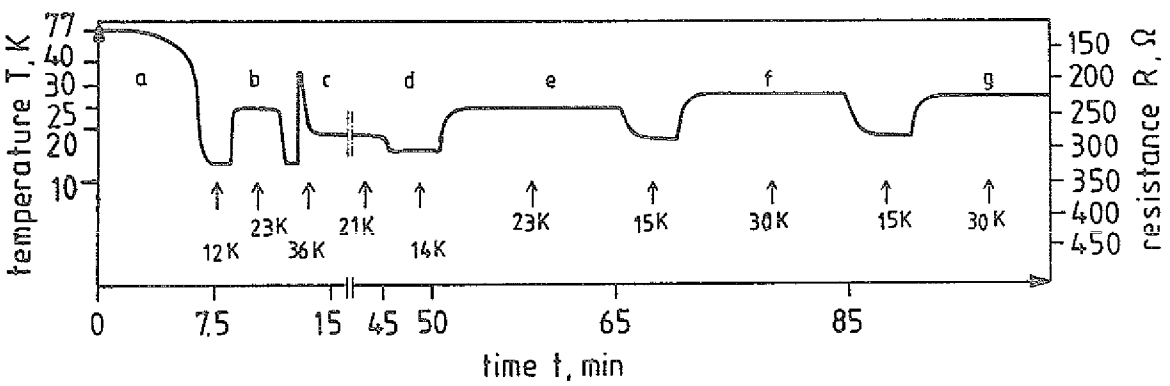


Abb. 3.11: t-T-Diagramm von Bestrahlung Nr. 11 (vgl. Tab. 3.7).

Der mit dem inneren Heliumtank wärmeleitend verbundene Kaltfinger befindet sich zum Zeitpunkt t = 0 min auf LN_2-Temperatur (77 K). In den ersten Minuten des Heliumzuflusses sinkt die Temperatur nur langsam, da der Großteil des flüssigen Heliums für die Abkühlung der noch auf Raumtemperatur befindlichen Heliumtransferleitung benutzt wird. In der zweiten Abkühlperiode findet ein rascherer Temperaturrückgang auf die Endtemperatur von 10 - 15 K, im hier betrachteten Versuch auf 12 K, statt (a). Die sich anschließende Bestrahlung säuberte die Wafer-Oberfläche von eventuellen Verunreinigungen (b). 15 min nach Versuchsbeginn wurde mit der Gaskondensation begonnen, (c); die kurzfristig erreichte 33 K-Marke resultiert aus dem

plötzlichen Druckanstieg bei Öffnung des Gaseinlaß-Ventils. Alle Gaskondensationen zeichnen sich dadurch aus, daß die Temperatur nach abgeschlossener Kondensation durchschnittlich um 1 - 2 K höher als die Ausgangstemperatur liegt (d): die kondensierte Eisschicht ändert die Reflektions- und Absorptionseigenschaften des Systems hinsichtlich der im Idealfall als Schwarzkörperstrahlung charakterisierte Temperaturstrahlung der Rezipientenwand u.a. im infraroten Bereich. Letztere Strahlung regt den Eiskörper zu Schwingungen und somit zur Energieabsorption an. Die folgenden Bestrahlungsperioden fanden mit einer Stromstärke von 0.25 µA (e) bzw. 0.5 µA (f-g) statt. Nach der Bestrahlung erwärmte sich der Kryostat in zwei Schritten unter Verdampfen beider Kühlflüssigkeiten selbständig auf Raumtemperatur (Abb. 3.12 - 3.13).

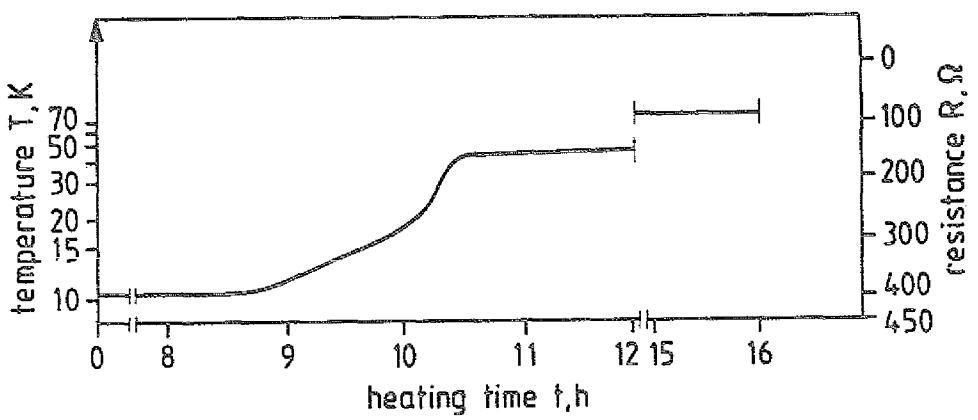


Abb. 3.12: Aufheizkurve 12 - 70 K.

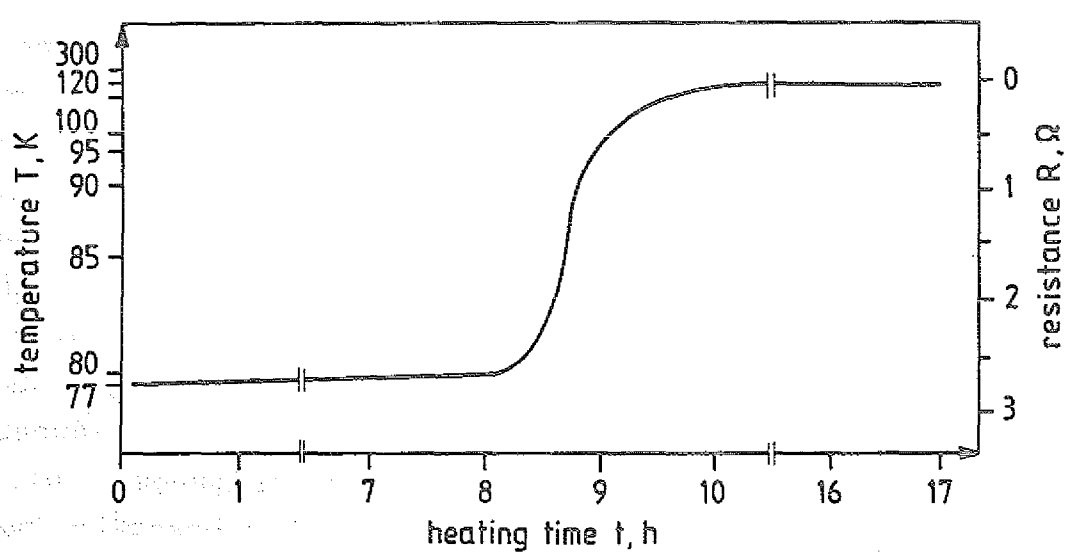


Abb. 3.13: Aufheizkurve 70 - 293 K.

Die maximalen reziproken Aufheizraten betrugen 2, 3, 5.5 bzw. 8 $min*K^{-1}$. So wird eine explosionsartige Evaporation der Produkte verhindert, die zum Abplatzen der Eisschicht führen kann.

3.5. Schichtdickenbestimmung

Für die im nächsten Abschnitt durchgeführte Dosisberechnung muß die Schichtdicke bekannt sein. Sie kann durch Interferenzen des Lichtstrahles an dünnen Schichten /86/ oder mit Hilfe der quantitativen Peakanalyse (Peakhöhe bzw. -fläche /87/) bestimmt werden. Die Interferenz-Methode ergibt eine maximale Schichtdicke: eine gleiche Molzahl kondensiertes Methan ergibt im kristallinen Zustand eine geringere Schichtdicke als im polykristallinen bzw. flockig kondensierten Eis. Die Berechnung der Peak-Transmission mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes kann dagegen nur eine untere Grenze der Schichtdicke ergeben, da eine konstante Halbwertsbreite voraussetzt wird. Dieses ist nach Tabelle 3.5 nicht der Fall: eine identische Zahl kondensierter Methan-Molekel ergibt in der reinen Phase einen breiteren und intensitätsschwächeren Peak als in der Matrixisolation (schmaler, aber stärkere Transmission). Die Peakfläche bleibt jedoch konstant, da die integrale Absorption von der Anzahl der IR-aktiven Moleküle abhängig ist. Diese Methode ergibt die genaueste optische Schichtdickenbestimmung, obwohl der integrale Absorptionskoeffizient des Methans im Vergleich mit der Methan-Argon-Phase aufgrund der Libronenkopplung etwas höher liegen dürfte. In der vorliegenden Arbeit wird die Schichtdicke mittels der Peak-Fläche errechnet.

Das Lambert-Beersche-Gesetz ergibt sich nach /87/ zu:

(16) $$I/I_c = e^{(-\alpha(\bar{\nu}) * d)}$$

mit I = Intensität des durch die Probe gehenden Lichtes,
I_o = Intensität des ursprünglichen Lichtstrahles,
$\alpha(\bar{\nu})$ = wellenzahlabhängiger Absorptionskoeffizient,
d = Schichtdicke.

Nach einer Logaritmus-Basistransformation folgt:

(17) $$\lg (I_0/I) = \alpha(\tilde{\nu}) * d\tilde{\nu}/ (\ln 10) \equiv A$$

mit A = Absorption.

Eine Integration innerhalb der Grenzen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ ergibt:

(18) $$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A \, d\tilde{\nu} = d/(\ln 10) * \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \alpha(\tilde{\nu}) \, d\tilde{\nu} = d/(\ln 10) * @$$

mit @ = integraler Absorptionskoeffizient, cm^{-2},

$@(\nu_{as};\ 3149 - 2949\ cm^{-1}) = 193500\ cm^{-2}$ /88/,

$@(\delta_{as};\ 1349 - 1249\ cm^{-1}) = 129700\ cm^{-2}$ /88/.

Die optische Schichtdicke d, µm berechnet sich folglich zu:

(19) $$d = \frac{\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A \, d\tilde{\nu} * \ln 10 * 10^4}{@}$$

Abbildung 3.14 zeigt die nach (19) berechnete zeitliche Entwicklung der Schichtdicke, Kondensationstemperatur 21 K, Spektrenaufnahmen 10 - 15 K, Druck ca. $2*10^{-5}$ mbar.

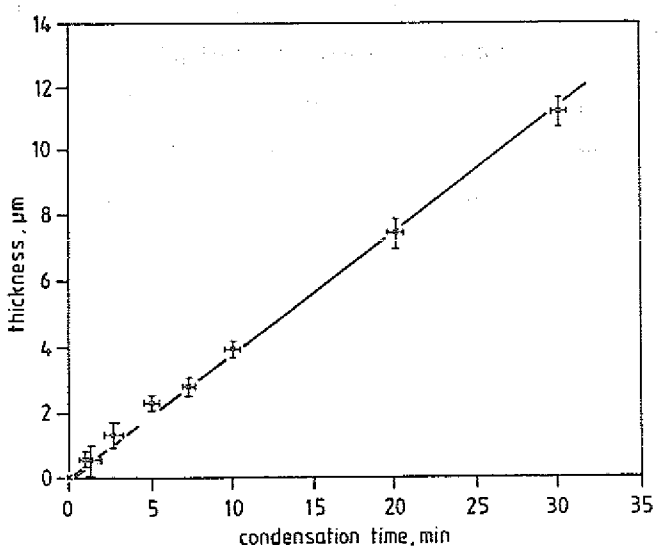


Abb. 3.14: Entwicklung der Schichtdicke in Kondensationsversuchen der reinen Methanphase; Kondensations temperatur 21 K, Druck ca. $2*10^{-5}$ mbar; IR-Spektrenaufnahme bei ca. 10-15 K.

Nach 30 min liegt im reinen Methan-Festkörper eine optische Schichtdicke von (11.3 ± 0.5) µm und in der matrixisolierten Phase von (1.0 ± 0.2) µm Methaneis vor. Da die reale Dichte des Methaneises auf dem Kaltfinger nicht bekannt ist, wird sie zu 0.52 $g*cm^{-3}$ angenähert (Dichte des monokristallinen Eises, berechnet aus /75/. Mit der in 3.2.4. diskutierten Näherung des CH_4:Ar-Verhältnis in der kondensierten Phase zu 1:12 und Dichte von Argon zu 1.8 $g*cm^{-3}$ errechnet sich die Dicke des Argoneises zu (8.6 ± 1.7) µm.

3.6. Berechnung des Flusses und des integrierten Flusses

Als Fluß j wird die Anzahl der Teilchen n definiert, die in einer Zeit t auf eine Fläche A auftrifft, also:

(20) $$j = n / (t * A).$$

Handelt es sich bei den Teilchen um Ionen, so gilt:

(21) $$n = I * t / (e * z)$$

mit I = Stromstärke des Flusses, A,
e = Elementarladung, $1.602*10^{-19}$ C,
z = Ionenladung.

Der Fluß berechnet sich nach (20) und (21) folglich zu:

(22) $$j = I / (A * e * z)$$

und der integrierte Fluß j_{int} zu:

(23) $$j_{int} = j * t$$

mit t = Strahlzeit, s. Eine experimentelle Bestimmung kann mit dem Faraday-Cup durchgeführt werden.

3.7. Dosisberechnung

Die Dosis D wird in der Strahlenchemie als absorbierte Energie E, J pro kg Targetmasse m definiert:

(24) $$D = E*m^{-1},\ J*kg^{-1}.$$

Da in den vorliegenden Versuchen die Energieabsorption des primären Methan-Eduktes und der gebildeten C-Spezies von Bedeutung ist, wird eine Dosis D^* pro Kohlenstoffatom definiert /6/:

(25) $$D^* = E*N^{-1},\ eV/C\text{-}Atom.$$

Die gesamte absorbierte Energie E ergibt sich aus der Multiplikation des integrierten Flusses mit der Energieabsorption eines Iones E_{abs} im Eistarget. Die Dosis errechnet sich also zu:

(26) $$D^* = j_{int} * E_{abs}*N^{-1}.$$

Im ersten Schritt werden die Zahl der Methan- und Argonspezies auf dem Target zu Beginn der Bestrahlung bestimmt. Diese beträgt:

(27) $$N = \rho * A * d * M^{-1}$$

mit ρ = Dichte des kristallinen Methans bzw. Argons, 0.525 $g*cm^{-3}$ bzw. 1.8 $g*cm^{-3}$; die polykristalline Struktur der Eise wird nicht berücksichtigt;
A = Fläche des Targets = 2 cm^2,
d = Schichtdicke der Eise in cm,
M = Molekulargewicht von Methan oder Argon.

Im Methansystem liegen folglich $(4 \pm 0.2)*10^{19}$ und im Methan-Argon-System $(3.9 \pm 0.8)*10^{18}$ Kohlenstoffatome vor. Die Zahl der Argonatome berechnet sich zu $(4.6 \pm 0.3)*10^{19}$.

Da es sich um ein offenes Target handelt, müssen Sputtereffekte berücksichtigt werden (vgl. Tab. 2.3). Mit einer genäherten Sputterrate von 100 Methanmolekel/Ion werden in den Methan-Systemen $0.8*10^{17}$ bis $1.2*10^{18}$ Molekel abgesputtert. Die Sputterraten liegen mit 0.2 - 3 % im Rahmen der Meßgenauigkeit der Schichtdicke. Für die Dosisberechnungen sind sie folglich vernachlässigbar. Zumal sind es Maximalwerte, da die Sputterraten für frische Eise angegeben wurden und bei längeren Bestrahlungen aufgrund der sich bildenden Polymerisate abnehmen /10/. Im nächsten Schritt wird der Verlust der Ionenenergie im Aluminium-Degrader (Tab. 3.6) und anschließend die Energieabsorption des Eistargets berechnet. Die Werte der spezifischen Energieverluste S_i sind aus /89/ entnommen.

Tab. 3.6: Berechnung des Energieverlustes der Ionen in Al-Degrader D.

Ion	Energie vor D, MeV	Dicke D, mm	spez. Energieverlust, $*S$, $MeV*mm^{-1}$	Energie hinter D, MeV
H^+	20	0.45	5.396	17.6
$^3He^{2+}$	25	0.30	26.980	16.9

Die spezifischen Energieverluste S_i besitzen die Einheit $MeV*(mg/cm^2)^{-1}$. Werden sie mit der Dichte in $g*cm^{-3}$ und der Schichtdicke in cm multipliziert, so ist die absorbierte Energie E_{abs} errechenbar. Bei chemischen Verbindungen müssen jedoch die Atommassenbrüche der einzelnen Atome am Molekül miteinbezogen werden. Der Atommassenbruch x_i wird definiert zu:

(28) $$x_i = m_i/M_{Molekel}$$

mit m_i = Gesamtmasse des Atomes der Sorte i im Molekül,
$M_{Molekel}$ = Masse des Moleküls.

Für Methan ergeben sich die Atommassenbrüche zu $x_H = 4/16 = 0.25$ und $x_C = 12/16 = 0.75$. Die absorbierte Energie errechnet sich folglich zu:

$$E_{abs} = 10^3 * \Sigma_j[d_j * r_j * \Sigma_i (x_i * S_i)] \quad (29)$$

mit d_j = Schichtdicke des j-ten Spezies , cm,
r_j = Dichte des j-ten Spezies, $g*cm^{-3}$,
x_i = Atommassenbruch des i-ten Atomes im j-ten Molekül,
S_i = Energieabsorption des i-ten Atomes im j-ten Molekül, $MeV*(mg/cm^2)^{-1}$.

Im Methan-Argon-System wird eine isotrope Energieverteilung auf alle Spezies angenähert, so daß die nach (29) errechnete Energieabsorption mit den Molenbruch des Methans, 1/13, multipliziert werden muß. Die einzelnen Berechnungsstufen sind in Abbildung 3.15 - 3.16 und die Dosen in Tab. 3.7 am Ende dieses Kapitels zusammengestellt. Bei dieser Berechnung mußte jedoch bedacht werden, daß das implantierte Ion Energie an die durchdringende Materie abgibt und seine kinetische Energie verringert. Dieses kann bei einer Methan-Eisschicht von etwa 10 µm und Energien der Implantate im MeV-Bereich jedoch vernachlässigt werden.

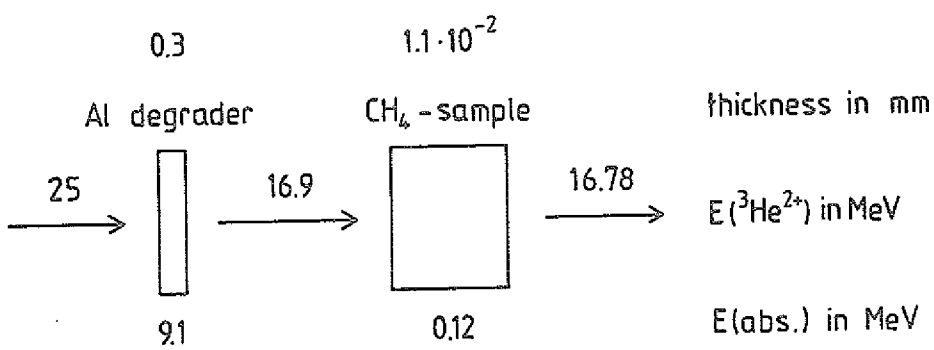


Abb. 3.15: Energieverlust eines $^3He^{2+}$-Ions im Degrader und Eiskörper.

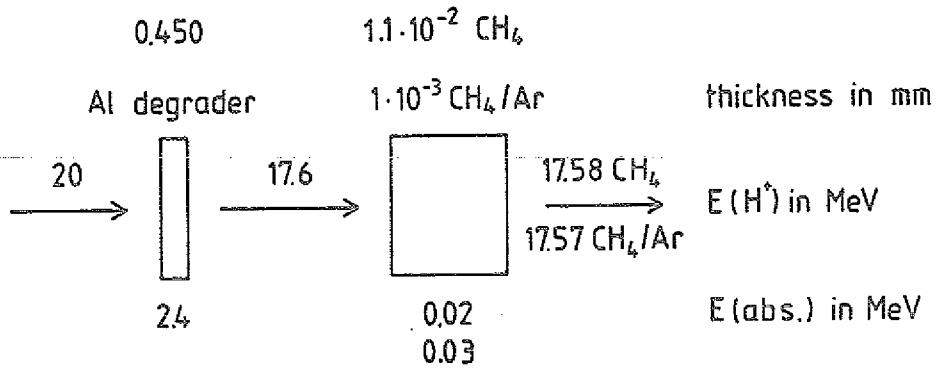


Abb. 3.16: Energieverlust eines H^+-Ions im Degrader und Eiskörper.

3.8. Zusammenstellung der Bestrahlungsbedingungen

Die Bestrahlungsbedingungen sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt. Die Proben sind hierbei nach steigender Energiedichte in drei Bestrahlungsblöcken zusammengefaßt: $H^+//CH_4/Ar$ (1 - 3), $H^+//CH_4$ (4 - 10) und $^3He^{2+}//CH_4$ (11 - 13). Probe 14 ist ein Blindversuch (Bestrahlung und analytische Aufarbeitung ist mit den Proben 1 - 13 identisch, die Temperatur betrug 77 K; es erfolgte keine Gaskondensation). Versuch 4, 5 und 9 dienten zur Strahlzeit- und Massenspektrometeroptimierung. Der nach beendeter Kondensation herrschende Druck ist in Spalte 4 aufgeführt. Die Strahlzeiten, Ionenströme und während der Bestrahlung herrschenden Maximaltemperaturen stellt die nächste Spalte zusammen. Der theoretische Ionenfluß (Spalte 6) errechnet sich nach (22). Spalten 7 und 8 vergleichen den mit dem Faraday-Cup experimentell ermittelten und nach (23) errechneten integrierten Ionenfluß.

Die Unterschiede zwischen experimentell und theoretisch ermitteltem Fluß (ca. 22 % H^+ und 35 % $^3He^{2+}$ geringerer experimenteller Fluß) ist teilweise auf die Strahlaufweitung zurückzuführen. Zum anderen ist die Strahlstromstärke nicht konstant; während der 0.25 µA-Ionenströme schwankte sie um bis zu 60 %. Andererseits trägt die Ungenauigkeit der Faraday-Cup-Fläche ca.

5 % bei. Als letzter Faktor ist noch die Aufladung des isolierten Faraday-Cups zu berücksichtigen, so daß sich nähernde Ionen abgelenkt werden. Letzte Spalte stellt die berechneten Dosen zusammen.

Tab. 3.7: Zusammenstellung der Bestrahlungsbedingungen.

Probe	Ion	Target	Druck, mbar	Schichtdicke, µm	Strahlzeit, min (Ionenstrom, µA; max.Temperatur,K)	Ionenfluß, theoretisch $(cm^2*s)^{-1}$	integr. experim. cm^{-2}	Ionenfluß theoret. cm^{-2}	Dosis, eV/C-Atom
1	p^+	CH_4/Ar	$1.0*10^{-7}$	8.6 Ar + 1.0 CH_4	4* 5(0.25; 35-50)	$7.5*10^{11}$	$0.70*10^{15}$	$0.9*10^{15}$	0.07
2	p+	CH_4/Ar	$1.0*10^{-7}$	8.6 Ar + 1.0 CH_4	4*15(0.25; 48-50)	$7.8*10^{11}$	$2.20*10^{15}$	$2.8*10^{15}$	0.24
3	p+	CH_4/Ar	$2.0*10^{-7}$	8.6 Ar + 1.0 CH_4	2*15(0.25; 53)* 6*15(0.25; 45)	$7.7*10^{11}$	$3.50*10^{15}$	$4.2*10^{15}$	0.36
4	p+	CH_4	$1.0*10^{-7}$	11.1 11.1 11.1 11.1	1* 5(0.40; 31)* 1* 5(0.50; 38)* 1* 5(0.40; 32)* 1* 4(0.50; 35)*	$1.7*10^{12}$	$0.21*10^{15}$	$0.4*10^{15}$	0.4
5	p+	CH_4	$1.5*10^{-7}$	11.1	1* 1(0.5; 34) 1* 3(0.5; 42) 1* 4(0.5; 54)	$1.7*10^{12}$	$0.60*10^{15}$	$0.8*10^{15}$	0.8
6	p+	CH_4	$2.0*10^{-7}$	11.1 11.1	1* 4(0.50; 34)* 4* 3(0.50; 23)	$1.5*10^{12}$	$0.80*10^{15}$	$1.1*10^{15}$	1.1
7	p+	CH4	$3.0*10^{-7}$	11.1	1*3.25(0.50; 51) 1*3.00(0.50; 50) 1*2.15(0.50; 48) 7*2.00(0.50; 47) 2*1.00(0.50; 46) 1*0.50(0.50; 41) 1*0.25(0.50; 40)	$1.6*10^{12}$	$1.8*10^{15}$	$2.4*10^{15}$	2.4
8	p+	CH_4	$2.0*10^{-7}$	11.1 11.1	1*5(0.25; 49)* 1*5, 1*10, 3*15 (0.25;50)	$7.7*10^{11}$	$2.3*10^{15}$	$2.8*10^{15}$	2.8
9	p+	CH_4	$3.0*10^{-7}$	11.1 11.1	1* 5(0.25; 49)* 5* 2(0.50; 43) 2* 4(0.25; 44) 6,8,10,14,2*15,20 (0.25; 45)	$7.0*10^{11}$	$4.5*10^{15}$	$5.0*10^{15}$	5.0
10	p+	CH_4	$1.0*10^{-7}$	11.1	1*10(0.25; 40) 7*15(0.25; 46) 1*20(0.25; 46)	$7.8*10^{11}$	$5.3*10^{15}$	$6.3*10^{15}$	6.3
11	$^3He^{2+}$	CH_4	$1.0*10^{-7}$	11.1	1*15(0.25; 23) 2*15(0.50; 30)	$3.7*10^{11}$	$1.0*10^{15}$	$1.7*10^{15}$	10.2
12	$^3He^{2+}$	CH_4	$2.0*10^{-7}$	11.1	4*15(0.50; 30)	$7.8*10^{11}$	$1.6*10^{15}$	$2.8*10^{15}$	16.8
13	$^3He^{2+}$	CH_4	$2.0*10^{-7}$	11.1	4*15(0.50; 30)	$7.8*10^{11}$	$2.1*10^{15}$	$2.8*10^{15}$	16.8
14	p+	blind	$1.0*10^{-6}$	-	1* 6(0.5; 126) 1* 8(0.5; 136) 1*14(0.5; 127) 1*21(0.5; 138)	$1.6*10^{12}$	$6.5*10^{15}$	$9.1*10^{15}$	-

* während der Bestrahlungen platzte die Eisschicht vollständig ab und wurde später rekondensiert; die Errechnung des Ionenflusses, des integrierten Flusses und der Dosis wurde bezüglich der neukondensierten, bei den nachfolgenden Bestrahlungen nicht abgeplatzten Eisschichten durchgeführt.

3.9. Analytischer Teil

3.9.1. Auflichtmikroskop

Zur mikroskopischen Untersuchung der Proben diente ein Lichtmikroskop Fabrikat Zeiss, Typ Axiophot. Für photographische Aufnahmen wurde ein Polaroid schwarz weiß Film, Nr. 553 verwendet. Die Vergrößerungen erfolgten stufenweise (12.5, 500 und 1000 fach).

3.9.2. Röntgenelektronenmikroskop (REM)

Für Röntgenmessungen stand im Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich ein energiedispersives Röntgenelektronenmikroskop der Firma "Cam Scan", Typenbezeichnung Scanning - Electron - Microscope, zu Verfügung. Die mit einer 100 nm Goldschicht belegten Proben wurden halbquantitativ auf relative Kohlenstoffhäufigkeiten und mittlere Schichtdicken untersucht. Bei letzterer Bestimmung wurde die Beschleunigungsspannung von 5 keV stufenweise in 1 keV Schritten auf 10 keV hochgefahren und die Intensität des Goldsignales verfolgt: ist die Energie der Elektronen hoch genug, durchdringen diese die organische Schicht und regen die in der Goldschicht befindlichen Goldatome zur Röntgenfluoreszenz an.

3.9.3. Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)

Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG 420 der Firma Balzers mit Massenfilter QME 112, Analysator MA 120 und Faraday-Detektor.

Betriebsparameter:

Kanalbetriebsart : mono, PEAK-F;
Kanalnummer : 0 (Dauerbetrieb):
Massenbereich : 1 - 200 amu , in 1 amu Schritten, 1s*amu^{-1};
Range : 12:
Peakschwelle : 1 mV.

Spektrenaufnahmen entstanden in der Kondensations-, Bestrahlungs- und Aufheizphase. Ein Restgasspektrum wurde bei LHe-Temperatur vor der Gaskondensation aufgenommen. Quantitative Aussagen konnten nicht gemacht werden, da die Software und ein Integrationsinterface nicht zu Verfügung standen. Alle Angaben beziehen sich daher auf relative Peakhöhen. Die dem Spektrum entnommenen absoluten Peakhöhen mußten aufgrund unterschiedlicher Ionisierungspotentiale der zu vergleichenden Spezies normiert werden /90/.

3.9.4. Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR)

Die Infrarotspektren wurden an einem FT-IR-Gerät, Fabrikat DX 300, Nicolet Instruments, mit folgenden Einstellungen aufgenommen (Untergrund und Probe):

Scanzahl : 20;
Scangeschwindigkeit : 2 s*Scan^{-1};
Detektorverstärkung : 128 fach;
Auflösung : 2 cm^{-1}.

Die Scangeschwindigkeit wurde aufgrund der höheren Energieabsorption des Si-Wafers abweichend vom TGS-Standard (1s * Scan^{-1}) zu 2s*Scan^{-1} gewählt.
Die Fenster des Kryostatenkopfes waren aus CsJ angefertigt (Durchlässigkeit 10000 cm^{-1} - 200 cm^{-1}). KBr Fenster wurden nicht benutzt, da eventuell in die Bestrahlungsapparatur eindringender Wasserdampf den KBr-Einkristall stärker angegriffen hätten als CsJ.

Die Gase wurden auf einem (111)-Silizium-Wafer kondensiert, da Silizium reproduzierbare Strahlenschäden besitzt und weniger als die bei Verwendung von Alkalihalogeniden als Substrat sich bildenden Halogenatome in das Reaktionsgeschehen eingreift. Die Messungen wurden in Transmission durchgeführt (T-IR).
Für Reflexionsmessungen (R-IR) wurde ein Teil der Wafer vor der Montage auf dem Kaltfinger durch Aufdampfen mit einer 100 nm Goldschicht überzogen. Zur Messungen im Abstand von 10° diente die variable Reflektionseinheit Variable Angle Specular Reflectance Accessory, Modell 500, Spectra Tech Inc.. Der Untergrund wurde mit einem reinen bzw. mit Gold beschichteten Silizium-Wafer aufgenommen.

3.9.5. Raman (Ra)

Die Raman-Untersuchungen wurden im Institut für Chemie 4 des Forschungszentrums Jülich auf einem Jobin YVON S3000 Mikroramangerät mit einem Argon-Laser (514 nm) ausgeführt.

3.9.6. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Die RBS-ERDA-Untersuchungen wurden am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena durchgeführt. Die geometrische Anordnung der RBS-ERDA-Messung ist in Abbildung 3.17 sichtbar: die im van de Graaff-Generator auf 1.4 MeV beschleunigten $^{4}He^{2+}$-Ionen treffen im 75°-Winkel zur Flächennormalen des Silizium-Wafers auf die Probe. Der Ionenstrom betrug 20 $nA*mm^{-2}$. Alle Proben wurden einer Ladung von je 50 µC ausgesetzt. Die Rückstoß-Protonen wurden durch einen 4 µm dicken Aluminium-Degrader mit einem Oberflächen-Grenzschicht-Detektor energiedispersiv analysiert. Ein im 175° Winkel zur Ionenstrahlrichtung in der Vertikalebene plazierter baugleicher Detektor untersuchte die rückgestreuten $^{4}He^{2+}$-Ionen.

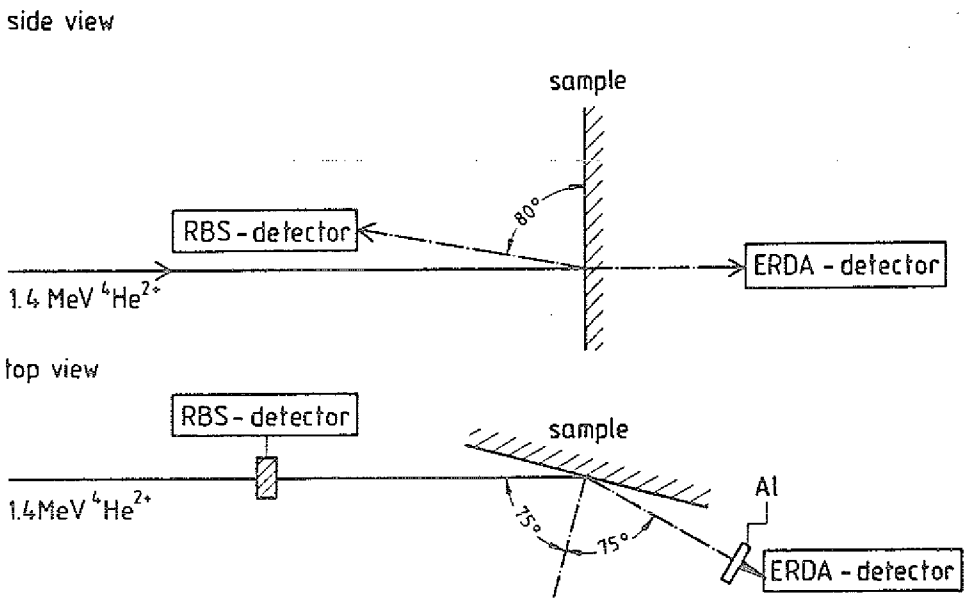


Abb. 3.17: Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) der RBS-ERDA-Meßanordnung.

3.9.7. Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (ESCA)

Die ESCA-Untersuchungen wurden auf einem MAX 200 Gerät, Fabrikat Firma Leybold, am Physikalisch Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Si 2s- und Si 2p-Signale dienten zur Kompensation der Probenaufladung. Die Auflösung des Gerätes betrug 0.9 - 1.0 eV.

3.9.8. ^{1}H-Fourier-Transform-Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-FT-NMR)

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit FT-NMR Geräten der Firma Bruker, 300 bzw 360 MHz, im Organisch Chemischen Institut der Universität Münster aufgenommen.

Lösungsmittel: $CDCl_3$

Meßbereich : 1.) 300 MHz-Gerät:

- 6 ppm bis + 15 ppm für 1 dim Spektren;
+ 1 ppm bis + 11 ppm für COSY Spektrum:
+ 1 ppm bis + 11 ppm für 1 dim Spektrum;
selektive Entkopplung bei 9.5 ppm.

2.) 360 MHz-Gerät:

- 6 ppm bis + 15 ppm für 1 dim Spektrum.

3.9.9. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die flüssigchromatographischen Trennungen wurden mit einem 344 Gradient Liquid Chromatograph mit variablen UV-Detektor, Beckman Instruments, ausgeführt. Die Meßparameter waren:

Injektionsvolumen: 200 µl;

Durchfluß : 1 $ml \cdot min^{-1}$;

Säule : Nucleosil RP 18 mit Vorsäule, Korndurchmesser 5 µm, Säulenlänge 120 mm, Innendurchmesser 4 mm;

mobile Phase : 70 % Methanol und 30 % Wasser in 40 min auf 100 % Methanol; danach 60 min auf 100 % MeOH;

Detektion : 254 nm (Standardwellenlänge zum Nachweis polyzyklischer Aromaten).

Die Säulenregeneration erfolgte nach jeder Trennung 3 h mit 70 % Methanol und 30 % Wasser. Der Säulenzustand wurde in regelmäßigen Abständen mit Toluol als Testsubstanz und isokratischer mobiler Phase 70 % Methanol und 30 % Wasser durchgeführt (Retentionszeit: 3.9 min). Im Vorfeld der Trennungen wurden folgende Standards mit dem oben beschriebenen Gradientenprogramm vermessen (die Retentionszeiten sind in min in Klammern angegeben):

Benzol (3.01), Toluol (3.82), Naphthalin 4.95), o-Xylol (5.57), Fluoren (8.36), Anthracen (10.43), Bis(4,4')diphenyl (18.40), Benzo[e]pyren (23.05), Hexaphenylbenzol (23.21), Benzo[a]pyren (25.65).

Gegen Ende der vorliegenden Arbeit wurde eine Probemessung mit einem Fluoreszenzdetektor im ICH 5 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Trennparameter waren:

Säule : Merck Superspher 100 RP-18,
mobile Phase: 95 % Acetonitril, 15 % Methanol; isokratisch,
Temperatur : 288 K,
Fluß : 1 $ml*min^{-1}$,
Detektion : 254 nm (Anregung UV),
290 nm (Fluoreszenzdetektor).

3.9.10. Gaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS)

Die gaschromatographischen Trennungen wurden auf einem Gaschromatographen Modell 5890 A, Fabrikat Hewlett Packard, durchgeführt. Das Gerät war mit einem massenselektiven Detektor HP 5971 A ausgestattet. Es wurde je Probe ein Übersichtsspektrum im SCAN-Modus (ein Massenspektrum zu jedem GC-Signal) und anschließend im SIM-Modus mit den für die PAHs typischen m/z-Werte 234, 252, 276 und 278 angefertigt. Letzterer Modus bezieht nur die Peaks in die Auswertung mit ein, die in ihren Zerfallsmustern die vorher einprogrammierten m/z-Werte enthalten. Es resultiert eine um den Faktor 10 höhere Empfindlichkeit bezüglich der gezielt zu analysierenden Stoffklasse. Die Meßparameter lauteten wie folgt:

Temperaturprogramm: Anfangstemperatur: 70°C;
Aufheizrate: $10°C*min^{-1}$;
Endtemperatur: 300°C;
Multiplierspannung: 1850 V;
relative Spannung : 150 V;
Kapillare : 25 m Methylsilikonsäule, ø=0.2 mm, Typ OV-I;
Injektionsvolumen : 20 µl;
Messmodus : SCAN-Modus; SIM-Modus mit m/z = 234, 252, 276 und 278.

3.9.11. Analysengang und Analysenziele

Da einige Untersuchungen extern durchgeführt wurden, konnten nicht alle Proben dem kompletten Analysengang unterzogen werden. Ein Überblick der auf die Proben angewandten Analysenverfahren folgt in Tabelle 3.8 am Ende dieses Kapitels.

Die Eiskondensation, Bestrahlung des Eistargets und Selbsterwärmungsphase des Kryostaten wurden mit dem Quadrupol-Massenspektrometer verfolgt und die gasförmigen Spezies zeitabhängig analysiert, so daß Aussagen über primär gebildete und im späteren Verlauf radiolysierte Produkte gewonnen werden konnten. In den Bestrahlungspausen (Nachfüllen des LHe) erfolgte zusätzlich eine visuelle Inspektion der Targets um eventuell aus Farbänderungen und Entwicklungen der Oberflächenstruktur auf den Zustand der Probe schließen zu können. Eine in-situ IR-Analyse der Proben in der Bestrahlungapparatur konnte aus apparativen Gründen nicht stattfinden, so daß nach entsprechender Probenaufbereitung ein Teil der Proben bei 12 K off-line infrarotspektroskopisch in Transmission untersucht wurde. Der Verlust an Informationen der flüchtigen Phase sollte durch zusätzliche Nachweise der bei diesen tiefen Temperaturen existierenden Radikale kompensiert werden. Die übrigen Proben erwärmten sich über Nacht auf Raumtemperatur; die bei den herrschenden Drücken volatilen Produkte wurden ebenfalls massenspektroskopisch analysiert.

Im anschließenden Analytikblock erfolgte eine zerstörungsfreie Untersuchung des festen Rückstandes. Die auf dem Silizium-Wafer befindliche Probe wurde, wie in 3.3.2. beschrieben, von dem Kaltfinger entfernt und einer visuellen Inspektion unterzogen (Farbänderungen, großflächige Oberflächenstrukturen). Ein Auflichtmikroskop untersuchte vorhandene Mikrostrukturen. In weiteren Analysen wurden mit Hilfe der IR-Transmissionsspektroskopie Gruppenschwingungen zugeordnet und die mit einer 100 nm Goldschicht überzogenen Silizium-Wafer IR-reflektionsspektroskopisch untersucht. Die Raman-Spektroskopie sollte Aufschlüsse über Raman-aktive Normalschwingungen geben. In einem weiteren Schritt wurden die Proben durch ESCA auf Valenzzustände des Kohlenstoffs analysiert. Die Anwesenheit von $\pi \rightarrow \pi^*$-

Satellitenbanden sollten auf aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe schließen /91/.

Anschließend wurden die Wafer mit einem Diamantschneider in zwei gleich große Teile zu je 1 cm^2 zerschnitten. Der erneut geteilte Wafer A (je ½ cm^2) wurde mit zwei oberflächenzerstörenden Hochenergietechniken untersucht: das energiedispersive Röntgenelektronenmikroskop analysierte die Probe auf Oberflächenstrukturen, relative laterale Kohlenstoffhäufigkeiten und mittlere Schichtdicken (Ausbeuteabschätzung der Residuen), so daß eventuell Korrelationen dieser Strukturen und der relativen Kohlenstoffhäufigkeit möglich waren. An der zweiten Hälfte des Waferteiles A wurde mit Hilfe der RBS-ERDA-Methode Aussagen über H:C-Verhältnisse der bei Raumtemperatur beständigen Residuen gewonnen und die Ausbeuten abgeschätzt.

Die auf dem zweiten Waferteil B befindliche Probe konnte in der Inertgasbox unter Argon 5.0 mit 2 ml $CDCl_3$ nur unvollständig gelöst werden. Die max. in µg-Mengen vorliegenden aliphatischen Komponenten und die um eine Faktor 10 - 100 geringere Konzentration (≈ 0.1 - 0.01 µg) an olefinischen und aromatischen Spezies konnten aus meßtechnischen Gründen nur ohne vorherige Auftrennung in ihre Einzelbestandteile ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Diese Versuchsdurchführung besaß jedoch den Vorteil, relative Verhältnisse der aliphatischen, H_{al}, olefinischen, H_{ol} und aromatischen Protonen, H_{ar}, innerhalb der löslichen Phase direkt zu bestimmen.
Das $CDCl_3$ der NMR-spektroskopisch vermessenen Lösungen verdunstete anschließend. Die Rückstände wurden in 500 µl $CDCl_3$ aufgenommen und somit um Faktor 4 konzentriert. Diese Lösung sollte anschließend mit der HPLC auf ungesättigte Systeme untersucht, mit der GC-MS-Kopplung getrennt und ihre einzelnen Komponenten an Hand der Zerfallsmuster analysiert werden.
Die auf den Silizium-Wafern befindlichen Residuen waren jedoch nicht vollständig in $CDCl_3$ löslich. Auch andere Lösungsmittel wie Hexan, Methanol und Hexan-Methanol-, Hexan-Chloroform- bzw. Methanol-Chloroform-Mischungen (Abstufungen in den binären Systemen um je 10%) konnten den Rückstand auch nach mehrtägigem

Einwirken nur unvollständig lösen. Die unlöslichen Rückstände auf den Wafern wurden IR-spektroskopisch untersucht.
Tabelle 3.8 stellt die Untersuchungen an den einzelnen Proben zusammen.

Tab. 3.8: Analytik der bestrahlten Proben (+ : durchgeführt).

Probe	Visuelle Inspektion und Mikroskopie	QMS	T-IR 293 K abgespült	T-IR 293 K	T-IR 12 K	R-IR	ESCA	RBS/ ERDA	REM	^{1}H-NMR	HPLC	GC-MS
1	+	+	+	+		+				+	+	+
2	+	+				+					+	+
3	+	+				+				+	+	+
4	+		+	+		+				+	+	+
5	+		+	+		+	+	+			+	+
6	+	+	+	+		+	+	+			+	+
7	+	+	+	+		+					+	+
8	+	+	+	+		+		+			+	+
9	+		+	+	+	+					+	+
10	+		+	+	+	+	+			+	+	+
11	+		+	+	+	+		+		+	+	+
12	+	+				+					+	+
13	+	+				+	+	+	+	+	+	+
blind	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+

4. ERGEBNISSE

4.1. Gasphase

In der Kondensationsphase traten erwartungsgemäß die Ionen m/z 16 $[CH_4]^+$, 15 $[CH_3]^+$, 14 $[CH_2]^+$, 13 $[CH]^+$ und 12 $[C]^+$ mit abnehmender Intensität und in Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum des Methans auf /92/. Bei den eingesetzten Methan-Argon Mischungen konnten m/z = 40 $[Ar]^+$ und 20 $[Ar]^{2+}$ detektiert werden. Die Signale m/z = 39 bzw. 41 (zyklisches $C_3H_3^+$ und Allylkation) stammten von den Gasverunreinigungen (vgl. 3.1).

Während der Bestrahlung aller Proben konnten folgende m/z-Werte in der ersten Bestrahlungsperiode detektiert werden (Schwankungen um ± 5 %): 3$[H_3]^+$, 2$[H_2]^+$, 1$[H]^+$; 16$[CH_4]^+$, 15$[CH_3]^+$, 14 $[CH_2]^+$, 13$[CH]^+$, 12$[C]^+$; 40$[Ar]^+$ (letzterer nur im Methan-Argon System).
Innerhalb der Methan-Gruppe dominierte jedoch der m/z = 14 Peak. Die relativen Intensitätsverhältnisse der übrigen Peaks untereinander änderten sich nicht, so daß während der Bestrahlung neben den abgesputterten Methanmolekeln hauptsächlich Carben (CH_2) ejektiert wurde. Zusätzlich zu den Eduktfragmenten traten auch mit Einsetzen der Bestrahlung die höheren m/z-Werte 30, 29 (beide Ethan), 27 (Ethen) und 26 (Ethin) auf.
In folgenden Bestrahlungsperioden konnten auch die für die drei Kohlenstoffatome enthaltenden Moleküle typischen Fragmente 39 $[C_3H_3]^+$, 41 $[C_3H_5]^+$, 44 $[C_3H_8]^+$, 42 $[C_3H_6]^+$, 40 $[C_3H_4]^+$ und 43 $[C_3H_7]^+$ mit in dieser Reihenfolge abnehmenden Intensitäten detektiert werden. Die Existenz des Propans war gesichert (m/z 29, 28, 27, 44, 43, 39, 41, 42); aufgrund der relativ höheren Signalintensität des m/z = 42 zu dem m/z = 44 Fragment konnte auch auf Kohlenwasserstoffe der Summenformel C_3H_6 geschlossen werden. Ob jedoch nur Propen bzw. Cyclopropan oder ein Gemisch beider vorlag, ist aus diesen Spektren nicht abzuleiten. Die Allen- und Propinzuordnung des m/z = 40 Peaks neben Propen bzw. Cyclopropan waren ebenfalls nicht eindeutig.
Höhermolekulare Kohlenwasserstofffragmente bis zu m/z = 113 $[C_8H_{17}]^+$ traten in geringen Mengen gegen Ende aller Bestrahlun-

gen auf. Abbildung 4.1 zeigt das Massenspektrum des Versuchs 12 unmittelbar nach der letzten Bestrahlungsperiode. Die fast asymptotisch abfallende Fragmentverteilungsfunktion läßt auf lineare, kaum verzweigte Kohlenwasserstoffe schließen. Den näher bezeichneten Gruppenmaxima können Spezies folgender Summenformel zugeordnet werden: 39 $[C_3H_3]^+$, 41 $[C_3H_5]^+$, 43 $[C_3H_7]^+$, 55 $[C_4H_7]^+$, 57 $[C_4H_9]^+$, 69 $[C_5H_9]^+$, 71 $[C_5H_{11}]^+$, 81 $[C_6H_9]^+$, 83 $[C_6H_{11}]^+$, 85 $[C_6H_{13}]^+$, 95 $[C_7H_{11}]^+$, 97 $[C_7H_{13}]^+$, 111 $[C_8H_{15}]^+$, 113 $[C_8H_{17}]^+$.

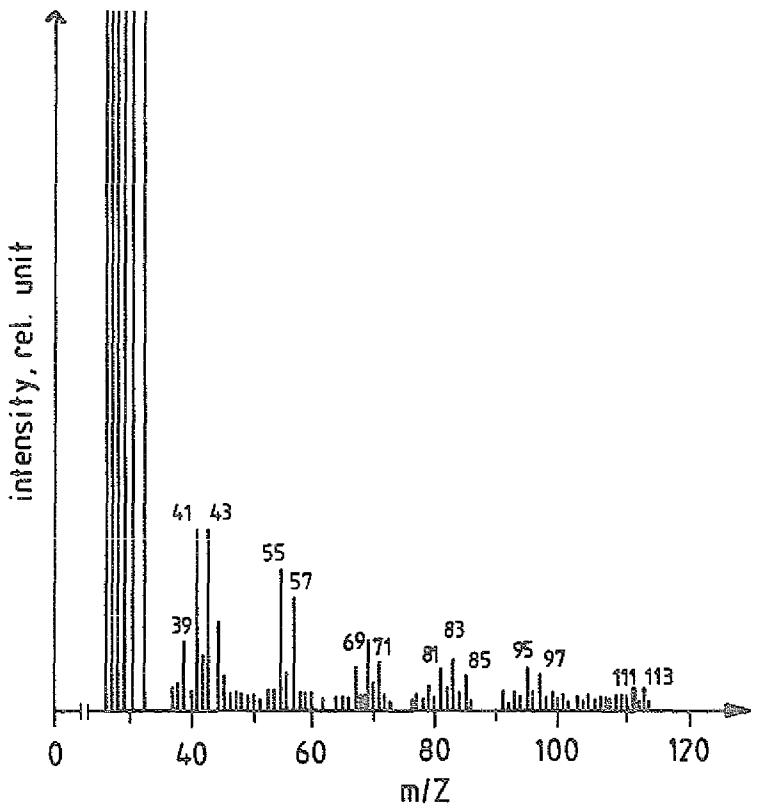


Abb. 4.1: Massenspektrum Versuch 12, unmittelbar nach der letzten 15 minütigen Bestrahlungsperiode.

Im Laufe der Aufheizphase des Kryostaten sublimierten die volatilen Produkte. Die Form der Spektren war weitgehend mit dem in Abb. 4.1 identisch; es traten jedoch noch folgende höhere m/z-Werte bis maximal 169 $[C_{12}H_{25}]^+$ mit geringerer Intensität auf: 125 $[C_9H_{17}]^+$, 137 $[C_{10}H_{17}]^+$, 139 $[C_{10}H_{19}]^+$, 151 $[C_{11}H_{19}]^+$, 153 $[C_{11}H_{21}]^+$, 165 $[C_{12}H_{21}]^+$. Die $[M-1]^+$ Peaks sind Alkyl-Kationen und die vom gesättigten Alkan um m/z = 2 bzw. 4 abweichenden Fragmente linearen Alkenyl- bzw. Alkandienyl-Kationen zuzuordnen. Die Position der Doppelbindungen ist nicht lokalisierbar.

Signale, die aus dem gleichförmigen Bild einer abfallenden asymptotischen Umhüllenden herausragen, besitzen eine strukturanalytische Bedeutung und tragen zur Identifikation stabilerer, nicht linearer aliphatischer Strukturen und Fragmente bei /93/.

Der Nachweis einzelner Verbindungen, die den Massenspektren zugrunde liegen, erwies sich als schwierig, da die zur eindeutigen Identifizierung notwendigen, aber intensitätsschwachen Peaks unterhalb der einhüllenden Asymptote lagen und somit nicht von den Bruchstücken alizyklischer, unverzweigter Kohlenwasserstoffe unterschieden werden konnten. Es gelang jedoch der Nachweis folgender Verbindungsklassen:

Tab. 4.1: Massenspektroskopisch nachgewiesene Fragmente.

Verbindungsklasse	Fragmente	Versuch
mono- oder disubstituierte Benzole (Ph-R, Xylole)	91 $[C_7H_7]^+$, 105 $[C_8H_9]^+$	1-3,6
verzweigtes Alkylkation	85 $[C_6H_{13}]^+$	1-3,7
nicht definierbare, ungesättigte Kohlenwasserstoffragmente	147 $[C_{11}H_{15}]^+$, 101 $[C_{11}H_{15}]^+$	8
1,4-Dihydronaphthalin	130 $[M]^+$, 104 $[M-26]^+$(RDA)	12-13
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	132 $[M]^+$	12-13
Anthracen oder Phenanthren	178 $[M]^+$	12-13

$[M]^+$ = Molekülradikalkation

4.2. Feste Residuen

4.2.1. Visuelle Inspektion und Auflichtmikroskopie

Die ioneninduzierte chemische Modifizierung der Substrate ist hinsichtlich der optischen Beobachtung in drei Phasen einteilbar. Nach den ersten Bestrahlungsperioden (Dauer 30 s - 15 min) änderte sich die Farbtiefe der hellweißen Eisschicht, und eine intensiv weißere Schicht bedeckte die komplette Oberfläche aller Wafer (Versuch 1-3: geringere Weißfärbung). Da diese Farbintensivierung unabhängig von der Art des implantierten Ions ($^3He^{2+}$ bzw. H^+) und der Temperatur (12 bis 53 K) war, muß auf eine Produktbildung schon in der Frühphase (30 s) der Bestrahlungen geschlossen werden. Eine Änderung der Korngrößen des Eises durch thermische Effekte ist auszuschließen, da Methan bei Temperaturen T > 35 K und Drücken um 10^{-7} mbar vollständig sublimiert, also keine Schicht existieren dürfte. Im fortgeschrittenen Bestrahlungsstadium (Phase II) wurden bis auf Versuch 1 - 3 zwischen aufgeplatzten Eisschichten braune Schlieren sichtbar, die sich mit zunehmender Strahlzeit zu einem dem kompletten Wafer bedeckenden, bräunlichen Polymerisat entwickelten. Der Begriff Polymerisat wird hier im Sinne der optischen Beobachtungen als zunehmende makroskopische Verknüpfung der auf den Wafern befindlichen lokalen Regionen definiert und ist nicht unbedingt mit dem klassischen physikalisch-chemischen Begriff des Polymers verbunden.
Längere Strahlzeiten (Phase III) führten zu einer teilweisen Zersetzung der weißen Eisschichten und Abplatzen des Polymerisates: die ehemals gleichmäßig bedeckte Fläche brach auf und erinnerte an einen aufgeplatzten Acker.
Während der anschließenden Selbsterwärmung sublimierte die gebildete dicke weiße Eisschicht innerhalb 3 bis 4 Stunden vollständig. Zurück blieb eine braune, an einigen Stellen auch schwarze, auf den ersten Blick amorphe, unzusammenhängende Masse, die stellenweise von einem farbig schimmernden, ölähnlichen Film bedeckt war. Die mit 0.07 und 0.24 eV/C-Atom bestrahlten CH_4/Ar-Eise (Versuch 1 + 2) zeigten jedoch keinen

Hinweis auf ein Polymerisat, sondern waren nur von dem schon angeprochenen "Ölfilm" überzogen. Pumpenölkontaminationen sind auszuschließen, da Blindversuche keine chemischen Veränderungen am Wafer zeigten.

Das Mikroskop offenbarte eine Feinstruktur des Polymerisates. Die "T"-Form des Faraday-Cups war quasi auf dem Polymer als hellbräunliches Negativ abgebildet. Die dem Ionenstrom direkt ausgesetzten Flächen besaßen eine dunklere, teils schwarze Farbe. Die chemischen Umwandlungen im abgeschirmten Bereich sind durch an dem Faraday-Cup gestreuten Ionen induziert worden. Aus der eindeutig scharfen "T"-Form sind Phasendurchgänge fest - flüssig in der Aufheizphase auszuschließen. Die Tripelpunkte der entstandenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe und Argon stützen diese Aussage (vgl. 2.6.).
Mit zunehmender Energiedichte und Dosis pro C-Atom ist auf den mikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4.2 - 4.7) eine klare Differenzierung der gebildeten Produkte zu erkennen. Die mit Protonen bestrahlten Methan-Argon-Eise (Versuche 1-3) bilden im Vergleich zu den reinen Methan-Eiskörpern kaum feste Rückstände. Die Versuche 1 - 2 mit 0.07 bzw. 0.24 eV/C-Atom lassen dieses Polymerisat fast völlig fehlen und zeigen stattdessen dünne Pockenteppiche mit in Richtung auf den Faraday-Cup abnehmenden Durchmesser (10 µm --> 5 µm --> < 0.1 µm), Abbildung 4.2. Dieses Strukturmerkmal ist eindeutig ein dosisabhängiger Effekt, denn Versuch 3 mit 0.36 eV/C-Atom zeigt eine hellbraune Matrix, in der ca. 10 - 100 µm lange und 1 µm breite fadenartige Gebilde eingebettet sind (Abb. 4.3). Sie sind in ihrer Gestalt den während der Bestrahlung entstehenden, oligomerisierenden braunen Schlieren ähnlich und können so als ursprünglich in der Argonmatrix isolierte, an der übergreifenden Polymerisatbildung gehinderte, im Nahbereich aber durchaus schon aggregierte Spezies angesehen werden. Die Einbettung in die Matrix verlangsamt folglich die Polymerisatbildung.
In reinem Methan-Eis ist jedoch die Bildung komplexer, zweiphasiger Strukturen auch bei geringen Dosen von 0.4 eV/C-Atom nicht behindert (Abb. 4.4): ein den ganzen Silizium-Wafer bedeckendes bräunliches Netz (Phase 1) hat sich ausgebildet, innerhalb dessen Maschen kleine pockenförmige Gebilde sitzen

(Phase 2). Zur besseren Gegenüberstellung ist die Fadenstruktur der Probe 3 in Abb. 4.5 vergrößert dargestellt.

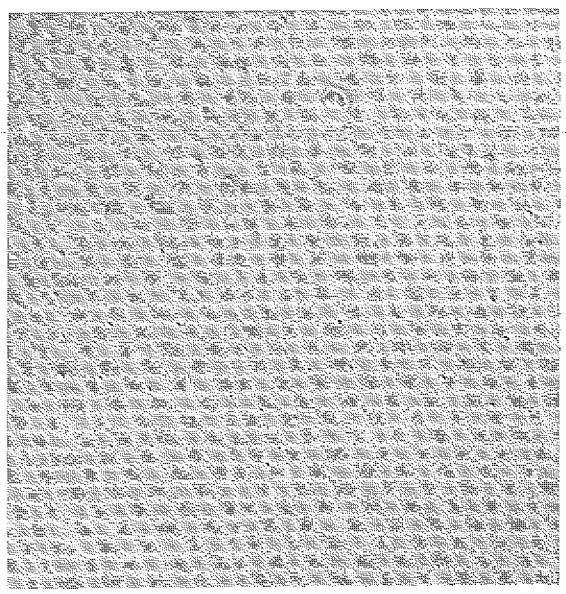


Abb. 4.2: Pockenstruktur des Residuums, Probe 2; Vergr. 12.5 fach; ├──┤ = 0.8 mm.

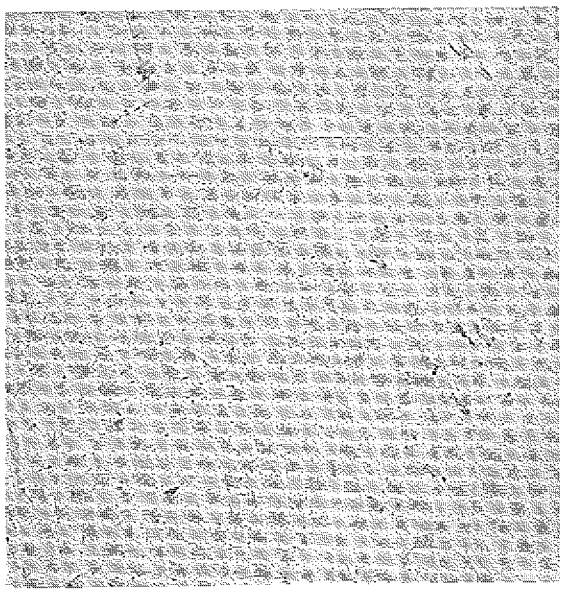


Abb. 4.3: Fadenstruktur des Residuums, Probe 3; Vergr. 12.5 fach; ├──┤ = 0.8 mm.

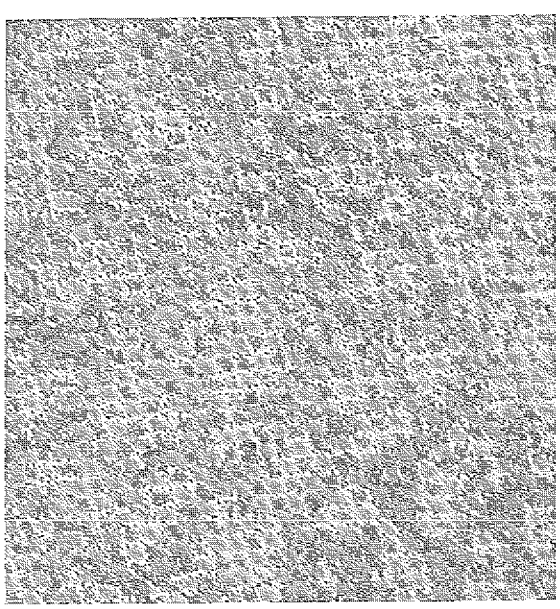


Abb. 4.4: Netzstruktur des Residuums, Probe 4; Vergr. 500 fach; ├──┤ = 20.0 µm.

Abb. 4.5: Fadenstruktur des Residuums, Probe 3; Vergr. 500 fach; ├──┤ = 20 µm.

Mit höheren Protonendosen tritt eine Zersetzung des gebildeten Netzwerkes ein (Abb. 4.6). Parallel hierzu vollzieht sich eine Farbvertiefung von hellbraunen über braune zu teils schwarzen Rückständen. Die Netzstruktur ist völlig zerfallen.
Der Übergang zur $^{3}He^{2+}$-Bestrahlung steigert die Energiedichte ein zweites Mal. Auch in diesem Fall tritt wie bei dem Wechsel

vom matrixisolierten zum reinem Methan erneut eine höhere Phasenvielfalt auf: alle $^{3}He^{2+}$-Bestrahlungsversuche zeigen sowohl im abgeschirmten als auch im der Strahlung direkt ausgesetzten Wafergebiet schwarze Körner (Abb. 4.7).

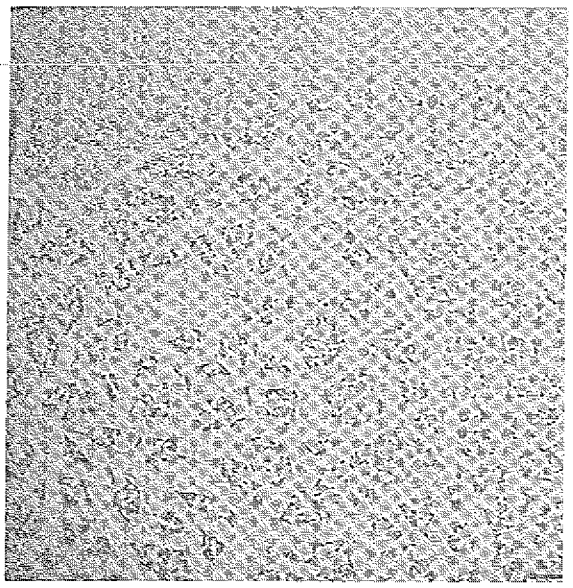


Abb. 4.6: radiolytische Zersetzung des Netzwerkes; Probe 7 Vergr. 12.5 fach; |—|=0.8 mm.

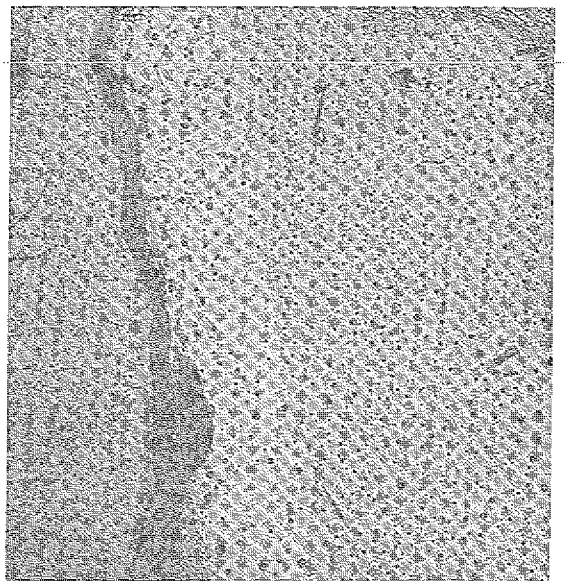


Abb. 4.7: Bestrahlungsprodukt der $^{3}He^{2+}$-Versuche; Probe 13, Vergr. 12.5 fach; |—|=0.8 mm.

4.2.2. Optische Spektroskopie

Im Transmisions-IR-Spektrum der Blindprobe traten im Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} keine Absorptionssignale auf. Die Basislinie wies mit α = - 0.03° (α = Steigungswinkel) eine geringe Abweichung um 2 Transmissionsprozent auf 3600 cm^{-1} von einer idealen Basislinie (α = 0°) auf. Die maximalen Rauschintensitäten betrugen ± 0.8 %; folglich blieben Signale in dieser Größenordnung bei der Spektrenauswertung unberücksichtigt.
Die Peak- und Bandenpositionen aller Spektren sind in Tabelle 7.1 bis 7.12, Anhang 7.1, zusammengestellt.

Tieftemperaturspektren

Im folgenden seien die Tieftemperaturspektren der Proben 9 - 11 erläutert. Aufgrund der während des Ausbaus und Wiedereinbaus

des Kryostaten in das FT-IR-Spektrometer stattgefundenen Kondensation von atmosphärischen Wasser- und Kohlendioxidgasen zeigen sich die Peaks nur sehr schwach auf starkem Untergrund. Die Zuordnungen der Banden erfolgte nach /94-96/. Folgende Aspekte sind hervorzuheben:

a.) Beide Tieftemperaturspektren der mit Protonen bestrahlten Methantargets (Probe 9 und 10) zeigen bei 3018 cm^{-1} und 1305.8 cm^{-1} bzw. 3018 cm^{-1} und 1304.5 cm^{-1} eindeutige Methan-Peaks (Schichtdicke ca. 0.2 bzw. 0.1 µm), während in der mit $^{3}He^{2+}$ bestrahlten Probe 11 kein Methan vorlag. Es handelt sich bei Proben 9 und 10 jedoch um matrixisoliertes Methan; dieses kann mit den unter 3.2.4 getroffenen Zuordnungen verglichen werden. Zum besseren Vergleich ist die asymmetrische Streckschwingung des in Argon isolierten und des in Probe 9 -10 vorliegenden Methans in Abbildung 4.8 in ein Spektrum eingezeichnet.

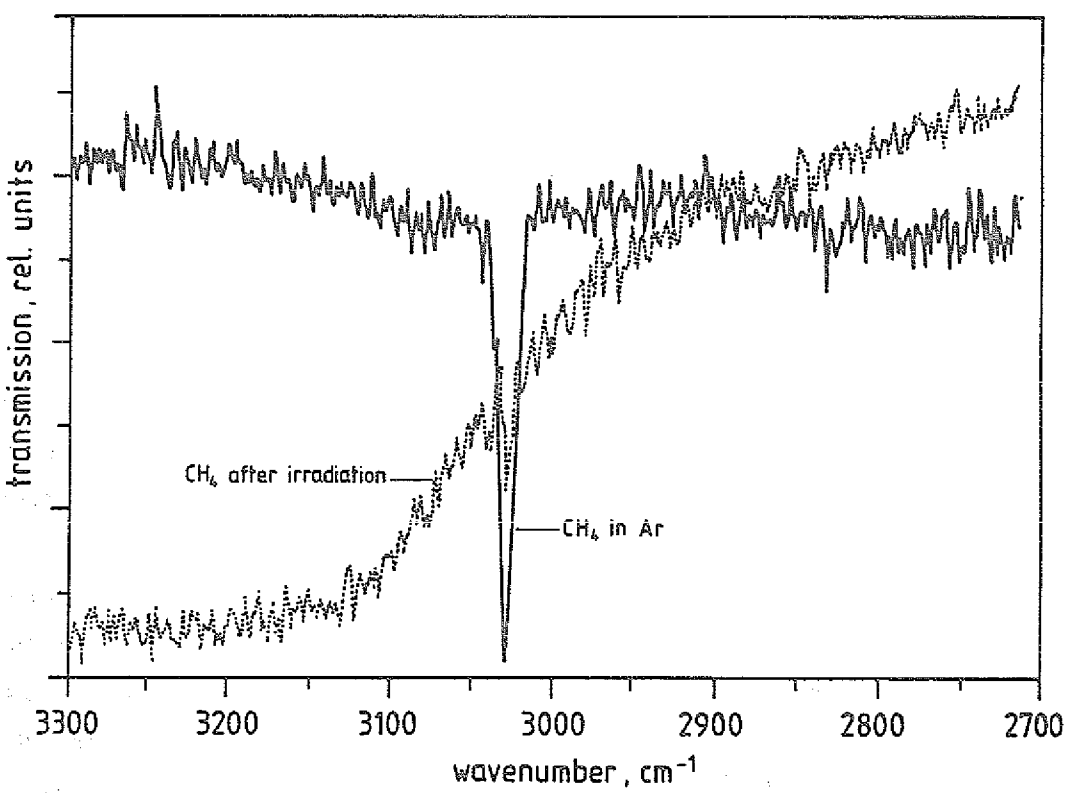


Abb. 4.8: Asymmetrische Streckschwingung des matrixisolierten Methans in Argon und Probe 9.

Da die Probentemperatur während der Bestrahlung auf teilweise bis zu 53 K stieg, dürfte laut Dampfdruckkurve /97/ kein Methan mehr vorliegen. Die Sublimation muß folglich teilweise verhindert worden sein. Die in den ersten 30 s gebildete weiße Eisschicht und die sich im Verlauf der Bestrahlung entwickelten Polymerisate könnten zu diesem Schutz beigetragen haben. Die Methanmolekel könnten so in kleinen, zeolithähnlichen Hohlräumen mit zunehmender Aggregation matrixisoliert werden. Bei der anschließenden Selbsterwärmung des Kryostaten sublimierten diese eingeschlossenen Methanmoleküle. Diese "Gaseruptionen" könnten auch zur Entstehung der unter 4.2.1 beschriebenen kreisrunden, kraterähnlichen Objekte beitragen. Höhere Dosen konvertieren dieses noch vorhandene Methan aber zu komplexeren Kohlenwasserstoffen. Dieses erklärt die abnehmende Schichtdicke des matrixisolierten Methans mit zunehmender Dosis (5.0 eV: 0.2 µm; 6.3 eV: 0.1 µm; 10.2 eV: 0 µm) und Energiedichte.

b.) Ein Großteil der Banden aller Spektren zeigt ausgesprochenen aliphatischen Charakter (Abb. 4.9). So zeigen Probe 9 - 11 die für Aliphaten typischen Banden bei 2928, 2851, 1460 und 722 cm^{-1}. Der in allen Tieftemperaturspektren auftretende Peak bei 1298 cm^{-1} ist auf Polymethylengruppen $-(CH_2)_n-$ mit $14 \geq n \geq 4$ und geradem n zurückzuführen. Die maximale Kettenlänge von 14 Kohlenstoffatomen steht auch in guter Übereinstimmung mit den Massenspektrometeranalysen und Korrelation von Sublimationsenthalpien bzw. Dampfdrücke dieser Kohlenwasserstoffe bei 10^{-7} mbar: all diese Kohlenwasserstoffe sublimieren bei den in der Aufheizphase herrschenden Drücken und Temperaturen. Tatsächlich treten diese Peaks auch in den entsprechenden Raumtemperaturspektren der Wafer nicht auf. Das hohe Verhältnis der Methylen- zu den Methylgruppen auch bei dem kleinsten Polymethylenaliphaten mit n = 4, Hexan, von 2:1 kann für das Fehlen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Methylgruppen verantwortlich sein: eine Transmission von 2.2 % der Methylengruppen ergibt bei einem gleichen Extinktionskoeffizient von 75 $l*(g*mol*cm)^{-1}$ für die Methylgruppen eine Transmission von ca. 1.1 %, liegt also an der Signal/Rausch-Grenze.

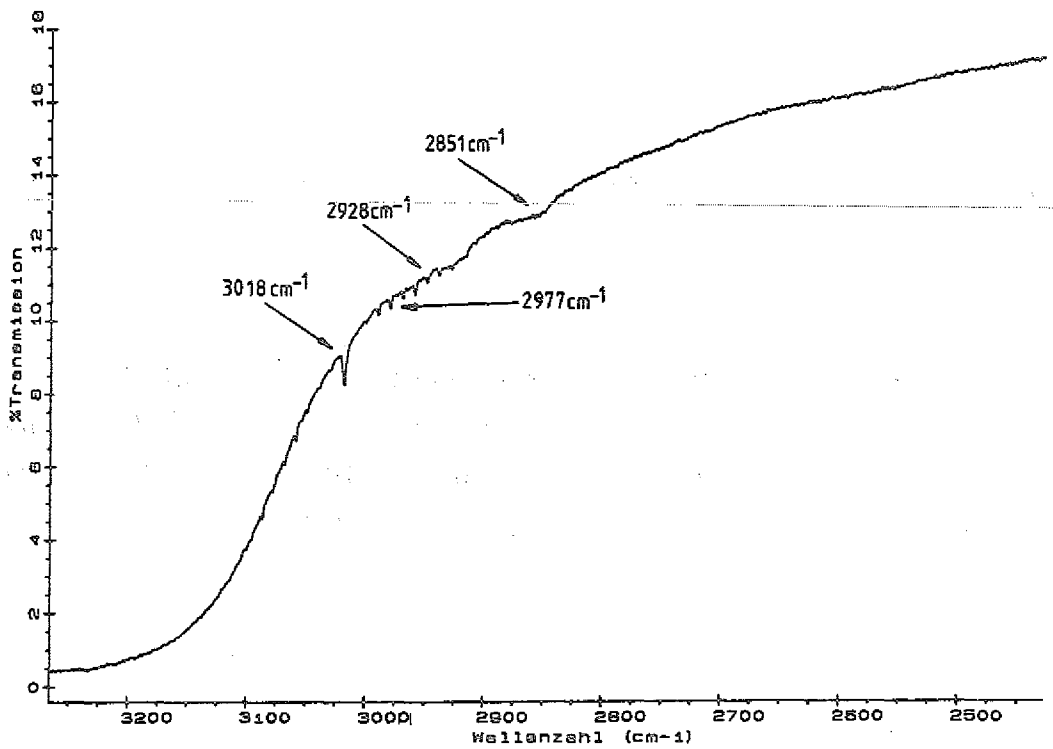


Abb. 4.9: Tieftemperaturspektrum von Probe 10; 2500-3200 cm^{-1}, 12 K.

c.) Nur im Tieftemperaturspektrum der Probe 11 treten zusätzlich zu den bisher dominierenden Aliphatenbanden eine Absorption bei 2137 und 1035 cm^{-1} auf. Erstere ist auf die Kohlenstoff-Valenzschwingung eines monosubstituierten Ethins zurückzuführen. Die acetylenische ≡C-H-Schwingung ist unter dem während des Kryostatentransportes zum FT-IR-Gerät kondensierten Wassereis nicht zu entdecken. Der 1035 cm^{-1} Peak (Probe 11) ist ein Hinweis auf die Skelettschwingung zyklischer Kohlenwasserstoffe, ausgenommen Cyclohexan.

d.) Es sind keine Methin-, Methylen- und Methylradikale nachweisbar. Es ist möglich, daß die stationäre Radikalkonzentration für Infrarotmessungen unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Quantitative Aussagen sind nicht möglich, da keine Extinktionskoeffizienten dieser Radikale in der Literatur vorliegen.

Raumtemperaturspektren

Im folgenden seien die Raumtemperaturspektren der Proben erläutert. Folgende Aspekte sind hervorzuheben:

a.) Die bestrahlten Methan/Argon-Systeme (Versuch 1 - 3) zeigen nur eine geringe Grundabsorption von 5 - 10 %, jedoch intensive und scharfe aliphatische Schwingungen bis zu 75 % Transmission mit einer Halbwertsbreite um 10 cm^{-1} (Abb. 4.10). Mit steigender Dosis steigt ebenso die Grundabsorption an (Abb. 4.11, Probe 8). Die ursprünglich scharfen, intensiven Aliphatenschwingungen im Bereich von 2960 bis 2850 cm^{-1} sind nur noch als Bande geringerer Intensität und höherer Halbwertsbreite von 40 cm^{-1} zu erkennen; auch die Peaks bei 2875 und 2855 cm^{-1} sind nicht mehr auflösbar.

Diese dosisabhängige Spektrenveränderung weist auf eine zunehmende Verknüpfung der bei geringen Dosen dominierenden aliphatischen Bestandteilen hin: die Peakintensität sinkt mit zunehmender Dosis, resultierend aus der abnehmenden Konzentration monomerer Alkane, auf Kosten der wachsenden Grundabsorption als Folge der Aggregation. Durch den Einbau der Alkane in eine amorphe Matrix werden die Gruppenschwingungen aufgrund einer stärker lokal differenzierten Umgebung je nach molekularer Nachbarschaft undefiniert energetisch beeinflußt. Diese Auffächerung der Eigenschwingungen durch Kopplung mit Matrixschwingungen führt zu der beobachteten Peakverbreiterung. Anhand der Basisabsorptionsfläche kann eine ungefähre Aussage über den relativen Verknüpfungsgrad der Substanz gemacht werden: gegenüber Probe 1 (Methan-Argon-System; 0.07 eV/C-Atom) steigt dieser bis zu Probe 13 (Methan-System; 16.8 eV/C-Atom) um das ca. 6 bis 10 fache an.

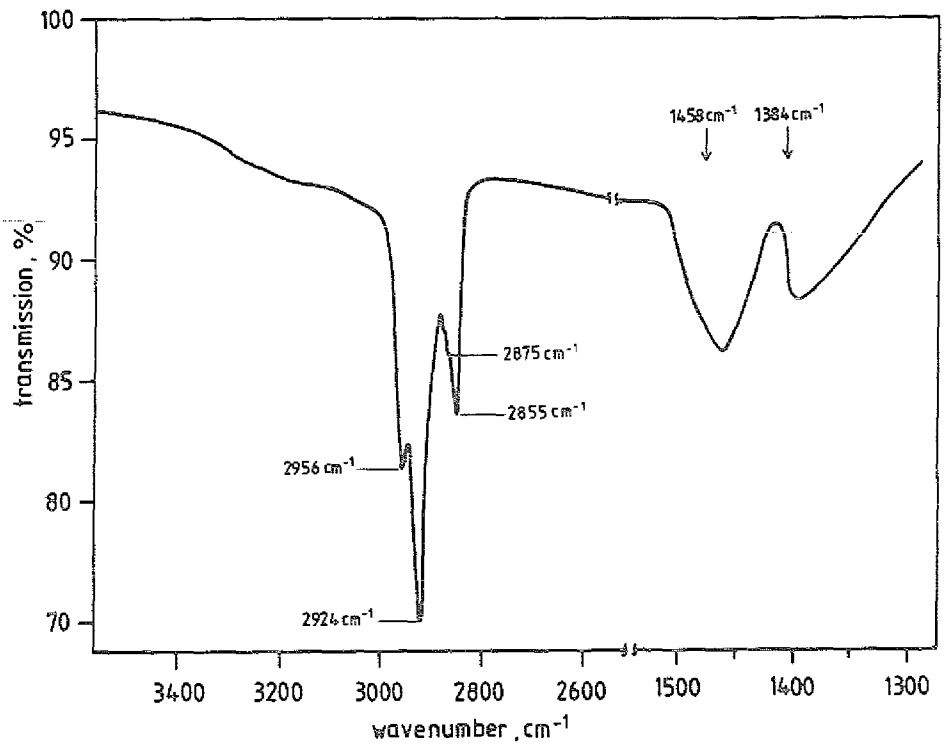


Abb. 4.10: FT-IR-Transmissionsspektrum von Probe 1; 293 K.

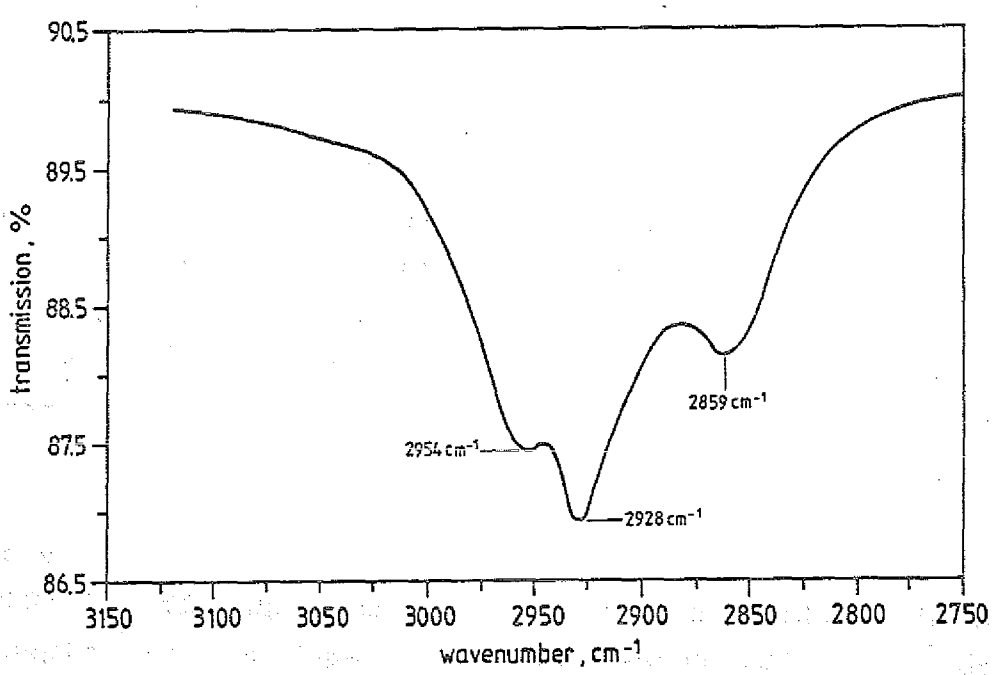


Abb. 4.11: FT-IR-Transmissionsspektrum von Probe 8; 293 K.

b.) Die IR-Spektren der Proben 4 - 13 zeigen in den schwärzlichen Bereichen ein dem Graphit ähnliches Spektrum, dem noch Aliphatenschwingungen überlagert sind (ca. 5 % Transmission, Abb. 4.12). Die braunen Bereiche zeigen diesen Effekt nicht.

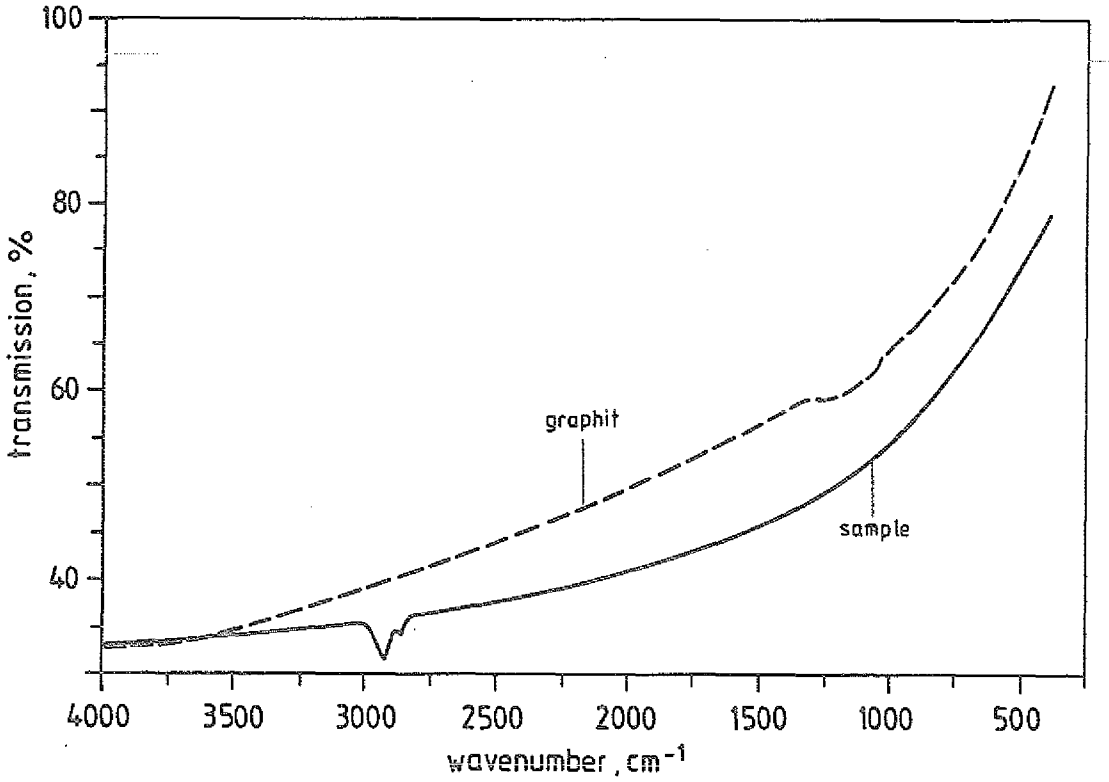


Abb. 4.12: Vergleich FT-IR-Transmissionsspektrum von Graphit in KBr und Probe 6, schwarze Bereiche; 293 K.

c.) Aliphatische Schwingungen dominieren in allen Spektren. Im Gegensatz zu den Tieftemperaturspektren sind auch die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppe (um 2963, 2853, 1452, 1370 cm^{-1}) sichtbar. Ferner treten C-C - Valenzschwingungen auf (1211 cm^{-1}). Die Feinzuordnungen der Peaks weisen größtenteils auf eine polymere Struktur hin /94/.

d.) Die Spektren von Probe 4 und 7 zeigen als einzige zusätzlich olefinische C=C-Schwingungen (1637 und 1518 - 1230 bzw. 1640 cm^{-1}). Sowohl Proben 1 - 3 als auch 8 - 13 zeigen keine olefinischen Schwingungen. In Probe 5 und 6 sind letztere nicht auszuschließen. Hierbei könnte es sich um die fehlende Zwischenstufe zwischen den in der Matrix eingebauten Aliphaten und den sich im fortgeschrittenen Stadium befindlichen wasserstoffarmen, karbonisierten Substanzen handeln.

Die mit $CDCl_3$ und unter 3.9.11. aufgeführten Lösungsmitteln abgespülten Silizium-Wafer wurden auf eventuelle Veränderungen im IR-Spektrum untersucht. Die in den schwärzlichen Gebieten lokalisierten aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zeigten nur eine um durchschnittlich 0.5 % geringe Transmission gegenüber dem unbehandelten Wafer. In den hellbräunlichen Gebieten konnte dagegen eine Reduktion um bis zu 20 % Transmission festgestellt werden. Aus diesen Untersuchungen ist zu schließen, daß die helleren Gebiete Waferflächen mit geringerem Verknüpfungsgrad und höheren löslichen Kohlenwasserstoffanteilen als die schwarzen Gebiete darstellen.

Reflektionsspektren

Die Reflektionsspektren brachten keine auswertbaren Ergebnisse, da die 100 nm Goldschichten beim Ionenbeschuß auf- und teilweise abplatzten und so nur eine eingeschränkte gerichtete Reflektion möglich war. Das Rauschen betrug teilweise bis zu 10 % Transmission, so daß eine Auswertung unmöglich war.

Raman-Spektren

Die Raman-Spektren zeigten außer der SiO_2-Schwingung bei 512 cm^{-1} keine Peaks.

4.2.3. Hochenergieanalysen

ESCA

Die ESCA-Untersuchungen konnten keine eindeutigen Aufschlüsse über das Vorhandensein von Aromaten geben: die für die Aromaten typischen $\pi \rightarrow \pi^*$ Satellitenstrukturen im Bereich von 289 - 293 eV konnten bei den Proben 4, 10 und 13 nicht nachgewiesen werden. Probe 5 ließ eine Anwesenheit von Aromaten nicht ausschließen. Aus der Halbwertsbreite der C 1s-Signale von ca.

3 eV kann jedoch eindeutig auf eine hohe Anzahl von Kohlenstoff-Valenzzuständen geschlossen werden (Abb. 13, Probe 4). Eine Feinaufspaltung und somit Korrelation der Bindungsenergie mit der effektiven Ladung des Kohlenstoffatoms ist aufgrund der Geräteauflösung von 0.9 - 1 eV nicht möglich und eine Entfaltung mit Gauß-Profilen daher nicht sinnvoll. Das Spektrum der Probe 4 zeigt Hinweise auf graphitischen Kohlenstoff (Bindungsenergie ca. 284.4 eV). Die niederigeren Bindungsenergien < 284 eV weisen auf relativ elektropositiven Kohlenstoff, wie er etwa in Carbiden existiert, hin. Dieses wird auch durch den 2 eV breiten Si2s-Peak (103 eV), der auf stark polarisiertes Silizium schließen läßt, gestützt. Diese Halbwertsbreite ist durch reines Oberflächenoxid SiO_2 nicht zu erklären.

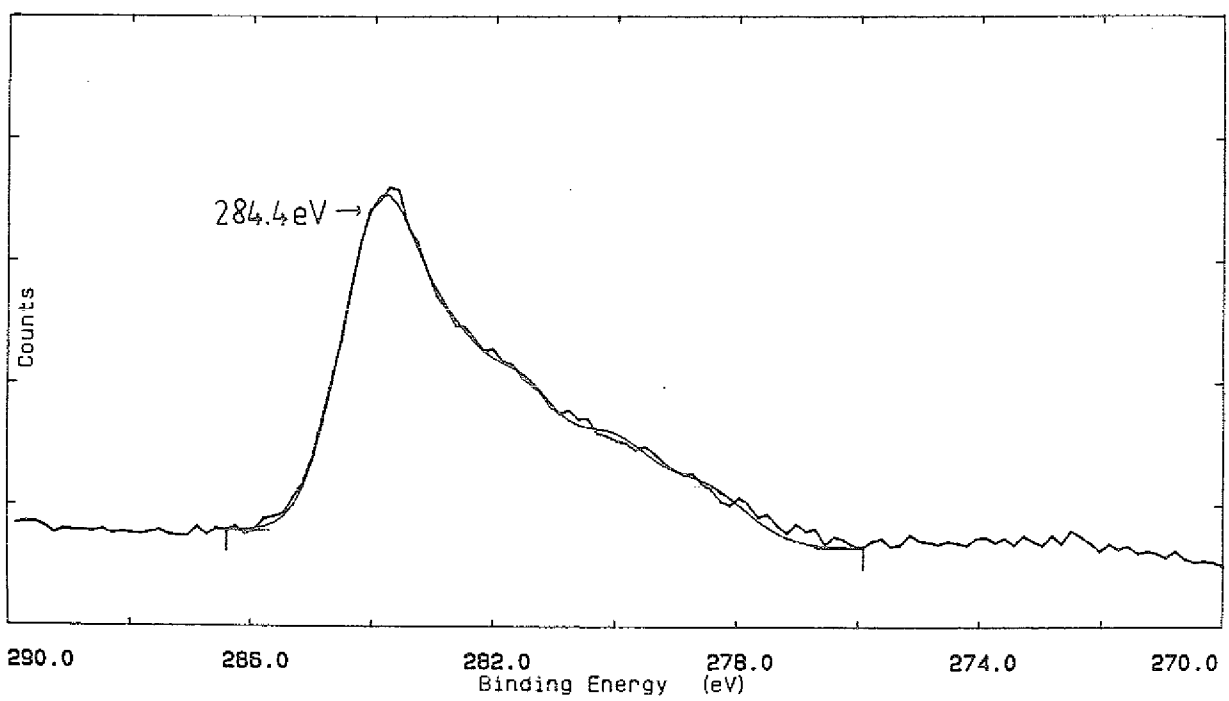


Abb. 4.13: ESCA-Spektrum von Probe 4, C 1s-Signal.

REM

Mit der nach 3.9.2. experimentell zu 6 keV ermittelten Maximalenergie der Elektronen und der empirischen Beziehung (30):

(30) $$d = [0.412 * E^{(1.265 - 0.0954 * \ln E)}] * \rho^{-1}$$

aus /98/ konnte die Schichtdicke d der Residuen näherungsweise zwischen 0.2 und 0.7 µm berechnet werden. Limitierender Faktor war jedoch die undefinierte Dichte der Substanz, so daß zwei Extremrechnungen, eine mit minimaler Dichteannahme von Methaneis (ρ = 0.52 g*cm^{-3}) und die zweite mit oberer Dichtegrenze von amorphen Kohlenstoff zu $\rho \approx 2$ g*cm^{-3} durchgeführt werden mußten. Die Konvertierungsrate von Methan zu einem bei Raumtemperatur festen Rückstand betrug nach dieser Abschätzung maximal 1 %; quantitative Dosisabhängigkeiten konnten aufgrund der unsicheren Dichte nicht bestimmt werden. Zumal war der Wafer nicht homogen bedeckt. Die nach den oberigen Voruntersuchungen differenzierteste Probe 13 wurde mit dem Röntgenelektronenmikroskop vermessen. Die einzelnen Schritte sind in Abb. 4.14 skizziert.

Während der Messung änderte sich die Struktur der abgeschirmten Fläche, da der Elektronenstrahl einen Teil der Oberfläche zerstörte (kleine Rechtecke, e-f). Im nicht abgeschirmten Feld zeigten sich keine Effekte. Dieses läßt die Vermutung zu, daß im Bereich des "T"-Stückes noch bis dahin geschützte, radiolysierbare Kohlenwasserstoffe mit hohem Wasserstoffgehalt existierten.

Bei der stufenweisen Vergrößerung wurde eine "spiegelei-artige" Struktur der Gebilde im nicht abgeschirmten Bereich des Wafers sichtbar (b-c): eine schwarze, fast exakt kreisförmige Struktur (Phase I) ist von einer helleren Masse (Phase II) umgeben. Dieses zweiphasige System ist in einer noch helleren Matrix eingebettet (Phase III). Der schwarze Körper ist jedoch nicht kompakt: ein äußerer Ring schließt mehrere Kügelchen zusammen. Auffällig ist die mit der "Spiegelei-Struktur" korrelierte relative Kohlenstoffhäufigkeit (Abb. 4.15, a-c): sie sinkt von der schwarzen Zentralmasse bis zur Phase II auf ca. 10 % des ursprünglichen Wertes ab, ehe ein weiterer Abfall auf ca. 1 % zu verzeichnen ist (Phase III). Im abgeschirmten Teil (e-g) ist eine Aggregation ebenfalls zu beobachten; Phase II fehlt jedoch völlig, so daß ein starker relativer Konzentrationsgradient von 100 % auf ca. 1 % vorliegt.

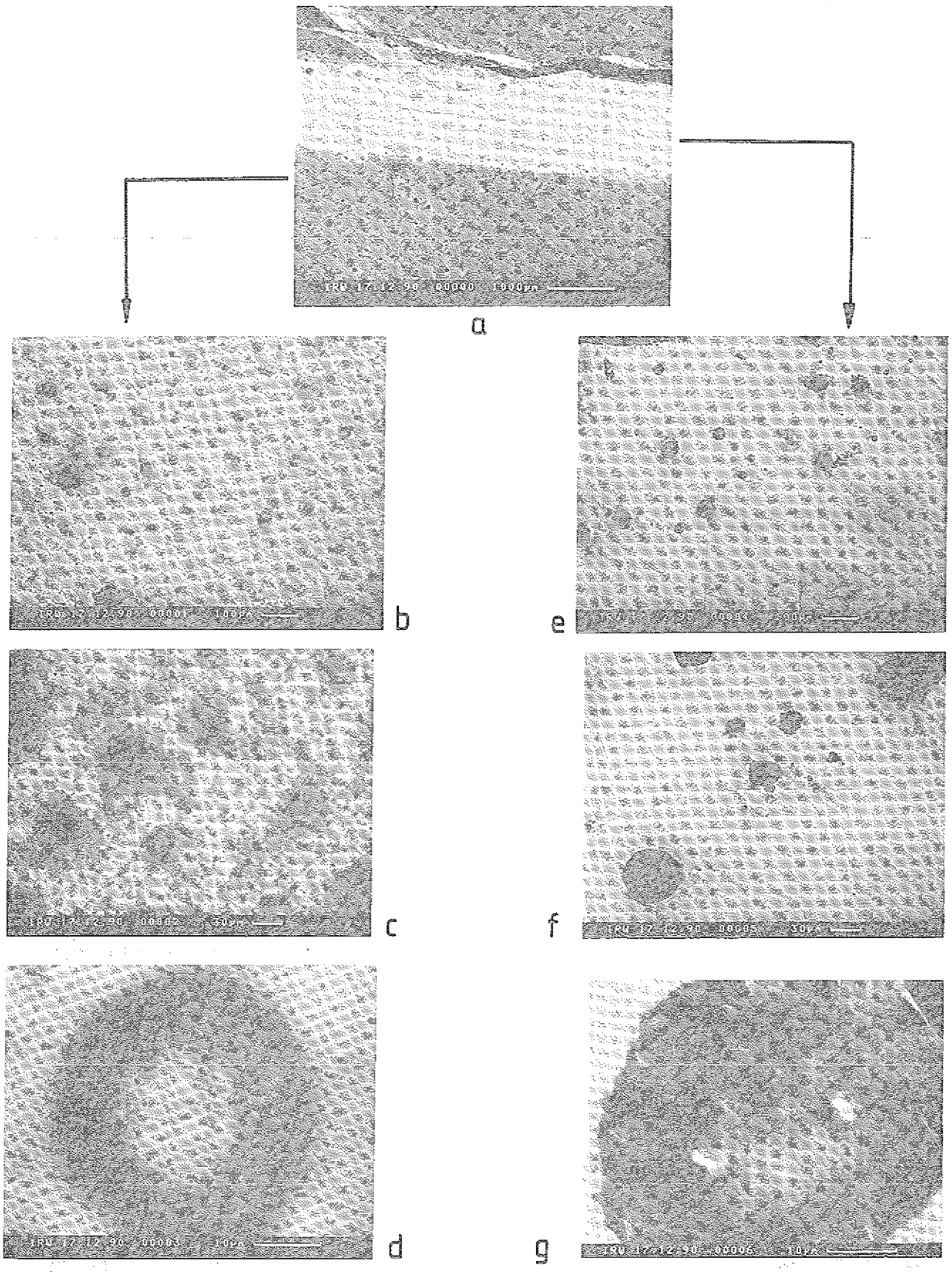


Abb. 4.14: Röntgenelektronenaufnahmen der Probe 13; das Kopfphoto (a) zeigt den Grenzbereich zwischen der dem Ionenstrahl direkt ausgesetzten dunkleren (b-d) und der abgeschirmten hellen Fläche (e-g).

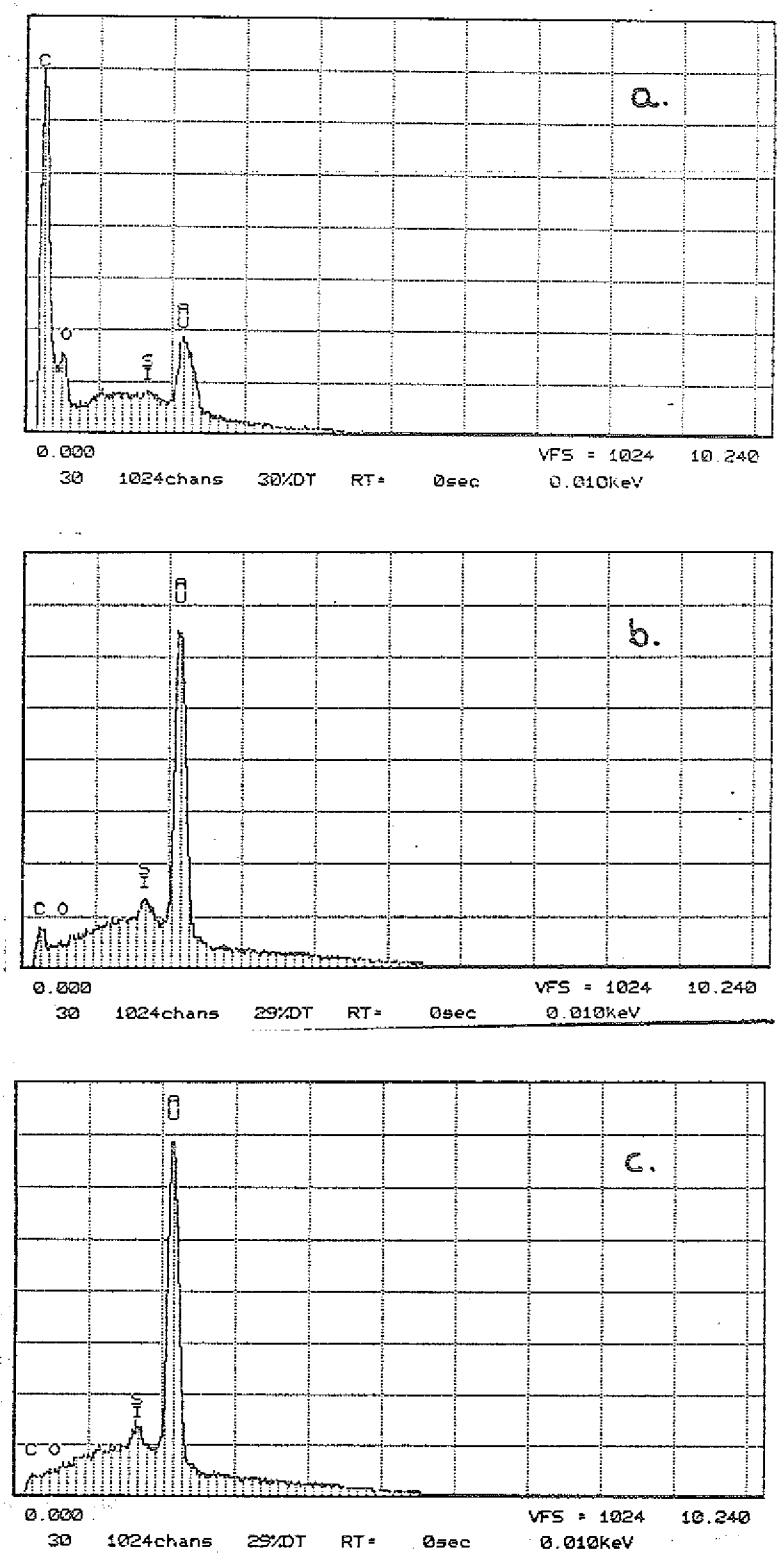


Abb. 4.15: Rel. C-häufigkeit in Phase I-III; a: Zentralgebiet (I), b: Mittelgebiet (II), c: Grundmatrix (III).

RBS-ERDA

Mit Hilfe der RBS-ERDA-Untersuchungen konnten dosisabhängige Aussagen über das H:C-Verhältnis der festen Residuen und damit indirekt über die Wasserstoffelimination und Kohlenstoffanreicherung gemacht werden. Abb. 4.16 zeigt exemplarisch das energiedispersive RBS- bzw. ERDA-Spektrum (1 Kanal = 5.168 keV) der Probe 4.

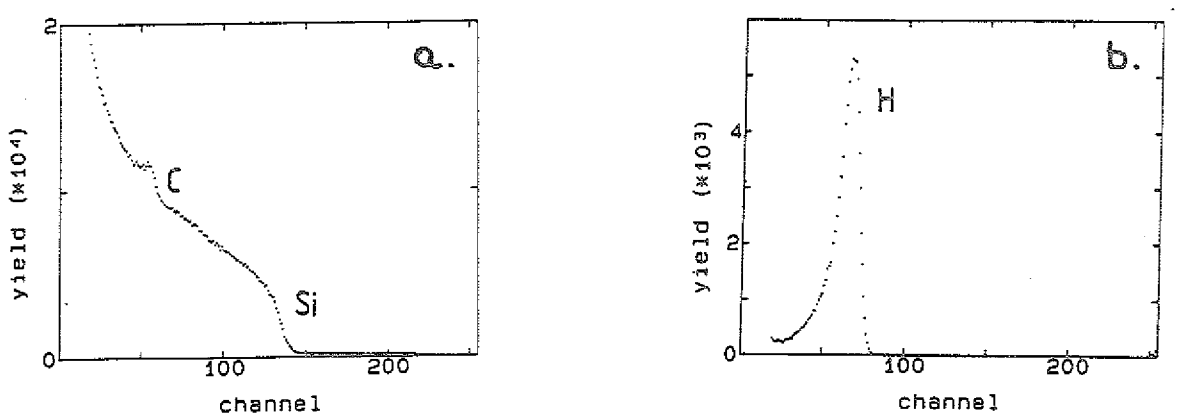


Abb. 4.16: RBS- (a) und ERDA-Spektrum (b) Probe 4, 50µC.

Sowohl der für den Kohlenstoff als auch Wasserstoff charakteristische Peak wurde computergestützt integriert und das Verhältnis der errechneten Werte gebildet. Abbildung 4.17 zeigt als zentrales Ergebnis die Dosisabhängigkeit der mittleren H:C-Verhältnisse der Residuen.

Bis zu einer Dosis von ca. 0.8 eV/C-Atom reduzieren die Zyklotronionen das H:C-Verhältnis von 4:1 (Methan-Edukt) auf ca. 1.4:1, so daß auf eine starke Wasserstoffelimination bzw. eine zunehmende Karbonisierung von 20 Atom% auf ca. 42 Atom% Kohlenstoff geschlossen werden kann. Bei höheren Dosen lassen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit von ± 15 % keine nennenswerte Änderung im H:C-Verhältnis erkennen.

Die absolute Kohlenstoffbelegung der Wafer betrug durchschnittlich 10^{16} Atome*mm^{-2}. Bei einer Waferfläche von 2 cm^2 und der

ursprünglich kondensierten 11.1 µm dicken Methanschicht liegt die Ausbeute am festen Rückstand mit ca. 1.5 % in der gleichen Größenordnung wie durch REM zu ca. 1 % bestimmt. Bei den vorliegenden Messungen treten folgende Fehlerquellen auf:

a.) Das während der Messungen vorhandene Vakuum von 10^{-5} mbar läßt eine Radiolyse der kohlenwasserstoffhaltigen Restgase zu, so daß während der Messung Kohlenstoff und Wasserstoff auf der Waferoberfläche abgelagert wird.

b.) Eine Blindmessung und Untersuchung der Abscheidungsraten kann nicht ohne weiteres auf die Probe übertragen werden, da zur Radiolyse die Kohlenwasserstoffe auf der Probe physisorbiert sein müssen. Die mit zunehmender Dosis schwankende Oberflächenbedeckung führt zu unterschiedlichen Konzentrationen der physisorbierten Kohlenwasserstoffe.

c.) Auch bei annähernder konstanter Oberflächenbedeckung durch die Residuen ändert sich die chemische Zusammensetzung der Probe, folglich auch die Adsoptionskoefizienten. Zusätzlich ist die Adsorption von der Vorbehandlung des unbestrahlten Wafers abhängig.

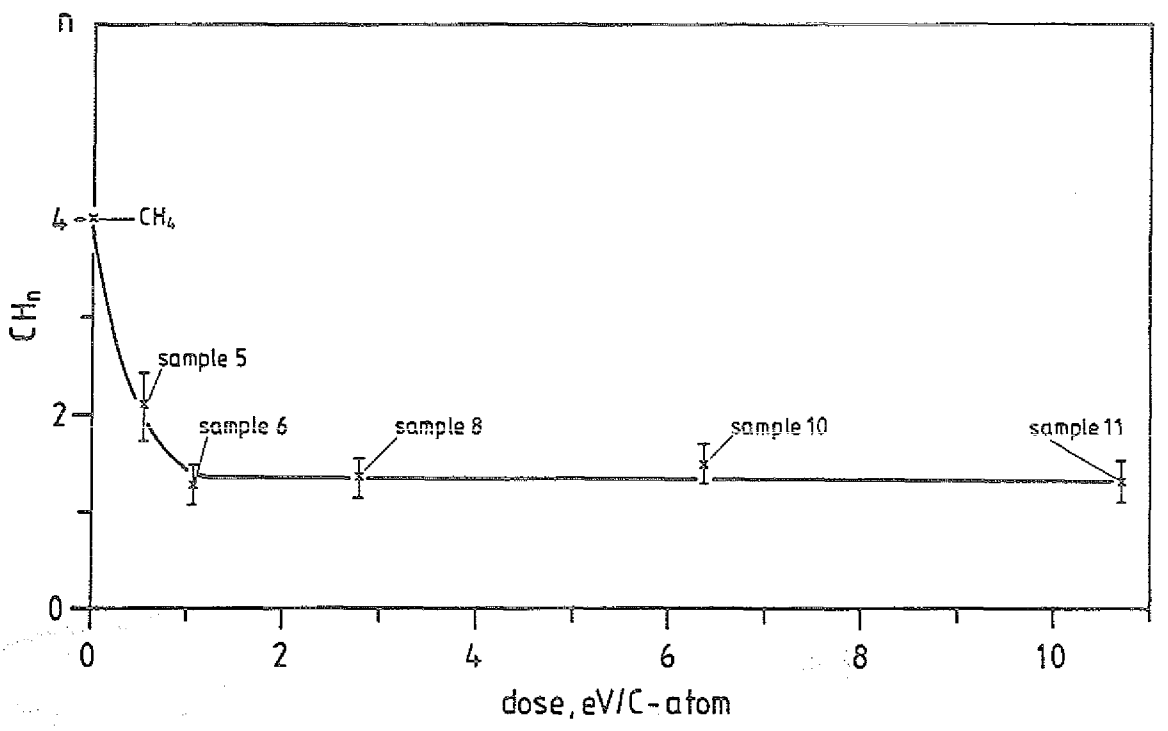


Abb. 4.17: Dosisabhängigkeit des H:C-Verhältnisses.

4.3. Lösliche Phase

4.3.1. ^{1}H-FT-NMR

Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der in 2 ml $CDCl_3$ löslichen Bestandteile der Proben konnte zur Strukturaufklärung kompletter Moleküle nicht beitragen. Eine Zuordnung der koppelnden Protonen zu den entsprechenden Multipletts war nicht immer möglich, da die Geräteauflösung bei 1.09 Hz lag und besonders im Bereich der aliphatischen Protonen von 0.8 - 2.5 ppm die Multipletts verschiedener Spezies sich überlappten (Abb. 4.18). Aufgrund der zu geringen, im unteren µg-Bereich abgeschätzten Konzentrationen der Aliphaten und der um einen Faktor 10 bzw 100 geringeren Konzentration olefinischer und aromatischer Spezies, traten im ^{1}H-Shift-korreliertem 2D-NMR-Spektrum (COSY, Abb. 4.19) nicht alle Kopplungen in Erscheinung.

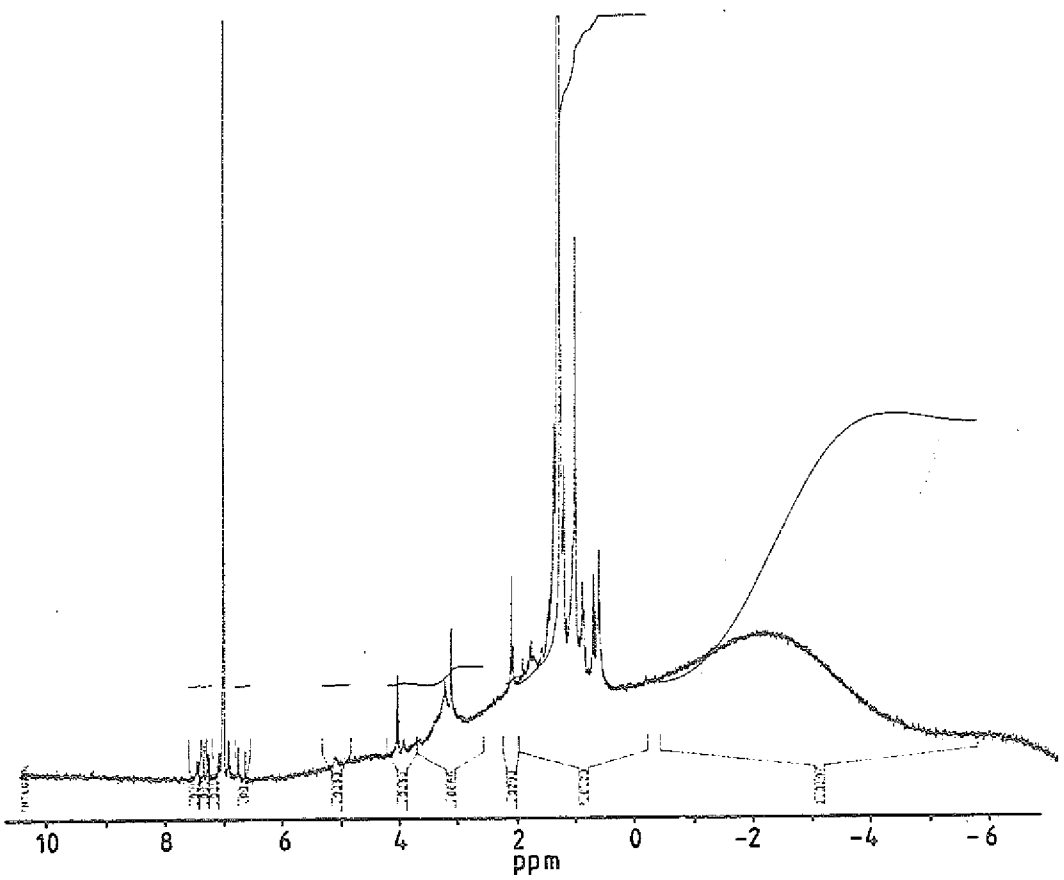


Abb. 4.18: Übersichts-1D-Spektrum der Probe 13, 300 MHz; der wellenförmige Basislinie tritt auch im Blindspektrum des benutzten $CDCl_3$ auf.

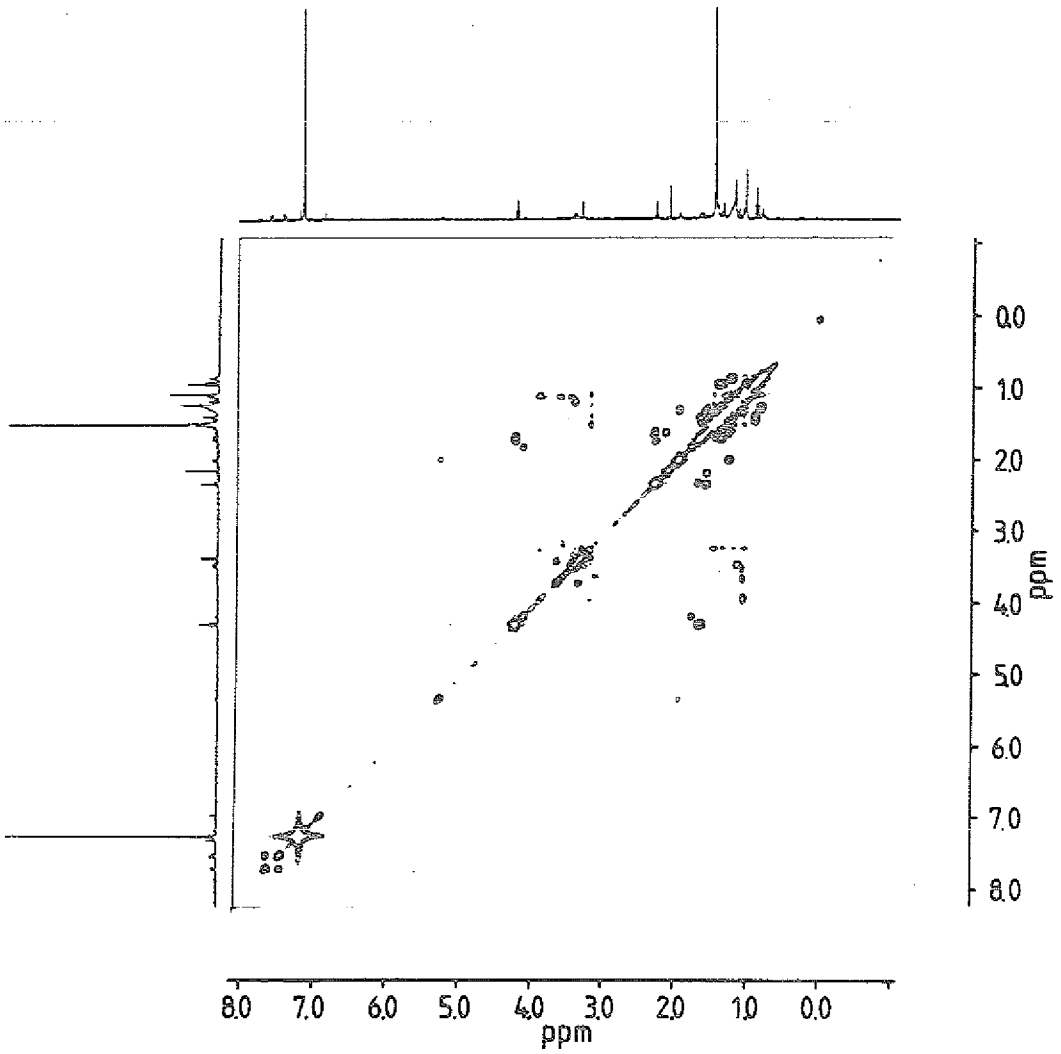
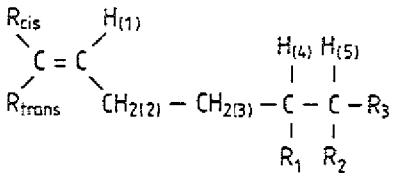
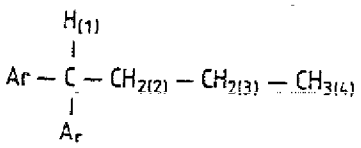


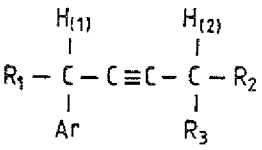
Abb. 4.19: ^{1}H-Shift-korreliertes 2D-NMR-Spektrum, Probe 13; die nicht koppelnden Protonen bei 1.2 ppm stammen aus dem eingesetzten $CDCl_3$ und sind in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Folgende Molekülfragmente konnten jedoch in allen Proben nachgewiesen werden (die chemischen Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J sind in Anhang 7.2 zusammengestellt; Konzentrationsangaben waren nicht möglich):

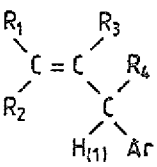
1. 

,mit R_{cis} = C=C und R_{trans} = -C≡C- oder R_{cis} = endozyklische C=C und R_{trans} = Ar; für R_3 ergibt die Inkrementberechnung C=C oder -C≡C-. Die Aromatensysteme müssen nicht isoliert sein, sondern können zu einem System gehören.

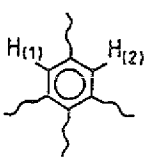
2. 

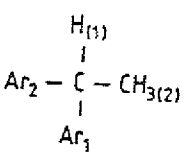
3. 

,mit R_3 = C=C oder -C≡C-.

4. 

Die Aromatensignale bei 7.41 ppm und 7.71 ppm können nicht eindeutig zugeordnet werden; die fehlende 2.18 Hz Kopplung tritt im COSY- Spektrum nicht auf. Das Multiplettmuster der Ar-Signale ähnelt dem des Naphthalin, doch weichen die δ-Werte um ca. 0.1 und 0.04 ppm vom Literaturspektrum ab.

5. 

6. 

Die Aromatensysteme müssen nicht isoliert sein, sondern können zu einem System gehören.

Neben diesen stark ungesättigten Molekülfragmenten sind folgende Peaks bei einigen bestrahlten Proben beobachtet worden, ohne daß eine Zuordnung möglich war:

a.) Ein Multiplett bei 7.0 ppm tritt in den Probenspektren 1, 3 und 11 auf.
b.) Ein Dublett (?) (9.5 ppm, J = 15.62 Hz) liegt bei Probe 4, 11 und 13 vor.

4.3.2 HPLC

Eine HPLC-Auftrennung der Lösung in ihre einzelnen Komponenten konnte mit dem im Rahmen dieser Arbeit zu Verfügung stehenden HPLC-UV-System (Nachweisgrenze ca. 100 ng) nicht effektiv durchgeführt werden: die 2 je 200 µl HPLC-Injektionen der auf 500 µl konzentrierten Lösung zeigten keine Absorptionssignale (Probe 1 - 6). In Probe 7 - 10 und 12 - 13 konnten allenfalls leichte Unregelmäßigkeiten in der Basislinie festgestellt werden. Ein nur für kurze Zeit zu Verfügung gestellter UV-und Fluoreszenzdetektor konnte die UV- und fluoreszenzaktiven Substanzen trennen und die mittlere olefinischen u. aromatischen Substanzmengen der gesamten löslichen Phase zu 1 - 50 ng bestimmen. In Probe 11 konnten Naphthalin, Fluoren,Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren zweifelsfrei nachgewiesen werden. Höhere PAHs waren nicht eindeutig zuzuordnen.

4.3.3. GC-MS

Die GC-Spektren besitzen allesamt aufgrund der Anwesenheit amorpher Kohlenwasserstoffe (Kohlenwasserstoffe unregelmäßiger Struktur; "a-C:Hs") einen hohen Untergrund (Abb. 4.20).

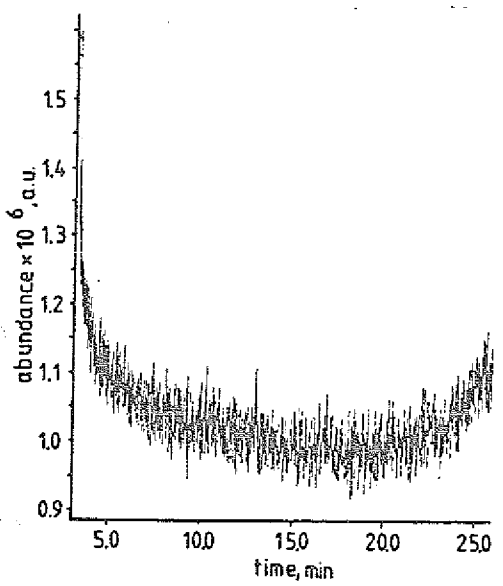


Abb. 4.20: GC-Spektrum Probe 10.

Eine automatische Untergrundsubtraktion konnte nicht durchgeführt werden, da alle Peaks aufgrund deren geringen Intensität (maximal 120 % des Rauschens) bei dieser Operation eliminiert worden wären. Ob daher die bei den Massenspektren eindeutig identifizierten Fragmente zu einem Molekül zusammengeschlossen oder Bausteine unterschiedlicher Molekülen sind, kann nicht bestimmt werden. Ebenfalls war die computergestützte Auswertung der Massenspektren mit Hilfe der Spektrenbibliothek nicht anwendbar, da aufgrund des geringen Signal/Rauschverhältnisses zu viele Störeinflüsse vorlagen (die Treffsicherheit der vorgeschlagenen Spektren lag nur bei ca. 15 - 35 %). Folglich erfolgte die Auswertung der Massenspektren per Hand. Die Ergebnisse für die noch einigermaßen herausragenden Peaks sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2: Mit GC-MS nachgewiesene Moleküle und -fragmente.

Probe	Retentionszeit, min	Zuordnung
3	14.294	3,4-Dimethyl-1-pentin (?)
10	13.042	1. α oder ßPropylnaphthalin; 170 $[M]^+$, 141 $[M-29]^+$ (Benzo[a]tropyliumkation), 115 $[141-26]^+$ (Benzo[a]cyclopentadienylkation; Identifikation ist zweifelhaft, da gleichzeitig mit Substanz 2 innerhalb eines GC-Peaks detektiert wurde. 2. monosubstituiertes Benzylsystem; 91 $[C_7H_7]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$
11	13.839	langkettiger, verzweigter Kohlenwasserstoff; M > 400
	16.003	langkettiger Aliphat mit Butenyl- oder Isobutenyl-Rest
	21.449	monosubstituiertes Benzylsystem; langkettiger, verzweigter Rest mit Methylgruppen und terminalem Vinylsystem; M > 400; 91 $[C_7H_7]^+$, 65 $[C_5H_5]^+$; m/z =15 $[CH_3]$ 41 $[C_3H_5]$.

Mit Hilfe eines PAH-Standardgemisches, bestehend aus je 3 ng Fluoranthen, Benzo[a]fluoranthen, Benzo[e]fluoranthen, Benzo-[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren und Benzo[ghi]perylen, konnte die mittlere PAH-Konzentration näherungsweise zu ca. 1 - 5 ng pro

20 µl Injektionsvolumen bestimmt werden. Dieses entspricht maximal ca. 50 ng für die gesamte lösliche Phase.
In Probe 11 konnte auch 2-Ethylhexanol identifiziert werden. Hier wird der Einfluß des Restgases Wasser auf das Produktspektrum sichtbar.

5. DISKUSSION

5.1. Vergleich der Analytikmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Spezies entstanden im Gegensatz zu einer selektiven Laborsynthese in durch Zyklotronionen induzierten unkontrollierten, strahlenchemischen Reaktionen. Eine zusätzliche Problematik brachte die limitierte Menge des Eduktes, so daß im Vergleich zur präparativen Synthese spurenanalytische Verfahren bis in den pg-Bereich zur Analytik der "wilden" Substanzgemische eingesetzt werden mußten. Es konnte daher nicht das Ziel dieser Arbeit sein, einzelne Stoffe aus dem heterogenen Substanzgemisch zu isolieren, sondern die gebildeten Verbindungsklassen zu identifizieren.

Der optischen Mikroskopie wurde eine wichtige Rolle bei der Erstellung des Analytikprogrammes der bestrahlten Proben zuteil. Die Untersuchung der inhomogenen, aufgebrochenen Oberflächen der Residuen und der Nachweis differenzierter Phasen (Auflösung ca. 200 µm) führte zu ortsaufgelösten IR- und REM-Untersuchungen. Desweiteren bestätigte die optische Mikroskopie das schon aus den Tripelpunkten gefolgerte Fehlen einer flüssigen Phase während der Erwärmung des Kryostaten und vermittelte wertvolle Erkenntnisse über die Bestrahlungsgeschichte des Targets.
Die Quadrupol-Massenspektrometrie als spurenanalytisches Verfahren (Nachweisgrenze 0.1 ng) besaß für die in-situ Analyse kurzlebiger Spezies (bis zu 10^{-5} s, z.B. Carbene) und gasförmiger Produkte eine zentrale Bedeutung. Die bei 10^{-7} mbar noch existierenden Restgase störten jedoch den Bereich des Massenspektrums mit $m/z \leq 40$ nachhaltig und ließen eine optimale Ausnutzung der höchsten Empfindlichkeitsstufe nicht zu.
Die um den Faktor 10^2 - 10^4 gegenüber der Massenspektrometrie unempfindlichere IR-Transmissionsspektroskopie erbrachte für die off-line Untersuchung der bestrahlten Eiskörper (12 K) und

der festen Residuen (293 K) gute Ergebnisse. Mit dieser Methode konnte auch die mit steigender Dosis einhergehende Polymerisatbildung nachgewiesen werden. Da zur Detektion einer Spezies mindestens µg-Mengen benötigt werden, gelang jedoch nur eine Identifizierung der Verbindungsklassen höchster Konzentration. Die mit einer 100 nm dünnen Goldschicht beschichteten Silizium-Wafer stellten sich für IR-reflektionsspektroskopische Untersuchungen der Residuen als nicht gut geeignet heraus, da die Zyklotronionen die Goldschicht aufplatzen ließen und somit eine gerichtete Reflektion unmöglich war. Für kommende Untersuchungen ist daher die in-situ on-line IR-Reflektionsspektroskopie an polierten Goldfolien vorzuziehen, die Spektrenaufnahmen während der Targetbestrahlung und der Aufheizphase, sowie Aufnahmen der auf Raumtemperatur befindlichen Proben erlaubt. Gleichzeitig können mit dieser Versuchsanordnung Sputterraten experimentell bestimmt und die Nachweisgrenze um eine Größenordnung erhöht werden. Der bei der Überführung der Wafer aus dem Exsikkator in das IR-Gerät eintretende kurzfristige Luftkontakt und die hieraus resultierende Kontamination der Proben würde ebenfalls entfallen.

Die mit den IR-Spektren in ihrem Informationsgehalt verwandten Schwingungs-Raman-Spektren (Nachweisgrenze ca. 10 - 100 µg im Festkörper) zeigten außer der SiO_2-Bande bei 512 cm^{-1} keine weiteren Signale. Die in unkontrollierten Reaktionen entstandenen Produkte liegen folglich unterhalb der Nachweisgrenze. Durch Silber-Kolloide um einen Faktor bis zu 10^7 verstärkte Signale (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering) könnten jedoch neue Informationen erschließen /99/.

ESCA-Untersuchungen sind für die Differenzierung der Valenzzustände des Kohlenstoffs in den Residuen nicht einsetzbar. Es handelt sich bei dieser Analyse zwar um eine zerstörungsfreie off-line und in-situ Methode (Eindringtiefe ca. 10 - 100 nm in organischen Materialien), jedoch kann die Linienbreite von 0.9 - 1 eV die unterschiedlichen Hybridisierungen des Kohlenstoffs in den Residuen nicht auflösen. Zumal können wegen des unüblich hohen Untergrundes der differenzierten Produkte die für ungesättigten Systeme charakteristischen $\pi \rightarrow \pi^*$ Satelliten-

banden nicht eindeutig identifiziert werden. Eine mögliche Alternative, die auch quantitative Aussagen über die gebildeten Produktklassen zuläßt, stellt die NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) dar.

Die energiedispersive Röntgenelektronenmikroskopie ist für die Untersuchung von Feinstrukturen und der damit verbundenen Analyse relativer Elementhäufigkeiten mit hoher Ortsauflösung nur eingeschränkt nutzbar, da Wasserstoffbestimmungen unmöglich sind. RBS-ERDA-Untersuchen haben diese Beschränkung nicht: sie können im sub µg-Bereich absolute Kohlenstoff- und Wasserstoffhäufigkeiten ermitteln und sind somit für die Betrachtung dosisabhängiger H:C-Verhältnisse und der einhergehenden Karbonisierung unverzichtbar. Sie ist folglich der REM vorzuziehen, zumal auch der Vergleich der durch REM und RBS-ERDA bestimmten Ausbeuten der festen Residuen eine gute Übereinstimmung ergab (1 % und 1.5 %). Laterale Messungen sind im Vergleich zur REM jedoch auf ca. 0.1 mm beschränkt, so daß Mikrountersuchungen mit dem zu Verfügung stehenden Gerät faktisch undurchführbar sind. Eine optimale Kombination beider Eigenschaften - hohe Ortsauflösung und Bestimmung der Elementverhältnisse - stellt die im Rahmen zur Untersuchung interstellarer Staubpartikel eingesetzte IMMS (Ion Microprobe Mass Spectrometry) dar. Ein zusätzlicher Vorteil besteht in der Möglichkeit der simultanen Isotopenanalyse und somit einer 50 %igen Probenersparnis. Dies wäre in Hinsicht auf die Produktionskosten der Residuen nicht unerheblich.

Die Flüssigphasenanalysen der löslichen Residuen mittels ^{1}H-FT-NMR, HPLC und GC-MS werden nach weiterer Modifizierung der Probenaufbereitung sehr gut einsetzbar sein. Die GC-MS und HPLC-Analysen der löslichen Komponenten stellen die einzige Möglichkeit dar, Substanzklassen zu trennen, teils gezielte Strukturanalysen durchzuführen und aus diesen Informationen Substanzgruppen zu identifizieren. Limitierender Faktor der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ist jedoch deren beschränkte Löslichkeit und die damit verbundenen geringen Substanzmengen von ca. 1 ng bis einigen µg . Die Nachweisgren-

zen der einzelnen Systeme sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt /100/.

Tab. 5.1: Mittlere Nachweisgrenzen von Flüssigphasenanalysen.

Analytikmethode und Detektor	mittlere Nachweisgrenze
HPLC mit variablen UV-Detektor	10 ng
HPLC mit UV-Festwellenlängendetektor	1 ng
HPLC mit Fluoreszenzdetektor	10 pg
GC-MS	1 ng
FT-^{1}H-NMR	1 µg

Der im Rahmen dieser Arbeit zu Verfügung stehende UV-Detektor stellte sich als zu unempfindlich heraus (100 ng Nachweisgrenze). Die für die GC-MS-Analyse eingesetzten Substanzmengen wären mit ca. 1 - 5 ng ausreichend; der unüblich hohe Untergrund erschwerte jedoch eine Spektreninterpretation, so daß eine vorherige HPLC-Trennung sinnvoll gewesen wäre. Für kommende Trennungen muß daher entweder die zu Verfügung stehende Substanzmenge oder die Empfindlichkeit der Detektoren erhöht werden. Erste Variante ist durch die maximal kondensierbaren Schichtdicken der Eise und der limitierten Strahlzeit nur bedingt durchführbar. Eine HPLC-Trennung mit einem seriell geschalteten UV- und empfindlicheren Fluoreszenzdetektor inklusive automatischer Fraktionssammlung ist jedoch möglich. Die während der HPLC-Trennung aufgenommenen UV- und Fluoreszenzspektren geben eine zusätzliche Idendifizierungshilfe. Die Vortrennung ist besonders für UV- bzw. fluoreszenz-inaktive Substanzen wichtig, da nach einer entsprechenden Konzentrierung der Fraktionen eine GS-MS Untersuchung nachgeschaltet werden kann. Eine GC-MS-Primärtrennung ist nicht ratsam, da thermische Strukturänderungen induziert werden könnten. Zumal besteht die Möglichkeit, die Konzentrate der HPLC-Fraktionen bei zweifelhaften Strukturvorschlägen NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Diese Möglichkeit scheidet bei der GC-MS-Trennung aus, da das Produkt im Massenspektrometer zerstört wird.

Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte dosisabhängige Aussagen über das $H_{al}:H_{ol}:H_{ar}$-Verhältnis der löslichen Phase geben und Verbindungsklassen identifizieren. Die Interpretation der aufgenommenen Spektren erwies sich teilweise wegen der überlappenden Multipletts und mehrdeutigen Zuordnungen als schwierig. Letzteres Problem könnte theoretisch durch Einsatz von bis zu 90 % angereicherten ^{13}C Edukten und anschließender ^{13}C-Spektroskopie unter ^{1}H-Breitbandentkopplung gelöst werden (δ-Bereich ^{13}C bis zu 250 ppm; ^{1}H routinemäßig bis zu 15 ppm). Problematisch könnte die durch die Anreicherung induzierte Multiplettaufspaltung der Singuletts sein; in Standardspektren (1.11 % ^{13}C-Gehalt) tritt diese abgesehen von geringen ^{13}C - ^{13}C-Kopplungen nicht auf.

Alle mit Auflöseprozessen verbundenen Methoden besitzen jedoch den grundsätzlichen Nachteil, daß eine Veränderung der chemische Struktur während des Lösevorganges einsetzen kann. Im vorliegenden Kohlenwasserstoffsystem sind Solvolyseprozesse in $CDCl_3$ und der $MeOH/H_2O$-Phase allerdings wenig wahrscheinlich. Desweiteren können Flüssigphasen-Analysen unlösliche Residuen nicht untersuchen. Eine Alternative wäre jedoch ein selektiver oxidativer Abbau der Residuen und Überführung in lösliche Verbindungen, gefolgt von NMR-, HPLC- und GC-MS-Analysen und sich anschließender Retroanalyse.

Zusammenfassend muß festgehalten werden, daß für die Analytik der vorliegenden Produkte keine Methode allein zur Identifizierung der Substanzklassen befähigt ist. Sinnvolle Kombinationen zur in-situ Analyse sowohl der Gasphase und der löslichen bzw. unlöslichen Rückstände mit hoher Ortsauflösung sind zur optimalen Auswertung unumgänglich. Als Ergebnis der Diskussion wird ein komprimiertes Analytikprogramm vorgestellt. Die in dieser Arbeit bereits relativ erfolgreichen Methoden sind mit einem Asterix * gekennzeichnet :

in-situ on-line Analysen:

a.) quantitative QMS (Gasphase)*

b.) Reflektions-IR (Festkörper)

in-situ off-line Analysen

a.) SERS

b.) NEXAFS

c.) IMMS

oxidativer Abbau der Residuen und Untersuchung der Flüssigphasen durch

a.) HPLC-UV-Fluoreszenz*

b.) GC-MS*

c.) NMR (^{1}H bzw. ^{13}C)*

Obwohl die analysierten Spezies Reaktionsprodukte einer ungerichteten Synthese waren und neben Substanzen unregelmäßiger Struktur nur in geringen Mengen vorlagen, gelang mit den im Rahmen dieser Arbeit zu Verfügung stehenden Analysetechniken eine größtenteils qualitative, teils auch durchaus erfolgreiche quantitative Bestimmung (NMR, RBS-ERDA, IR und QMS) der entstandenen Substanzklassen. Im Gegensatz zu den hier durchgeführten Mikroanalysen besitzt die Laboranalyse der Meteoriten den Vorteil, daß organische Substanzen bis in den mg-Bereich zu Verfügung stehen /29,30,43/; die Auswahl der Analyseverfahren unterliegt daher im allgemeinen keiner Substanzbeschränkung, so daß bei Meteoritenuntersuchungen auch untergeordnete Substanzklassen quantitativ detektiert werden können.

Das optimierte Analytikprogramm, insbesondere die Flüssigphasenanalysen HPLC, GC-MS und NMR, stellen eine denkbare Alternative zu den meist rein physikalisch-orientierten Untersuchungsmethoden dar /121/ und könnte bei der Analyse kosmischer Staubkörner bzw. der Proben zukünftiger Kometen-Rückhol-Missionen (ROSETTA) gute Beiträge leisten.

Die identifizierten Verbindungsklassen und die erhaltenen quantitativen Ergebnisse bilden eine gute Basis für die nun folgenden mechanistischen Untersuchungen.

5.2. Mechanistisches Modell

5.2.1. Niedermolekulare Produkte

Das Produktspektrum der niedermolekularen Spezies, die durch heiße Kohlenstoffatome in einfachen Kohlenwasserstoffen gebildet werden, ist schon von Stöcklin, Wolf et al. /1,101-103/, Wolfgang et al. /104-105/ und Roessler et al. /13,15,106/ hinreichend untersucht worden. Daher wird an dieser Stelle nur eine knappe Abhandlung gegeben und Abweichungen von den bisher untersuchten Systemen diskutiert.

Primärreaktion in den vorliegenden Festkörpern ist wie in der Gasphase die Insertion des heißen Kohlenstoffatoms C in eine C-H-Bindung des Methans und Reaktion zum angeregten (*) Methylcarben, I (Abb. 5.1). Alternativ kann eine stufenweise H-Abstraktion unter homolytischer Spaltung der Methan C-H-Bindung und Bildung von Methin-, CH, Methylen-, CH_2, bzw. Methylradikalen, CH_3 stattfinden, sofern die Energie des heißen Spezies die Bindungsdissoziationsenergie der Methan-C-H-Bindung von 4.22 eV (Gasphasenwert, /107/) übersteigt. Die massenspektrometrisch detektierte Emission von Carben (Methin- und Methylenradikale konnten nicht nachgewiesen werden) läßt auf bevorzugte Bildungsmechanismen wie eine konzertierte oder schnelle sukzessive, doppelte H-Abstraktion des heißen C-Atoms schließen. Das ursprüngliche Methanmolekül wird hierbei primär zum Methyl- oder Methylen-Radikal abgebaut. Die durch Abstraktion gebildeten CH und CH_2-Radikale geben entweder ihre Energie an das Gitter ab (Thermalisierung) oder fungieren ihrerseits bei genügend hohem Energiehaushalt unter Insertion in eine Methan-C-H-Bindung als heiße Spezies und bilden die Produkte II-III. Die angeregten Spezies I - III können Wasserstoff eliminieren, sich umlagern, thermalisieren oder Radikale addieren und so höhere Kohlenwasserstoffe aufbauen.

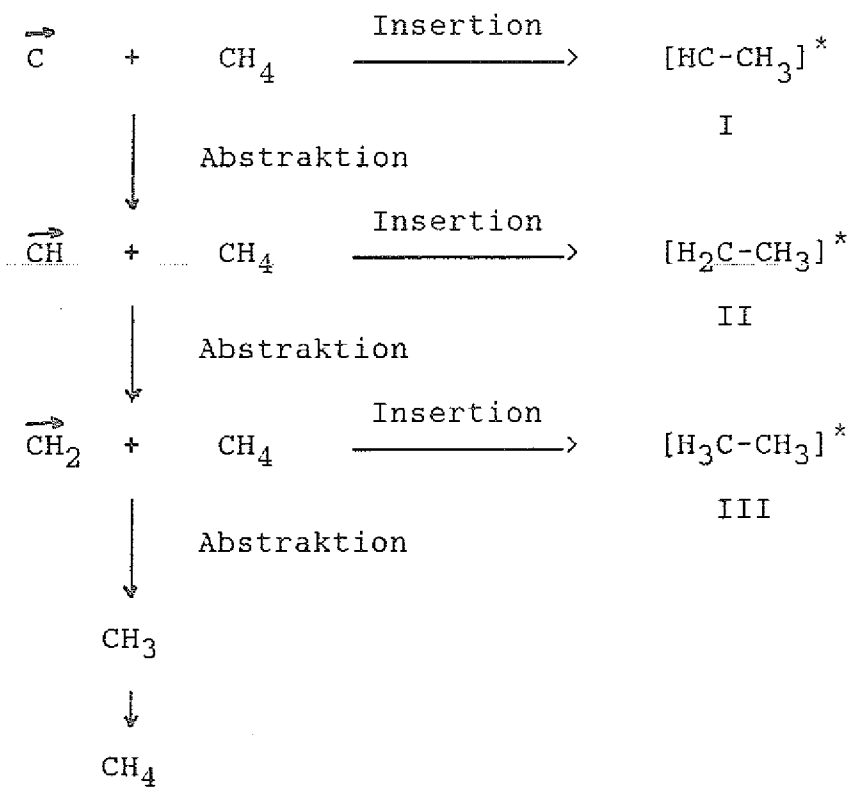


Abb. 5.1: Primärreaktionen des Systems $C/CH_{4(s)}$, nach /1,15/.

Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Reaktionsmöglichkeiten des Methylcarbens, I, zu Ethin (IV), Ethen (V), Ethan (VII), Propan (R = CH_3, VIII) etc. (->). Höhere Kohlenwasserstoffe bis C=4 werden durch Radikaldimerisierung bzw. sukzessive. Kettenverlängerungen aufgebaut /67,108-109/.

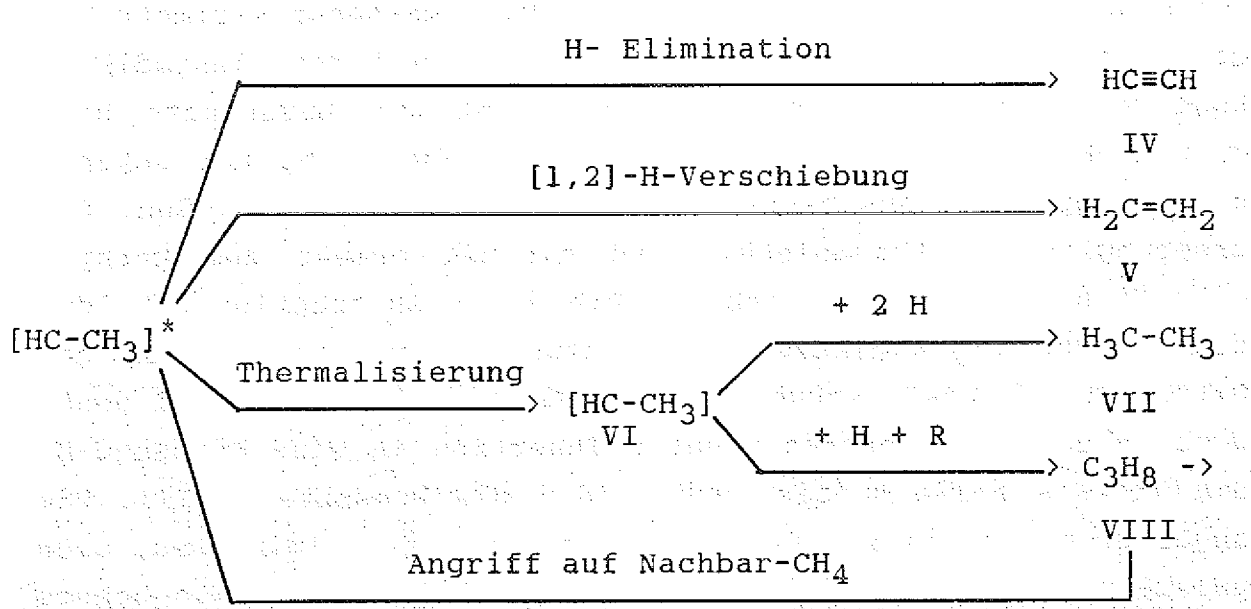


Abb. 5.2: Reaktionsschema des angeregten Methylcarbens.

Während Roessler et al. /15,106/ in den abgeschlossenen Methan-Targets (77 K) integrale, dosisabhängige radiochemische Ausbeuten der gasförmigen Produkte im Dosisbereich von 10^{-3} - ca. 15 eV/Targetmolekül untersuchten, können in den vorliegenden Versuchsreihen mittels Massenspektrometer zeitliche Entwicklungen der relativen Konzentrationen der Spezies innerhalb einer Bestrahlung verfolgt und alternativ Rückschlüsse auf Bildungsmechanismen gezogen werden. Abbildung 5.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der niederen m/z-Werte 30, 29 (Ethan), 27 (Ethen) und 26 (Ethin) der Probe 10 (1 min = ca. 0.05 eV/C-Atom).

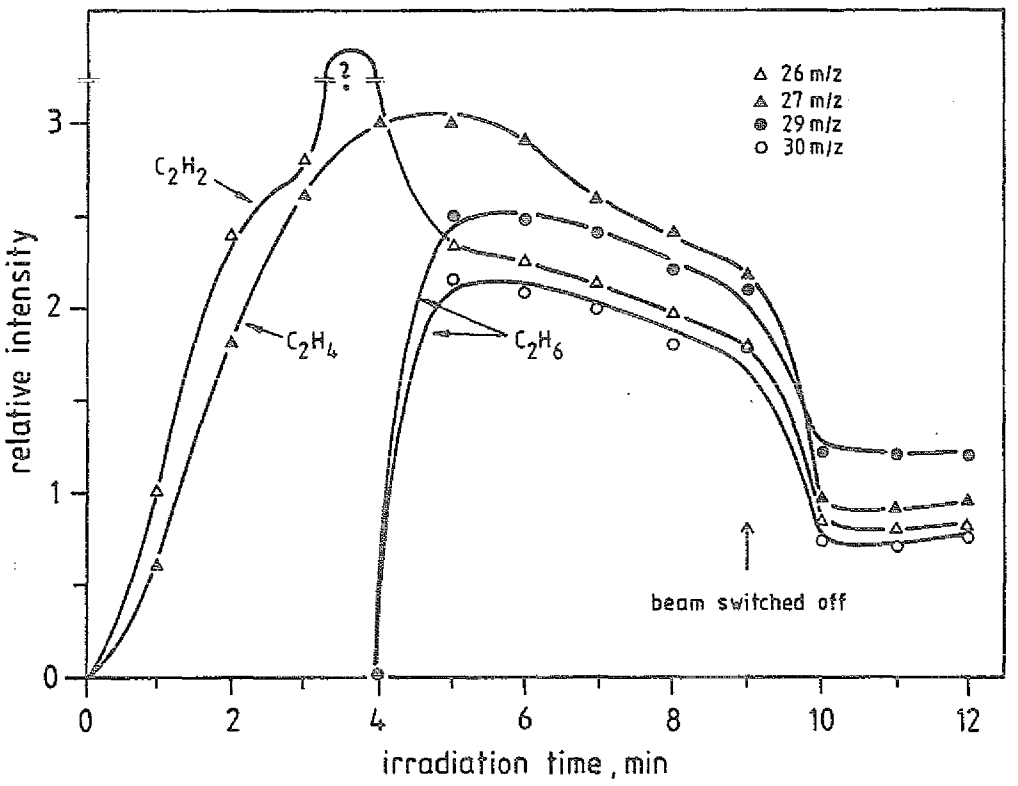


Abb. 5.3: Zeitliche Entwicklung der m/z-Werte 30, 29 (Ethan), 27 (Ethen) und 26 (Ethin) der Probe 10. Die aus Ethan resultierenden Werte m/z = 27 und 28 sind subtrahiert. = Maximum konnte nicht bestimmt werden, da der Maximalausschlag des Schreibers erreicht war. Die Fehler liegen in der Ausdehnung der gezeichneten Punkte.

Ethin stellt zu Beginn der Bestrahlungen das dominierende Produkt dar. Ethen liegt bis zu einer Dosis von 0.2 eV/C-Atom als zweithäufigstes Produkt vor. Ethan tritt abweichend von

/15/ erst im fortgeschrittenen Bestrahlungsstadium ab 0.2 eV/C-Atom unter gleichzeitiger Abnahme der Ethinausbeute auf. Ferner kann bis zu einer Dosis von ca. 0.5 eV/C-Atom im Gegensatz zu /15/ kein Propan detektiert werden; in den abgeschlossenen Systemen ist es bis zu einer Dosis von 10 eV/C-Atom der Hauptteil der ^{11}C-markierten Produkte.

Diese Aussagen lassen den Schluß zu, daß die Wasserstoffelimination und Reaktion zum Ethin wie in der Gasphase /101-105/ dominierende Reaktion des angeregten Methylcarbens darstellt und demgegenüber die [1,2]-H-Verschiebung weniger begünstigt ist. Letzteres könnte ihre Ursache in dem positiven Aktivierungsvolumen des Übergangszustandes der [1,2]-H-Verschiebung im Festkörper haben.

Zur Ethansynthese trägt nach Abbildung 5.2 das Methylcarben entscheidend bei. Die in der Gasphase zur Methan-Synthese beitragende Insertion von Carben /1/ unter nachfolgender Stabilisierung ist als Hauptreaktion auszuschließen, da das unmittelbar nach der Bestrahlung detektierte Carben mit Methan unter Insertion zum Ethan reagieren und somit massenspektrometrisch nachgewiesen werden müßte. Wahrscheinlichster Mechanismus ist die Thermalisierung des Methylcarbens und anschließende H-Addition (vgl. Abb. 5.2). Für letztere Reaktion muß jedoch erst eine genügend hohe Anzahl Wasserstoffatome zu Verfügung stehen. Dieses könnte die Ursache für das späte Einsetzen der Ethan-Ejektion nach Bildung einer für die Reaktion benötigten minimalen H-Konzentration sein. Ein weiterer Hinweis auf die zentrale Rolle des Methylcarbens ist die Abnahme des Ethins bei einsetzender Ethanproduktion, so daß sich Ethan unter H-Addition an Methylcarben auf Kosten von Ethin bildet.

Bei fortlaufender Bestrahlungszeit (im vorliegenden Graphen ab ca. 6 min) nimmt der Partialdruck des Ethans, Ethens und Ethins linear mit der Bestrahlungszeit ab. Dieses ist auf die Bildung einer Oberflächenschutzschicht und beginnenden Polymerisatbildung der Primärprodukte zurückzuführen (s.u.). Die hier beobachteten zweiatomigen Spezies scheinen somit auch für die beobachtete Intensivierung der Weißfärbung verantwortlich zu sein.

5.2.2. Höhere alizyklische Systeme

Die Bildung von Aliphaten bis zu C_{10} in der Gasphasenradiolyse von Methan (1013 mbar, 293 K, 6.5 MeV H^+; /110/) und stark verzweigten Kohlenwasserstoffen mit ca. 20 C-Atomen in festem Methan (77 K, ^{60}Co γ-Strahlen; Dosis 10^4 - 10^6 Gy; /111/) ist durch sukzessiven Aufbau mittels CH_5^+ bzw. CH_4^+ erklärt worden. In der Gas- und Festphasenphotolyse wird dem Carben die zentrale Rolle zum Aufbau verzweigter Ketten zuteil /112/. Roessler et al. vermuteten für Methan-Eis stufenweise Radikalabstraktionen zur Synthese höherer Aliphaten zumindest bis zu C_4 /11,15,106/, vgl. Abb. 5.2.

Die in der vorliegenden Arbeit IR-spektroskopisch, massenspektroskopisch in der Aufheizphase des Kryostaten und in der löslichen Phase der Residuen (GC-MS) über den gesamten Dosisbereich von 0.07 - 16.8 eV/C-Atom detektierten linearen Alkane und geringen Mengen Alkene bzw. Alkadiene mit wenigstens 28 Kohlenstoffatomen können mit den oben besprochenen Mechanismen nicht erklärt werden, zumal im Gegensatz zur γ-Festkörperradiolyse /111/ kaum Seitenkettensubstitutionen der Alkane nachzuweisen waren. Da die Präferenz zur Kettenbildung sowohl im reinen Methan- als auch im Argon-Methan-Eis auftritt, ist ein in beiden Systemen identischer Festkörpermechanismus anzunehmen.

Die thermalisierten Radikale können im Methan-Festkörper gespeichert werden, vgl. ESR-Untersuchungen /113/. Der Radius der Oktaeder- und der Tetraederlücken errechnet sich mit dem 0.41- und 0.22-fachen der Gitterkonstanten zu 238 bzw. 120 pm im Methaneis und zu 216 bzw. 157 pm im Argon-Festkörper. Die C-H-Abstände der thermalisierten CH, CH_2 und CH_3-Radikale betragen 112.4, 111 und 102 pm. Der van der Waals Radius r_W des Methyl-Radikals ist mit 180 pm angegeben /107/, so daß unter Näherung des r_W des H-Atoms zu ca. 100 pm der van der Waals-Radius der Methin- und Methylen-Radikale in der Größenordnung von 200 pm liegen; bei dieser Berechnung wurde Kugelsymmetrie der Radikale angenähert. Die Tetraederlücken können folglich die H-Atome aufnehmen, so daß die Oktaederplätze auf 0,0,0,

½,½,0, ½,0,½ bzw. 0,½,½ für eine Speicherung der thermalisierten CH, CH_2 und CH_3-Radikale zu Verfügung stehen (Abb. 5.4); Carben sollte nach massenspektroskopischen Ergebnissen dominieren. Ferner ist in beiden Idealstrukturen die ½,½,½-Position von einem rotierenden Methan-Molekel besetzt. Radikalkombinationen der gespeicherten Radikale können vernachlässigt werden, da während der Bestrahlungen keine λ-Umwandlung zwischen Phase I und II eintritt, die eine hohe Diffusion der gespeicherten Spezies und somit u.a. Rekombinationen dieser begünstigen würde /114/.

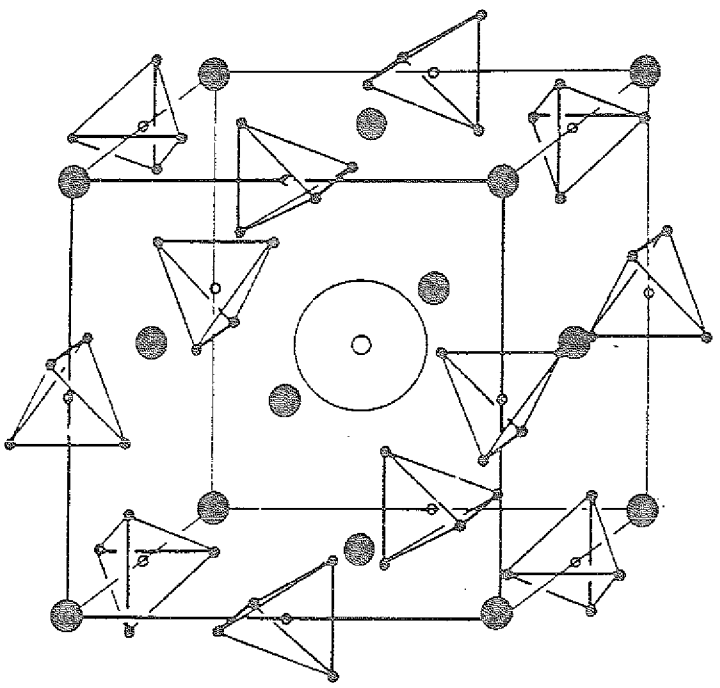


Abb. 5.4: Lage der Oktaederlücken (⊗) in festem Methan.

Die angesprochene Präferenz zur Kettenbildung kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden: befindet sich ein Carben-Radikal auf der 0,0,0-Position im Methan-Argon-Kristall (Abb. 5.5), so wird dieses bei der Temperaturerhöhung in der Aufheizphase des Kryostaten bevorzugt in eine C-H-Bindung des rotierenden Methan-Molekels insertieren, da letzteres sich der Geometrie der insertierenden Radikale anpassen kann. Über eine Reaktivitätssteigerung matrixisolierter Carbene bei Erhöhung der Temperatur berichteten auch Gano et al. /115/. Eventuell auf 0,½,½, ½,0,½ und ½,½,0 gespeicherte Radikale können jedoch

keine zweite Insertion eingehen, da dieses aufgrund der Abweichung vom idealen Tetraederwinkel der sp^3-hybridisierten aliphatischen C-Atome zu einer inneren Spannung des entstehenden Molekels führen würde (geometrische Beschränkung). Eine weitere Insertion unter Ausbildung des Tetraederwinkels mit resultierender Kettenverlängerung kann folglich nur über ein auf 0,0,0 plaziertes Radikal einer Nachbar-Elementarzelle ermöglicht werden. Ein dritter Angriff auf das ehemals frei rotierende CH_4-Molekel von einem ebenfalls auf 0,0,0 befindlichen Radikal einer weiteren Nachbarzelle ist wegen der geringen statistischen Wahrscheinlichkeit zur lokalen Akkumulation der Radikale unwahrscheinlich (statistische Beschränkung, vgl. 4.2.2.), so daß nach diesem Mechanismus die in dieser Arbeit nachgewiesenen alizyklischen Alkane entstehen könnten.

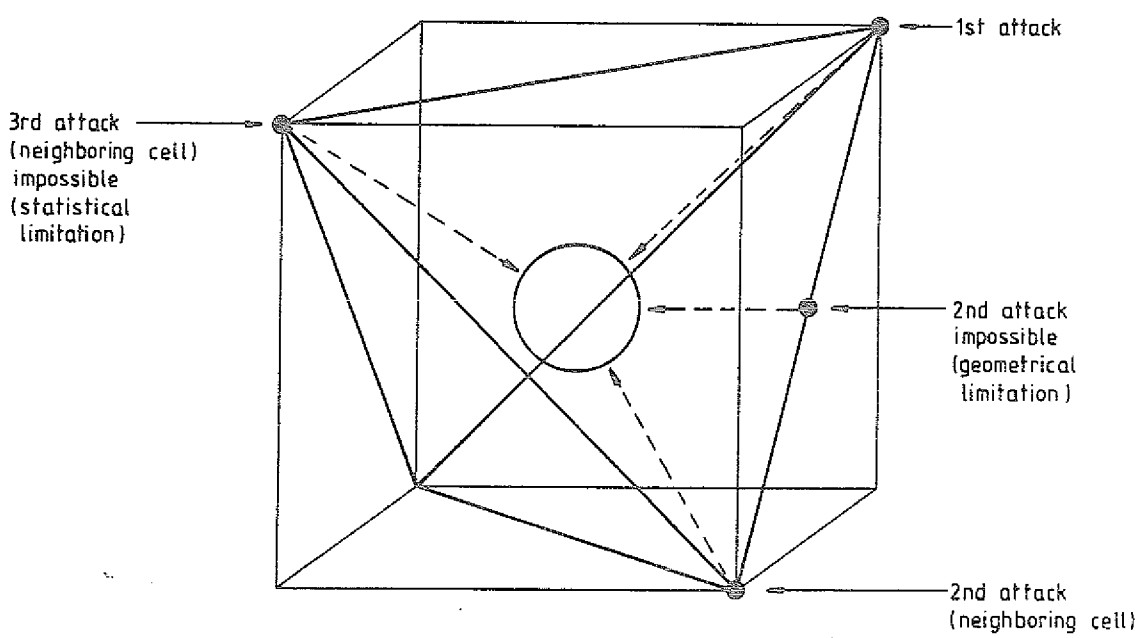


Abb. 5.5: Geometrische und statistische Beschränkungen der Radikalangriffe auf das rotierende CH_4-Molekel auf ½,½,½. Eingezeichnet ist die ideale sp^3-Hybridisierung eines aliphatischen C-Atomes (Tetraeder) und mögliche Positionen der Radikalangriffe.

Eine Rekombination der in den linearen Spuren der Hochenergiepartikel gebildeten Radikalen zu Ketten ist nicht ganz unwahrscheinlich. Dieses muß jedoch noch durch Stoßkaskadenberechnungen (MARLOWE) geprüft werden.

5.2.3. Residuen

Die lösliche Fraktion der Residuen enthält neben den dominierenden linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch Strukturfragmente unregelmäßiger Verknüpfungen von Dreifach-, Doppel- (olefinisch und aromatisch)- und Einfachbindungen, (4.3.1). Diese können nach den mit Hilfe der Inkrementtabellen berechneten chemischen Verschiebungen entweder als lineare bzw. verzweigte Ketten oder im Zyklus vorliegen und als amorphe Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden /11/. Ferner sind die aus den δ-Werten zwingend geforderten aromatischen Systeme bis auf die Signalgruppen geringer Intensität bei 7.41, 7.71 und teilweise 9.5 und 21 ppm (?) nicht in ^{1}H-NMR-Spektren zu erkennen. Dieses läßt den Schluß zu, daß die aromatischen Ringprotonen größtenteils durch Kohlenstoffatome ersetzt sind.

Diese ohne Strukturprinzipien aufgebauten löslichen Fragmente entstehen in einer fortgeschrittenen Radiolysephase unter Verknüpfung mehrerer niedermolekularer Verbindungen, die aus den unter 5.2.1. erläuterten Elementarreaktionen oder aus unsystematischen Radikalreaktionen hervorgegangen sind. Die Polymerisatbildung kann IR-spektroskopisch anhand der zunehmenden Halbwertsbreiten, abnehmenden Intensitäten der aliphatischen Banden und Anwachsen der Grundabsorption innerhalb der Dosen von 0.07 eV/C-Atom bis 16.8 eV/C-Atom auf das 10fache verfolgt werden (4.2.2.). Zumal weisen auch die optischen Farbveränderungen von einem ölähnlichen Film (0.07 eV/C-Atom) über braun nach schwarz (4.2.1.) und zunehmende Differenzierung der Phasen (4.2.3., REM) auf eine zunehmende Aggregation hin.
Die gebildeten mittelmolekularen Spezies sind löslich und besitzen wenigstens 11 - 14 C-Atome (vgl. ^{1}H-NMR-Strukturfragmente). Im Vergleich hierzu bestimmten Libby et al. /111/ die mittlere Summenformel des durch γ-Radiolyse von Methan-Festkörpern bei 77 K gebildeten aliphatischen Polymeres zu $C_{20}H_{40}$. Jedoch konnten sie keine aromatischen Systeme in ihren löslichen Phasen nachweisen (s.u.).

Den unlöslichen Rückstand dürften hochmolekulare, stark verknüpfte Spezies bilden. Einen möglichen Reaktionsmechanismus

zur Synthese dieses Polymerisates kann das Modell der sich überlappenden Kaskaden sein. Folgende Berechnung soll dieses verdeutlichen. Der minimale bzw. maximale integrierte Fluß der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungen betrug $0.4*10^{15}$ bis $6.3*10^{15}$ Teilchen*cm^{-2}, so daß bei einer isotropen Verteilung der Implantate ein Implantat auf 25 $Å^2$ (Abb. 5.6a) bzw. 1.5 $Å^2$ (Abb. 5.6b) kommt. Dieses entspricht im Modell einem Quadrat mit 5 bzw. 1.3 Å Kantenlänge (Gitterkonstante Methan: 5.8 Å), Abb. 5.6 a-b. Roessler et al. /15/ berechneten die radiale Ausdehnung der in den Stoßkaskaden erzeugten sekundären heißen C, CH bzw. CH_2-Spezies bezüglich der longitudinalen Trajektorie eines 1 keV C-Atoms in festem Methan (77 K) zu maximal 10 Å. Es bleibt jedoch für die durch 18 MeV Protonen und 17 MeV $^3He^{2+}$ hervorgerufenen sekundären Produkte deren radiale Ausdehnung zu prüfen. In den vorliegenden Versuchen dürfte dieser Radius aufgrund der unterhalb 1 keV liegenden mittleren Energie der C-Sekundäratome kleiner als 10 Å sein. Dieser Wert wird für die hier angestellten Betrachtungen als obere Grenze beibehalten. Eine mit steigendem integrierten Fluß zunehmende Überlappung der Kaskaden und folglich steigende Wahrscheinlichkeit der Verknüpfung niedermolekularer, schon gebildeter Spezies, wird in Abbildung 5.6 deutlich.

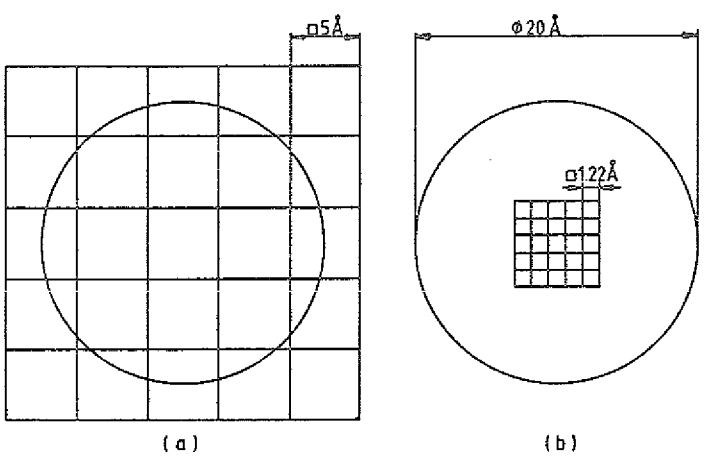


Abb. 5.6 a-b: Mittlere Verteilung der Implantate hinsichtlich des im Rahmen dieser Arbeit benutzten minimalen und maximalen integrierten Flusses; der Kreis bezeichnet die von Roessler et al. berechnete maximale radiale Ausdehnung senkrecht zur Spur eines 1 keV C-Atoms in festem Methan.

Es können so die bei niederigen integrierten Flüssen gebildeten niedermolekularen Spezies durch die in einer überlappenden Kaskade enthaltenden heißen C, CH und CH_2-Teilchen miteinander verknüpft werden. Abbildung 5.7 stellt am Beispiel der Alkane - hier symbolisiert durch gerade, lange Striche - die zunehmende Aggregation von eindimensionalen zu dreidimensionalen Polymerisaten schematisch zusammen. Die zuerst gebildeten energetisch angeregten Verknüpfungen können die in Abb. 5.2 dargestellten Elementarreaktionen eingehen.

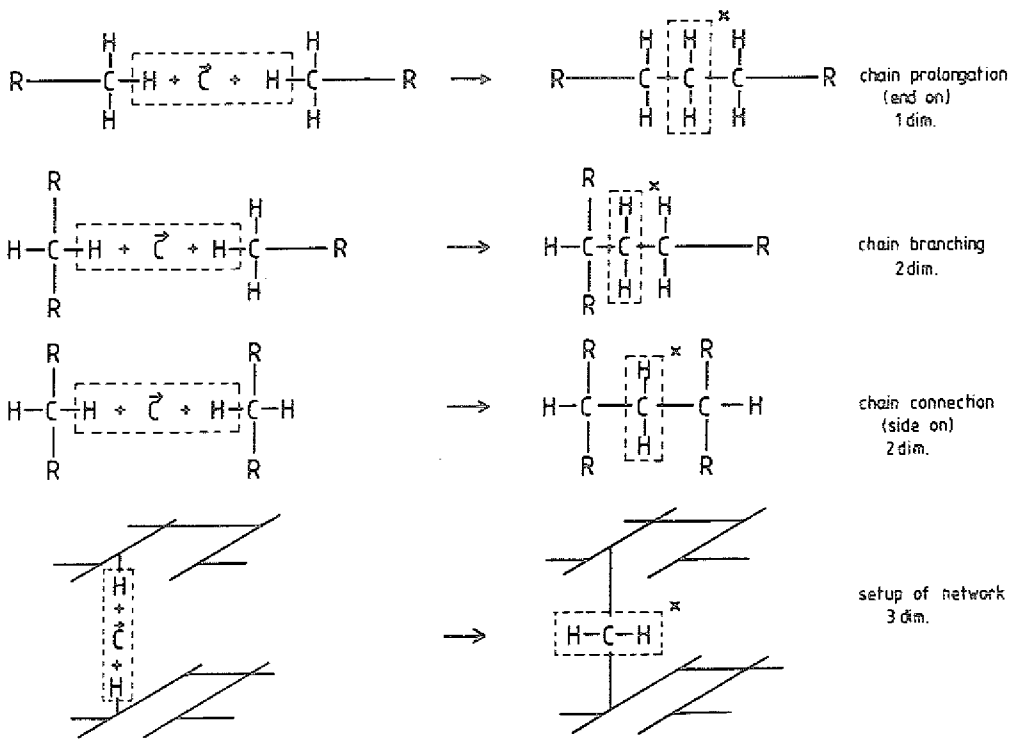


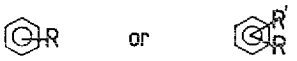
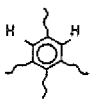
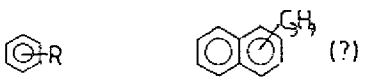
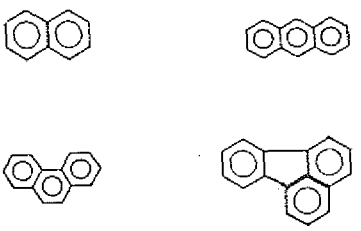
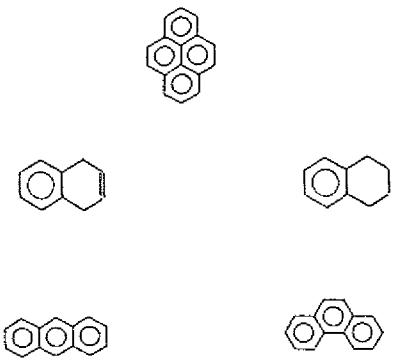
Abb. 5.7: Stufenweiser Aufbau eines dreidimensionalen Polymerisates; R bezeichnet einen variablen organischen Rest; die langen Striche symbolisieren das Kalottenmodell linearer Alkane.

In den Hohlräumen dieser dreidimensionalen Aggregate können die IR-spektroskopisch beobachteten CH_4-Molekel matrixisoliert sein. Die postulierten Kettenverknüpfungen sind mit der von Roessler et al. aufgezeigten Dimerisierung von Hexamincobalt(III)-Kationen durch ^{11}C-Beschuß unter Ausbildung einer Co-NH_2-$^{11}CH_2$-H_2N-Co-Brücke vergleichbar /116/.

5.2.4. Aromatische Systeme

Neben den diskutierten aliphatischen Systemen konnten in der löslichen Fraktion Benzolderivate und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. Tabelle 5.2 stellt die nachgewiesenen aromatischen Spezies nach steigender Dosis geordnet zusammen.

Tab. 5.2: Nachgewiesene aromatische Kohlenwasserstoffe.

sample	detected aromatic systems
1-3, 6	
all	
10-11	
11	
12-13	

Die experimentellen Befunde können mit dem Prinzip der kritischen Energiedichte erklärt werden. Sie definiert den für eine Multizentrenreaktion benötigten Schwellenwert, oberhalb dessen ein implantiertes Teilchen auf seinem Weg durch das Target eine bestimmte Konzentration sekundärer etc. knock-on-Partikel und Radikale aufbaut, so daß die Subreaktionszentren möglichst innerhalb einer Kaskade zu komplexen Molekülen aggregieren können.

Da jedoch die radiale Ausdehnung der sich längst der longitudinalen Spur der heißen Primärspezies bildenden sekundären etc. heißen Teilchen nicht bekannt ist (vgl. 5.2.3.), wird diese Schwierigkeit bei den folgenden Betrachtungen durch Definition einer linearen Energieübertragung auf Methan, $L_T(CH_4)$, umgangen:

(31) $$L_T(CH_4) = E_{abs} * d^{-1} * x_{CH_4}$$

mit E_{abs} : vom Festkörper absorbierte Energie eines Implantats nach (29),

d : Dicke des Targets,

x_{CH_4} : Molenbruch des Methans im Festkörper.

Die Definition einer über die Spur des Primärspezies gemittelten Energieübertragung (track averaged linear energy transfer) ist nicht notwendig, da die Schichtdicke mit ca. 10 µm klein ist (vgl. 3.7) und sich die Art der Energieübertragung mit dem Weg nicht ändert (die Implantate kommen nicht in den Eiskörpern zur Ruhe, sondern durchdringen diese; vgl. 3.7 - 3.8). Die berechneten $L_T(CH_4)$-Werte und die im Rahmen dieser Arbeit bzw. von Roessler et al. /13,15,106/ nachgewiesenen Verbindungsklassen der Bestrahlungen faßt Tab. 5.3 zusammen.

Tab. 5.3: $L_T(CH_4)$-Werte und analysierte Verbindungsklassen.

Implantat/Target	d, µm	$L_T(CH_4)$, $eV*\mu m^{-1}$	Rückstände
	offenes Target		
17.6 MeV H^+; Ar/CH_4 12:1	8.6 Ar 1.1 CH_4	161	Aliphaten, Benzole
17.6 MeV H^+; CH_4	11.1	1800	Aliphaten, Olefine, Benzole
16.9 MeV $^3He^{2+}$;CH_4	11.1	10810	Aliphaten, Olefine, Benzole,PAHs Kohlenstoff
	abgeschlossenes Target*		
17.4 MeV H^+; CH_4**	10^3	1755	Aliphaten, Olefine
20 MeV $^3He^{2+}$;CH_4 /13,15,106/	10^3	9200	Aliphaten, Olefine, Benzole,PAHs

* Die Energiedichten des abgeschlossenen und offenen Targets bzgl. der reinen Methanphase sind in der gleichen Größenordnung und können direkt verglichen werden.

** Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei H^+-Bestrahlungen in den von Roessler et al. benutzten Edelstahlküvetten durchgeführt und die Residuen durch ^1H-NMR und GC-MS untersucht.

Mit steigender Energiedichte von $L_T(CH_4)$=161 auf 10810 $eV*\mu m^{-1}$ um fast zwei Größenordnungen vollzieht sich eine bei der $^3He^{2+}$-Bestrahlung einsetzende Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dieses ist in Abbildung 5.8 zu erkennen: die nur leicht auf Kosten der aliphatischen Protonen von 0.5 % (0.07 eV/C-Atom) auf 1.2 % (6.3 eV/C-Atom) steigende Ausbeute aromatischer Protonen erfährt mit Beginn der $^3He^{2+}$-Bestrahlung (10.2 eV/C-Atom) zunächst eine geringe (auf 1.5 %), dann bei 16.8 eV/C-Atom eine Steigerung um 1000 % auf ca. 14 %; die Dosis steigt dabei nur um 60 % an. Der Übergang von dem mittleren L_T-Wert zum höheren ist auch im Abfall der aliphatischen Protonen im Bereich von 0-2 ppm und in der Bildung aliphatischer Protonen in α oder ß-Stellung zu Allyl-, Vinyl-, Acety-

len- oder Aromatensystemen (2-4.5 ppm) zu erkennen. Noch stärker als in Abb. 5.8 ist der qualitative Sprung in Tabelle 5.3 zu ersehen. Höherannulierte PAHs bilden sich nur bei den Versuchen 11-13, d.h. $L_T(CH_4)$-Werten über 10^4 eV*µm^{-1}.

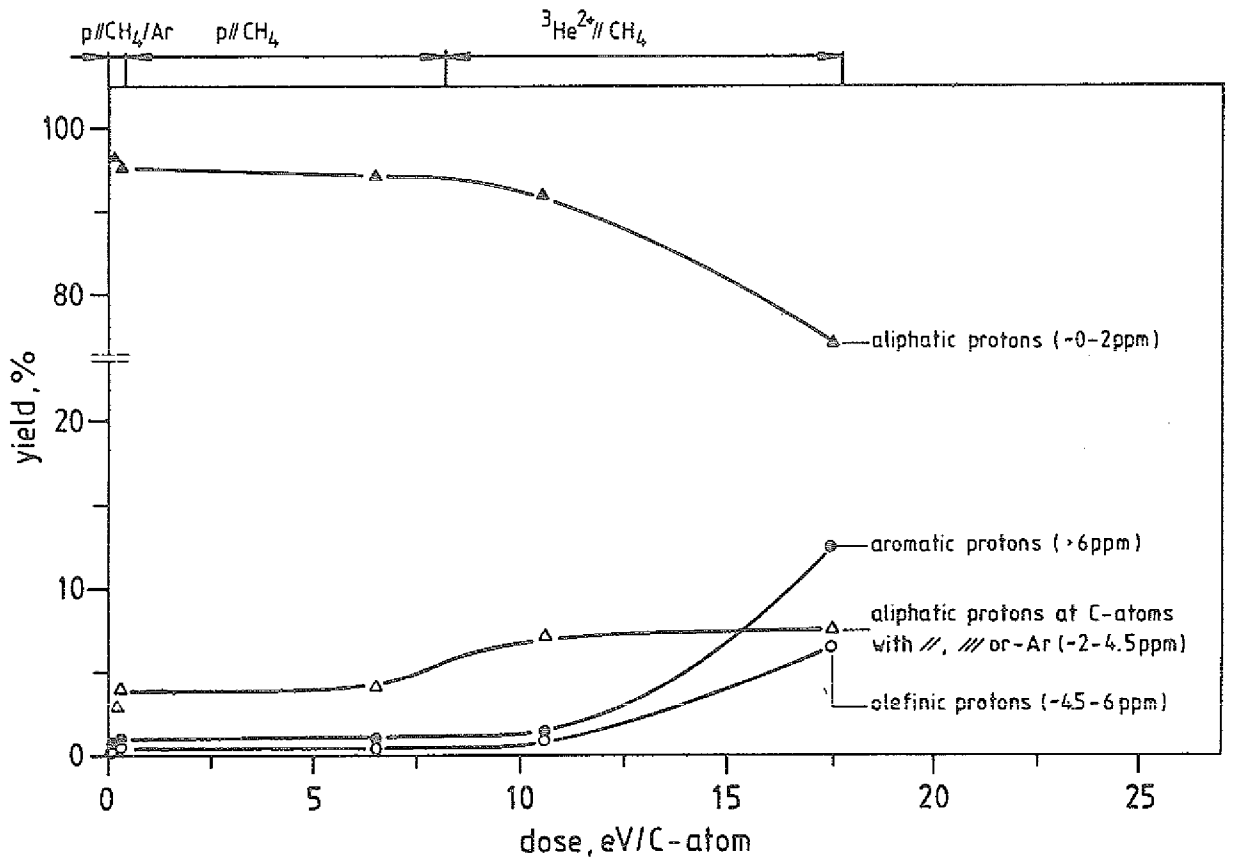


Abb. 5.8: Dosisabhängige Entwicklung relativer Protonenhäufigkeiten in ^{1}H-NMR-Untersuchungen der in $CDCl_3$ löslichen Phase; die Protonen sind nach ihrer chemischen Verschiebung in vier Gruppen eingeteilt.

Die Analyse der Verbindungsklassen, die im abgeschlossenen Target gebildet wurden, bestätigt diese Untersuchungen: die von Roessler et al. im $^3He^{2+}//CH_4$-System auch bei kleinsten Dosen von 0.1 eV/C-Atom nachgewiesenen PAHs /13,106/ entstanden unter gleichen Versuchsparametern bei Protonenbestrahlungen mit Dosen von 1.4 bzw. 2.8 eV/C-Atom nicht. Die kritische Energiedichte für eine Aggregation in einer Multizentrenreaktion zu komplexeren Systemen wird erst bei der $^3He^{2+}$-Bestrahlung erreicht. Sie liegt für die Bildung polyzyklischer Aromate bei einem L_T-Wert zwischen 2 und 10 keV*µm^{-1}. Die untere Grenze muß einbezogen

werden, da bei Versuch 10 Naphthalinderivate entstanden sein könnten. Treibende Kraft zum Aufbau höhermolekularer, zyklischer Systeme mittels einer Mehrzentrenreaktion ist folglich weniger die Dosis, sondern die Energiedichte.

Wichtig ist jedoch, daß die Aggregation in der Relaxationsphase energetisch angeregter Zonen nicht zwingend zu polyzyklischen Aromaten führen muß: es können beispielsweise zuerst teils hydrierte PAHs wie die beobachteten 1,4-Dihydro- und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin entstehen, die in Folgeschritten Wasserstoff verlieren und so höhere Aromaten bilden.

Die sowohl im $H^+//CH_4/Ar$ als auch $H^+//CH_4$-System detektierten Benzolderivate scheinen nicht in einer Multizentrenreaktion entstanden zu sein. Zum einen entstehen Benzol und seine Derivate ebenfalls bei der Photolyse /112/ und Radiolyse /110/ von Methan-Gas. In diesen Systemen ist ein Mehrzentrenmechanismus schon aufgrund der zu geringen Dichte der möglichen Reaktionspartner auszuschließen. Desweiteren scheidet eine Mehrzentrenreaktion zur Benzolderivatbildung im Methan/Argon-System ohnehin aus sterischen Gründen aus (Abb. 5.9): auch wenn in einer Ebene um ein Argon-Atom sechs CH_4-Molekel lokalisiert und aktiviert würden, so könnte aufgrund des Argon-Radius von 190 pm (van der Waals) bzw. 80 pm (Atomradius) keine Rekombination zum Sechsring stattfinden. Fehlt das Argonatom, kann sich in einer Lehrstelle aus Platzmangel ein Benzolmolekül ebenfalls nur schwer bilden. Es ist daher eher eine Aggregation in Stellen ausgedehnter Defektstrukturen (Doppelleerstelle, Versetzungen, innere Oberflächen) zu denken.

An solchen Stellen können im CH_4 und CH_4/Ar-System die thermalisierten Radikale nach statistischen Gesichtspunkten in der Bildung der thermodynamisch begünstigten aromatischen Systeme rekombinieren. Dieses würde auch die nur leicht ansteigende Ausbeute aromatischer Protonen beider Systeme mit zunehmender Dosis erklären.

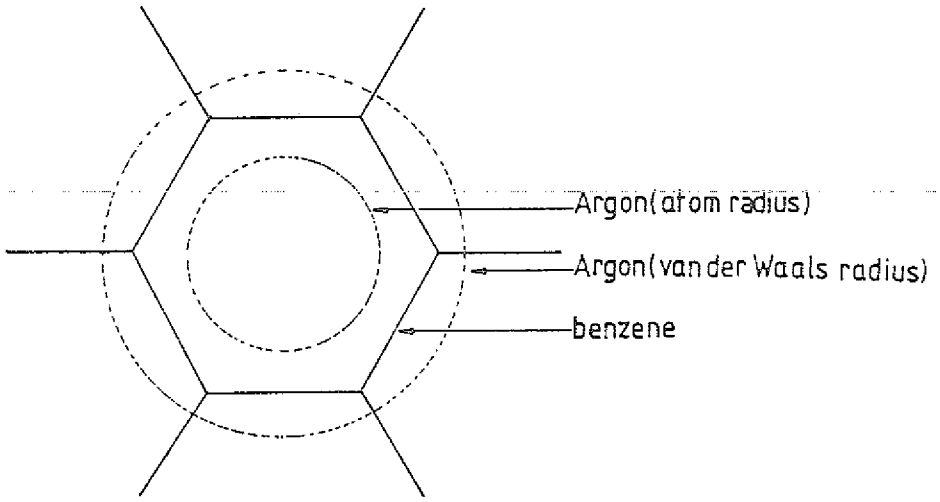


Abb. 5.9: Größenverhältnisse bei der theoretischen Rekombination von CH-Radikalen um ein Argon-Atom zum Benzol.

Es ist auch noch zu berücksichtigen, daß heiße sekundäre Kohlenstoffatome insbesondere die häufig vorliegenden Ethin- und Ethenmoleküle verknüpfen können, Abb. 5.3, /11,117/. Dieses könnte auch eine Quelle für niedere Aromaten sein, ohne daß ein Mehrzentrenmechanismus notwendig ist.

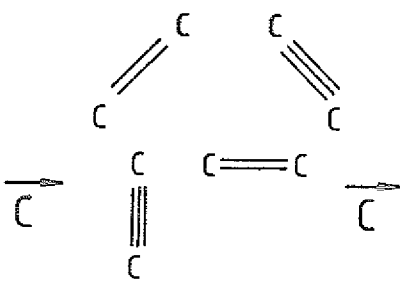


Abb. 5.10: Schematische Verknüpfung von Ethin- und Ethenmolekülen /11,117/.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der H:C-Verhältnisse beider Systeme (Abb. 4.17 und Abb. 14 in Lit. /15/).
Das abgeschlossene Target steht unter seinem eigenen Dampfdruck; es können folglich keine Produkte aus dem System entfernt werden. Ferner brauchen Sublimations- und Sputtervorgänge nicht berücksichtigt werden; das H:C-Verhältnis der Residuen liegt über den gesamten betrachteten Dosisbereich von

10^{-3} - 15 eV/Targetmolekül unverändert bei ca. 2. Dieses wurde auch schon für das durch γ-Strahlen radiolysierte abgeschlossene Methan-System beobachtet /111/. Im offenen System jedoch tritt unter zunehmender Karbonisierung eine stufenweise Reduktion von 4:1 (Edukt) über 2.1:1 (0.8 eV/C-Atom) auf letztlich 1.4:1 ein. Da jedoch die lösliche Phase der Residuen ein H:C-Verhältnis von ungefähr 2:1 besitzt - zu 70 - 90 % lineare Aliphaten - muß das tatsächliche H:C-Verhältnis des unlöslichen Polymers geringer als 1.4:1 sein, also eine stärkere Karbonisierung eingetreten sein. Im abgeschlossenen System ist eine zunehmende Karbonisierung durch Radikalangriffe des atomaren Wasserstoffs auf gebildete Doppelbindungen oder graphitischen Kohlenstoff möglich, wogegen im offenen System eine Elimination des Wasserstoffs und somit eine vollständige Umwandlung des ursprünglichen Methans zum Kohlenstoff eintreten kann. Die Befunde der IR, ESCA, REM und RBS-ERDA-Untersuchungen stützen diese These. Da Graphit als polyzyklischer Aromat mit unendlich hohem Kohlenstoffgehalt aufgefaßt werden kann, könnten die höheren, in den abgeschlossenen Systemen mit $L_T(CH_4)$ = 9200 eV*μm^{-1} detektierten PAHs wie Dibenzo[def,mno]-chrysen oder Dibenz[a,h]anthracen in den offenen Targets zu höheren, kohlenstoffreicheren, in einer Matrix eingebetteten unlöslichen Spezies reagieren und so die Ursache für das Fehlen der höheren PAHs im offenen System sein. Die einfachen PAHs wurden in dieser Arbeit einwandfrei detektiert; ihre Ausbeuten lagen jedoch um 0.1 %, wogegen im abgeschlossenen Target Anteile bis zu 25 % aller nichtflüchtigen Verbindungen als PAHs oder ähnlichen Verbindungen ("a-C:Hs") vorlagen /13/.

Für die Wasserstoffelimination sind zwei Mechanismen verantwortlich. Zum einen eliminieren elektronisch oder durch Insertion angeregte Spezies Wasserstoff (vgl. Abb. 5.1 - 5.2, kinetische Elimination). Desweiteren findet eine Elimination in Stoßkaskaden durch knock-on statt. Eine Besonderheit kommt bei den vorliegenden Massenverhältnissen nach der Theorie der gerichteten Kaskaden zustande /118,119/: besitzt ein heißes Teilchen eine im Vergleich zu seinen Stoßpartnern viel höhere Masse, so können die leichteren, stoßsubstituierten heißen und sekundären Wasserstoffatome vor dem schwereren Kohlenstoff

vorhergeschoben werden und sich am Ende der Trajektorie zu H-Clustern akkumulieren, Abb. 5.11. MARLOWE-Computersimulationen der Stoßkaskaden von 1 keV C in festem Methan ergaben häufig diese Akkumulation am Ende der Kaskaden, Abb. 5.12, /120/.

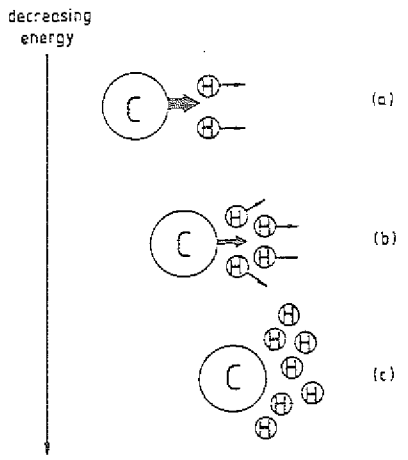


Abb. 5.11: Schematische Skizzierung des Modells der gerichteten Kaskaden nach /118/; die Energie des Kohlenstoffatoms nimmt von (a) über (b) nach (c) ab. In (c) befindet sich das C-Atom in Ruhe.

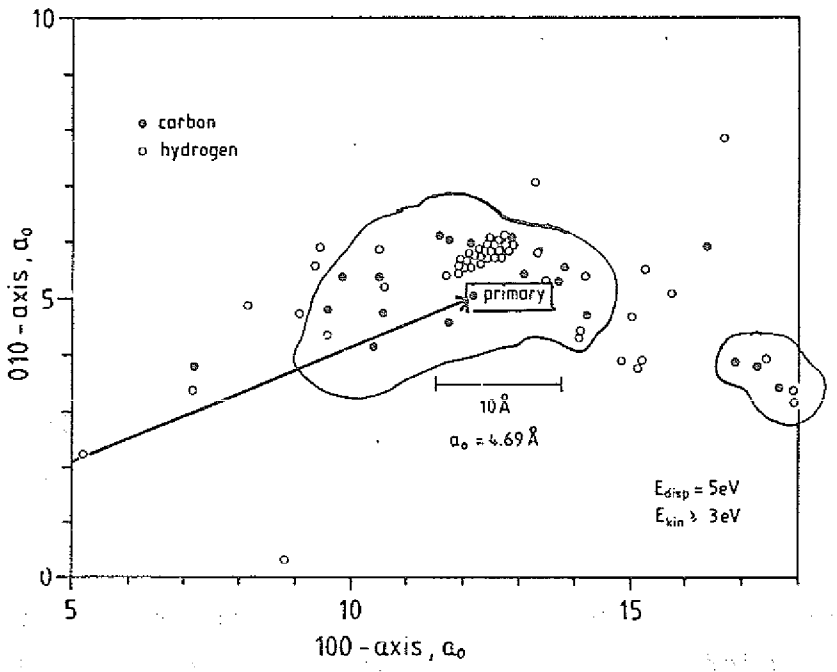


Abb. 5.12: MARLOWE-Computersimulation: das Ende einer typischen Stoßkaskade eines 1 keV C-Atoms in $CH_{4(s)}$, /120/.

Diese H-Atome können sich teils an die Zwischenprodukte addieren, aber wahrscheinlicher zu H_2-Molekülen reagieren und das System verlassen. Diese großflächige stoßdynamische H-Elimination in Verbindung mit der kinetischen Elimination angeregter Intermediate wie Methylcarben (vgl. Abb. 5.2) schafft die Möglichkeit für stark karbonisierte Zonen bis hin zur Bildung von Graphit-Mikrokristalliten.

Abbildung 5.13. stellt die Schlußfolgerungen dieses Kapitels zusammen.

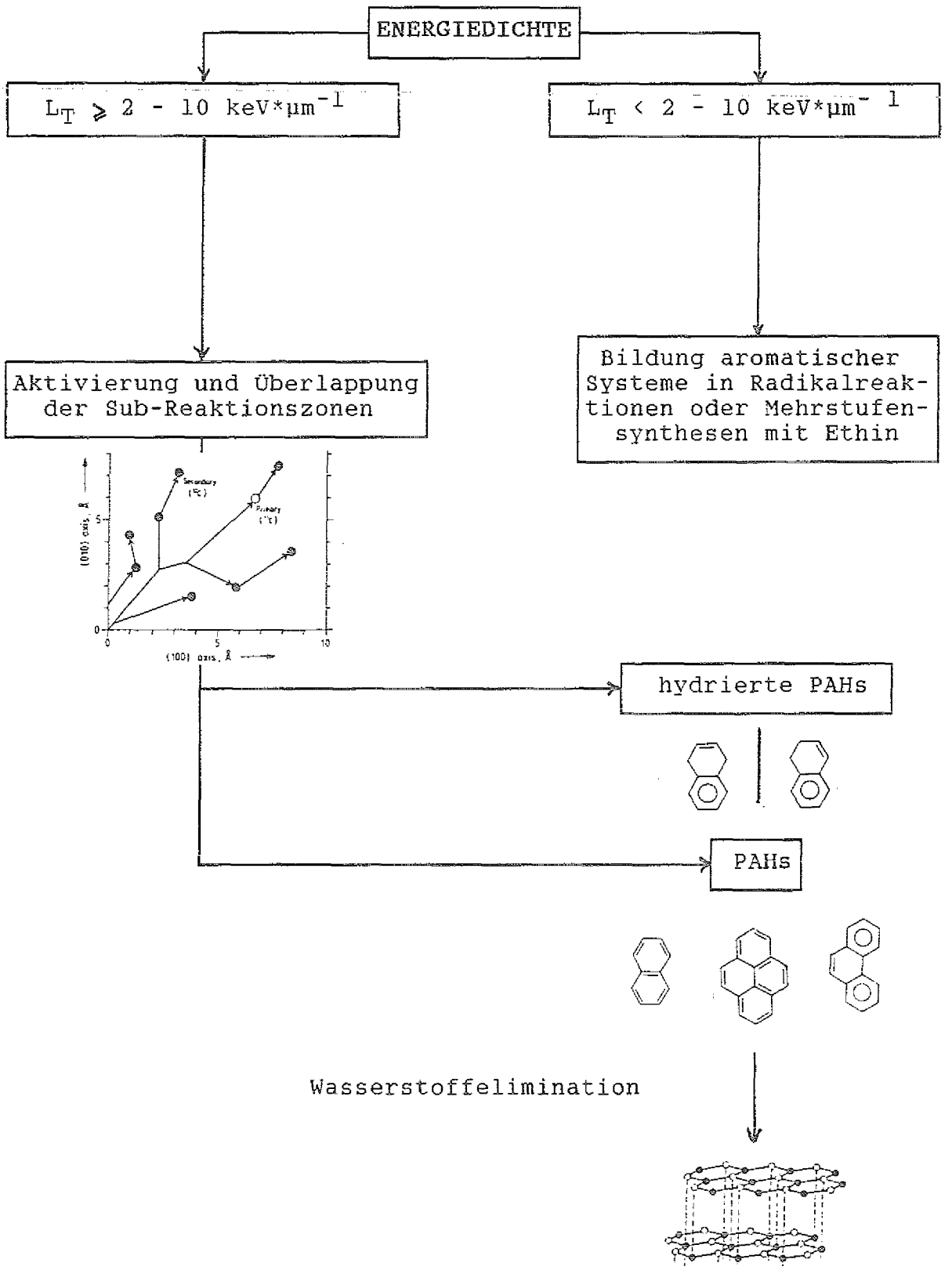


Abb. 5.13: Synthesemöglichkeiten aromatischer Systeme.

5.3. Bedeutung der Ergebnisse für die kosmische Chemie

Systematische Simulationen der Wechselwirkung hochenergetischer Partikel mit Eiskörpern sind für das mechanistische Verständnis der chemischen und biologischen Evolution des Kosmos von zentraler Bedeutung.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prinzip der kritischen Energiedichte könnte erklären, warum bestimmte Substanzklassen nur in definierten Regionen des Kosmos auftreten: entscheidender Faktor ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit hinsichtlich des Dualismus Dosis - Energiedichte die Energiedichte, ausgedrückt durch $L_T(CH_4)$. Es ist zu berücksichtigen, daß die mittlere Dosis im kosmischen Geschehen eine weitaus weniger wichtige Rolle spielt, da die Laborsimulationen in einer Art Zeitraffertechnik durchgeführt werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Flüsse bis zu $1.6*10^{12}$ Ionen*$(cm^2*s)^{-1}$ simulieren in einem Zeitraum von höchstens 90 min kosmische Prozesse einer Zeitspanne von ca. $0.2*10^9$ Jahren. Die Dosis 1 eV pro Targetmolekül CH_4 entspricht bei Protonen und $^3He^{2+}$-Ionen etwa ein Bestrahlungszeitraum von 10^7 Jahren durch die GCR. In der Laborsimulation vernachlässigbare Reaktionen mit kleinen Geschwindigkeitskonstanten wie etwa die Diffusion von CH, CH_2 und CH_3-Radikalen unterhalb 100 K, die zum Ausheilen der Gittereffekte führen kann, sind in kosmischen Zeitskalen jedoch ohne weiteres möglich und von größter Bedeutung. Es ist daher einzusehen, daß die hohe Energiedichte einer Strahlung eher zum Aufbau bestimmter Moleküle führt als eine integrierte große Dosis.

Da die Energiedichte das entscheidende Kriterium darstellt, muß folglich auch von dem vereinfachten Prinzip, das quantitativ dominierende Spezies bewirke die maximalen chemischen Modifikationen, abgerückt werden: zwar kommen He-Kerne nur zu ca. 5 % in der SCR bzw. zu 12 % in der GCR vor, tragen aber nach den Ergebnissen dieser Arbeit entscheidend zur Synthese komplexer Moleküle bei. Ein Übergang vom Einkomponentensystem bzw. dem matrixisolierten Methan zu Mehrkomponentensystemen aus H_2O, NH_3, CH_4 und HCN unter Beibehaltung der $^3He^{2+}$-Bestrahlung sollte auch zur Synthese biologisch aktiver Ringsysteme führen.

Neben den unterschiedlichen Effekten der Energiedichte muß auch klar zwischen offenen Eissystemen wie sie auf den Oberflächen der Eisplaneten, Asteroiden, Ringmaterie und als Eisüberzüge kosmischer Staubpartikel existieren, und eingeschlossenen Eiskörpern wie zum Beispiel Molekülaggregationen innerhalb der Kometen differenziert werden. Bei letzteren kann die Wasserstoffelimination behindert sein; offene Systeme können hingegen bis zum elementaren Kohlenstoff abgebaut werden und stellen somit neben der Ejektion von elementaren Kohlenstoff der Kohlenstoffsterne eine weitere Quelle des elementaren Kohlenstoffs im Weltall dar.

Die Laborexperimente sind jedoch nicht uneingeschränkt auf den Kosmos übertragbar. Selbst komplexe Gase oder Eismischungen, sogar inklusive der im Laborvakuum existierenden Verunreinigungen, können nicht die Komplexheit der wirklichen Eiskörper simulieren. Es muß daher, wie in dieser Arbeit geschehen, bewußt ein einzelnes System für eine Fallstudie ausgewählt werden, auch wenn die Überlagerung verschiedener Energiearten (Photonen, Partikel, Wärme) durchaus andere Ergebnisse als in der kosmischen Realität bringen kann.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wechselwirkung der niederenergetischen Partikelkomponente der kosmischen Strahlung im 10 MeV-Bereich mit offenen festen Methankörpern bei 10 - 15 K zu untersuchen. Methan diente hierbei als Modellsubstanz zur Komplexierung organischer Materie aus primitiveren, primordialen Eiskörpern.
Hierzu wurden Methan- und Methan-Argon-Eiskörper mit 18 MeV Protonen bzw. 17 MeV $^3He^{2+}$-Ionen des Jülicher Kompaktzyklotrons CV 28 über einen Dosisbereich von 0.07 - 16.8 eV/C-Atom bestrahlt. Die Energiedichte, hier als lineare Energieübertragung, $L_T(CH_4)$, definiert, wurde in drei Bestrahlungsblöcken in den Systemen $CH_4/Ar(1:12)//H^+$ (161 eV*µm^{-1}), $CH_4//H^+$ (1800 eV*µm^{-1}) und $CH_4//^3He^{2+}$ (10810 eV*µm^{-1}) systematisch variiert.

Die heißen Kohlenstoffatome reagierten nach **Insertion in die C-H-Methanbindung** in allen drei Bestrahlungsblöcken zu den gasförmigen **C_2-Primärprodukten** Ethan, Ethen, Ethin und den **C_3-Radiolysespezies** Propan, Propen/Cyclopropan, möglicherweise Allen/Propin/Cyclopropen. In den hier untersuchten, zum Vakuum offenen Systemen konnten im Gegensatz zu den Versuchen in Metallküvetten überwiegend lineare Aliphaten mit mindestens 28 C-Atomen nachgewiesen werden.
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe konnten nur in den mit $^3He^{2+}$ bestrahlten Proben höchster Energiedichte nachgewiesen werden. Protonenflüssen ausgesetztes CH_4 und CH_4/Ar-Eise zeigten dagegen nur Benzolderivate als aromatische Spezies. Dieses führte zu dem **Prinzip der kritischen Energiedichte**: sie definiert den für eine Multizentrenreaktion benötigten Schwellenwert, oberhalb dessen ein implantiertes Teilchen auf seinem Weg durch das Target eine bestimmte Konzentration sekundärer knock-on-Partikel und gebildeter Radikale aufbaut, so daß die Sub-Reaktionszentren zu komplexen Molekülen aggregieren können. Für die Bildung von PAHs liegt der kritische L_T-Wert zwischen 2 und 10 keV*µm^{-1}. Entscheidender Faktor des **Dualismus Dosis - Energiedichte** ist die Energiedichte; die Dosis spielt im Kosmos

aufgrund der Ausheilung von Defekten eine weitaus geringere Rolle.
Die bei Raumtemperatur stabilen, größtenteils unlöslichen, aliphatisch-polymerähnlichen Residuen der Bestrahlungsblöcke zeigten ein H:C-Verhältnis von ca. 1.4:1 (abgeschlossenes System 2:1), so daß auf eine Wasserstoffentfernung aus dem offenen System und damit verbundene stärkere Karbonisierung geschlossen werden muß. Letzteres konnte durch Hinweise auf graphitischen Kohlenstoff bestätigt werden.

Die vorliegende Arbeit versucht zum Verständnis der Mechanismen der strahlungsinduzierten Bildung der im Kosmos detektierten organischen Moleküle beizutragen. Bei Simulationsexperimenten der kosmischen Strahlung muß nach den Ergebnissen dieser Arbeit größere Aufmerksamkeit auf die nur zu 5 bzw. 14 % vorkommende Helium-Komponente und eventuell noch massenreicherer Teilchen wie z.B. Kohlenstoff höherer Energiedichte gelegt werden. Zudem findet eine klare Differenzierung zwischen im Volumen eingeschlossenen (z.B. in Kometen) und an der Oberfläche offenen Eiskörpersystemen (Eisschichten auf Staubpartikeln, Ringmaterie, Kometen, Asteroiden und Eismonden) im Kosmos statt.

7. ANHANG

7.1. IR-Daten

Im folgenden sind die IR-Absorptionen der Versuche 1 - 13 zusammengestellt. Die Intensitäten werden durch die Abkürzungen vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach, vw: sehr schwach und sh: Schulter charakterisiert. Für die Schwingungen werden folgende Abkürzungen eingeführt: ν: Valenzschwingung, δ: Deformationsschwingung, τ: Torsionsschwingung, s: symmetrische Schwingung und as: asymmetrische Schwingung.
Die Spektren mit geringen Transmissionsänderungen um 2-3 % im aliphatischen Streckschwingungsbereich von ca. 2950 - 2850 cm^{-1} zeigen selten Deformations- und Torsionsschwingungen, da die absoluten Transmissionsänderungen im Rauschen verschwinden.

Tab. 7.1: Probe 9, Transmission, 12 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
3018	1	m	ν_{as} CH_4, matrixisoliert
2996	4	vw	$\nu_{as/s}$(C-H) sp^3 CH_2/CH_3, nicht im Detail charakterisierbar
2983	3	vw	
2977	3	vw	
2931	3	vw	
2928	2	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2851	3	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1460	3	w	δ (C-H) sp^3
1305.8	7	m	δ_{as} CH_4, matrixisoliert
1298	5	sh	ν(C-C) $-(CH_2)_n-$, n=4-14
722	3	vw	τ(C-H) $-(CH_2)_n-$ Kette

Tab. 7.2: Probe 10, Transmission, 12 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
3018	7	w	ν_{as} CH_4, matrixisoliert
2993	2	vw	$\nu_{as/s}$(C-H) sp^3 CH_2/CH_3, nicht im Detail charakterisierbar
2985	2	vw	
2977	3	vw	
2928	2	vw	
2923	3	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2851	53	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1460	6	w	δ (C-H) sp^3 CH_2
1304.5	7	m	δ_{as} CH_4, matrixisoliert
1298	1	sh	ν(C-C) $-(CH_2)_n-$, n=4-14 und gerade
722	3	vw	τ(C-H) $-(CH_2)_n-$ Kette

Tab. 7.3: Probe 11, Transmission, 12 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2927	22	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2850	51	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
2137	5	w	ν (C≡C), -C≡C-H-Gruppe
1465	5	w	δ (C-H) sp^3 CH_2
1298	10	w	ν(C-C) $-(CH_2)_n-$, n=4-14 und gerade
1035	2	m	Skelettschwingung des Kohlenstoffgerüstes zyklischer Kohlenwasserstoffe; kein Cyclohexan
1305	8	m	δ_{as} CH_4, matrixisoliert

Tab. 7.4: Probe 1, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2956	11	s	ν_{as} (C-H) sp^3 CH_3
2924	24	vs	ν_{as} (C-H) sp^3 CH_2
2875		sh	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2855	30	vs	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1458	31	w	δ_{as} (C-H) sp^3 CH_3
1384	21	w	δ_s (C-H) sp^3 CH_3

Tab. 7.5: Probe 4, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2963	34	s	ν_{as} (C-H) sp^3 CH_3
2922	60	vs	ν_{as} (C-H) sp^3 CH_2
2853	10	vs	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2870	20	s	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1637	38	m	ν (C=C) sp^2
1518	10	w	
1280	8	w	ν (C-C) sp^2-sp^3
1230	9	w	
1464	15	w	δ (C-H) sp^3 CH_2
1450	30	w	δ_{as} (C-H) sp^3 CH_3
1370	22	w	δ_s (C-H) sp^3 CH_3
1250-1150	breit		ν (C-C), beide sp^3

Tab. 7.6: Probe 5, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2963	34	m	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_3
2924	48	s	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2873		sh	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2854	28	s	ν_s (C-H) sp^3 CH_2

Tab. 7.7: Probe 6, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2925	23	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2855	16	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2

Tab. 7.8: Probe 7, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2968	30	m	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_3
2923	50	vs	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2855	20	vs	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2868	73	s	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1640	38	m	ν (C=C) sp^2
1452	20	w	δ_{as}(C-H) sp^3 CH_3
1370	21	vw	δ_s (C-H) sp^3 CH_3
1211	50	w	ν (C-C), beide sp^3

Tab. 7.9: Probe 8, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2954	42	vw	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_3
2928	40	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2854	20	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2

Tab. 7.10: Probe 9, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2925	20	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2867	17	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1109	75	vw	δ (C-H) sp^3 CH_2

Tab. 7.11 Probe 10, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2963	44	vw	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_3
2921	74	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2867	43	vw	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2855	52	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2

Tab. 7.12: Probe 11, Transmission, 293 K

Peak/Bande cm^{-1}	Halbwertsbreite cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
2959	30	vw	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_3
2928	80	w	ν_{as}(C-H) sp^3 CH_2
2868	38	vw	ν_s (C-H) sp^3 CH_3
2855	52	w	ν_s (C-H) sp^3 CH_2
1453	breit		δ_s (C-H) sp^3 CH_3, δ_s (C-H) sp^3 CH_2 kann unterlagert sein
1371	21	w	δ_{as} (C-H) sp^3 CH_2

7.2. NMR-Daten

Im folgenden seien die Zuordnungen der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Fragmente zusammengestellt. Die Abkürzungen für die Multiplettaufspaltungen lauten: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q:Quartett und m: Multiplett; Buchstabenkombinationen bedeuten mehrfache Aufspaltungen, beispielsweise dt für Dublett eines Tripletts. Die Kopplungskonstanten können aufgrund der starken Spreizung der δ-Skala und der damit verbundenen geringen Auflösung nur in Vielfachen von 1.09 Hz angegeben werden. Die Inkremente sind /93/ entnommen.

Tabelle 7.13: Fragment 1

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	5.35	1)	t	1,2	5.45
2	2.00	2.05	td	2,3	5.45
				2,1	5.45
3	1.25	1.25	td	3,4	5.45
				3,2	5.45
4	1.68	1.70	td	4,5	7.63
				4,3	5.45
5	2.35	2)	t	5,4	7.63

1) 5.33 für R_{cis} = Vinyl und R_{trans} = R;
5.38 für R_{cis} = endozyklische Doppelbindung und R_{trans} = Aryl
2) 2.30 für R_3 = Vinyl
2.40 für R_3 = -C≡C-

Tabelle 7.14: Fragment 7

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	4.29	4.20	t	1,2	6.54
2	1.72	--	td	2,3	6.54
				2,1	6.54
3	1.45	--	qt	3,4	6.54
				3,2	6.54
4	0.95	--	t	4,3	6.54

Tabelle 7.15: Fragment 3

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	3.7	3.7	d	1,2	2.18
2	3.4	1)	d	2,1	2.18

1) 3.3 für R_3 = Vinyl
3.2 für R_3 = -C≡C-

Tabelle 7.16: Fragment 4

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	3.6	3.6	s		

Tabelle 7.17: Fragment 5

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	4.2	4.1	q	1,2	1.09
2	1.8	-	d	2,1	1.09

Tabelle 7.18: Fragment 6

Proton	δ, ppm	δ nach Inkrementen, ppm	Multiplett	Kopplungen Protonen	J, Hz
1	7.71	-	dd oder m	1,2	3.27
2	7.51	-	dd oder m	2,3	2.18
				2,1	3.27
3				3,2	2.18

8. LITERATURVERZEICHNIS

/1/ G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Darmstadt (1969).
/2/ F.S. Rowland ed., Hot Atom Status Report, IAEA, Wien (1975).
/3/ T. Tominaga, E. Tachikawa, Modern Hot Atom Chemistry and its Applications, Springer, Frankfurt (1981).
/4/ I.M. Torrens, Interatomic Potentials, Academic, New York (1956).
/5/ G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen, Ion Implantation, North Holland, Amsterdam (1973).
/6/ K. Roessler, Rad. Eff., 99, 21-70 (1986).
/7/ R. Wolfgang, Sci. American, 214, 82-85 (1966).
/8/ G.F. Freeman, Rad. Res. Rev., 1, 1-74 (1968).
/9/ A.Plonka, E.Szajdzinska-Pietek, J. Kroh, Rad. Phys. Chem., 23, 583-586 (1984).
/10/ W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, Nucl. Instr. Meth. B, 14, 392-402 (1986).
/11/ K. Roessler, in Solid State Astrophysics, E. Bussoletti, G. Strazzulla eds., North Holland, Amsterdam (1991).
/12/ M. Heyl, Report Jül-2409 (1990).
/13/ K. Roessler, G. Eich, A. Patnaik, E. Zádor, Lun. Plan. Sci. Conf. XXI, 1035-1036 (1990).
/14/ K. Roessler in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics, A. Lèger et al. eds., Reidel, Dordrecht (1987), 173-176.
/15/ A. Patnaik, K. Roessler, E. Zádor, Radiochim. Acta, 50, 75-85 (1990).
/16/ R.C. Reedy, J.R. Arnold, D. Lal, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci., 33, 505-537 (1983).
/17/ C.C. Cheng, Astr. J., 349, 362-368 (1990).
/18/ J. Schmidt, P. Bochsler, J. Geiss, Astr. J., 329, 956-966 (1988).
/19/ L. Hartmann, N. Calvet, E.H. Avrett, R. Loeser, Astr. J., 349, 168-189 1990).
/20/ G. Sandell, L. Magnani, E.A. Lada, Astr. J., 329, 920-926 (1988).
/21/ M. Jura, in Carbon in the Galaxy: Studies From Earth and Space, J.C. Tarter, S. Chang, D.J. De Frees eds., NASA-CP-3061 (1990), 39-46.
/22/ M.H. Moore, Icarus, 59, 114-128 (1984).
/23/ E. Anders in Proc. ESF/SSC Workshop, E.K. Jessberger ed., MPI-K Heidelberg (1990), 148-157.
/24/ G. Winnewisser, Top. Curr. Chem., 99, 39-71 (1981).
/25/ D.C.B. Whittet, M.F. Bode, A.J. Longmore et al., Nature, 303, 533-543 (1983).
/26/ A. Léger, J.L. Puget, Astron. Astrophys. Lett., L5, 137-149 (1984).
/27/ A. Borghesi, E. Bussoletti, L. Colangeli, Astr. J., 314, 422-428 (1986).
/28/ L. Allamandola, Top. Curr. Chem., 153, 1-28 (1990).
/29/ W. Kiesel, Kosmochemie, Springer, Wien (1979).
/30/ E.Anders, R. Hayatsu, Top. Curr. Chem., 99, 1-37 (1981).
/31/ R.G. Prinn, B. Fegley, Astr. J., 249, 308-317 (1981).
/32/ J.I. Lunine, D.J. Stevenson, in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. eds., Reidel, Dordrecht (1985),741-756.

/33/ P.N. Romani, Icarus, 74, 424-445 (1988).
/34/ M. Allen, J.P. Pinto, Y.L. Yung, Astron. Astrophys., 187, 502-512 (1987).
/35/ L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. eds., Reidel, Dordrecht (1985), 317-335.
/36/ A.F. Cook, F.A. Franklin, Icarus, 13, 282-291 (1970).
/37/ J. Kissel, F.R. Krueger, Nature, 326, 755-760 (1987).
/38/ M. Allen, M. Delitsky, W. Huntress et al., Astron. Astrophys., 187, 502-512 (1987).
/39/ A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes et al., Phys. Rev. Lett., 21,1701-1703 (1968).
/40/ A. Kouchi, T. Kuroda, Nature, 344, 134-135 (1990).
/41/ R. Hayatsu, R.G. Scott, M. H. Studier et al., Science, 209, 1515-1517 (1980).
/42/ M.H. Engels, S.A. Macko, J.A. Silver, Nature 348, 47-49 (1990).
/43/ R. Hayatsu, R.E. Winans, R.G. Scott et al., Science, 207, 1202-1204 (1980).
/44/ J. Kissel, F.R. Krueger, Appl. Phys. A, 42, 69-85 (1987).
/45/ G.C. Pimentell, Spectrochim. Acta, 12, 94-100 (1957).
/46/ G.C. Pimentell, J. Chem. Phys., 25, 224-229 (1956).
/47/ G.C. Pimentell, J. Chem. Phys., 47, 3637-3644 (1967).
/48/ M. Jacox, J. Mol. Spec., 66, 272-287 (1977).
/49/ H. Schnöckel, S. Schunk, Chemie in uns. Zeit, 21, 73-81 (1987).
/50/ F. Tárkányi, S.M. Qaim, G. Stöcklin et al., Appl. Radiat. Isotopes, 42, 221-228 (1991).
/51/ R.A. Abramovitch, Reactive Intermediates, Plenum, New York (1968).
/52/ E. Armborst, K. Roessler, Report Jül-2089 (1986).
/53/ W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, Astr. J., 313, 910-919 (1987).
/54/ J. Bénit, J.P. Bibring, F. Rocard, Nucl. Instr. Meth. B, 32, 349-353 (1988).
/55/ M.H. Moore, B. Donn, R. Khanna et al., Icarus, 54, 388-405 (1983)
/56/ W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, J.M. Poat et al., Phys. Rev. Lett., 40, 1027-1030 (1978).
/57/ L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, Nature, 312, 139-143 (1984).
/58/ G. Strazzulla, Istituto di Astronomie, Città Universitaria, Catania, persönliche Mitteilung (1991).
/59/ G. Strazzulla, Icarus, 61, 48-56 (1985).
/60/ S.C. Miller, Science, 117, 528-529 (1953).
/61/ B.N.Khare, C. Sagan, W.R. Thompson et al., Icarus, 79, 350-361 (1989).
/62/ A.E. de Vries, R. Pedrys, R.A. Haring et al., Nature, 311-312, 39-40 (1984).
/63/ L. Calcagno, G. Foti, G. Strazzulla, Rad. Eff., 91, 79-88 (1985).
/64/ L. Calcagno, G. Foti, G. Strazzulla et al., Infrared Phys., 28, 183-188 (1988).
/65/ J.P. Bibring, F. Rocard, Adv. Space Res., 4(12), 103-107 (1984).
/66/ K. Roessler, H.J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res., 4(12), 83-95 (1984).
/67/ K. Roessler, ESA-SP-241, 175-188 (1985).
/68/ B. Nebeling, K. Roessler, G. Stöcklin, Radiochim. Acta, 38, 15-20 (1985).
/69/ J.M. Greenberg, J.Phys. Chem., 87, 4243-4248 (1983).

/70/ W. Schutte, The Evolution of Interstellar Organic Grain Mantles, Dissertation, Universität Leiden (1988).
/71/ W.W. Duley, Mon. Not. R. Astr. Soc., 246, 18-20 (1990).
/72/ Informationsblätter Gase + Kälte, Messer Griesheim, (1987), 1007 u. 1045.
/73/ G. Baciocco, P. Calvani, S. Cunsolo, Int. J. Infr. Mil. Wav., 8, 923-948 (1987).
/74/ W. Press, Report Jül-738-FF (1971).
/75/ R. Wyckhoff, Crystal Structures, Vol. 4, Interscience, New York (1965).
/76/ N. Trappeniers, in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. eds., Reidel, Dordrecht (1985), 49-58.
/77/ H.E.Hallam, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, Wiley, New York (1982).
/78/ G. Schmitz, B. Nebeling, K. Roessler, Report Jül-2119 (1987).
/79/ L. Pross, J. Hemmerich, K. Roessler, Rev. Sci., Instrum., 47, 353-355 (1976).
/80/ W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel et al., Karlsruher Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981).
/81/ R.C. Weast ed., Handbook of Chemistry and Physics, 66nd Edition, CRC-Press, Boca Raton, Florida (1987).
/82/ F.H. Frayer, J. Chem. Phys., 48, 781-792 (1968).
/83/ J. Weidlein, Schwingungsspektroskopie, Thieme, Stuttgart (1986).
/84/ A. Fadini, Schwingungsspektroskopie - Methoden, Anwendungen, Thieme, Stuttgart (1985).
/85/ E. Biel, A. Patnaik, K. Roessler, Report Jül-2248 (1988).
/86/ B.N. Khare, W.R. Thompson, E.T. Arakawa et al., Report-CRSR 948, Cornell University, Ithaca, USA, Center for Radiophysics and Space Research (1990).
/87/ H.J. Hedinger, Infrarotspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1971).
/88/ J. Pearl, NASA, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, persönliche Mitteilung (1991).
/89/ J.F. Ziegler, Handbook of Stopping Cross Sections, Pergamon, New York (1990).
/90/ A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden, Paris (1966).
/91/ D. Briggs, Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Heyden, London (1980).
/92/ F.W.McLafferty, D.B. Stauffer, The Wiley/NBS Registry of Mass Spetra Data, Volume 1, Wiley, New York (1969).
/93/ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart (1987).
/94/ B. Dischler in Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Proc. E-MRS-1987, Vol. 17, Les Editions de Physique, Paris (1987), 189-201.
/95/ F. Bentley, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700-300 cm^{-1}, Interscience, New York (1957).
/96/ R.A. Nyquist, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic, New York (1971).
/97/ Informationsblatt CTI-Cryogenics: Partialdrücke von Gasen (1987).
/98/ E. Hille, Kernphysik, Springer, Berlin (1969).
/99/ E. Koglin, J.M. Séquaris, Top. Curr. Chem., 134, 1-57 (1986).

/100/ K.K. Unger, Handbuch der HPLC, GIT Verlag, Darmstadt (1989).
/101/ G. Stöcklin, H. Stangl, D.R. Cummings et al., J. Phys. Chem., 67, 1735-1739 (1963).
/102/ G. Stöcklin, A.P. Wolf , J. Am. Chem. Soc., 85, 229-230 (1963).
/103/ G. Stöcklin, Report Jül-228 RC (1965).
/104/ M. Marshall, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., 86, 4741-4742 (1964).
/105/ J. Dubrin, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., 86, 959-960 (1964).
/106/ A. Patnaik, K. Roessler, E. Zádor, Adv. Space. Res., 9(6), 49-52 (1989).
/107/ L. Eberson, A. Senning, Organische Chemie I, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
/108/ C. MacCay, M. Pandow, P. Polak, R. Wolfgang, in Chemical Effect of Nuclear Transformations, IAEA, Wien, (1961), Vol. 2, 17-26.
/109/ G. Stöcklin, A.P. Wolf, in Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien (1965), Vol. 1, 121-132.
/110/ N.J. Sack, R. Schuster, A. Hofmann et al., Astr. J., 360, 305-312 (1990).
/111/ D.R. Davis, W.F. Libby, W.G. Meinschein, J. Chem. Phys., 45, 4481- 4492 (1966).
/112/ P. Ausloos, R.E, Rebbert, S.G. Lias, J. Chem. Phys., 42, 540-548 (1963).
/113/ K. Toriyama, M. Iwasaki, K. Nunome, J. Chem. Phys., 71, 1698-1705 (1979).
/114/ H. Szwarc, J. Chim, Phys., 59, 1067-1069 (1962).
/115/ G. Gano, L. Wettach, P. Platz, J. Am. Chem. Soc, 104, 2326-2328 (1982).
/116/ K. Roessler, H. Lattke, C. Mathias et al., J. Lab. Comp. Rad., 19, 1618-1619 (1982).
/117/ K. Roessler, G. Eich, in in Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Proc. E-MRS-1987, Vol. 17, Les Editions de Physique, Paris (1987), 167-175.
/118/ K. Roessler, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Thorium, Suppl. Vol. A4, Springer, Berlin (1989), 199-246.
/119/ J.P. Adloff, K. Roessler, Radiochim. Acta, 52/53, 269-274 (1991).
/120/ K. Roessler, unveröffentlichte Ergebnisse (1991).
/121/ Proc. ESF/SSC Workshop, E.K. Jessberger ed. MPI-K Heidelberg (1990).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie) des Forschungszentrums Jülich unter Leitung von Dr. K. Roessler und Betreuung von Prof. Dr. B. Krebs (Anorganisch Chemisches Institut der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster) ausgeführt.

Bei Herrn Dr. K. Roessler bedanke ich mich für die Themenstellung, die Diskussion und die Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Krebs für die kritische Durchsicht zur Vorlage dieser Arbeit bei der Fakultät.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin, Direktor des Institutes für Chemie 1, bedanke ich mich für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch meine Anstellung als studentische Hilfskraft und die Zuverfügungstellung von Werkstatt und Konstruktionsbüro.

Ferner danke ich den Herrn Dipl. Ing. E. Biel, G. Eich, Dr. E. Langenscheidt, Dr. R. M. Mahfouz und M. Sauer für experimentelle Hilfestellungen, den Herrn A. Gabrysch und W. Köppchen sowie den Werkstätten des ICH 1 und des Chemie-Departements für die Konstruktion der Apparaturen.

Der Bestrahlungsgruppe des CV 28 im IFF des Forschungszentrums Jülich bin ich für die Durchführungen der Zyklotronbestrahlungen zu Dank verpflichtet.

Für Diskussionen und teilweise Durchführung von analytischen Messungen danke ich Herrn Adamitz (Hewlett Packard; GC-MS), Dr. C.B. Frischkorn und Dipl. Chem. H. Schlimper (ICH 4 des Forschungszentrums Jülich; Bereitstellung von PAH-Standards), Prof. Dr. G. Götz und Dipl. Phys. P. Müller (Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena; RBS-ERDA), Prof. Dr. Grunze (Physikalisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, ESCA), dem Arbeitskreis Dr. Kaufmann (Deutsches Wollforschungsinstitut Aachen; quantitative FT-IR-Auswertung), dem Arbeitskreis Dr. Lauterwein und K. Busse

(Organisch Chemisches Institut der Universität Münster; NMR) und E. Wallura (IPP des Forschungszentrums Jülich, REM).

Ferner bedanke ich mich bei S. Henneke für die Mitwirkung am Layout dieser Arbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

JÜL-2492
Juli 1991
ISSN 0366-0885