



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

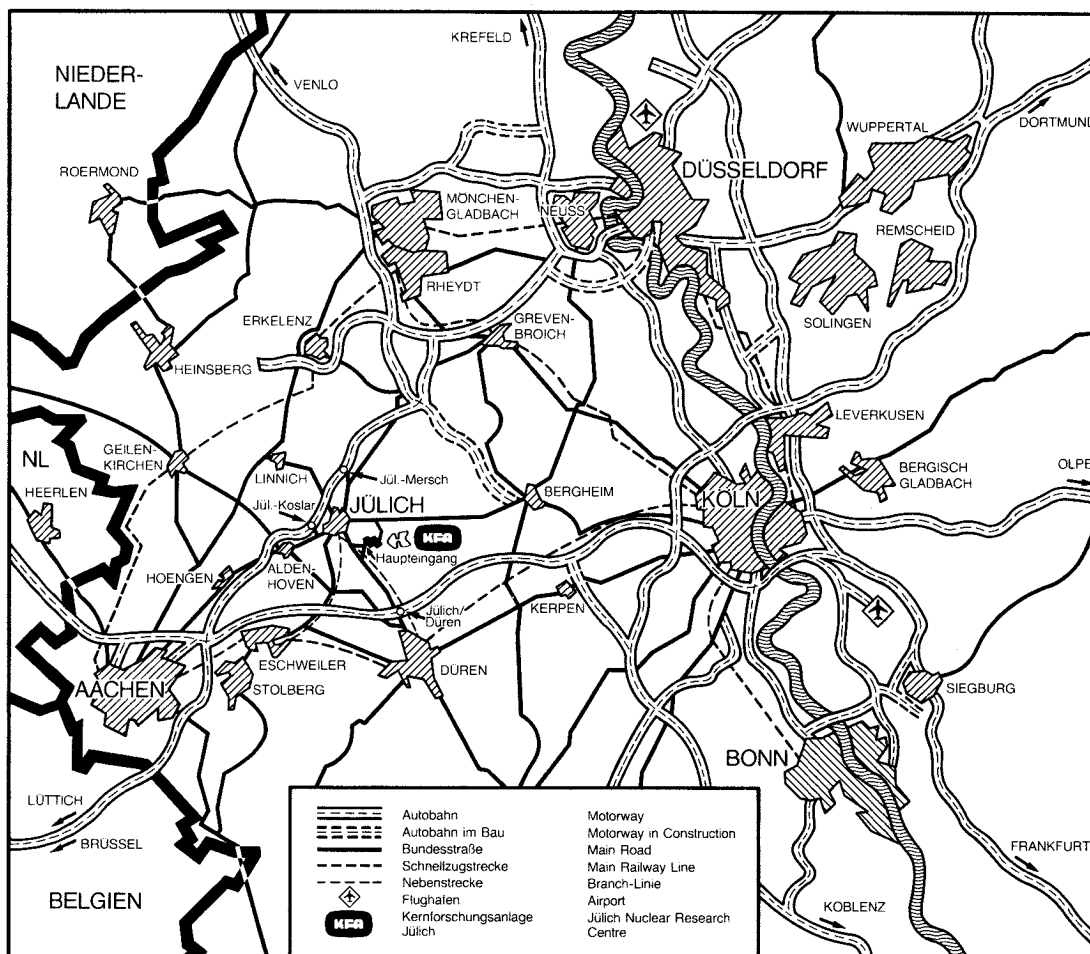
**Infrarotspektroskopie
von Kohlenstoffimplantaten in
gefrorenem Ammoniak**

von

Erika Armborst

Kurt Roessler

Jül-2089
Oktober 1986
ISSN 0366-0885



FZ-Jülich Zentralbibliothek 02461/61-5368
Ausleihe -6608 Auskunft -6110

Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2092
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2089

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

Infrarotspektroskopie von Kohlenstoffimplantaten in gefrorenem Ammoniak

von

Erika Armbrorst

Kurt Roessler

ABSTRACT

The chemical consequences of implantation of 250 keV $^{12}\text{C}^+$ ions into 4-11 μm thick layers of solid NH_3 condensed from the gas phase have been studied at 8 K and 77³K. Carbon compounds such as CH_3NH_2 , CH_4 , formamidine (or guanidine), CH_3 radicals, and N_2H_4 (as a radiolysis product of the matrix) were observed by means⁴ of IR-transmission spectroscopy in absorption. The detection of formamidine (or guanidine) as formed by reactions of hot carbon atoms is of special importance in view of the abiotic formation of organic compounds and precursors of biomolecules in ices and frozen volatiles in space. The condensation of formamidine or guanidine constitutes a major pathway to pyrimidine derivatives such as adenine, aminopyrimidines and finally nucleic acid bases. Thus, hot atom reactions may effectively contribute to chemical and biological evolution in the cosmos.

The carbon ion implantation led to a high rate of sputtering of the NH_3 layer ranging from $S = 400$ to 3000 molecules per incident ion. The large variation of S is due to differences in condensation and quality of the NH_3 layers. The number of carbon atoms (ions) in the remaining layers of 0.5 to 6 μm was evaluated between $1.6 \cdot 10^{15}$ and $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The total radiation dose (fluence) received by the remaining layer was between 60 and 270 eV per target molecule. That enabled a comparison with the results from the nuclear recoil method previously applied to the system $^{11}\text{C}/\text{NH}_3$ (s, 77K), which covers a similar dose range.

The latter method allows studies of hot reactions at very low doses of radiation, but needs dissolving, melting, evaporation of the solid target prior to chromatographic analysis which may change the primary products, especially metastable species. Ion implantation together with optical spectroscopy is a true in-situ method, but needs some 10^{15} to 10^{16} implants cm^{-2} for detection. This gives rise to high radiation doses and primary products are changed by radiolysis or radical attack. The good agreement between the results from both methods at medium high doses shows that the nuclear recoil method yields reliable data on products in the solid state also in the low dose regime, where the true hot processes can be observed.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	3
2.1. Heiße Atome und Methoden ihrer Erzeugung	3
2.2. Ionenimplantation	7
2.3. Tieftemperaturspektroskopie	10
2.4. Ammoniak	13
3. EXPERIMENTELLER TEIL	19
3.1. Reinigung des Ammoniaks	19
3.2. Kryostat und Aufdampfvorrichtung	20
3.3. Temperatur- und Ionenstrommessung	22
3.4. Ionenimplantationsexperiment	24
3.5. Optische Spektroskopie und NH_3 -Standardspektren	26
3.6. Bestimmung der NH_3 -Schichtdicken aus den IR-Spektren	29
4. DIE OPTISCHEN SPEKTREN VOR UND NACH DER BESTRAHLUNG MIT $^{12}\text{C}^+$ - BZW. $^{20}\text{Ne}^+$ -IONEN	32
5. ABSCHÄTZUNG PHYSIKALISCHER PARAMETER DER C^+ -IMPLANTATION IN GREFRORENES AMMONIAK	41
5.1. Abschätzung der Eindringtiefe aus Computer-rechnungen	41
5.2. Berechnung der Oberflächenzerstäubungsrate S	43
5.3. Berechnung der Anzahl der verbleibenden Kohlenstoffatome und der Strahlendosis	48
6. LAGE UND ZUORDNUNG DER NEUEN PRODUKTBANDEN	52
7. VERGLEICH DER IONENIMPLANTATION MIT DER KERN-RÜCKSTOSSMETHODE	59
8. ABSCHLIESSENDER ÜBERBLICK	67
9. LITERATURVERZEICHNIS	69
10. ANHANG: ZUORDNUNG DER IR-BANDEN VERSCHIEDENER KOHLENSTOFF- UND STICKSTOFFVERBINDUNGEN	75

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Ionenimplantation verbunden mit der optischen Spektroskopie in Absorption, besonders in den Spektralbereichen UV, VIS und IR, ist der klassische physikalische Ansatz zur Erforschung der chemischen Wechselwirkung von Atomen oder Ionen mit hohen kinetischen Energien mit Materie, der sogenannten Chemie heißer Atome. Die Kombination von Implantation und Spektroskopie ermöglicht in situ Messungen der chemischen Verbindungsbildung. Die heiße Chemie ist heute insbesondere interessant im Hinblick auf chemische Vorgänge im Kosmos, in dem mit den sich ständig verbessernden Beobachtungsmethoden im zunehmenden Maße Bereiche mit hochenergetischen Spezies gefunden werden. Diese Prozesse können mit Hilfe der Ionenimplantation und auch der Kernrückstoßmethode auf einfache Weise simuliert werden. Besonders interessant sind die heißen Reaktionen der wichtigsten biogenen Elemente Kohlenstoff und Stickstoff mit einfachen anorganischen Festkörpern wie Wassereis und gefrorenes Ammoniak. Es können somit Aufschlüsse über die Bildung organischer Moleküle beim Aufprall beschleunigter Ionen oder Atome auf Festkörper im Weltraum gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen Kohlenstoffionen in gefrorenes Ammoniak eingebracht werden und die dadurch gebildeten Produkte mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht und identifiziert werden. Die Experimente sollen mit 250 keV $^{12}\text{C}^+$ -Ionen bei Temperaturen von etwa 8 K und 77 K durchgeführt werden. Wegen der relativ niedrigen spektroskopischen Nachweisempfindlichkeit der Produkte müssen die Versuche mit hohen C^+ -Dosen (ca. 10^{16} cm^{-2}) durchgeführt werden. Aufgrund früherer Arbeiten zum System $\text{C}^+/\text{NH}_3(\text{s})$ mit Hilfe der Kernrückstoßmethode bei 77 K können als Produkte Methan, Methylamin, Cyanamid, Formamidin und Guanidin erwartet werden, desweiteren aber auch - und darin liegt der Vorteil dieser Kombination von Ionenimplantation und optischer Spektroskopie bei tiefer Temperatur - instabile Spezies wie CH_3^- , CH_2^- , CH^- , NH_2^- und NH -Radikale. Die Ergebnisse sollen

mit denen aus dem niedrigen Dosisbereich der Kernrückstoßmethode verglichen werden. Durch Parallelexperimente mit Ionen ähnlicher Masse wie Kohlenstoff, z.B. Neon, soll bewiesen werden, daß es sich bei den beobachteten Banden in den IR-Spektren tatsächlich um die des Kohlenstoff handelt. Die Eindringtiefe der C^+ -Ionen in das $NH_3(s)$ soll mit Hilfe von Computerrechnungen anhand anderer Systeme abgeschätzt werden.

Aus den spektroskopischen Daten sollen die Schichtdicken vor und nach der Bestrahlung, und somit auch der Anteil der Oberflächenzerstäubung (Sputterrate S) ermittelt werden.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Heiße Atome und Methoden ihrer Erzeugung

Chemische Prozesse, die durch Implantation von Ionen in Nichtleitern hervorgerufen werden, können in zwei Kategorien aufgeteilt werden:

hochenergetische, heiße Reaktionen von primären Projektilen oder sekundären "knock-on" Partikeln,

und

thermische Reaktionen von Radikalen und Defekten, die durch die Bestrahlung erzeugt wurden.

Heiße Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß die Projektilen ihre kinetische Energie von mindestens einigen eV in den Reaktionskomplex eintragen. Infolge dessen sind Reaktionen mit hohen Aktivierungsenergien und endoenergetische Prozesse, insbesondere auch Atom-Molekül-Reaktionen möglich. Es können Produkte erwartet werden, die von klassischen, exothermen Reaktionen nicht gebildet werden [1-7].

Interessant sind diese heißen Reaktionen, besonders solche in Feststoffen, im Hinblick auf chemische Vorgänge im Weltraum [7-13]. Energiereiche Partikel treten in der kosmischen Strahlung, in stellaren Winden (Sonnenwind), beim Zusammenstoß interstellarer Wolken, sowie in den Strahlungsgürteln von Planeten auf. Die heißen Reaktionen dieser Partikel mit den Eisschichten auf interplanetarem und interstellarem Staub, Kometen und Oberflächen von äußeren Planetenmonden spielen in Verbindung mit radiolytischen und photolytischen Prozessen eine wichtige Rolle bei der Bildung von organischem Material im Weltraum [7-10].

Für die Erzeugung und Untersuchung heißer Reaktionen in Festkörpern stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung (vgl. Ref. 7). Diese bieten gleichzeitig eine elegante Methode, chemische Prozesse unter angenäherten Weltraumbedingungen zu simulieren.

Die wichtigsten sind:

- 1) Ionenimplantation kombiniert mit optischer Spektroskopie
- 2) Kernrückstoßmethode gekoppelt mit radiochromatographischen Techniken
- 3) "chemical sputtering" mit anschließender massenspektrometrischer Untersuchung.

Der Vorteil der ersten Methode ist die weitgehende Stabilität der gebildeten Spezies. Das heißt, nur durch die Ionenimplantation in kalte Festkörper, kombiniert mit optischer Spektroskopie, sind eigentliche in situ Messungen möglich. Der Nachteil liegt darin, daß wegen der relativ hohen Nachweisgrenze der spektroskopischen Methoden die Bestrahlungsdosis sehr hoch sein muß (10^{15} - 10^{17} Ionen cm^{-2}). Dieses hat eine verstärkte Radiolyse der Produkte und Matrixmoleküle zur Folge. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist der Abtrag der Oberfläche durch Zerstäubung (Sputtering). Als Matrix können die verschiedensten Substrate eingesetzt werden: stabile ionische Festkörper wie z.B. MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , LiH , LiNH_2 , Alkali- und Ammoniumhalogenide, sowie Wassereis oder gefrorene Gase, wie z.B. CH_4 , CO_2 und NH_3 .

Bei der Kernrückstoßmethode, vgl. [2,4-7] werden durch Kernprozesse mit Neutronen, Protonen, Deuteronen etc. aus Reaktoren, Linearbeschleunigern und Zyklotrons in situ oder in einer außerhalb des Targets liegenden "Quellsubstanz" hochenergetische, radioaktive Rückstoßatome induziert, die ins Target geschossen, dort abgebremst werden und heiße chemische Reaktionen hervorrufen. Der Nachweis erfolgt mittels radiochromatographischer Methoden, indem man der Markierung der neugebildeten Produkte mit dem radioaktiven Isotop folgt. Hier können die Untersuchungen

im allgemeinen bei kleinen Dosen durchgeführt werden. Aber bei den einzelnen Aufarbeitungsmethoden (Entgasen, Verdampfen, Schmelzen oder Auflösen des Targets), die zur gas- oder flüssig-chromatographischen Untersuchung notwendig sind und den Analysenschritten selbst, kann es zur Veränderung metastabiler Zustände kommen, wodurch das primäre Produktspektrum verfälscht wird. Diese Methode ist außerdem nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes durchführbar, da eine Flüssig-Helium-Kühlung wegen der relativ hohen Energiebelastung, z.B. bei Zyklotronbestrahlung bis einige 100 Watt, nicht in Frage kommt. Die Temperatur von 77 K ist manchmal zu hoch im Vergleich zu den Bedingungen im Kosmos (7-100 K). Die Ergebnisse der in situ Messungen mit optischer Spektroskopie werden durch die Kernrückstoßexperimente ergänzt und wie gezeigt werden kann, oft bestätigt.

Die chemischen Konsequenzen der Nuklearreaktionen $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha\text{p})^{11}\text{C}$, $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$, $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ und $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$ mit Zyklotron-Protonen und -Deuteronen von 8 bis 45 MeV in H_2O -Eis, gefrorenem Ammoniak und Methan wurden bei 77 K mit Hilfe von Radiogas- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie untersucht [8,10,14-22]. Für das System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ -Eis (77 K) wurden sechs Produkte beobachtet: $^{11}\text{CO}_2$, $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ als Hauptprodukte und ^{11}CO , $^{11}\text{CH}_4$, H^{11}COOH als Komponenten mit geringerer Ausbeute [7,8,19]. Das System $^{11}\text{C}/\text{NH}_3$ (77 K) liefert $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ als Hauptprodukt. Desweiteren werden $^{11}\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{N}^{11}\text{CN}$, ^{11}C -Formamidin und ^{11}C -Guanidin gebildet [7,8,16-18].

Im Vergleich zu den anderen Methoden zur Erzeugung heißer Atome liefert die Kernrückstoßmethode genügend Daten zur Ableitung der chemischen Mechanismen [7]. Die direkte Reaktion des heißen Atoms mit den Targetmolekülen ist durch diverse Reaktionstypen möglich. Es handelt sich hier insbesondere um Abstraktionsreaktionen, bei denen das Implantat H-Atome aus dem Substratmolekül herauszieht. Bei der Insertionsreaktion

wird das heiße Atom in die Bindung des Substratmoleküles eingeschoben. Desweiteren kann es zu Additionsreaktionen kommen. Auch Kollisionskomplexe mit zwei Substratmolekülen sind möglich.

Als Beispiel ist der Reaktionsablauf für das System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ in Abb. 1 schematisch dargestellt.

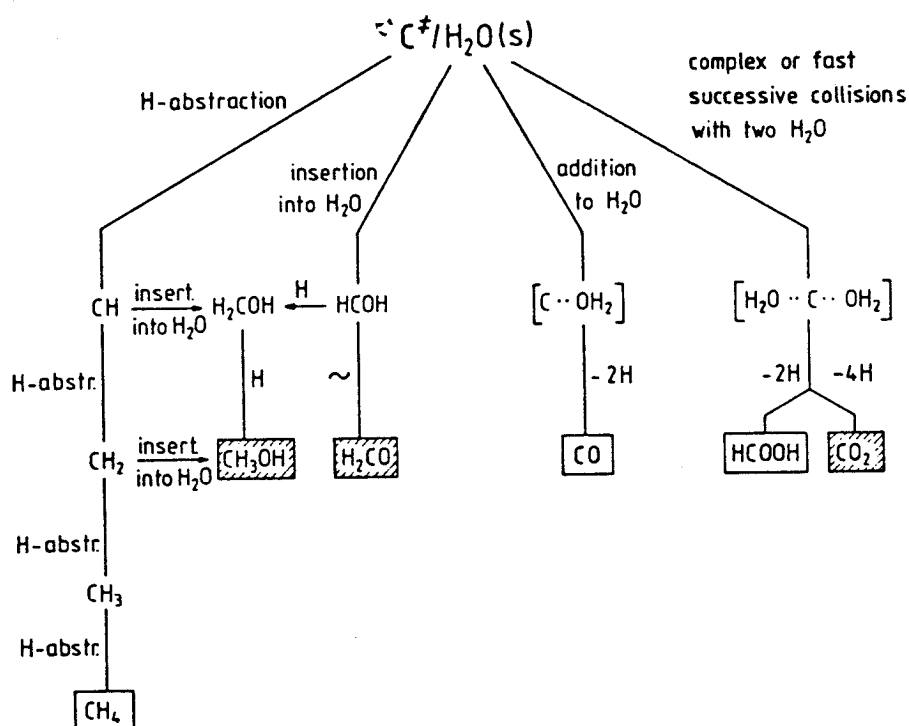


Abb. 1 Reaktionsschema des Systems $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, nach [7]

Bei der "chemical-sputtering"-Methode werden durch Stöße mit Elektronen oder Ionen innerhalb des Feststoffes Sekundärprojektilen erzeugt. Diese energetischen "knock-on"-Partikel vollziehen die eigentliche heiße Reaktion mit den Targetmolekülen. Die Bestrahlungsdosis ist etwas geringer als bei der Ionenimplantation, da die Massenspektrometrie empfindlicher ist als die spektroskopischen Nachweismethoden [7]. Nachteilig sind die Reaktionen an der Oberfläche, Ionisations- und Aggregations-

prozesse, thermische Diffusion und Desorptionsmechanismen, die das Produktspektrum bedeutend verfälschen können.

Die verschiedenen Methoden mit ihren unterschiedlichen Vor- und Nachteilen ergeben untereinander eine sinnvolle Ergänzung. So sollten die Methoden des Kernrückstoßes und des "chemical sputtering", bei denen die ursprüngliche Situation der zu analysierenden Moleküle verändert wird, verbunden sein mit der in situ Technik der Ionenimplantation, auch wenn hier im allgemeinen die hohe Strahlendosis durch die strahlenchemischen Begleitreaktionen Informationen über die primären heißen Produkte behindert.

Das Eindringen hochenergetischer Partikel in einen Feststoff führt zu einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Veränderungen. Hier ist insbesondere das Programm Marlowe zur Simulation von Stoßkaskaden in der Binärstoß-Näherung mit Thomas-Fermi-Molière Potentialen und elektronischen Wechselwirkungen nach Lindhard - Scharff-Schiøtt von Vorteil, da es konkrete Gitter- und Einzelstöße berechnet [23-25]. Durch das Programm Marlowe können z.B. detaillierte Informationen über Eindringtiefe, Anzahl und Energieverteilung sekundärer Projektilen erhalten werden [26]. Durch diese Computer-Simulation wird der notwendige festkörperphysikalische Hintergrund für die chemischen Untersuchungen geliefert.

2.2. Ionenimplantation

Der Gebrauch von Ionenstrahlen zur Veränderung der Eigenschaften von Festkörperoberflächen ist eine relativ junge Erfindung. Die Entwicklung der Ionenimplantationstechnologie begann, als in den sechziger Jahren Interessen aus verschiedenen, bislang getrennten Forschungsbereichen zusammentrafen. Damals untersuchte man in der Physik atomare Stöße und Kernstrukturen mit hochenergetischen Teilchenstrahlen. In der

Radiochemie erforschte man Änderungen der Kristallstruktur von Festkörpern, die die energiereichen Teilchen aus dem Zerfall radioaktiver Kerne verursachen. Gleichzeitig suchte man in der Halbleiterelektronik nach neuen Wegen zur Dotierung von Silicium [27].

Während die Vorgänge beim Einschub energetischer Atome oder Ionen in Metallen im wesentlichen physikalischer Natur und gut verstanden sind, ist über die in Nichtmetallen mit ionischen und/oder kovalenten Bindungen auftretenden chemischen Prozesse nur wenig bekannt. Zu den mechanischen Kräften, die in Metallen die Reaktionen von Defekten maßgeblich bewirken, treten hier noch elektrostatische Wechselwirkungen geladener Defekte, sowie die Überlappung der Elektronenorbitale und Ausbildung chemischer Bindungen hinzu [28].

Beim Eintreten energiereicher Ionen in den Festkörper, stoßen die Ionen einzeln oder in kollektiven Wechselwirkungen mit den Atomen der Festkörpermatrix. Während dieser Stöße wird Energie zwischen dem bewegten Ion und den anfänglich ruhenden Gitteratomen bei gleichzeitigem Energieverlust für die Ionen und Energiegewinn für die Atome ausgetauscht. Der Energieverlust bremst die Projektile ab und bringt sie schließlich zur Ruhe.

Der Energiegewinn der Targetatome führt zur Bildung von Defekten oder Störungen im Gitter [29]. Diese Prozesse sind denen der Bildung und des Aufbrechens chemischer Bindungen überlagert. Eine direkte chemische Reaktion zwischen einem energetischen Atom und dem Substratmolekül gleich nach der Kollision ist möglich, gerade bei sehr tiefen Temperaturen [30,31].

Bei den verzögerten Reaktionen spielen die Wanderung und Reorientierung von Atomen, Moleküleinheiten, Elektronen und Defekten eine große Rolle. Es kann zur Rückbildung (Ausheilung) von Gitterdefekten kommen. Nicht abgesättigte

Bindungen können durch die implantierten Ionen aufgefüllt werden. Diese Prozesse sind stark abhängig von der Temperatur und der Bestrahlungsdosis [7,31].

Bei jedem Ionenimplantationsexperiment gibt es die grundsätzliche Frage zu beantworten: Wie sieht die Tiefenverteilung der implantierten Ionen in der Matrix aus? Gewöhnlich wird angenommen, daß das Ion Energie an das Matrixatom auf zwei unabhängige Weisen abgibt, nämlich durch Kernstöße und elektronische Stöße (auch elastische und unelastische Stöße genannt). Bei elektronischen Stößen handelt es sich um den Energietransport vom bewegten Ion auf die Elektronen der Matrixatome, woraus sich gewöhnlich nur geringe Ablenkungen ergeben. Bei Kernstößen wird kinetische Energie auf das angestoßene Atom als Ganzes übertragen, woraus Ablenkungen der Geschossteilchen mit relativ großen Winkel resultieren. Bei hohen Energien ist der elektronische Energieverlust für den Abbremsvorgang bestimmend, besonders bei der Wechselwirkung leichter Projektile mit schweren Substraten. Jedoch nimmt für schwere Teilchen mit geringen Energien die Kernbremsung allmählich an Bedeutung zu, bis sie den größten Teil des Energieverlustes bewirkt [29].

Mit Hilfe des Programmes Marlowe können Rückschlüsse auf die mittlere Eindringtiefe der Projektile gezogen werden. Als Projektile dienten ^1H , ^4He und ^{12}C mit primären Energien von 10^2 , 10^3 und 10^4 eV. Festes H_2O , SiO_2 und NH_4Cl wurden als Modellsubstrate eingesetzt [26]. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Masse der Projektile und mit zunehmender Dichte der Matrix die mittlere Eindringtiefe abnimmt. Mit zunehmender primärer Energie der Projektile erhöht sich die mittlere Eindringtiefe.

Nicht jedes Ion, welches auf die Matrix trifft, wird genau den gleichen Weg zurücklegen, auch wenn seine Anfangsenergie

festliegt. Das rührt daher, daß die Ionen eines Strahles unterschiedliche, zufällige Stoßparameter gegenüber den Oberflächenatomen haben. Daher unterscheiden sie sich voneinander in ihren Stoßfolgen, z.B. der Anzahl der erlittenen Stöße, wie auch der gesamten Weglänge, die sie bis zur totalen Abbremsung zurückgelegt haben. Daraus ergibt sich natürlich eine Verteilung der endgültigen Lagen, die gewöhnlich als angenäherte Gauß- (oder Normal-) Verteilung angenommen wird [29].

2.3. Tieftemperaturspektroskopie

Die Geschichte der Tieftemperaturspektroskopie geht bis in das vorherige Jahrhundert zurück. Sie nahm ihren Lauf im Jahre 1888 mit einer Entdeckung von E. Wiedemann und J. Dewar [32,33], vgl. auch Zusammenstellung in [34,35]. Diese beobachteten, daß viele Festkörper, angeregt mit Licht- und Röntgenstrahlen, bei Temperaturen zwischen 70 K und 90 K nicht nur eine größere Intensität der Lumineszenz aufwiesen, sondern auch deren Lebensdauer wesentlich verlängert wurde, verglichen mit dem Verhalten bei Raumtemperatur. Im Jahre 1911 lieferte Nicholls einen umfassenden Katalog mit einer bemerkenswerten Genauigkeit über das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzverhalten von 63 Substanzen bei 76 K [36]. Alle frühen Arbeiten wurden in Emission durchgeführt.

Die Tieftemperaturspektroskopie in Absorption begann erst viel später, da hier die experimentellen Schwierigkeiten wesentlich größer waren, z.B. bei der Herstellung von transparenten Matrizen. Erst durch intensive Untersuchungen in den 30er und 40er Jahren wurden diese Schwierigkeiten überwunden. Es fanden unter anderem Gelatine, Paraffin und auch Kohlenwasserstoffe Verwendung als Matrix.

Die ersten Versuche zur Isolierung von freien Radikalen in Edelgasmatrizen begannen nach 1918. Vegard und später Mc Lennan [37-39] erzeugten die Radikale, indem sie Edelgase und andere

atmosphärische Gase bei Temperaturen zwischen 4 und 20 K mit Röntgen- und Elektronenstrahlen bombardierten. Da diese Untersuchungen der Zeit zu weit voraus waren, fanden sie wenig Resonanz in der Tieftemperaturchemie.

Beinahe 30 Jahre liegen zwischen Vegards Pionierarbeit und dem Beginn einer systematischen physikalischen und chemischen Untersuchung auf diesem Gebiet [34]. In den frühen 50er Jahren wurde eine intensive Erforschung der Spektren stabilisierter freier Radikale betrieben. Besonderes Interesse fanden in dieser Zeit die Beobachtungen von Rice und Freamo, bezüglich des Imin-Radikals [40].

Während die Absorptionsspektren eingefangener kleiner Radikale im UV- und sichtbaren Bereich schon länger bekannt waren, war es bis dahin nicht möglich, ihre IR-Spektren aufzunehmen. Die Schwierigkeit lag darin, Radikale in ausreichender Konzentration zu erzeugen, um deren IR-Absorption über der Hintergrundabsorption der Matrix nachweisen zu können [41].

Im Jahre 1954 entwickelte Pimentel et al. [42] speziell für die Infrarotspektroskopie die Matrixisolationmethode, die es nun erlaubte, alle Bereiche der optischen Spektroskopie (UV, VIS, IR, FIR) zu erfassen. Durch diese Technik werden chemisch sehr reaktive oder instabile Spezies in einer inerten Feststoffmatrix (z.B. Xe, N₂) angesammelt, wo sie bei tiefen Temperaturen bis zur spektroskopischen Untersuchung stabil gehalten werden [35,43-50]. Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung und zum Einfangen der reaktiven Spezies. Diese können einmal in der Gasphase gebildet werden, z.B. durch pyrolytische und photolytische Spaltung oder durch Dissoziation mittels elektrischer Entladungen. Anschließend werden sie durch auf kalte Flächen auffrierendes Inertgas mitgerissen und in die sich bildende Gasmatrix eingebaut. Zum anderen werden die für die Dissoziation vorgesehenen Moleküle in der inerten Matrix

weiträumig verteilt, indem man beide Substanzen gleichzeitig aus der Gasphase auf eine gekühlte Oberfläche kondensiert. Durch anschließende Radiolyse oder Photolyse werden die reaktiven Spezies in der festen Phase erzeugt [41,42,46]. Obgleich durch die Matrixisolationstechnik viele Bereiche der Wissenschaft beeinflußt wurden, liegt ihr Hauptanwendungsgebiet noch immer in der systematischen Untersuchung von Radikalen.

Eine attraktive Ergänzung zur Matrixisolationstechnik bietet die Implantation von Ionen in Festkörpern bei tiefen Temperaturen [35,51,52,59]. Die Erzeugung und Stabilisierung der Moleküle, Molekülionen und Radikale erfolgt auf eine andere Art und Weise. Bei der Ionenimplantation dient der kalte Feststoff gleichzeitig als Reaktionsmedium für die Bildung der metastabilen Spezies durch heiße Prozesse und nach der Ther-

Tab. 1: Chemische Produkte der Ionenimplantation in einfache Festkörper, [7]

Projektil	Energie keV	Target K	Temp.	Produkte	Spektral- bereich	Lit.
$^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$	20-200	KCl	298	CN^-	UV	[53]
$^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{C}^+$, $^2\text{H}^+$	40	SiO_2	298	CO_2 , CO , - SiO-H	IR	[54-58]
$^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{C}^+$	250	Alkali- halogenide	5	C_2^- , C_2 , C_3	VIS, UV	[35,59]
$^{12}\text{C}^+$	250	MgO , Al_2O_3 SiO_2 , CaF_2	5	-	VIS, UV	[35,59]
$^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{C}^+$	40	H_2O	77	CO_2	IR	[60]
$^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$	40	H_2O	77	CNO^- (?)	IR	[60]
$^{14}\text{N}^+$	40	H_2O	77	N_2 (?)	IR	[60]
$^{14}\text{N}^+$	250	H_2O	7	NO_2	IR	[14,61]
$^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$	250	einkrist. LiH	6	CH_4 , NH , NH_2	VIS, IR	[62]

malisierung als Isolationsmatrix. Die Vorteile dieser Methode sind die größere Variationsmöglichkeit der Matrizen und die Möglichkeit zur Untersuchung der reaktiven Spezies über einen großen Zeit- und Temperaturbereich. Einige Beispiele der Untersuchung der chemischen Folgen der Ionenimplantation in einfache Festkörper mit Hilfe der Spektroskopie sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Zur Ergänzung sei erwähnt, daß das System C^+/H_2O mit Hilfe der Implantation von radioaktiven Tracern $^{14}C^+$ untersucht worden ist [63-66]. Die Implantation von niedrigen Dosen ^{14}C mit 7-49 eV bei 113 K ergab $^{14}CO_2$, ^{14}CO , $^{14}CH_4$, $^{14}CH_3OH$, $^{14}CH_2O$, $H^{14}COOH$, $^{14}CH_3^{14}C\ HO$ etc.

2.4. Ammoniak

Ammoniak ist nach dem Wasser eines der häufigsten und wichtigsten Moleküle im Weltraum. Mit dem Nachweis seiner Emissionsstrahlung war Ammoniak das erste mehratomige Molekül, welches im Weltraum entdeckt wurde [67]. Inzwischen ist die Liste der eindeutig nachgewiesenen interstellaren Moleküle auf 67 angewachsen.

Gasförmiges Ammoniak ist ein wesentlicher Bestandteil der Atmosphäre des Planeten Jupiter [68]. Aufgrund seiner relativ großen kosmischen Häufigkeit wird es auch auf anderen Planeten und deren Monden vermutet.

Festes Ammoniak kann immer dann erwartet werden, wenn die Temperatur unter der seines Gefrierpunktes (195 K) liegt. Diese ist beinahe bei allen Planeten und Monden des äußeren Sonnensystems der Fall. Festes Ammoniak wird z.B. in Form von kondensierten Wolken und Aerosolen in den oberen Atmosphären der Planeten Jupiter und Saturn erwartet [69,70].

Abgesehen von seiner astrophysikalischen Bedeutung ist festes Ammoniak interessant hinsichtlich seiner Molekular- und

Kristallstruktur. Nach [71] können verschiedene Phasen des festen Ammoniaks bei folgenden Temperaturen beobachtet werden: bei 20 K amorphes Ammoniak, zwischen 80 und 120 K eine intermediäre, metastabile Phase und bei Temperaturen über 120 K kubisches Ammoniak.

Die weitaus häufigsten Untersuchungen (vgl. auch Tab. 2) wurden der kubischen Phase des Ammoniaks gewidmet. Abb. 2 zeigt die entsprechende Kristallstruktur. Sie enthält je Elementarzelle 4 Moleküle. Die Dimension dieser Elementarzelle beträgt bei 171 K $a = 513,8 \text{ pm}$ [72]. Aus den Werten läßt sich eine Dichte von $\rho = 0,834 \text{ g cm}^{-3}$ berechnen.

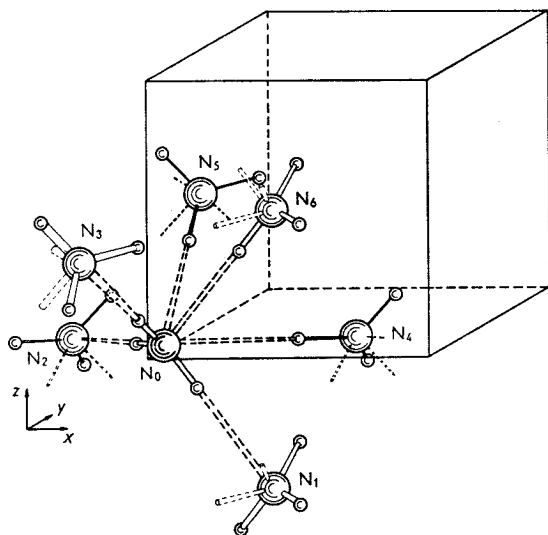


Abb. 2: Kristallstruktur des kubischen Ammoniaks nach [72]

Um jedes NH_3 -Molekül gruppieren sich in einer Entfernung von 340 pm (bei 171 K) sechs weitere NH_3 -Moleküle. Das führt dazu, daß jedes Stickstoffatom von sechs unmittelbar benachbarten Wasserstoffatomen umgeben ist, und zwar von drei kovalent gebundenen innerhalb des eigentlichen Moleküls und von drei Brückenwasserstoffatomen aus verschiedenen benachbarten Molekülen. Durch die Anordnung der ersten drei benachbarten NH_3 -Moleküle in Form eines Dreiecks um das zentrale Stickstoffatom resultiert eine solche Symmetrie, daß jedes Stickstoffatom an drei Wasserstoffbrückenbindungen gleichermaßen teilnimmt [72]. Durch IR-Untersuchungen konnte bewiesen werden, daß die sechs Wasserstoff-

brückenbindungen, die jedes NH_3 -Molekül eingeht, nicht äquivalent sind, da keinerlei Hinweise einer Inversion oder Rotation um die C_3 -Achse des Moleküls gefunden wurden [73]. Bei einer weiteren Abkühlung bleibt die kubische Struktur des Ammoniaks erhalten. Dies bedeutet, daß der oben besprochene Phasenübergang ein irreversibler Prozeß ist. Nur durch eine Erhöhung der Temperatur kann eine Änderung der Struktur stattfinden.

Wird die feste Phase bei tiefen Temperaturen bis zu 20 K gebildet, so besitzt das Ammoniak keine ausreichende Molekularbewegung mehr, um eine regelmäßige Kristallstruktur auszubilden [71]. Es resultiert eine unregelmäßige, amorphe Phase mit der Dichte von $\rho = 0,76 \text{ g cm}^{-3}$ bei 20 K [74]. Ein wichtiges Charakteristikum dieser Phase sind nach [75] die sehr breiten Absorptionsbanden des IR-Spektrums, im Gegensatz zu denen der metastabilen oder kubischen Phase. In dem Temperaturbereich von 80 bis 120 K sollte sich eine intermediäre, metastabile Phase des Ammoniaks ausbilden [71,76]. Diese besteht je nach Temperatur aus einer variablen Mischung von amorpher und kubischer Phase. Sill et al. [76] beobachteten, daß bei einer Temperatur von 80 K maximal 14 % als kubische Phase vorliegt. Die Dichte beträgt bei dieser Temperatur $\rho = 0,87 \text{ g cm}^{-3}$ [74].

Tab. 2 gibt einen Auszug einiger Untersuchungen, die den verschiedenen festen Phasen des Ammoniaks galten, wieder. Durch nachfolgende Untersuchungen konnte bestätigt werden, daß die Spektren und die daraus folgende Phasenzuordnung von F.A. Mauer und H.F. Mc Murdie [78], sowie die von Staats und Morgan [79] nicht korrekt sind, was vermutlich auf Verunreinigungen, hauptsächlich mit Wasser, zurückzuführen ist. Desweiteren liegen auch Hinweise einer nicht reproduzierbaren Verunreinigung bei den Spektren von Uyemura und Maeda vor [81], vgl. [76]. Auf der anderen Seite berichten sieben unabhängige Gruppen [71,73,75,80,82-84] trotz unterschiedlicher Präparationstechnik und Meßmethodik von übereinstimmenden Spektren des festen Ammoniaks (hauptsächlich der kubischen Phase).

Tab. 2: Auszug einiger Untersuchungen der verschiedenen Phasen
des festen Ammoniaks

Literaturstelle		Phase	Untersuchungs- bzw. Meßtemperatur
1925 Mark, Pohland	[77]	kubisch	198 K
1951 Reding, Hornig	[73]	kubisch	83 K
1958 Mauer, Mc Murdie	[78]	metastabil II	77 K
1959 Staats, Morgan	[79]	metastabil I	112 K
		kubisch	150 K
1959 Olovsson et al.	[72]	kubisch	171 K
1971 Wolff et al.	[80]	kubisch	113 K
1972 Uyemura, Maeda	[81]	kubisch	150 K
1972 Binbrek et al.	[82]	metastabil	18 K bzw. 22 K
		kubisch	150 K
1975 Robertson et al.	[83]	kubisch	188 K
1977 Bromberg et al.	[84]	kubisch	202 K bzw. 188 K
1978 Pipes et al.	[75]	amorph	20 K
		metastabil I	80 K
		metastabil II	100 K
1980 Ferraro et al.	[71]	amorph	20 K
		intermediär metastabil	80 K-120 K
		kubisch	> 120 K

Abb. 3 zeigt die IR-Spektren des festen Ammoniaks bei 88 K und 118,5 K mit einer Schichtdicke von 7 μm , nach [76].

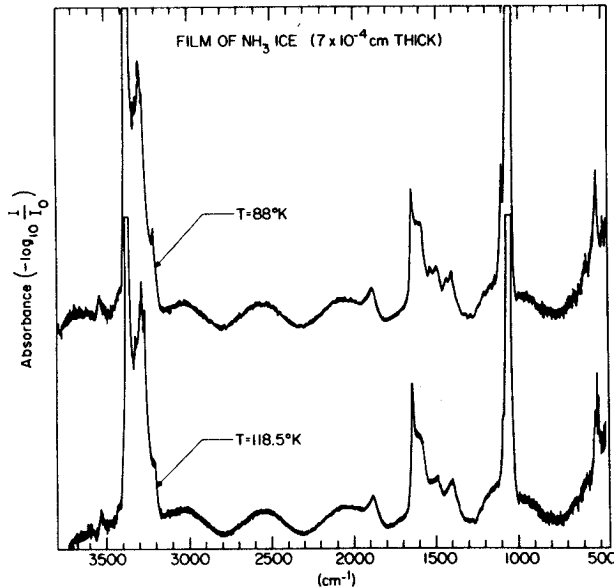


Abb. 3: IR-Spektren des festen Ammoniaks bei 2 verschiedenen Temperaturen, nach [76]

Die Absorptionsbanden können nach [71] folgendermaßen zugeordnet werden:

Position (cm^{-1}) ^a	Intensity (10^5 $\text{cm}^{-1}/\text{mol}$ cm^{-2})	Tentative assignments
82	0.7	
138	1.4	T
180	0.2	T
258	1.0	R
363	150	R
535	7.9	R
600	0.3	
700	0.53	$\nu_2 - \text{L}$ (1057 - 363)
800	0.34	$\nu_2 - \text{L}$ (1057 - 258)
990	0.16	
1057	124	ν_2
1100	1.2	126
1142	0.2	
1155	0.2	
1210	0.5	
1250	0.12	
1300	0.08	
1330	0.16	$\nu_2 + \text{Lattice modes}$
1410	5.9	
1430	2.0	
1490	3.4	
1592	4.0	23
1620	4.0	
1650	11.8	ν_4
1890	5.9	7.5
2000	1.6	
3210	5	ν_1
3280	20	193
3367	40	
3374	128	ν_3
3460	1.6	3.0
3540	1.4	
3730	0.8	1.4
3840	0.6	

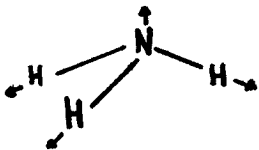
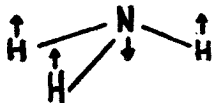
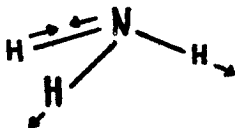
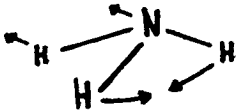
Tab. 3a: Position, Intensitäten und Zuordnung der Absorptionsbanden im IR-Spektrum des festen Ammoniaks in der kubischen Phase, nach [71]

^aDie fundamentalen Absorptionsbanden sind unterstrichen

L = Gitterschwingung
T = Translation
R = Rotation

Die fundamentalen Schwingungen des Ammoniaks können folgendermaßen dargestellt werden:

Tab. 3b: Darstellung der fundamentalen Schwingungen des Ammoniaks, nach [68].

ν_1	sym. Valenzschwingung	
ν_2	sym. Deformationsschwingung	
ν_3	asym. Valenzschwingung	
ν_4	asym. Deformationsschwingung	

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Reinigung des Ammoniaks

Das für die Experimente benötigte technische Ammoniak (Reinheitsgrad 99,8 %) wurde von der Firma Messer Griesheim bezogen. Die zur Reinigung verwendete evakuierbare Anordnung ist in Abb. 4 schematisch dargestellt.

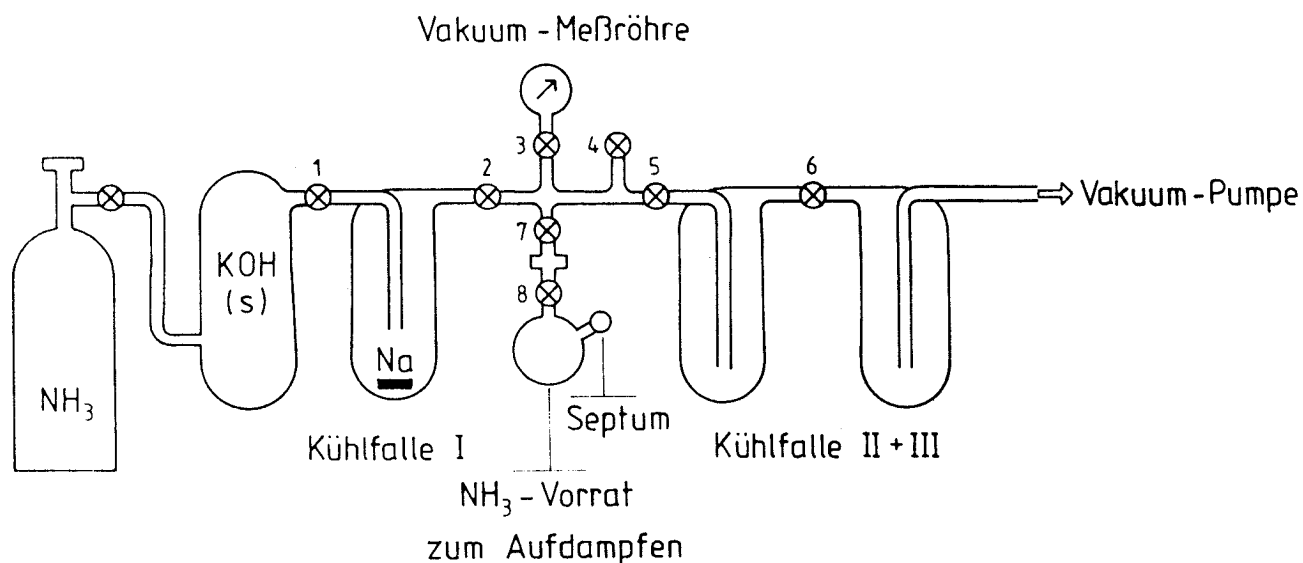


Abb. 4: Apparativer Aufbau zur Reinigung des Ammoniaks

Um das Ammoniak von eventuell vorhandenem CO_2 zu befreien, wurde es über festes Kaliumhydroxid geleitet und anschließend in der Kühlfalle I durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Dabei blieb der Hahn 2 geschlossen. Das sich in der Kühlfalle I befindende metallische Natrium löste sich unter Bildung einer "blauen Lösung" auf und reagiert mit anhaftenden Wasserspuren zu Natronlauge. Nach Beenden des Kondensierens wurde das Kühlbad entfernt und unter den ebenfalls evakuierten Rundkolben gestellt. Bei geöffnetem Hahn 2 (Hahn 5 geschlossen) wurde das Ammoniak durch langsame Erwärmung auf Raumtemperatur

in den Rundkolben überführt. Bei einigen Versuchen wurde auch 99,999 %-iges Ammoniak der Firma Messer-Griesheim ohne vorherige Reinigung verwendet.

3.2. Kryostat und Aufdampfvorrichtung

Das Ionenimplantationsexperiment (Bestrahlung an der "Serviceline" des Instituts für Festkörperforschung) und die spektroskopische Untersuchung konnten aufgrund räumlich getrennter Labors nicht "on-line" durchgeführt werden. Daher wurde ein leichttransportabler Polykryostat der Firma L'Air Liquide verwendet. Dieser konnte sowohl in der Bestrahlungseinheit, wie auch im optischen Strahlengang des Spektrometers leicht justiert werden. Während der Bestrahlung befand sich der Kryostat in einem Kreuzstück, in dem der Kopf vom Körper des Kryostaten abgezogen werden konnte (vgl. Abb. 8). Nach der Bestrahlung wurde dieser wieder aufgesetzt, und es erfolgte der Rücktransport zur spektroskopischen Messung.

Der Grundkörper des Kryostaten besteht aus einem inneren zylindrischen 2-Liter Tank für flüssiges Helium und einem um diesen liegenden 5-Liter Tank für flüssigen Stickstoff. Die kalten Bestandteile des Kryostaten sind aus OFHC-Kupfer gefertigt, alle anderen aus Edelstahl 321. Für die besonderen Ansprüche war es notwendig den Kryostat zu umbauen [85]. Abb. 5 zeigt schematisch die Anordnung in der älteren Fassung.

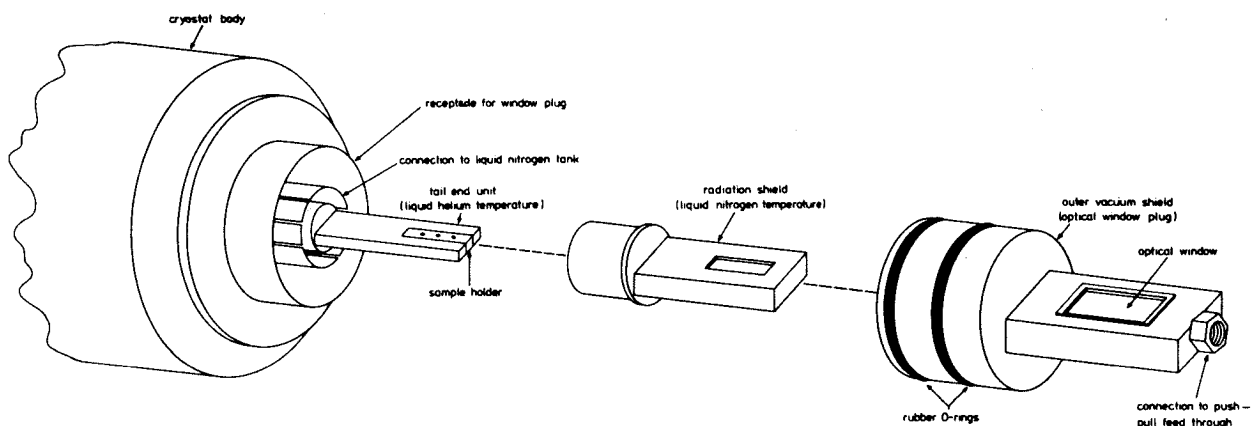


Abb. 5: Schemazeichnung des Kryostatenkopfes, nach [85]

Der Helium-Kühlfinger (20x16x115 mm) ist mit dem Unterteil des Vorratsbehälters für flüssiges Helium über einen Flansch verbunden. Die benötigte Dichtigkeit und Wärmeleitung wird über einen Indium-Dichtungsring erzielt. In der hier verwendeten Anordnung ist der Helium-Kühlfinger mit 2 Widerständen zur Temperaturmessung versehen. Weiterhin enthält er eine rechteckige Öffnung (10x16 mm). Auf diese wurde mit Hilfe von 2 Klemmen ein KBr-Einkristall (ca. 14x22x1 mm) montiert, der als Unterlage für die aufzudampfende Eisschicht diente. Zwischen den Kontaktstellen von Kühlfinger und Einkristall wurde Leitsilberpaste aufgetragen, um eine gute Wärmeleitung zu gewährleisten. Der innere Kühlfinger ist von einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Wärmeschild umgeben. Dieses Wärmeschild enthält 2 Öffnungen (30x20 mm) für den optischen Durchgang.

Ein äußerer Teil kann als Vakuummantel direkt über diese Anordnung gestülpt werden. Dieser Kryostatenkopf, versehen mit der Aufdampfvorrichtung ist in Abb. 6 dargestellt, vgl. auch [14]. Er enthält drei Fenster. Die zwei gegenüberliegenden sind mit KBr-Platten (17x32x4 mm) abgedichtet und dienen dem optischen Durchgang. Das seitliche Fenster ist mit einem Quarzglas (17x32x4 mm) verschlossen und ermöglicht eine visuelle Kontrolle.

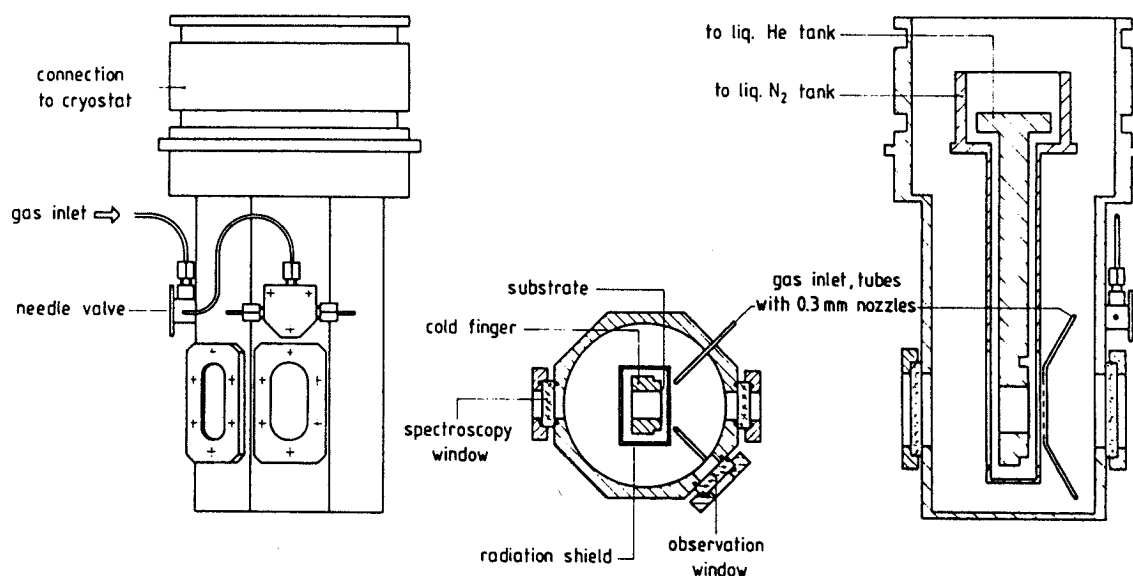


Abb. 6: Schemazeichnung des Kryostatenkopfes mit der Aufdampfvorrichtung

Die Fenster sitzen in Rahmen, die mit 6 Schrauben gleichmäßig und spannungsfrei angezogen werden. Die Abdichtung zwischen Probenkopf und Rahmen wird von zwei O-Ringen übernommen. Die Fenstereinheit ist mit der Vorrichtung für das Aufdampfen von Ammoniakdampf versehen. Hierzu taucht eine Stahlkapillare in den Gasraum eines evakuierten und mit gereinigtem Ammoniak gefüllten Kolbens ein. Mit einem Nadelventil kann die Zufuhr des NH_3 -Dampfes variiert oder unterbrochen werden. Mittels einer Stahlkapillare wird der NH_3 -Dampf in ein T-Stück geführt, wo eine Halbierung des Dampfstromes erfolgt. Durch zwei weitere T-Stücke, jeweils ober- und unterhalb des Fensters wird eine nochmalige Halbierung des Zustroms erreicht. Hierdurch wird eine beidseitige Gaszufuhr ermöglicht. Die beiden Stahlkapillaren werden in den Probenkopf hineingeführt und verlaufen beidseitig parallel zum KBr-Einkristall, außerhalb des Strahlenganges. Die 11 Gasdüsen je Kapillare besitzen einen variierenden Durchmesser von 0,2 mm an den oberen und unteren Teilen der Kapillaren und bis 0,4 mm in der Mitte. Sie sind auf den Kristall gerichtet.

In einer früheren Anordnung [14] erfolgte die Gaszufuhr nur einseitig und die Gasdüsen hatten alle den gleichen Durchmesser von 0,3 mm. Dieses hatte inhomogene Eisschichten zur Folge. Durch die beidseitige Gaszufuhr und den variierenden Gasdüsendurchmesser wurden diese Probleme beseitigt und eine gleichmäßige Bedampfung des Kristalls gewährleistet.

3.3. Temperatur- und Ionenstrommessung

Zur Messung der Temperatur standen folgende Widerstände zur Verfügung:

- a) für $T \geq 30 \text{ K}$ ein Platinwiderstand der Fa. Degussa/Hanau,
 $R(272 \text{ K}) = 100 \Omega$
- b) für $T \leq 35 \text{ K}$ ein Kohlewiderstand, $R(273 \text{ K}) = 100 \Omega$

In eigens gefräste Kanäle des Helium-Kühlfingers wurden die beiden Meßwiderstände mit Hilfe von STYCAST, einem Zweikomponentenharz, befestigt. Dieses Stycast hat den Vorteil gut wärmeleitend, aber sehr schlecht elektrisch leitend zu sein. Außerdem ist es relativ vakuumfest. Die Messung erfolgte über eine sogenannte Vierpunkt-Widerstandsmessung. Hierbei wird ein konstanter Strom von $100 \mu\text{A}$ (bei $T \geq 30 \text{ K}$) oder $10 \mu\text{A}$ (bei $T \leq 35 \text{ K}$) durch den Platin- bzw. Kohlewiderstand geschickt. Der sich je nach Temperatur ergebende Widerstandswert wird gemessen und die zugehörigen Temperaturwerte aus Eichkurven abgelesen. Um eine Vierpunkt-Widerstandsmessung ausführen zu können, müssen je Widerstand vier dünne lackisolierte Kupferdrähte ($d = 0,1 \text{ mm}$) in Windungen um den He- bzw. N_2 -Finger gelegt werden. Der Vorteil besteht darin, daß der Drahtwiderstand nicht mitgemessen wird.

Da es sich bei der Probe um einen Nichtleiter handelt, ist eine exakte Temperaturmessung der NH_3 -Schicht natürlich nicht möglich. Aufgrund früherer Abschätzungen der Wärmeleitkonstanten [35] kann aber davon ausgegangen werden, daß die Temperatur der Probe nicht wesentlich über der des Kryostatenfingers liegt. Während der Bestrahlung mit $250 \text{ keV } ^{12}\text{C}^+$ -Ionen bei Strahlströmen bis zu $6 \mu\text{A}$ wurden Temperaturerhöhungen des Kühlfingers um maximal 2 K beobachtet.

Zur Messung der Ionenstromstärke wurde ein Kupferplättchen (Cu-Be-Bronze) mit einer Fläche von 1 cm^2 verwendet. Dieser wurde an den oberen Teil der Öffnung des Stickstoffwärmeschildes montiert (s. Abb. 7), so daß der Strahl (aufgeweitet und gewobbelt) ungehindert die Probe und das Meßplättchen erreichen konnte.

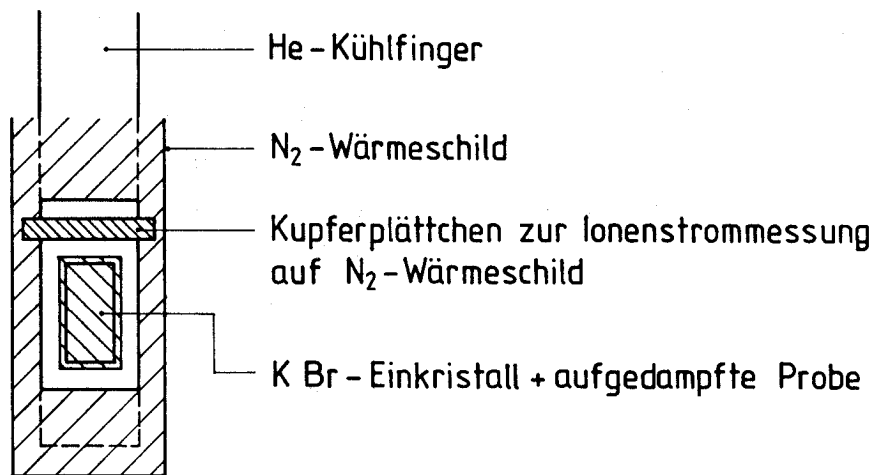


Abb. 7: Anordnung des Kupferblättchens an das N₂-Wärmeschild zur Ionenstrommessung

Mit Hilfe eines Zählers am Ionenbeschleuniger konnten so die genauen Ionengesamtdosen pro cm² der Probe gemessen werden.

3.4. Ionenimplantationsexperiment

Die Implantation von $^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen in gefrorenem Ammoniak erfolgte am 400 kV-Beschleuniger der Fa. Nucletec im Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich. Die $^{12}\text{C}^+$ -Ionen wurden in der Quelle aus einem Gasgemisch von je 50 % CO₂ natürlicher Isotopenmischung und Ne erzeugt. Für die Erzeugung von $^{20}\text{Ne}^+$ wurde Ne natürlicher Isotopenzusammensetzung direkt eingeleitet. In der Quelle wurden die Gasatome ionisiert und anschließend mittels eines elektrischen Feldes aus der Kammer extrahiert. Im Bieungsbereich der Apparatur erfolgte die Separation der Ionen nach Masse und Ladung durch einen Ablenkmagneten. Nach diesem Reinigungsprozeß wurde der Strahl auf 250 keV beschleunigt und anschließend durch elektrostatische Quadrupollinsen fokussiert. Bei Temperaturen von 77 K bzw. 8-9 K und einem Vakuum von 10^{-6} mbar konnte ein relativ stabiler Ionenstrom von $4-6 \mu\text{A cm}^{-2}$ bzw. $0,3-0,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ erreicht werden.

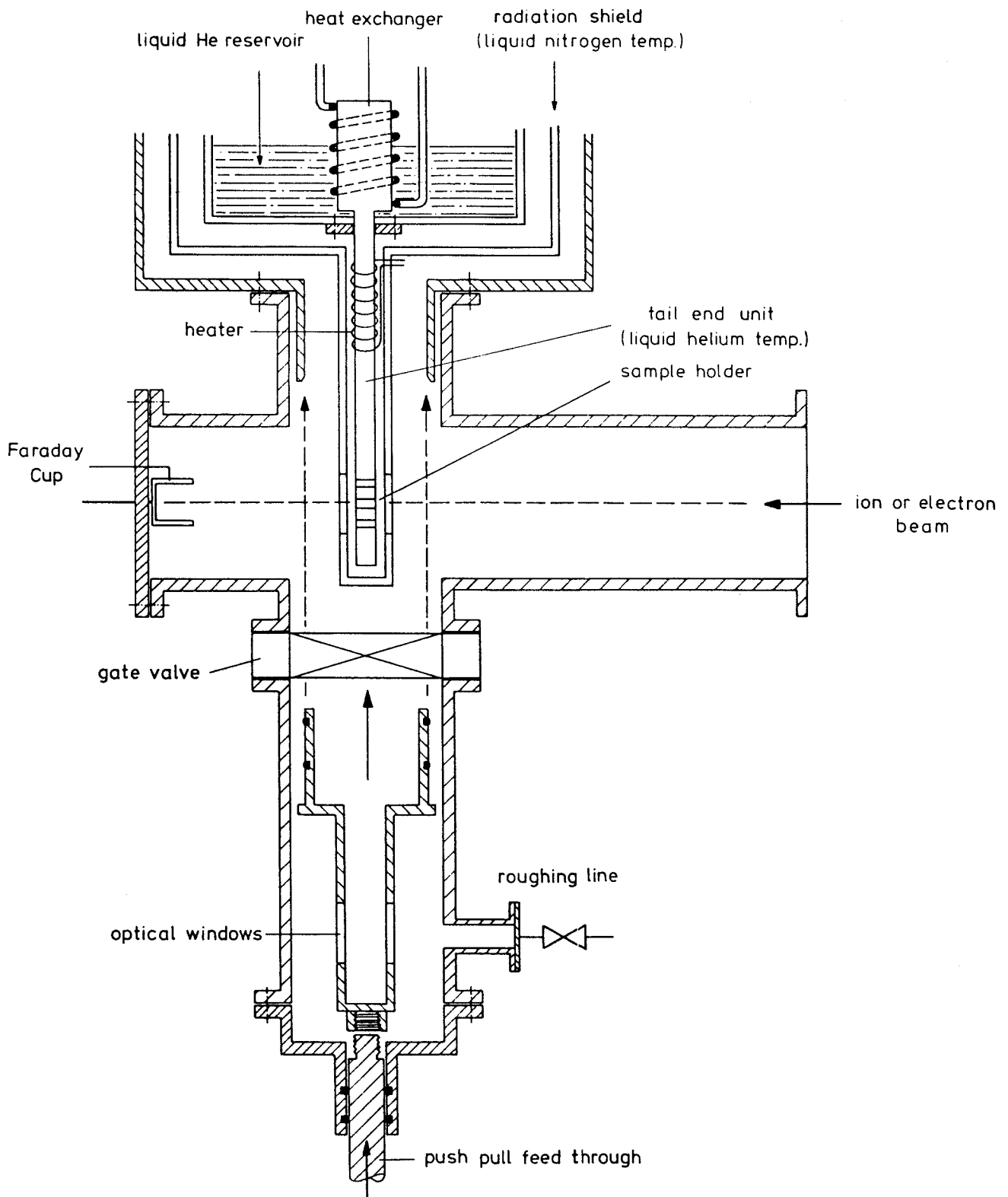


Abb. 8: Aufhängung des Kryostaten in der Bestrahlungseinheit (Kreuzstück), nach [85]

Während der Bestrahlung befand sich der Kryostat in einem 4-Inch-Kreuzstück, welches an das Strahlrohr des Beschleunigers angeschlossen war (s. Abb. 8). Der untere Zylinder des Kreuzstückes ist verlängert und konnte mit Hilfe eines VAT-Schiebers vom übrigen Vakuumsystem abgesperrt werden. Durch das Abziehen des Kryostatenkopfes während der Bestrahlung konnten Bestrahlungsdefekte in den optischen Fenstern verhindert werden.

3.5. Optische Spektroskopie und NH₃-Standardspektren

Der spektroskopischen Untersuchung dienten ein IR-Spektrometer 4260 und ein UV-5270 UV-VIS-NIR-Doppelchromator der Firma Beckman -Instruments. Beide Geräte sind mit einer verstellbaren Halterung für den Kryostaten versehen, damit dieser im optischen Strahlengang exakt justiert werden konnte. Um Lichtverluste, die durch Streuung und Reflexion an der Kristallmatrix und dem Kühlfinger entstehen, zu kompensieren, wurde für den Referenzstrahl ein dem He-Kühlfinger ähnlicher Kupferfinger konstruiert. Dieser enthält ebenfalls eine Öffnung (10x16 mm), auf die ein KBr-Einkristall mit Leitsilberpaste montiert war. Zusätzlich enthält er zwei analoge KBr-Fenster des Kryostatenkopfes.

Die Messungen mit dem IR-Spektrometer wurden in Transmission in dem Wellenlängenbereich von 4000 bis 200 cm⁻¹ durchgeführt. Die Auflösung des Gerätes beträgt bei 2400 cm⁻¹ 0,7 cm⁻¹ und bei 1000 cm⁻¹ 0,3 cm⁻¹. Zunächst wurden Übersichtsspektren von dem leeren Substratkristall (KBr-Einkristall) bei Raumtemperatur und im gekühlten Zustand aufgenommen. Hierdurch sollten Verunreinigungen auf dem KBr-Einkristall ausgeschlossen werden. Ansonsten war es unumgänglich, den Kristall nochmals, wie vor jedem neuen Experiment, mit einem speziellen Polierwerkzeug zu reinigen. Alle Übersichtsspektren wurden mit einem Wellenzahlvorschub von 600 cm⁻¹ min⁻¹ aufgenommen. Jeweils nach dem Aufdampfen von NH₃ und nach der Bestrahlung

wurde erst ein Übersichtsspektrum und dann ein Feinspektrum mit einem Wellenlängenvorschub von 50 bzw. 20 $\text{cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen.

Abb. 9 zeigt typische IR-Spektren von NH_3 -Eis bei 8 K und 77 K. Sie wurden beide mit einem Wellenzahlvorschub von 50 $\text{cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen. Die Schichtdicke der NH_3 -Eisschicht beträgt bei 8 K 9,36 μm und bei 77 K 5,36 μm .

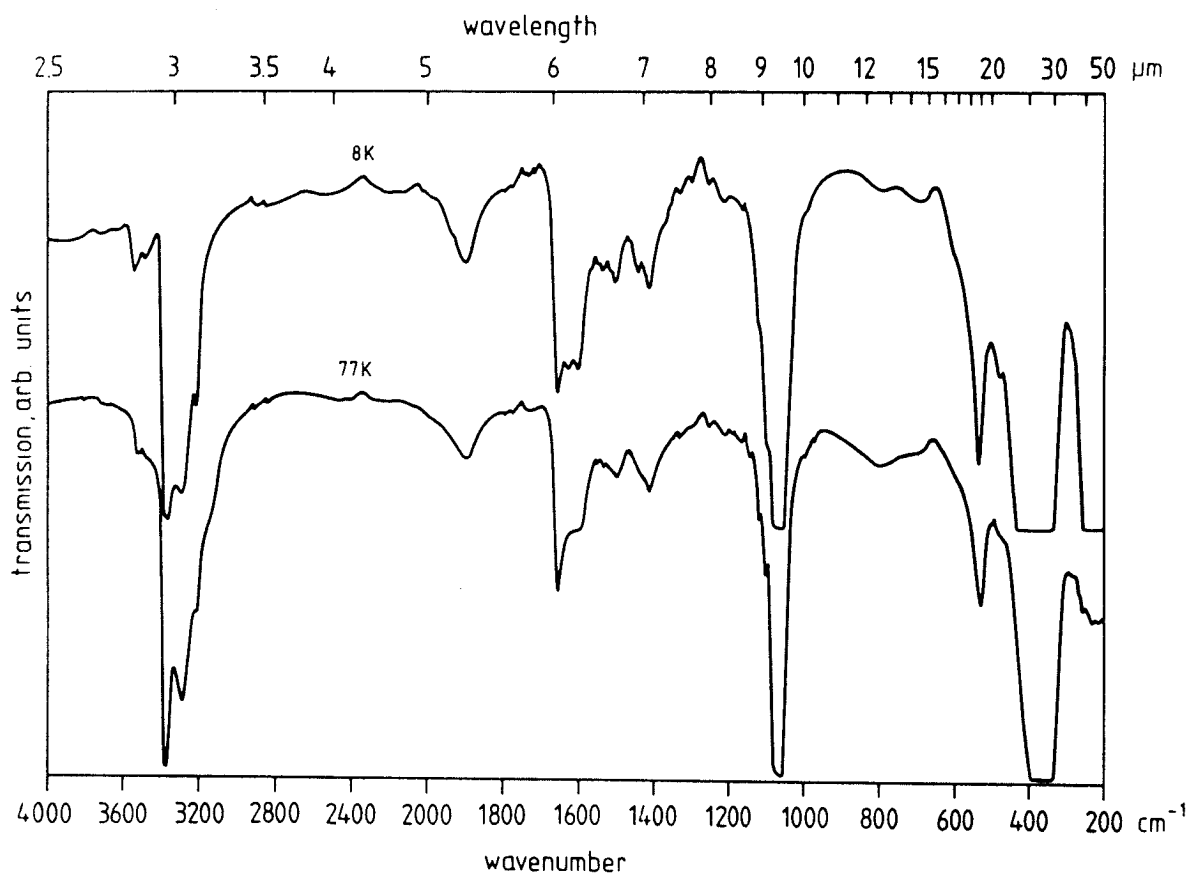


Abb. 9: IR-Spektren von NH_3 -Eis bei 8 K und bei 77 K
(Schichtdicke 9,36 μm bzw. 5,36 μm)

Die intensivsten Absorptionsbanden konnten folgendermaßen zugeordnet werden (vgl. auch Tab. 3).

Tab. 4: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des Ammoniaks bei 8 K und 77 K, nach [71]. Für die Intensitätsangaben vgl. Kap. 10. ANHANG.

Lage der Absorptionsbanden in cm^{-1} bei		Zuordnung
8 K	77 K	
3542 m	3538 w	ν_1 + Rotationsgitterschwingung
3370 vs	3375 vs	ν_3 asym. Valenzschwingung
3290 s	3290 s	$2\nu_4$ Obertonschwingung
3210 s	3220 s	ν_1 sym. Valenzschwingung*
1890 m	1890 m	ν_4 + ν_5 Kombinationsschwingung
1655 s	1652 s	ν_4 asym. Deformationsschwingung
1600 m		} Kombination von ν_2 und Rotations-/Translationsgitterschwingungen**
1505 m	1495 m	
1415 m	1410 m	
1120 m	1120 sh	
1100 m	1100 sh	
1065 vs	1065 vs	ν_2 sym. Deformationsschwingung
535 s	535 s	ν_5 Rotationsgitterschwingung
385 vs	385 vs	Rotationsgitterschwingung

* mit einem möglichen Betrag der $2\nu_4$ -Bande [74,80]

** oder Differenzbanden von ν_4 und Rotations-/Translationsgitterschwingungen [83]

Aus Abb. 9 wird ersichtlich, daß die einzelnen Banden im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} bei 8 K blau-verschoben und wesentlich stärker ausgeprägt sind als bei 77 K (dieses ist nicht immer der Fall, vgl. Abb. 12-18, der Grund dafür ist ersichtlich in der Güte der aufgedampften NH_3 -Eisschicht

zu finden). Geringe Rot-Verschiebungen bei 8 K weisen die Maxima der Banden bei 3370 cm^{-1} und bei 3210 cm^{-1} auf, während die Maxima der Banden bei 3542 cm^{-1} und bei 1655 cm^{-1} blau-verschoben sind.

Die aufgedampften NH_3 -Schichten waren bei 77 K transparenter als bei 8 K. Bei der tiefen Temperatur von 8 K konnte es passieren, daß die aufgedampfte NH_3 -Schicht rissig wurde und großflächig vom KBr-Kristall abfiel. Um dieses weitestgehend zu verhindern, war es notwendig vor jedem neuen Experiment den KBr-Einkristall sorgfältig zu reinigen. Dadurch sollten Verunreinigungen, die eventuell als Kristallisationskeime wirken könnten, und somit eine schlagartige, unregelmäßige Ausbildung der NH_3 -Schicht zur Folge hätten, beseitigt werden. Begünstigend auf eine gleichmäßige, festanhaftende NH_3 -Schicht wirkte sich auch aus, wenn der leere Substratkristall über einige Stunden unter gutem Vakuum gehalten wurde, und letztendlich ein sehr langsames Aufdampfen des Ammoniaks.

Die Messungen mit dem UV-Spektrometer wurden in Absorption im Wellenlängenbereich von 850 bis 200 nm durchgeführt. Die Auflösung des Gerätes war in diesem Bereich besser als 0,05 nm, die Wellenlängengenauigkeit betrug $\pm 0,1\text{ nm}$. Hier wurden nur Spektren von Proben nach der Bestrahlung aufgenommen. Der Wellenlängenvorschub betrug jeweils 4 nm s^{-1} .

3.6. Bestimmung der NH_3 -Schichtdicken aus den IR-Spektren

Zur Bestimmung der Schichtdicke des aufgedampften NH_3 -Eises wurden zunächst IR-Spektren in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit aufgenommen (vgl. Abb. 10). Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes konnte die Schichtdicke berechnet werden. Es gilt allgemein:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x)$$

Der Absorptionskoeffizient α läßt sich durch:

$$\alpha = 4\pi k \bar{\nu} \text{ ausdrücken (vgl. z.B. [20,68]).}$$

Mit $\frac{I}{I_0} = T$ ergibt sich dann:

$$\ln T = -4\pi k \bar{\nu} x \hat{=} \ln T = -\alpha x$$

α = Absorptionskoeffizient, aus [83]

x = Schichtdicke

k = Extinktion

$\bar{\nu}$ = Wellenzahl

T = Transmission

Für die Berechnung wurden die Peakmaxima bei $\bar{\nu} = 1890 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Die Absorptionen der anderen Banden des festen Ammoniaks waren ungeeignet, da sie bei den entsprechend hohen Eisschichten zu stark waren.

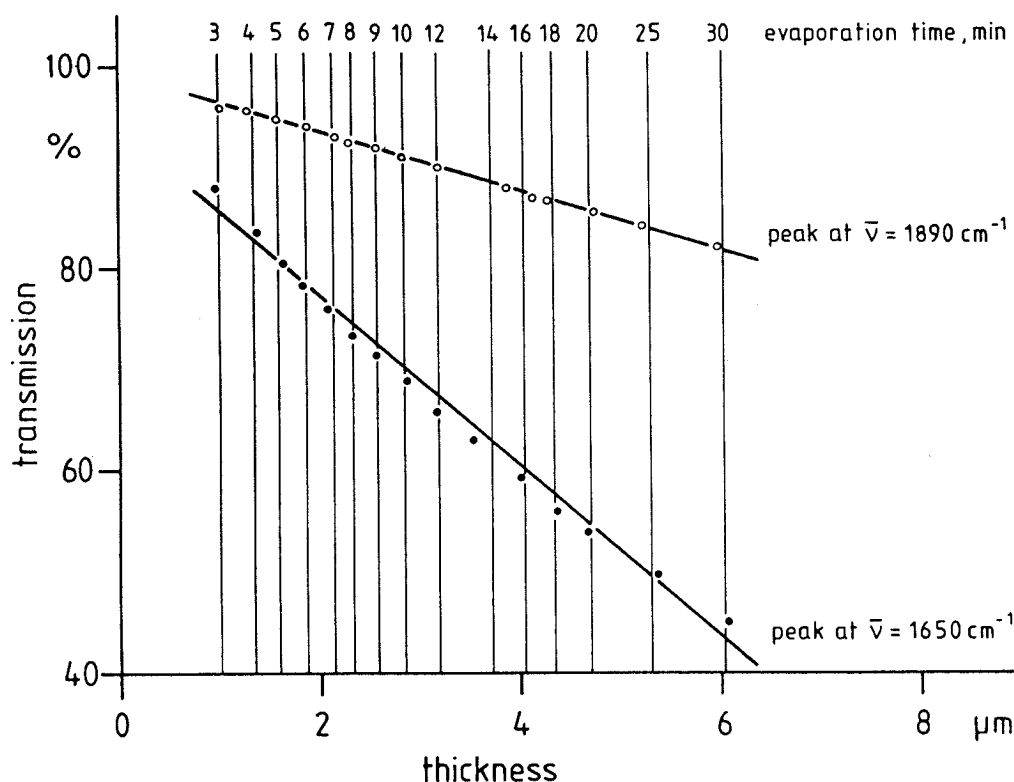


Abb. 10: Bestimmung der Schichtdicke des aufgedampften NH_3 -Eises über die Transmission und die Aufdampfzeit

In Abb. 11 ist die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit bei 77 K dargestellt.

Es stellt sich heraus, daß die Schichtdicken für eine bestimmte Aufdampfzeit sehr unterschiedlich waren (vgl. auch Abb. 10). Ein entscheidender Faktor für die Schnelligkeit des Aufdampfens war die Güte des Vakuums und die Volumenmenge des Ammoniaks innerhalb seines Vorratsbehälters. Weitere Einflußfaktoren könnten die Temperatur des Probenhalters, sowie die Durchlässigkeit der Kapillaren und Düsen sein.

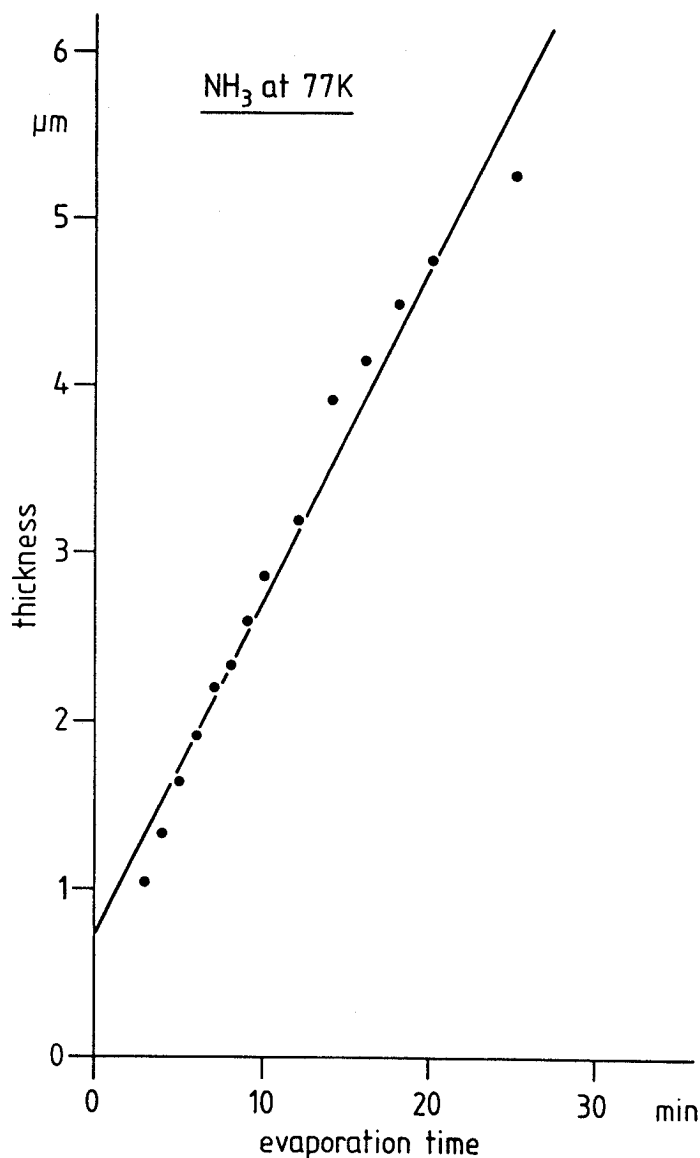


Abb. 11: Abhängigkeit der NH_3 -Schichtdicke von der Aufdampfzeit bei 77 K

4. DIE OPTISCHEN SPEKTREN VOR UND NACH DER BESTRAHLUNG MIT $^{12}\text{C}^+$ - BZW. $^{20}\text{Ne}^+$ -IONEN

Nach der Ionenimplantation von 250 keV $^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen in NH_3 -Eis bei Temperaturen von 8-9 K bzw. 77 K wurden einige neue Absorptionsbanden im IR-Bereich nachgewiesen. In Tab. 5 sind die Versuchsparameter der einzelnen Experimente aufgeführt. In den darauf folgenden Abbildungen 12-18 sind jeweils die IR-Spektren vor und nach der Bestrahlung abgebildet.

Die hier dargestellten Spektren wurden mit einem unterschiedlichen Wellenzahlvorschub aufgenommen, da bei einigen Experimenten während der Aufnahme des Feinspektrums nach der Bestrahlung ein plötzlicher Vakuumeinbruch, und somit eine rapide Temperaturerhöhung die Spektren unbrauchbar machten.

Tab. 5: Versuchsparameter der Experimente 1 bis 7

Versuch	Temp. [K]	Aufdampfzeit [min]	Schichtdicke vor [μm]	Schichtdicke nach [μm]	Impl. Zeit [min]	Fluß [μA cm ⁻²]	Dosis [10 ¹⁶ Ionen cm ⁻²]
1	77	50	7.63	3.18	59	4-6	2.0
2	77	28	4.53	0.54	95	4-6	3.0
3	8	24.5	4.26	1.71	113	0.5 -0.6	2.5
4	8	25	7.02	4.64	34	0.08-0.11	0.37
5	8	2	9.36	6.41	36	0.3 -0.4	0.47
6	9	29	11.42	6.21	89	0.1 -0.3	0.67
7	8	7	7.02	2.42	28	0.5 -0.7	0.53

1-6 : Implantation mit ¹²C⁺
7 : Implantation mit ²⁰Ne⁺

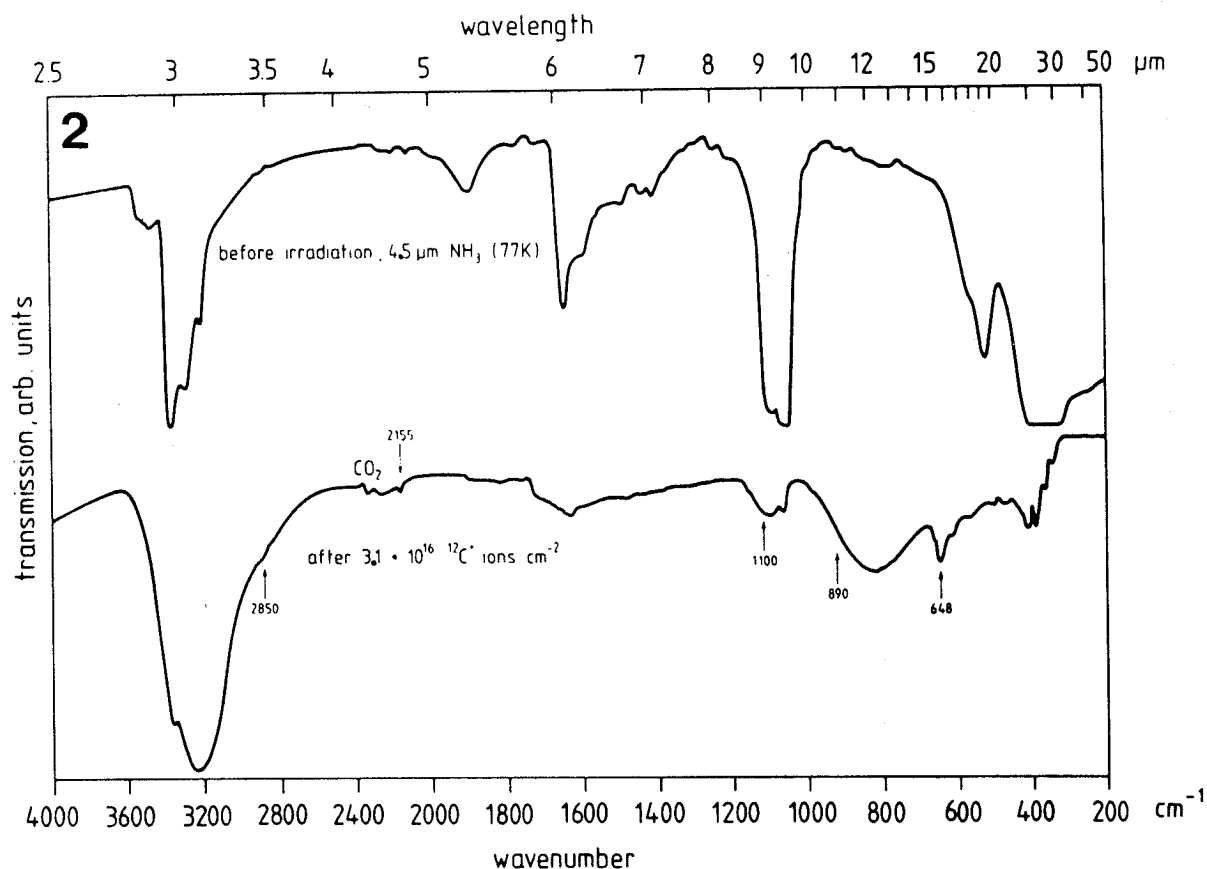
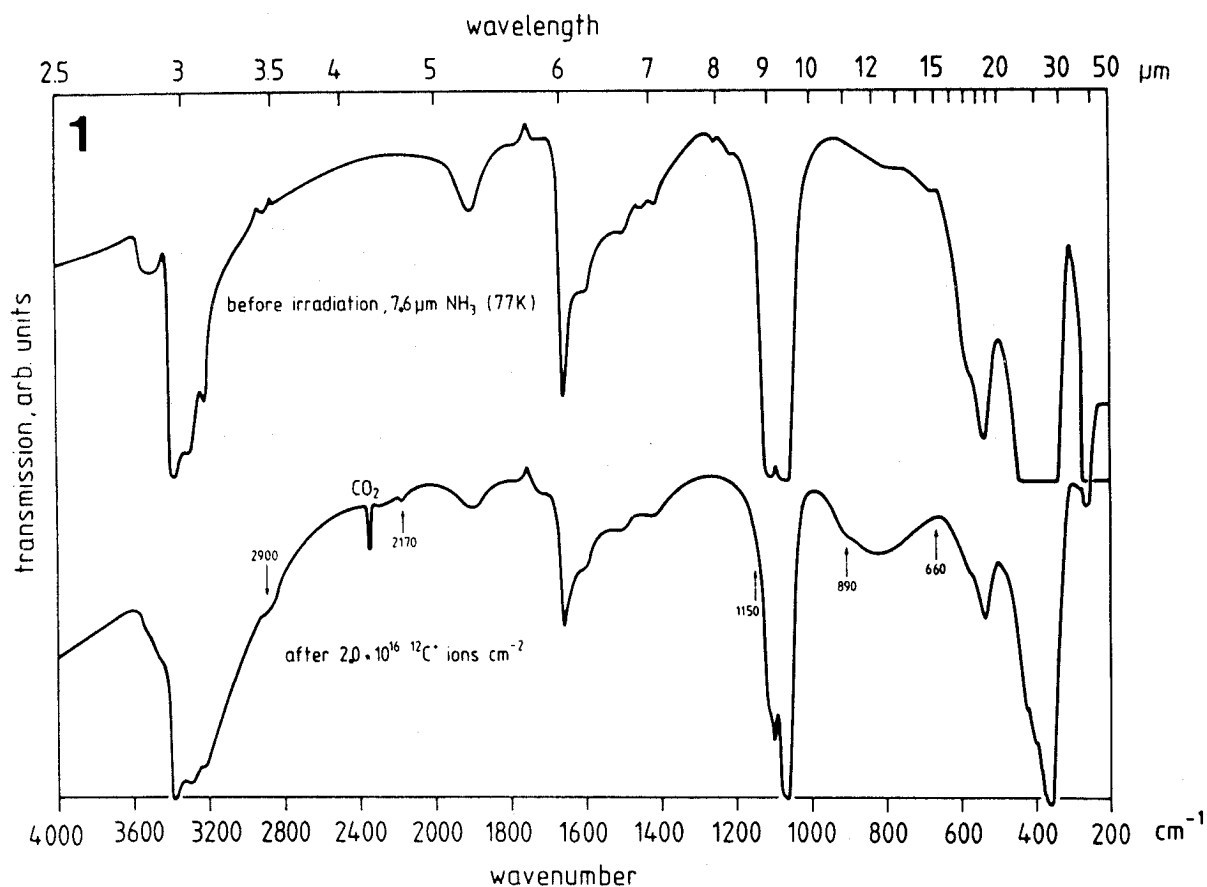


Abb. 12 und Abb. 13: IR-Spektren von NH_3 -Eis vor und nach der Bestrahlung mit $250 \text{ keV-}^{12}\text{C}^+$ -Ionen bei 77 K (Versuch 1-Vorschub $20 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Versuch 2-Vorschub $600 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

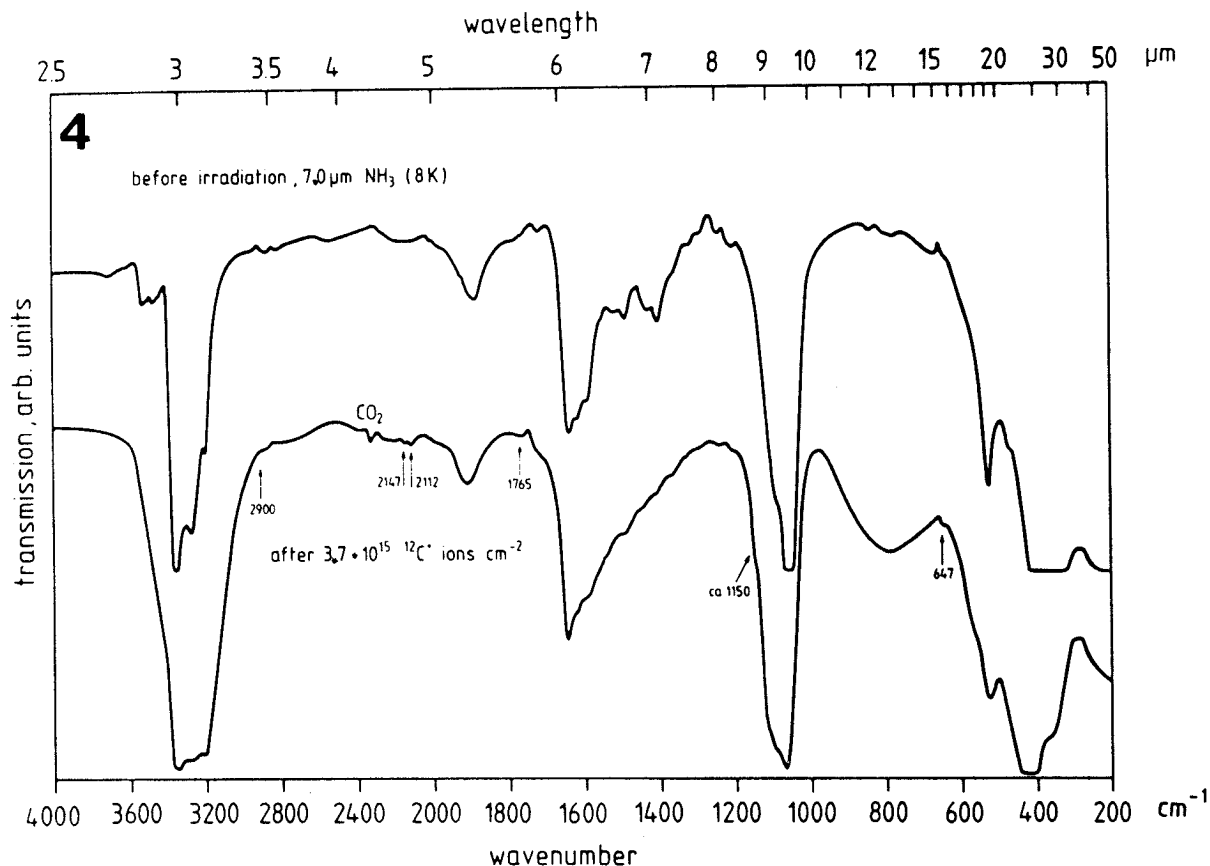
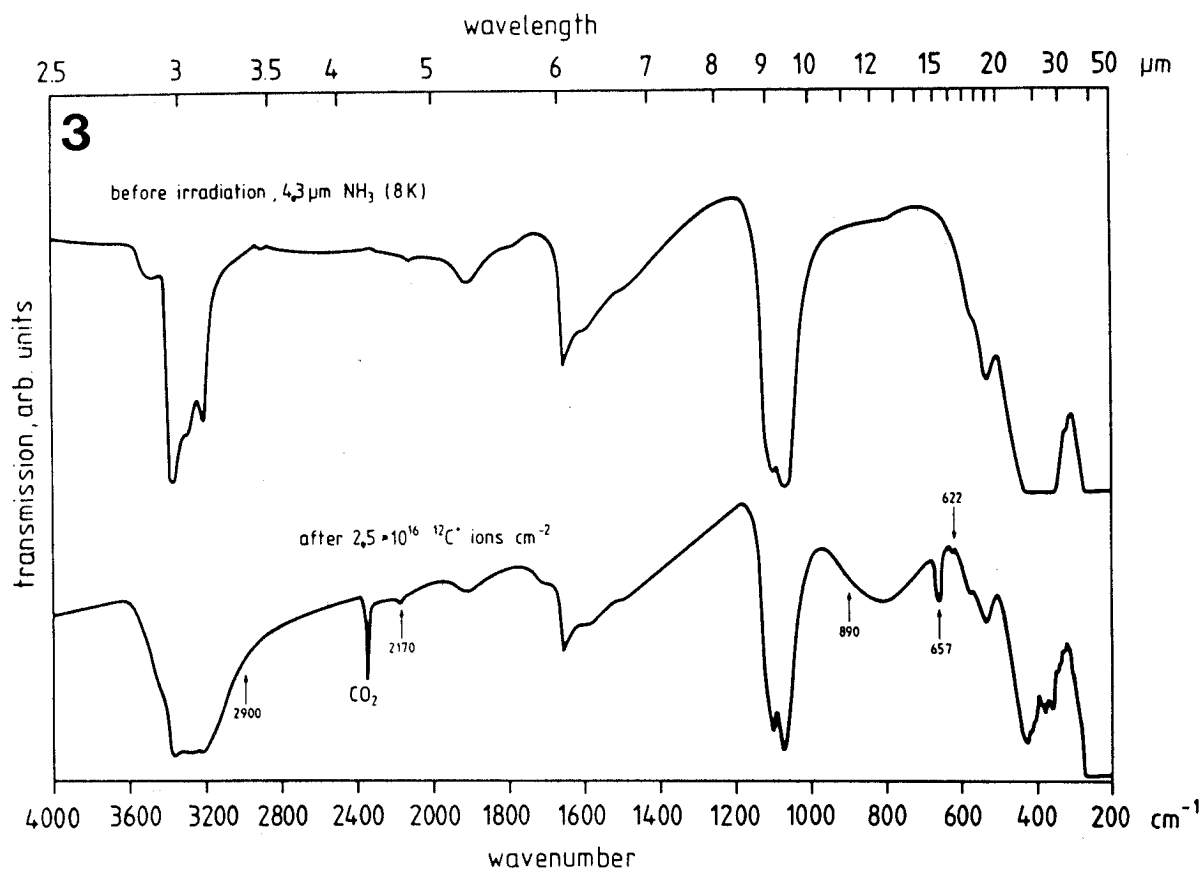


Abb. 14 und Abb. 15: IR-Spektren von NH_3 -Eis vor und nach der Bestrahlung mit $250 \text{ keV-}^{12}\text{C}^+$ -Ionen bei 8 K (Versuch 3-Vorschub $50 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Versuch 4-Vorschub $600 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

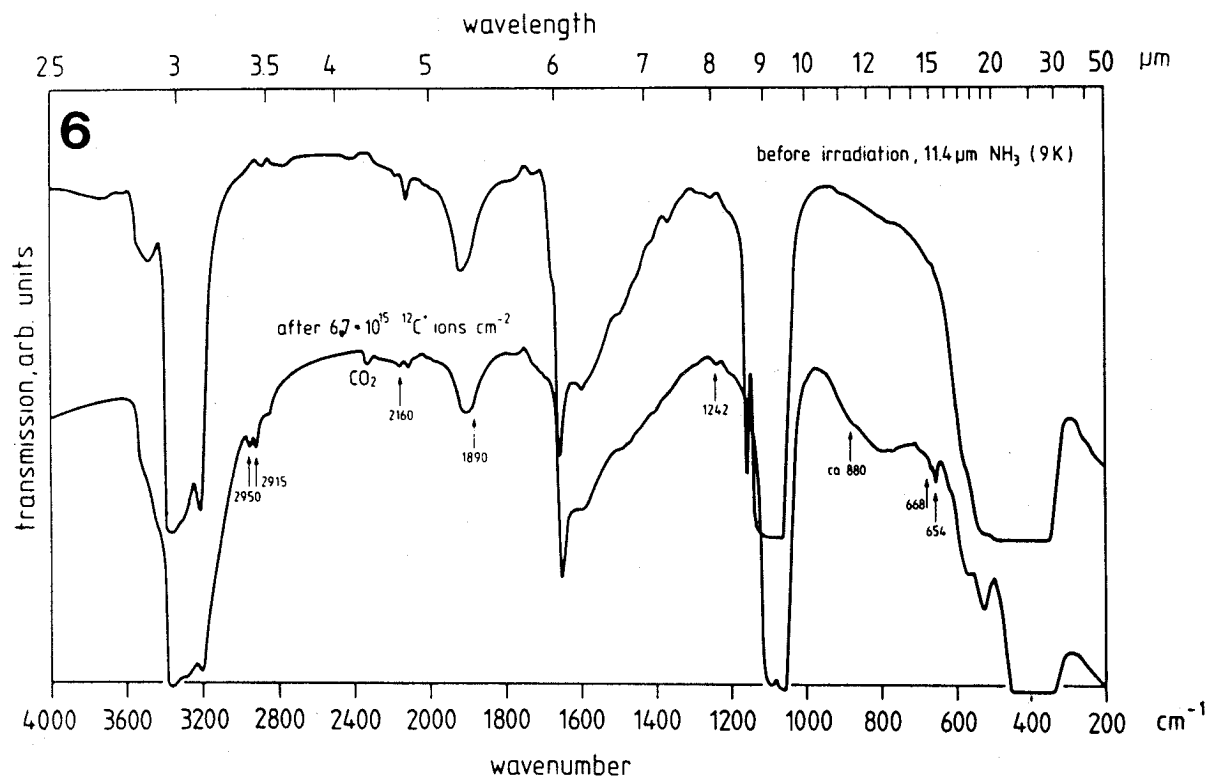
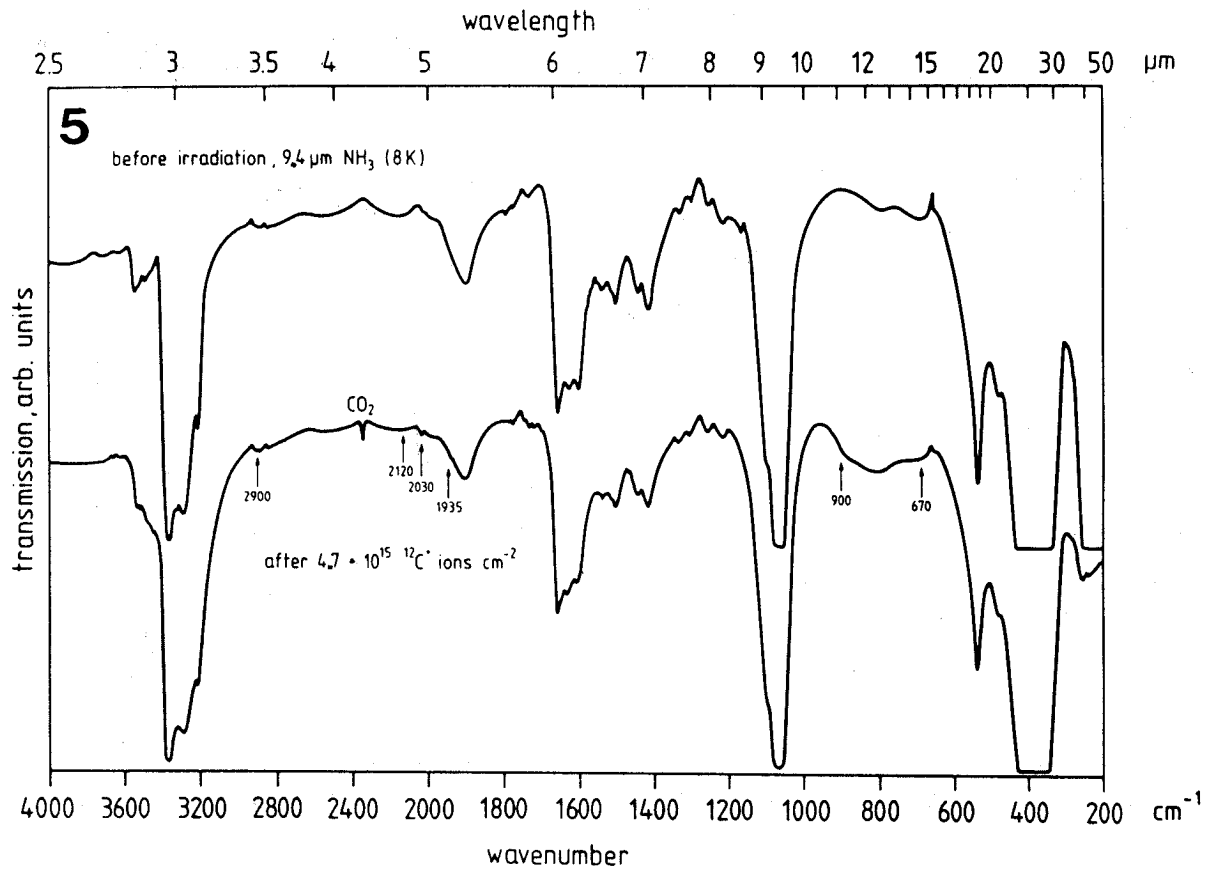


Abb. 16 und Abb. 17: IR-Spektren von NH_3 -Eis vor und nach der Bestrahlung mit $250 \text{ keV } ^{12}\text{C}^+$ -Ionen bei 8 bzw. 9 K (Versuch 5-Vorschub $50 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Versuch 6-Vorschub $600 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$),

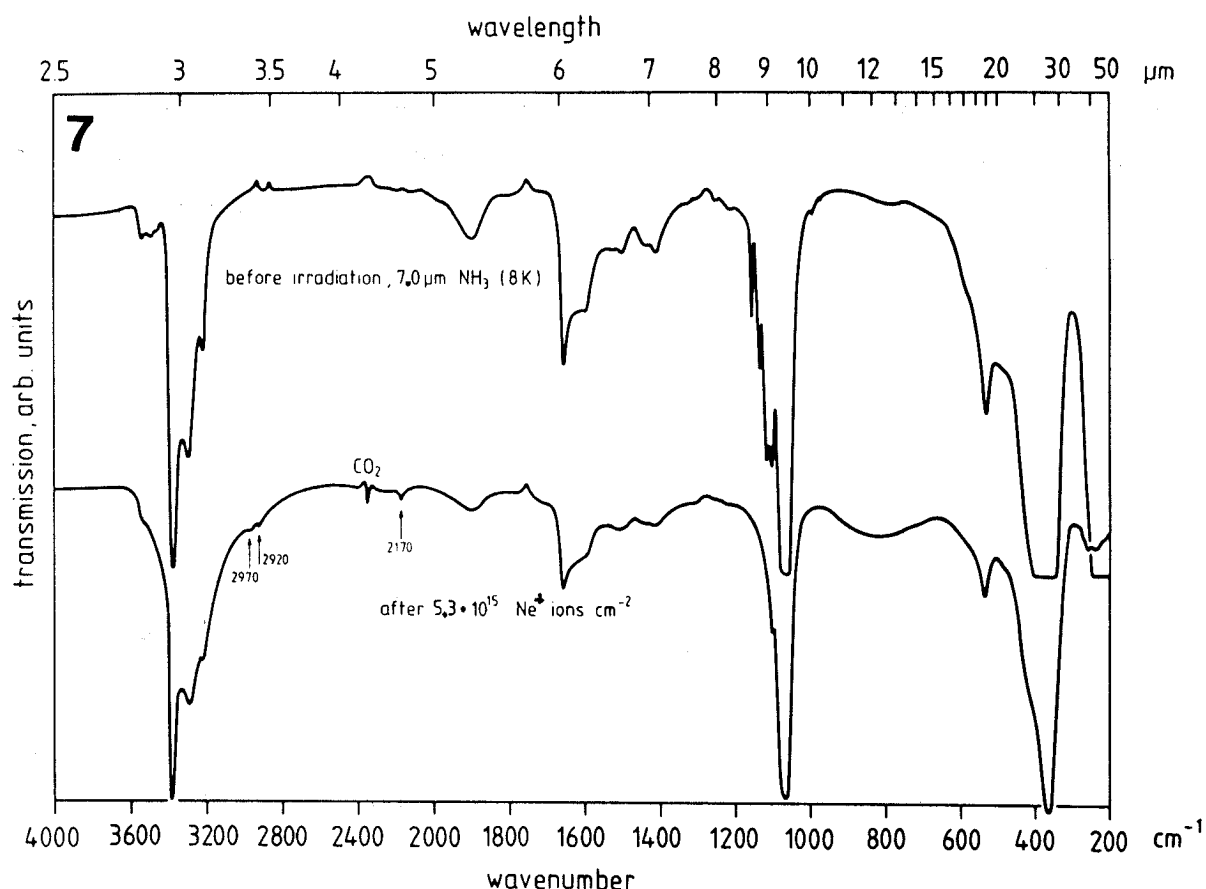


Abb. 18: IR-Spektren vor und nach der Bestrahlung mit 250 keV- $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen bei 8 K (Versuch 7-Vorschub $50 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

In Abb. 19 sind die Subtraktionsspektren von drei verschiedenen Experimenten dargestellt. Zuerst wurden jeweils die beiden IR-Spektren, die vor und nach der Ionenimplantation aufgenommen wurden, ausgemessen. Anhand der Peakmaxima der NH_3 -Banden und Sputteringraten (siehe Kap. 5.2.) wurde ein Faktor berechnet, mit dem die ausgemessenen Werte des Spektrums vor der Ionenimplantation multipliziert wurden, so daß durch die Subtraktion der beiden Spektren die Absorptionsbanden des Ammoniaks auf etwa Null normiert wurden.

Durch den Transport des Kryostaten von und zur Bestrahlungseinheit und durch das Abziehen des Kryostatenkopfes während der Bestrahlung können durch winzige Lecks kleine Vakuumeinbrüche auftreten. Diese haben ein Aufdampfen von H_2O und CO_2 aus der

Luft zur Folge (vgl. auch die Abbildungen 12-18). Ein dem Wasseranteil des Experiments entsprechendes H_2O -Spektrum wurde daher ausgemessen und von dem Subtraktionsspektrum abgezogen.

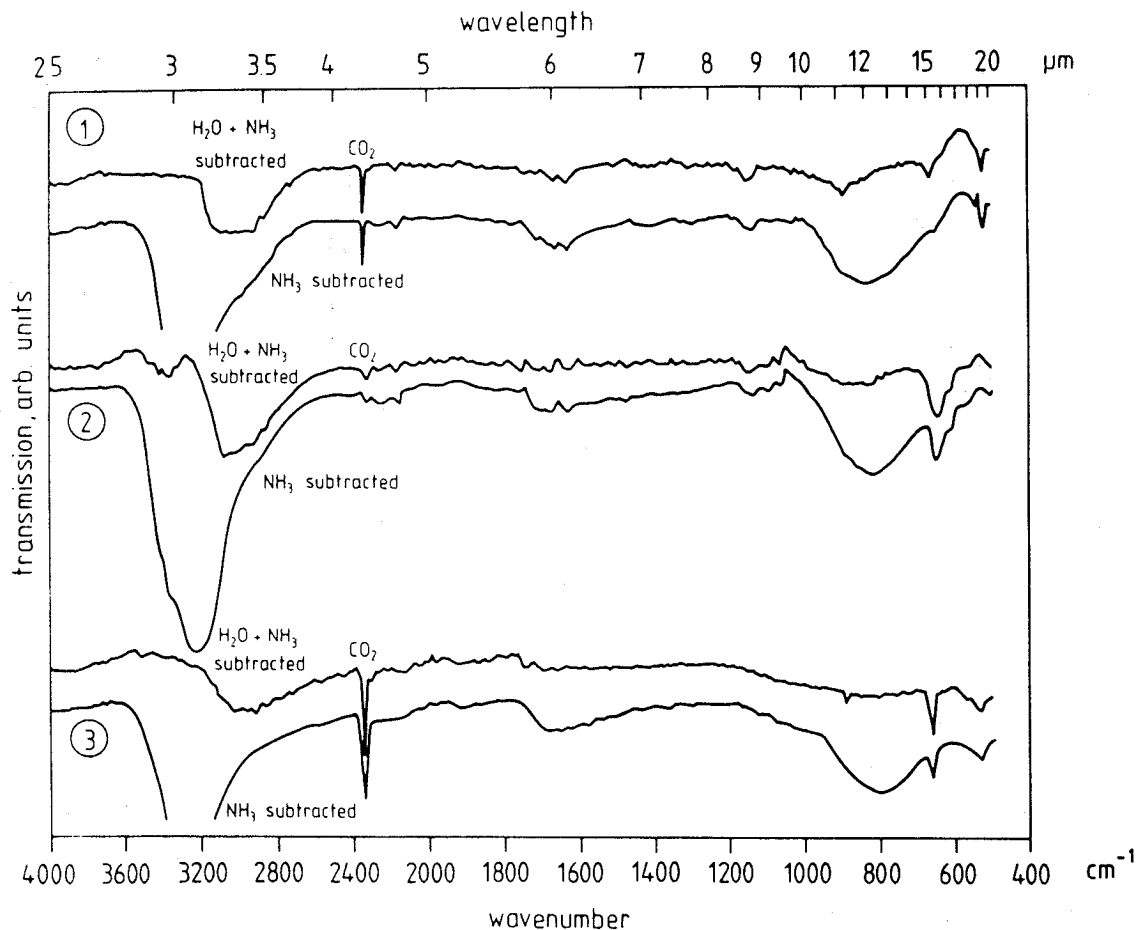


Abb. 19: Subtraktionsspektren zur Interpretation von neuen breiten Absorptionsbanden

Durch diese, auch mit Meßfehlern behaftete Prozedur können keine neuen scharf ausgebildeten Banden nachgewiesen werden. Sie diene vielmehr dem Zweck, neue breite Banden sicht-

bar zu machen, die sonst durch die Absorptionsbanden des Ammoniaks oder des Wassers zugelegt waren.

Abb. 20 zeigt die UV/VIS-Spektren von NH_3 -Eis nach der Bestrahlung mit 250 keV $^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen bei 77 K und 8 K. In den Spektren 0,2,3 treten neue Peaks auf, und zwar ein sehr intensiver Peak bei der Wellenlänge $\lambda = 511 \text{ nm}$ und ein schwächerer bei $\lambda = 464 \text{ nm}$. Diese konnten nach [35,59] dem Herzberg-Lagerqvist-System des C_2^- zugeordnet werden. Der Grund für das Auftreten dieser Banden ist der hohe Abtrag der aufgedampften NH_3 -Schicht durch Sputtern. Dadurch konnten die C^+ -Ionen in den KBr-Einkristall eindringen und ihr Kombinationsprodukt C_2^- somit spektroskopisch nachgewiesen werden. Ansonsten weisen die UV-VIS-Spektren keine hervorstechenden Besonderheiten auf.

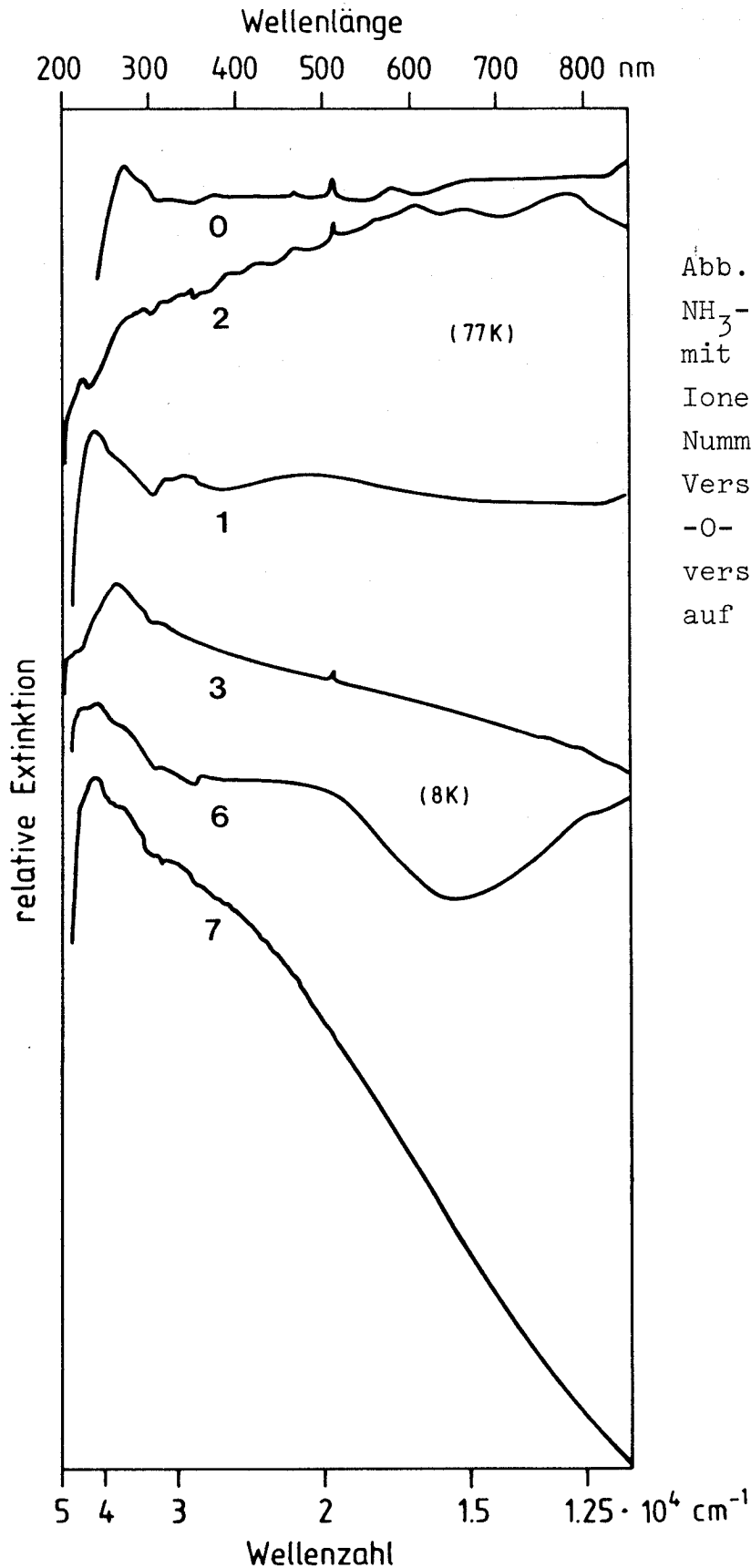


Abb. 20: UV/VIS-Spektrum von NH_3 -Eis nach der Bestrahlung mit 250 keV $^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen bei 77 K und 8 K; die Nummern beziehen sich auf die Versuche, vgl. Tabelle 5. -0- bezieht sich auf einen Vorversuch mit Einschluß von C^+ auf den blanken KBr-Träger.

5. ABSCHÄTZUNG PHYSIKALISCHER PARAMETER DER C^+ -IMPLANTATION IN FESTES NH_3

5.1. Abschätzung der Eindringtiefe aus Computerrechnungen

Die Eindringtiefe der 250 keV C^+ -Ionen in $NH_3(s)$ wurde mit Hilfe des Binärstoßprogrammes MARLOWE (siehe auch 2.2. und 2.3.) anhand der Systeme C^+/CH_4 und C^+/H_2O bei 77 K abgeschätzt (vgl. Abb. 21). Die Rechnungen in den festen Systemen CH_4 und H_2O können zur Abschätzung der Eindringtiefe der C^+ -Ionen in $NH_3(s)$ herangezogen werden, da die physikalischen Daten und Eigenschaften des $NH_3(s)$ zwischen denen der beiden Modellsubstrate liegen (vgl. Tab. 6).

Tab. 6: Physikalische Daten von $H_2O(s)$, $NH_3(s)$ und $CH_4(s)$

Substrat	Sublimations- energie ^a in kJ mol ⁻¹	Dichte in g cm ⁻³	H-Brücken- bindung	Verhältnis der H-Atome zuein- ander
$H_2O(s)$	51,07	0,94 ^b (93 K)	stark	2
$NH_3(s)$	27,21	0,87 ^c (80 K)	mittelstark	3
$CH_4(s)$	9,21	0,52 ^d (93 K)	sehr schwach	4

^a[86] ^b[87] ^c[74] ^dberechnet aus Daten von [88]

In Abb. 21 ist die mittlere Reichweite (mean vector range) der C^+ -Ionen in $CH_4(s)$ und $H_2O(s)$ bei 77 K in Abhängigkeit von der Primärenergie dargestellt. Unter der Berücksichtigung, daß die fiktive Kurve des $NH_3(s)$ zwischen den Kurven von $CH_4(s)$ und $H_2O(s)$ liegt, läßt sich für $NH_3(s)$ bei einer Primärenergie von 250 keV der C^+ -Ionen eine mittlere Vektorreichweite von etwa $1,4 \pm 0,2 \mu m$ abschätzen.

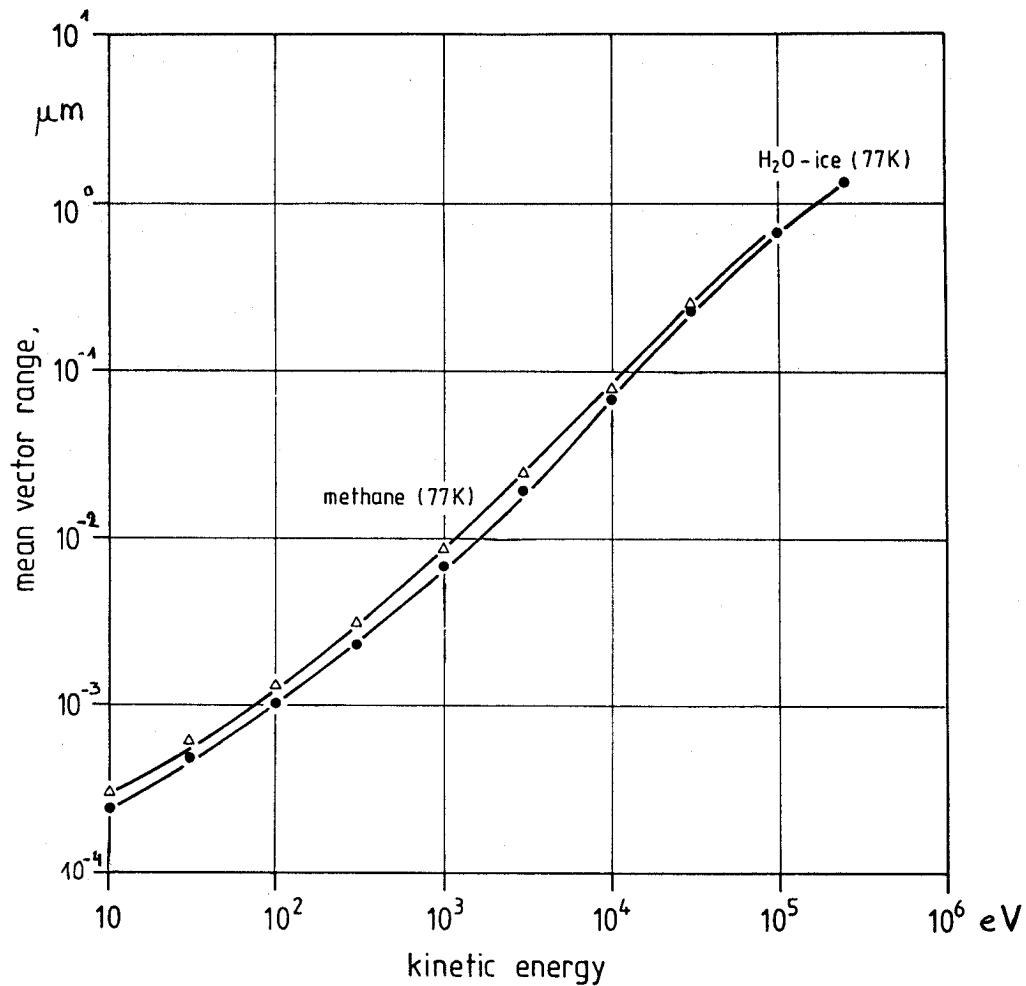


Abb. 21: Mittlere Reichweite von C^+ in $\text{CH}_4(\text{s})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ als Funktion der Energie (Marlowe), [89]

Die Reichweitenverteilung der C^+ -Implantate in H_2O -Eis für verschiedene Primärenergien ist in Abb. 22 dargestellt. Die Verteilung der C^+ -Implantate konzentriert sich in einem relativ schmalen Peak von etwa $0,15\mu\text{m}$ Halbwertsbreite.

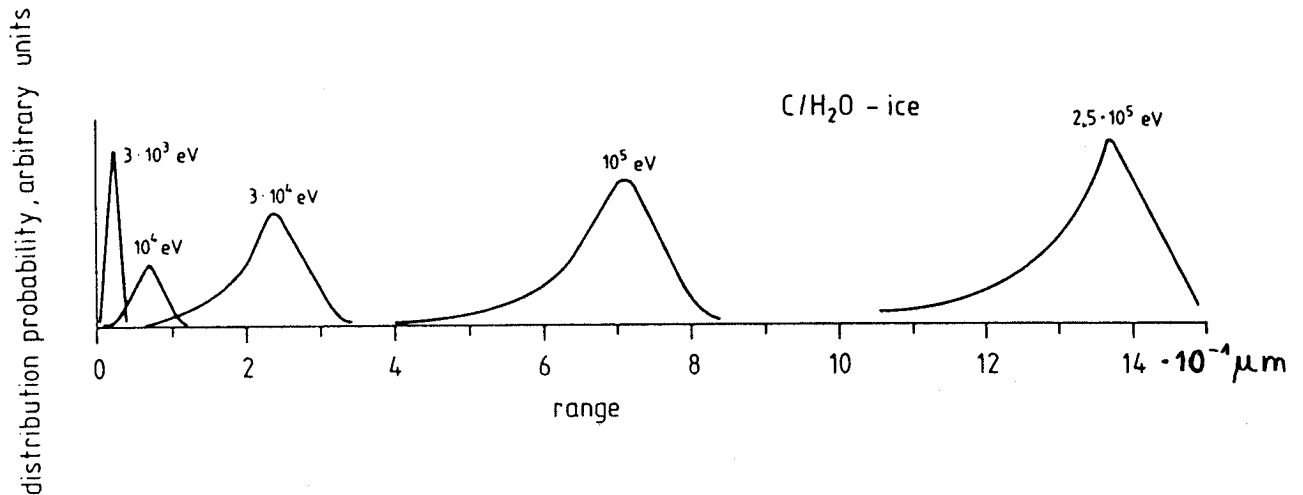


Abb. 22: Reichweitenverteilung der C^+ -Implantate in H_2O -Eis, [89]

Für die Primärenergie von 250 keV liegt die größte Menge der C^+ -Implantate in H_2O -Eis in dem Schichtdickenbereich von 1,2 bis 1,5 μm , mit einem Maximum bei ca. 1,37 μm . Diese Werte können auch näherungsweise für $NH_3(s)$ aus den oben beschriebenen Gründen erwartet werden.

5.2. Berechnung der Oberflächenzerstäubungsrate S

Als Sputterraten S wird die Zahl der Targetteilchen bezeichnet, die pro einfallendes Ion freigesetzt werden. Um einen Aufschluß über die Sputterraten zu erhalten, wurden zuerst aus den IR-Spektren, jeweils vor und nach der Bestrahlung, die NH_3 -Schichtdicken mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes berechnet (siehe Kap. 3.6. und Tab. 5). Die Differenz dieser beiden Schichtdicken multipliziert mit der Oberfläche der aufgedampften NH_3 -Schicht ($1,7 \text{ cm}^2 \hat{=}$ Oberfläche des KBr-Einkristalles), ergab das Volumen der Moleküle, die durch die Bestrahlung mit C^+ -Ionen (bzw. Ne^+ -Ionen) freigesetzt wurden.

Mit Hilfe der Formel:

$$N(\text{NH}_3) = \frac{\rho(\text{NH}_3) \cdot V \cdot L}{M(\text{NH}_3)}$$

$N(\text{NH}_3)$: Anzahl der NH_3 -Moleküle

$\rho(\text{NH}_3)$: Dichte des NH_3 bei 80 K; $0,87 \text{ g cm}^{-3}$ [74]

V : Volumen in cm^3 der durch Sputtern verlorenen Probe

L : Avogadro-Konstante; $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M : molare Masse des NH_3 ; $14,03 \text{ g mol}^{-1}$

wurde die Anzahl der verlorenen NH_3 -Moleküle berechnet. Diese Teilchenanzahl wurde mit der C^+ -Ionenanzahl (Bestrahlungsdosis in Ionen cm^{-2} , ebenfalls auf eine Fläche von $1,7 \text{ cm}^2$ umgerechnet) ins Verhältnis gesetzt, und somit die Sputterraten S erhalten. In Tab. 7 sind die berechneten Sputterraten für die Versuche 1 bis 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Sputterraten der Versuche 1 bis 7

Versuch	Sputterrate S Moleküle NH_3/C^+ -Ion
1	679
2	406
3	311
4	1939
5	1925
6	2367
7	2699

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die Abhängigkeit der Sputterraten von der Implantationszeit und der Ionendosis (vgl. Tab. 5). Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß die Sputter-

raten mit zunehmender Implantationszeit und zunehmender Ionen-
dosis abnehmen. Dieses ist wahrscheinlich darauf zurückzu-
führen, daß die oberste Schicht des aufgedampften Ammoniaks
nicht so resistent und stabil ist, wie die darunterliegenden
Schichten und daher leichter und schneller abgetragen wird,
bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Danach werden die
Schichten durch weitere Bestrahlung nur mäßig und langsam ab-
getragen.

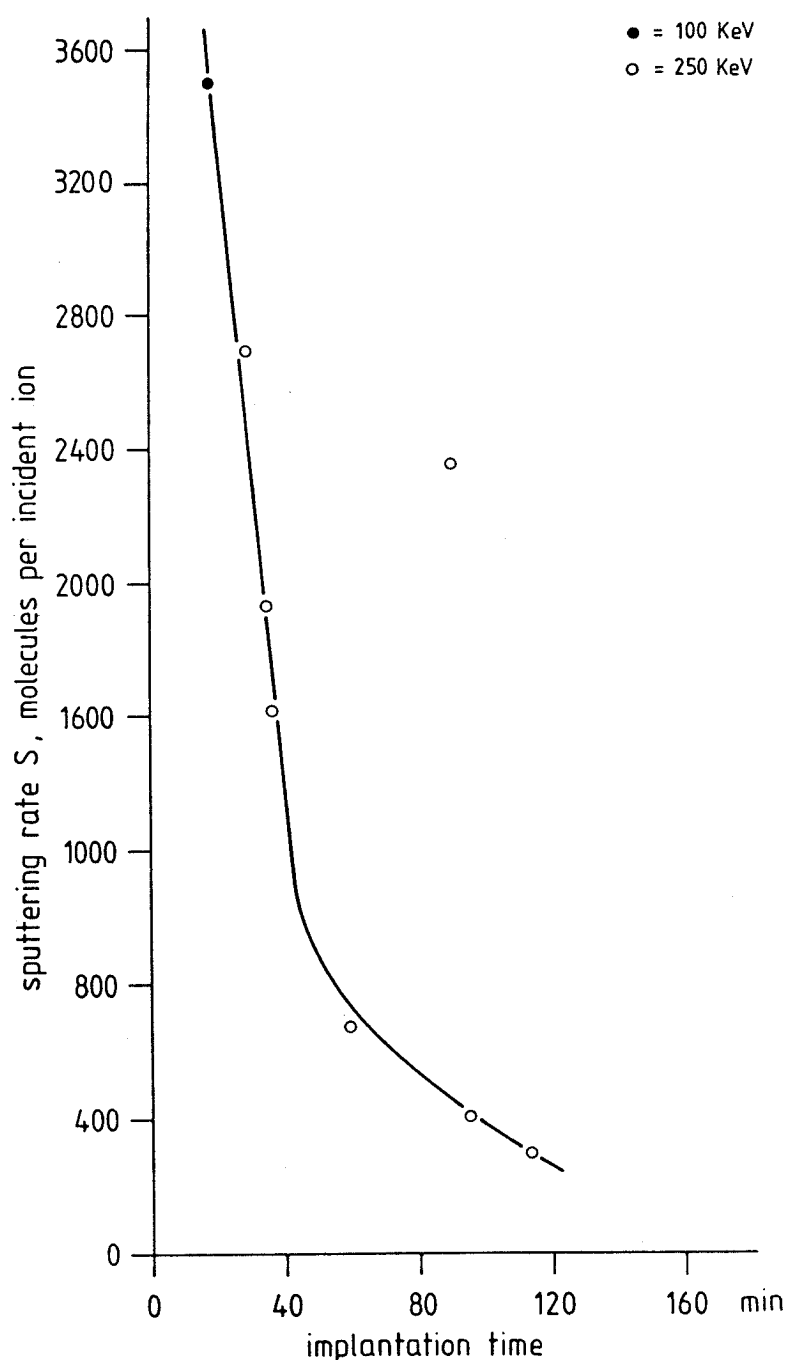


Abb. 23: Abhängigkeit der Sputterraten von der Implantationszeit

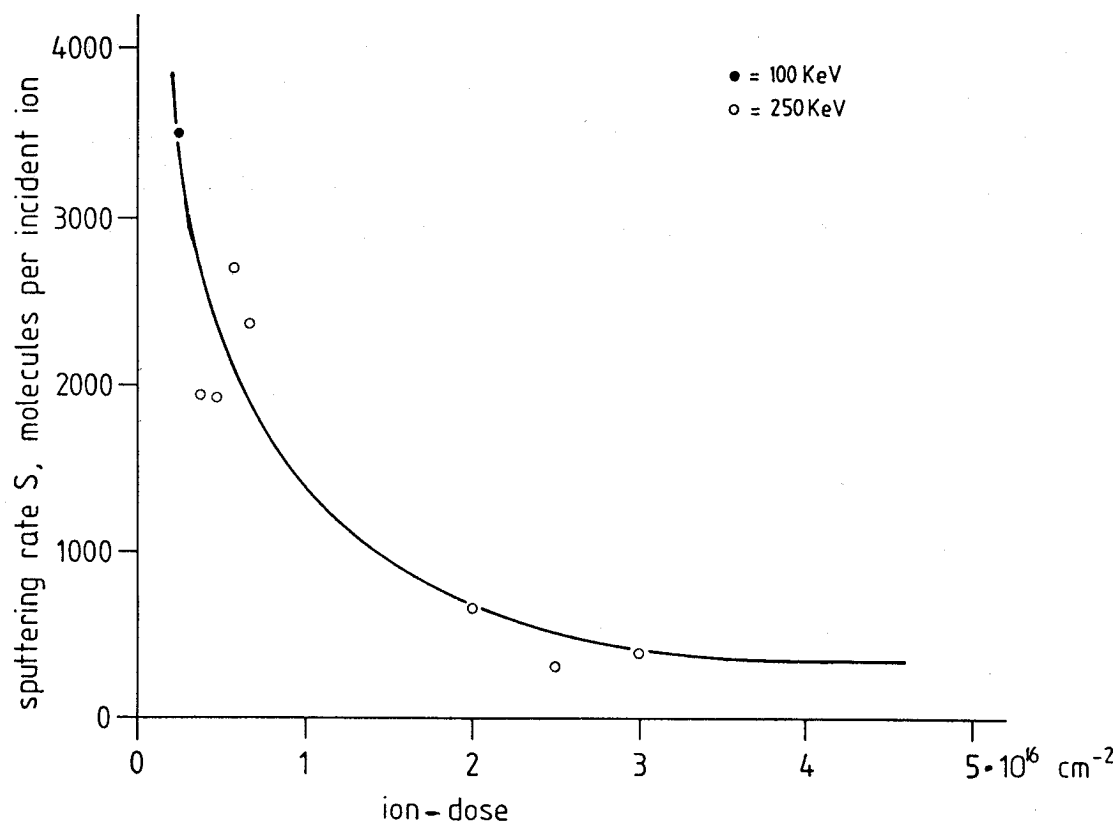


Abb. 24: Abhängigkeit der Sputterraten von der Ionendosis

Eine weitere Möglichkeit für die Abnahme der Sputterraten mit der Dosis könnte eine allmähliche strahleninduzierte oder auch thermische Umwandlung (radiation or thermal annealing) der amorphen NH_3 -Schichten zur stabileren kubischen Modifikation sein, deren Sputterraten erwartungsgemäß kleiner sein sollten als die der frisch aufgedampften Schichten. Ferner dürften sich von den frischen Oberflächen eher ganze Cluster von NH_3 -Molekülen (chunks) ablösen, während die inneren Schichten eher regelmäßiges Sputtern zeigen sollten. Als mittlere Sputterraten des NH_3 bei Temperaturen zwischen 7 und 77 K können die Grenzen $400 \leq S \leq 3000$ Moleküle pro einfallendes Ion angegeben werden. Zur Veranschaulichung der Größenordnung sind in Tabelle 8 einige Sputterraten für verschiedene Projektilen, Energien und Targets aufgelistet.

Tab. 8: Sputterraten von verschiedenen Systemen

Projektile	Energie MeV	Target	Temperatur K	Sputterrate S Mol./einfall.Ion	Lit.
$^{12}\text{C}^+$	0,03	H_2O	77	10	[90]
$^{12}\text{C}^+$	1,5	"	30	520	[91]
$^{16}\text{O}^+$	1,5	"	30	640	[91]
$^{19}\text{F}^+$	0,25	"	10	200	[92]
$^{19}\text{F}^+$	5,0	"	10	1400	[92]
$^{20}\text{Ne}^+$	0,03	"	77	18	[90]
$^4\text{He}^+$	1,5	NH_3	7 - 10	140	[93]
$^{20}\text{Ne}^+$	1,5	"	10	2000	[93]

Die hier beobachteten Werte für NH_3 sind höher als die für vergleichbare Systeme des H_2O . Dieses ist auf die schwächeren Kristallbindungen im NH_3 -Gitter zurückzuführen. Die Sputterraten des NH_3 sind bei Beschuß mit $^4\text{He}^+$ erwartungsgemäß klein, die beim hochenergetischen und relativ schweren $^{20}\text{Ne}^+$ liegen in der Größenordnung der Sputterraten des Systems $^{12}\text{C}^+/\text{NH}_3$ (vgl. Tab. 7). Nach [92] steigen die Sputterraten bei einer Energie der Projektilen bis ca. 5 MeV an. Danach tritt eine Sättigung ein. Für 250 keV $^{12}\text{C}^+$ -Ionen dürften für die gut geordnete NH_3 -Schichten eher die kleineren Werte von $400 \leq S \leq 1000$ Moleküle pro einfallendes Ion zutreffen. Dennoch sei hier erwähnt, daß für frisch aufgedampfte NH_3 -Schichten, die nicht so geordnet ausgebildet sind, auch Sputterraten auf über 1500 Moleküle pro einfallendes Ion ansteigen können.

5.3. Berechnung der Anzahl der verbleibenden Kohlenstoffatome und der Strahlendosis

Durch die relativ hohen Sputterraten war es notwendig, die Kohlenstoffkonzentration in der NH_3 -Matrix neu zu berechnen, da sie sich durch den Abtrag der oberen NH_3 -Schicht verminderte. Dazu wurden folgende vereinfachte Annahmen gemacht: a) ein konstanter Strahl der C^+ -Ionen trifft auf die Matrix, b) nach einer gewissen Anlaufphase findet eine homogene Zerstäubung statt und c) es ist keine Korrektur für die sekundären knock-on Partikel notwendig. Die folgende Abb. 25 soll die Berechnung der Menge der verbleibenden Kohlenstoffatome und der Strahlendosis veranschaulichen.

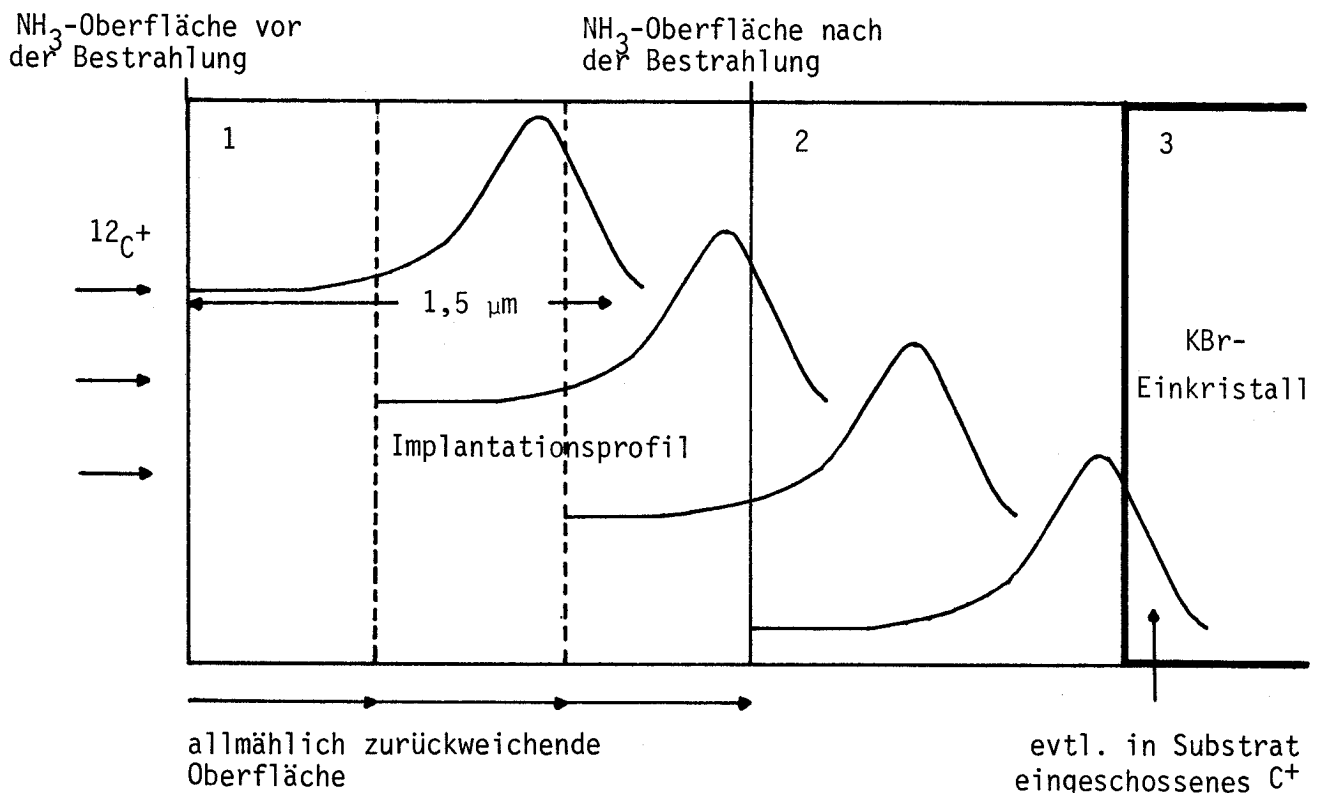


Abb. 25: Darstellung der Implantationsprofile in der NH_3 -Schicht

- Abstand 1 - 2 : durch Sputtern verlorene NH_3 -Schicht $\hat{=} x_{\text{sp}}$
 Abstand 2 - 3 : nach der Bestrahlung verbleibende NH_3 -
 Schicht mit der Anzahl der Kohlenstoffatome
 N_c^*
 Abstand 1 - 3 : gesamter Kohlenstoffeinschuß $N_{\text{c}(\text{total})}$
 vgl. Tab. 5)

Unter den oben gemachten Annahmen sind die ersten $1,2 \mu\text{m}$ unter der frischen Oberfläche nicht mit Kohlenstoff versehen, da der Reichweitenverteilungsspeak erst bei etwa $1,2 \mu\text{m}$ beginnt (siehe Abb. 22). Am Ende der Bestrahlung befindet sich der Kohlenstoff mit der maximalen Reichweite bei $x_{\text{sp}} + 1,5 \mu\text{m}$. Die Dicke der gesamten im Verlauf des Experimentes mit Kohlenstoff dotierten Schicht beträgt dann $x_{\text{sp}} + 1,5 \mu\text{m} - 1,2 \mu\text{m} = x_{\text{sp}} + 0,3 \mu\text{m}$. Davon ist durch Sputtering die Strecke $x_{\text{sp}} - 1,2 \mu\text{m}$ entfernt worden. Die mit Kohlenstoff dotierte Schicht die danach verbleibt, ist also: $x_{\text{sp}} + 0,3 \mu\text{m} - (x_{\text{sp}} - 1,2 \mu\text{m}) = 1,5 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich für die Anzahl der verbleibenden Kohlenstoffionen:

$$N_c^* = N_{\text{c}(\text{total})} \cdot \frac{1,5 \mu\text{m}}{(x_{\text{sp}} + 0,3 \mu\text{m})}$$

Die Berechnung der absorbierten Energiedosis D^* erfolgte über die gesamte Strecke der mit Kohlenstoff dotierten Schicht, die somit $x_{\text{sp}} + 1,5 \mu\text{m}$ beträgt.

Die Berechnung von D^* wurde mit folgender Formel durchgeführt:

$$D^* = \frac{1,5 \mu\text{m}}{x_{\text{sp}} + 1,5 \mu\text{m}} \cdot N_{\text{c}(\text{total})} \cdot \frac{M \cdot E}{g \cdot L \cdot R_{\text{max}}}$$

R_{max} : maximale Reichweite der C^+ -Ionen; $1,5 \mu\text{m}$

E : Energie der $^{12}\text{C}^+$ -Ionen; 250 keV

(Beschreibung der anderen Parameter siehe 6.2.).

In Tab. 9 sind die Strahlendosis D^* und Anzahl der verbleibenden Kohlenstoffatome N_c^* für die Versuche 1 bis 7 aufgeführt. Durch VIS-spektroskopische Untersuchungen (vgl. 3.5.) wurde festgestellt, daß die C^+ -Ionen bei den Versuchen 2 und 3 schon in den KBr-Einkristall eingedrungen waren, und sich somit D^* weiter verminderte. Es war also zweckmäßig, bei diesen beiden Versuchen einen abgeschätzten Verminderungsfaktor einzusetzen. Bei Versuch 2 wurde D^* mit dem Faktor 0,4 und bei Versuch 3 mit 0,66 multipliziert.

Tab. 9: Anzahl der verbleibenden Atome N_c^* und Strahlendosis D^* der Versuche 1 bis 7 in der nach dem Sputtern verbleibenden Schicht

Versuch	N_c^* Ionen cm^{-2}	D^* eV pro Molekül
1	6,3 10^{15}	224,9
2	1,0 10^{16}	146,2
3	1,3 10^{16}	272,6
4	2,1 10^{15}	63,8
5	2,2 10^{15}	70,7
6	1,8 10^{15}	66,8
7	1,6 10^{15} a	58,1

a Ne^+ -Ionen (unter Annahme ähnlicher Reichweite wie $^{12}C^+$ -Ionen)

Wenn auch die Sputterraten unerwartet hoch ausgefallen sind, so bringen sie doch einige Vorteile mit sich. Zu einem kann davon ausgegangen werden, daß die C^+ -Ionen auf eine reine NH_3 -Schicht treffen. Denn durch den Abtrag der oberen Schichten werden auch Verunreinigungen (z.B. H_2O , CO_2), die durch den Transport des Kryostaten zur Bestrahlungseinheit auf die NH_3 -

Schicht aufgedampft wurden, mitentfernt. Dadurch wird der Eintrag unerwünschter Verunreinigungen in die NH_3 -Schicht durch die C^+ -Ionen enorm verringert.

Die beim Aufsetzen der Fenstereinheit und während des Rücktransports des Kryostaten zu der spektroskopischen Meßeinrichtung nachträglich aufgedampften Verunreinigungen sind daher bezüglich des Ionenimplantationsexperimentes und der Meßergebnisse unerheblich. H_2O und CO_2 Spektren können daher wie in Abb. 19 substrahiert werden.

Zum anderen bewirkt das Sputtern eine relativ starke Verminderung der Strahlendosis D^* (vgl. Tab. 9). Dieses führt dazu, daß nun die Ergebnisse der Ionenimplantation mit denen der Kernrückstoßmethode, die generell in einem niedrigeren Dosisbereich durchgeführt wurde, direkt verglichen werden können.

6. LAGE UND ZUORDNUNG DER NEUEN PRODUKTBANDEN

Die durch $^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Bestrahlung in $\text{NH}_3(\text{s})$ bei 77 K und 8 K erzeugten neuen Banden sind in Tab. 10 aufgeführt. Durch die zahlreichen intensiven Absorptionsbanden des Ammoniaks und in geringem Maße durch das unbeabsichtigte Aufdampfen von Verunreinigungen beim Transport des Kryostaten nach der Bestrahlung (hauptsächlich H_2O und CO_2) sind weite Bereiche des Spektrums zugelegt. Dadurch wird die Interpretation und Zuordnung der neuen Produktbanden erschwert. So weist z.B. das H_2O -Eis bei 20 K 4 Banden im IR-Bereich auf, die ihr Maximum bei 3300, 2220, 1665 und 800 cm^{-1} haben [74]. $\text{CO}_2(\text{s})$ weist eine starke Absorptionsbande bei 2345 cm^{-1} und eine wesentlich schwächere bei 650 cm^{-1} auf. Der Wellenzahlbereich von ca. $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ist durch die zahlreichen Kombinationsschwingungen des Ammoniaks und der relativ breiten Deformationsschwingung ν_2 des Wassers zugelegt, so daß hier neu entstandene Produktbanden nur schwer nachzuweisen sind. Wie aus den Tabellen 13 bis 23 im Anhang ersichtlich, liegen viele charakteristische Absorptionsbanden der zu erwartenden Produkte in den Absorptionsbereichen des Ammoniaks. Aus diesem Grunde muß bei der Zuordnung häufig auf nur eine oder zwei charakteristische Absorptionsbanden zurückgegriffen werden, die in den Fenstern der Spektren, d.h. in den Bereichen ohne Banden vom $\text{NH}_3(\text{s})$, auftreten. In Tab. 11 sind die möglichen Zuordnungen der Produktbanden aufgeführt. Einige Absorptionsbanden der Produkte können mit großer Sicherheit zugeordnet werden. So ist z.B. das Auftreten des Multipletts der ν_3 -Valenzschwingungen des Methans in dem sehr breiten Absorptionsbereich von $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten (vgl. auch die Subtraktionsspektren in Abb. 19). Die starke N-H--N-Valenzschwingung des Formamidins oder Guanidins kann auch in diesem Bereich auftreten. Zur Zeit liegt keine Literatur über IR-Untersuchungen des festen Formamidins vor. Die Bandenzuordnungen des Guanidins können aber auch näherungsweise auf die des Formamidins übertragen

Tab. 10: Lage der neuen Absorptionsbanden nach der Bestrahlung mit $250 \text{ keV-}^{12}\text{C}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen bei 77 K (Versuche 1+2) und 8 K (Versuch 3-7)*

Mittelwerte der Absorptionsbanden cm^{-1}	Lage der Absorptionsbanden in cm^{-1} bei den einzelnen Versuchen						
	1	2	3	4	5	6	7
2700-3200 br	+	+	+	+	+	+	?
2960 $\pm$ 10	-	-	-	-	-	2950 s	2970 ms
2906 $\pm$ 8	2900 m	-	2900 m	2900 m	2900 br	2915 s	2920 ms
2850	-	2850 m	-	-	-	-	-
2162 $\pm$ 9	2170 m	2155 m	2170 m	2147 s	-	2160 m	2170 m
2116 $\pm$ 4	-	-	-	2112 s	2120 w	-	-
2030	-	-	-	-	2030 w	-	-
1935	-	-	-	-	1935 vw	-	-
1890	-	-	-	-	-	1890 w	-
1242	-	-	-	-	-	1242 m	-
1133 $\pm$ 24	1150 w	1100 s	-	1150 w	-	-	-
890 $\pm$ 6	890 ms	890 w	890 br	-	900 m	880 br	-
653 $\pm$ 14	660 w	648 vs	657 vs 622 w	647 m	670 m	668 w 654 s	-

+ : Auftreten der Bande bei dem entsprechenden Versuch

* : Intensitätsangaben, vgl. Kap. 10, ANHANG

Tab. 11: Mögliche Zuordnung der Produktbanden

Mittelwerte der Absorptionsbanden cm ⁻¹	Möglichkeiten der Zuordnung	
2700-3200 breit	<u>CH₄</u>	ν_3 -Multipletts
	CH ₃ NH	ν_{11}, ν_2, ν_3
	CH ₂ NH	$\nu_2, \nu_4 + \nu_6, \nu_3$
	Guanidin oder Formamidin	ν (N-H--N)
	<u>NH₂-Radikal</u>	ν_{as} (NH ₂)
	NH-Radikal	
2960 $\pm$ 10 ^{**}	CH ₃ NH ₂	ν_{11}
	CH ₂ NH	$\nu_4 + \nu_6$
2906 $\pm$ 8	CH ₃ NH ₂	ν_2
	CH ₂ NH	ν_3
2850 *	CH ₃ NH ₂	ν_3
2116 $\pm$ 4 ^{**}	HCN	ν_1
1242 *	<u>Guanidin oder Formamidin</u>	δ (NH)
	CH ₄	ν_4
1133 $\pm$ 24	<u>CH₂NH</u>	ν_8
	<u>CH₃NH₂</u>	ν_7, ν_{14}
	N ₂ H ₄	ν (N-N)
	Guanidin oder Formamidin	ρ (NH ₂)
	NH-Radikal	
890 $\pm$ 6	<u>N₂H₄</u>	ν_6
653 $\pm$ 14	<u>CH₃-Radikal</u>	ν_2
	Guanidin oder Formamidin	τ (NH ₂) oder ω (NH ₂)

* treten nur in einem Versuch auf

** treten nur in zwei Versuchen auf

Die Produkte mit der wahrscheinlichsten Zuordnung sind unterstrichen.

Abkürzungen, vgl. Kap. 10, ANHANG

werden, da vergleichbare Absorptionsbanden erwartet werden, die nur geringfügig verschoben sind. Die beiden Produkte können aber eher als durch die breite Bande bei $2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ durch die bei 1242 cm^{-1} bestätigt werden, welche der starken NH-Deformationsschwingung zugeschrieben wird. Die Bande bei $653 \pm 14\text{ cm}^{-1}$ könnte ebenfalls dem Guanidin zugeordnet werden, und zwar der sehr starken NH_2 -Kipp- oder Torsionsschwingung. Möglicherweise ist sie aber von der stärkeren Absorptionsbande des CH_3 -Radikals überlagert (siehe unten). Die Bildung der relativ großen Moleküle Guanidin und Formamidin ist wie in Abb. 26 gezeigt wird in den genügend großen Freiräumen innerhalb des NH_3 -Gitters möglich.

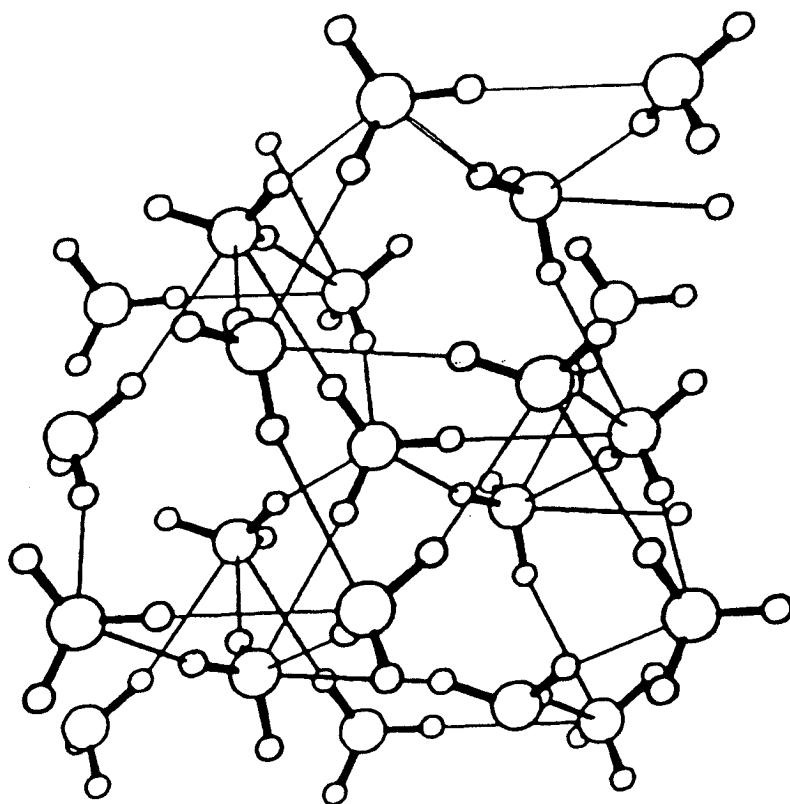


Abb. 26: Struktur des festen NH_3 , nach [94,95]

Schwache Hinweise auf Methylamin und Methylenimin liegen aufgrund der Banden bei $2960 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ und $2906 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ vor. Da ähnliche Banden aber auch bei der Bestrahlung mit $^{20}\text{Ne}^+$ -

Ionen auftreten, allerdings nur schwach, ist diese Zuordnung alleine nicht genügend. Stärkere Hinweise auf diese beiden Spezies liefern dagegen die Banden bei 2850 und $1133 \pm 24 \text{ cm}^{-1}$. Letztere könnte der sehr starken C-N-H-Deformationsschwingung des CH_2NH zugeordnet werden und die Bande bei 2850 cm^{-1} der CH_3 -Valenzschwingung des CH_3NH_2 . Die Bande bei $890 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ könnte der starken symmetrischen NH_2 -Pendelschwingung des Radiolyseproduktes Hydrazin zugeordnet werden. Die starke Bande bei $653 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ könnte zwar wie oben beschrieben dem Guanidin und Formamidin zugeordnet werden; wegen ihrer Stärke ist die Zuordnung zur Deformationsschwingung des CH_3 -Radikals aber wahrscheinlicher. Wegen der hohen Reaktivität des CH_3 -Radikals ist eine Adduktbildung mit einem NH_3 -Molekül denkbar. Dieses könnte auch die Blauverschiebung der Bande bei $653 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Literaturwerten des CH_3 -Radikals bei ca. 610 cm^{-1} (Tab. 21) erklären. Mit zunehmender Stärke der C-N-Bindung werden die CH_3 -Deformationsschwingungen blau verschoben, wie der Mittelwert dieser Schwingungen im CH_3NH_2 bei ca. 1470 cm^{-1} zeigt (Tab. 13). CO_2 zeigt zwar eine Bande bei 650 cm^{-1} , die aber wegen ihrer ungenügenden Intensität, verglichen zur Hauptbande bei 2345 cm^{-1} , den beobachteten Peak bei $653 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ nicht erklären kann. Die Bande bei $2116 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ könnte der C-N-Valenzschwingung des HCN zugeordnet werden. Bei der Implantation von $^{12}\text{C}^+$ -Ionen in $\text{NH}_3(\text{s})$ entstehen mit Sicherheit auch CH - und CH_2 -Radikale, die als Voraussetzung zur Bildung höherer Produkte vorhanden sein müssen. Da diese Radikale extrem reaktiv sind und daher in der Literatur große Unsicherheit hinsichtlich der Zuordnung ihrer IR-Absorptionsbanden herrscht, wurde an dieser Stelle auf die mögliche CH -, CH_2 -Radikalzuordnung der Produktbanden verzichtet. Charakteristische Banden der beiden Spezies CH_3CN und NH_2CN konnten nicht gefunden werden.

Zur Frage, ob auch Produkte mit mehr als einem C-Atom entstehen können, muß die lokale Konzentration der Implantate mit Hilfe

der Computersimulation von Stoßkaskaden abgeschätzt werden. In Abb. 27 ist die Abhängigkeit der Konzentration einiger leichter Implantate in H_2O -Eis dargestellt [89]. Die Punkte der beiden Kurven wurden jeweils für die Konzentration von 10^{15} Implantaten pro cm^2 bestimmt. Unter der Annahme, daß die Ergebnisse des Systems $\text{C}^+/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ auch auf $\text{C}^+/\text{NH}_3(\text{s})$ übertragen werden können, ergibt sich für die Primärenergie von 250 keV eine Konzentration von 0,1 Mol% C^+ -Implantaten in $\text{NH}_3(\text{s})$. Hieraus ergibt sich für die Versuche 1 bis 6 bei entsprechender Kohlenstoffmenge N_c^* (vgl. Tab. 9) eine Konzentration der C^+ -Implantate von 0,15 bis 1,3 Mol%. Bei dieser relativ geringen Kohlenstoffkonzentration kann im allgemeinen davon aus-

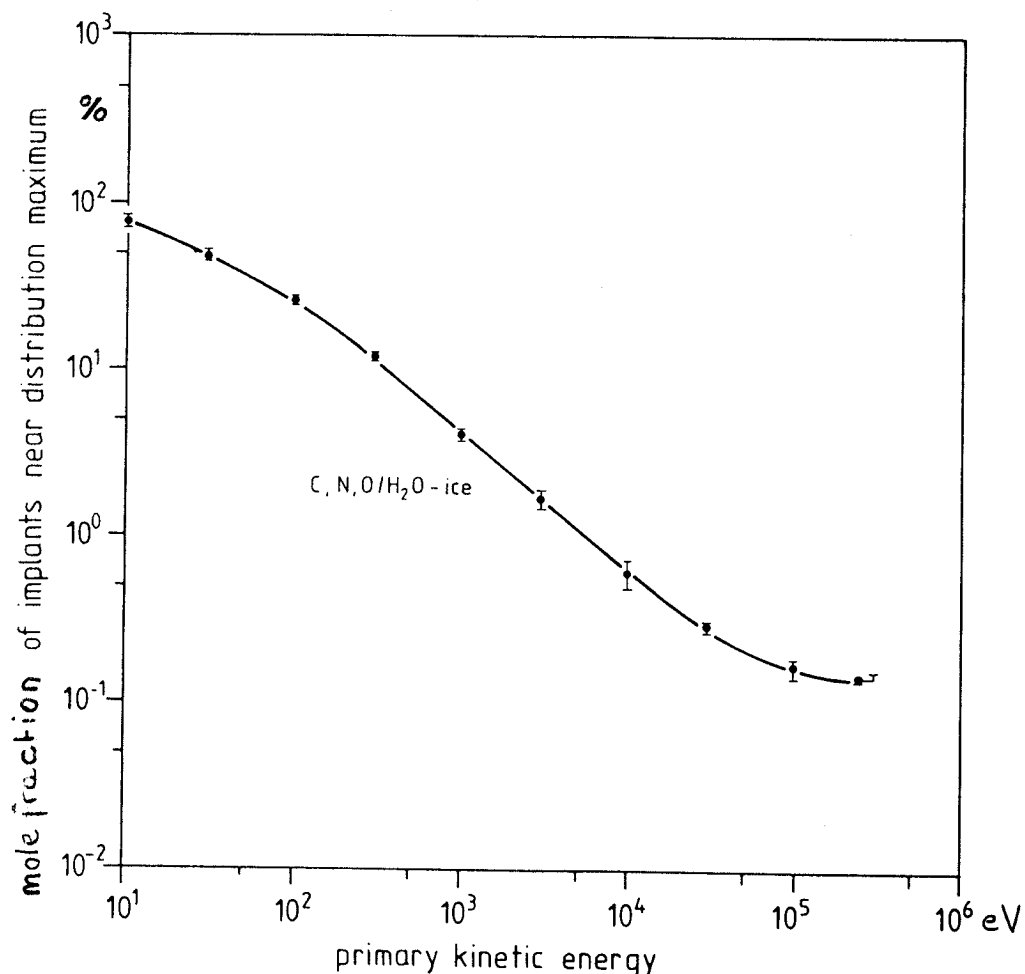


Abb. 27: Abhängigkeit der Implantatkonzentration von der primären kinetischen Energie für 10^{15} Implantate pro cm^2 , nach [89]

gegangen werden, daß die Kohlenstoffatome eher mit der Umgebung reagieren, als daß Wechselwirkungen miteinander auftreten. Die Entstehung von C-C-Bindungen (z.B. Bildung von Ethan) kann trotzdem nicht völlig ausgeschlossen werden. Es kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, daß Spezies mit mehr als einem Kohlenstoff nur in einer so geringen Konzentration entstehen, daß sie spektroskopisch schwer nachweisbar sind.

Bei der Betrachtung der Peakintensitäten in Abhängigkeit von der Kohlenstoffmenge N_c^* und Strahlendosis D^* (vgl. Tab. 9) können folgende Tendenzen beobachtet werden. Mit zunehmender N_c^* und zunehmender D^* nehmen die Intensitäten der Peakmaxima bei 890 cm^{-1} und 653 cm^{-1} zu, dagegen die bei dem Peakmaxima von 2906 cm^{-1} ab. Bei den Peaks von 1133 cm^{-1} konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Natürlich konnten nur solche Peakfolgen betrachtet werden, die in mindestens drei Versuchen auftraten. Eine Besonderheit tritt bei dem Peak von 653 cm^{-1} auf, der beim Versuch 1 bei hoher Strahlendosis und Kohlenstoffkonzentration nur als relativ schwaches Signal beobachtet wird.

Abschließend sei nochmal zusammengefaßt, daß bei der $^{12}\text{C}^+$ -Ionenimplantation in $\text{NH}_3(\text{s})$ bei Temperaturen von 8 K und 77 K durch infrarotspektroskopische Untersuchungen folgende Spezies mit relativ guter Sicherheit nachgewiesen werden konnten: CH_3 -Radikal und Methylamin bzw. Methylenimin. Desweiteren liegen auch Hinweise auf das Vorhandensein von Guanidin und/oder Formamidin und auf Hydrazin als Radio-lyseprodukt vor. Die HCN-Bande bei $2116 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ tauchte nur bei einem Versuch auf.

7. VERGLEICH MIT DER KERNRÜCKSTOSSMETHODE

Die Ergebnisse der Ionenimplantation und Infrarotspektroskopie sollten nun mit den früheren Arbeiten zum System C/NH₃(s) mit der Kernrückstoßmethode bei 77 K verglichen werden [7,8,17,96]. Die Experimente gingen von ¹¹C aus, das durch die Kernreaktion ¹⁴N(p,α)¹¹C mit Protonen der Energie 8-20 MeV hergestellt wurde. Zur Aufarbeitung der bestrahlten Probe wurde das Targetmaterial in H₂O aufgelöst und davon Aliquots zur weiteren Untersuchung abgenommen. Als Analysentechnik zur Untersuchung der entstandenen, mit C¹¹-markierten Produkte wurde nach Verdampfung und partieller Kondensation des Targetmaterials die Radiohochdruckflüssigkeits- und Radiogaschromatographie eingesetzt. In Abb. 28 ist die radiochemische Ausbeute der ¹¹C-Produkte in NH₃(s) bei 77 K in Abhängigkeit von der Protonendosis in eV pro Targetmolekül dargestellt [7,8]. Die Produktausbeute des ¹¹CH₄ steigt mit der Protonendosis leicht an, bis ein Maximum erreicht ist, danach fällt sie wieder ab. Das gleiche gilt auch für den Vorpeak, in dem evtl. die CH₂- und CH₃-Radikale zu finden sind. Da diese sehr reaktiv sind, reagieren sie bei der Aufarbeitung der bestrahlten Probe mit Wasser zu den sekundären Produkten ¹¹CH₂O und ¹¹CH₃OH ab. Das Hauptprodukt ist ¹¹CH₃NH₂, dessen Ausbeute mit steigender Protonendosis erst abnimmt und dann wieder zunimmt. Die Ausbeute von ¹¹C-Formamidin und ¹¹C-Guanidin steigt mit zunehmender Dosis leicht an. Als Nebenprodukt wurde ¹¹C-Cyanamid gebildet, welches eine relativ konstante Ausbeute mit steigender Dosis zeigt.

Die Primärprodukte zeichnen sich durch eine relativ konstante Produktausbeute bei kleinsten Dosen und Dosisraten aus, da in diesem Bereich eine Radiolyse der Produkte weitgehend ausgeschlossen werden kann. Hierzu zählen CH₃, CH₄, CH₃NH₂ und Formamidin. Für die Primärprodukte lassen sich hypothetische Reaktionen des ¹¹C mit den Gitterbausteinen des

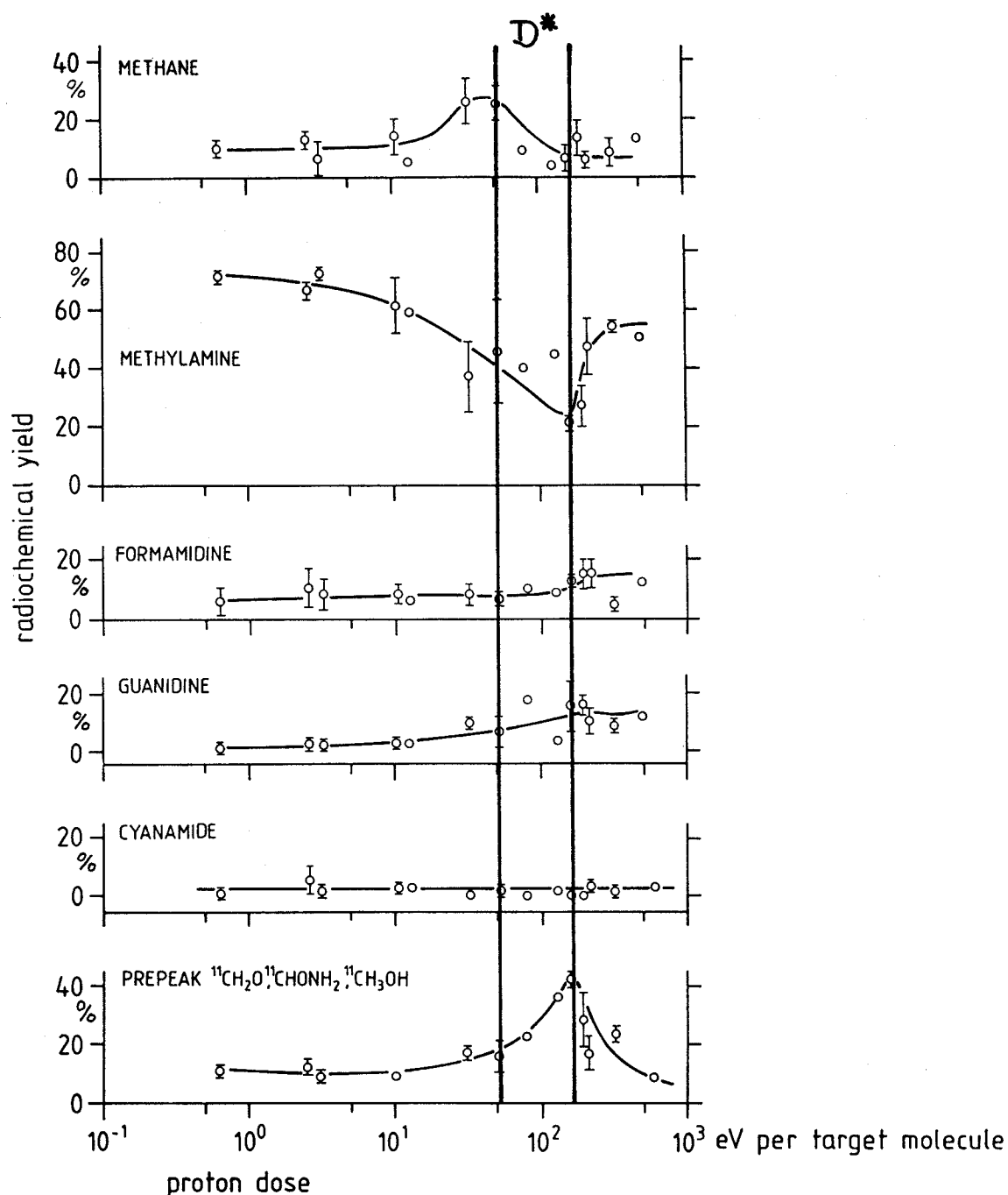


Abb. 28: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in $\text{NH}_3(\text{s})$ bei 77 K nach der $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Dosis, [7,8]. Die beiden senkrechten Linien geben die untere und obere Grenze der Dosisbereiche der Ionenimplantationsexperimente der vorliegenden Arbeit an (siehe Tab. 9 und weitere Diskussion in diesem Kapitel)

NH_3 aufstellen [7,8,17]. So kann z.B. eine schrittweise H-Abstraktion aus NH_3 -Molekeln, über CH -, CH_2 - und CH_3 -Radikalen bis zum CH_4 führen. Die Bildung von Methylamin kann durch Insertion eines CH_2 -Radikals in eine N-H-Bindung des NH_3 erklärt werden. Die Insertion eines nackten C-Atoms in eine N-H-Bindung des NH_3 mit anschließender H-Wanderung führt zu Methylenimin. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß Methylenimin durch Anlagerung von zwei H-Atomen Methylamin bildet. Die Bildung von Formamidin verläuft vermutlich über einen Stoßkomplex aus dem Rückstoßatom und zwei NH_3 -Molekeln. Dabei findet eine mehrfache Aminierung unter H-Elimination statt. Dieses kann entweder als "konzertierter heißer Prozeß" oder in einer sehr schnell ablaufenden Sequenz von zwei oder mehreren Schritten erklärt werden. Guanidin dürfte als reines Radiolyseprodukt durch die Anlagerung von NH_2 -Radikalen an Formamidin entstehen. Die Bildung von Cyanamid kann ebenfalls über einen Stoßkomplex unter Eliminierung von vier H-Atomen erklärt werden. Eine in Abb. 29 [7,17] aufgeführte Übersicht über die verschiedenen Reaktionswege wurde anhand Abb. 1 [7] hier verbessert.

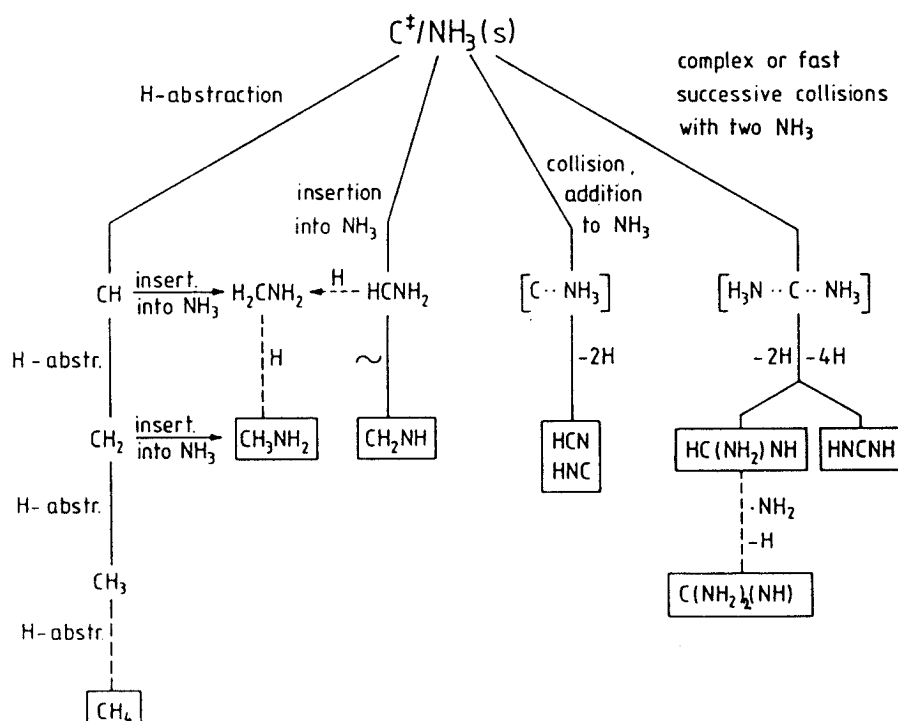


Abb. 29: Übersicht über die verschiedenen Reaktionswege zum System $\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})$, nach [7,17]

Betrachtet man die Dosisabhängigkeit der ^{11}C -Produkte im mittleren Dosisbereich, so sieht man, daß die Ausbeute an CH_4 leicht zunimmt, während die Ausbeute von CH_3NH_2 erst langsam und dann immer schneller abnimmt. Zu der Ausbeutekurve des CH_3NH_2 verhält sich die des "Vorpeaks" in dem höheren Dosisbereich fast spiegelbildlich. Unter der Annahme, daß eine Analogie zwischen der Mobilität der NH - bzw. NH_2 -Radikale und den OH - bzw. HO_2 -Radikalen [14,19] bei den entsprechenden Temperaturen besteht, kann davon ausgegangen werden, daß die NH - bzw. NH_2 -Radikale ihre volle Beweglichkeit bei 120 K erreicht haben. Unterhalb von 100 K sind diese Radikale weitgehend immobil und sitzen somit isoliert auf freien Gitter- oder Zwischengitterplätzen. Dagegen besitzen die H-Radikale bereits bei Temperaturen über 20 K ihre volle Beweglichkeit und sind auch schon bei 5 K etwas mobil. Dadurch sind die H-Radikale in der Lage, das gebildete CH_3NH_2 anzugreifen, wodurch CH_4 und CH_3 -Radikale gebildet werden und weitere immobile NH - und NH_2 -Radikale entstehen. Diese Tatsache kann den allmählichen Anstieg der CH_4 -Produktausbeute bei gleichzeitiger Abnahme der CH_3NH_2 -Produktausbeute erklären. Bei höherer H-Radikalkonzentration kann ein Angriff auf das CH_4 im erhöhten Maße zur Bildung von CH_2 - und CH_3 -Radikalen führen. Ferner wird auch durch den Angriff der H-Radikale an den Stickstoff des Methylamin CH_3 und NH_3 gebildet. Dadurch kann die Abnahme des CH_4 Peaks und verspätet einsetzende Zunahme des Vorpeaks bei gleichzeitiger Abnahme der CH_3NH_2 -Produktausbeute erklärt werden.

Im hohen Dosisbereich sind nun so viele NH - und NH_2 -Radikale vorhanden, daß ihre Immobilität für die Reaktion nicht mehr entscheidend ist, da sie an Ort und Stelle Kohlenstoffspezies als Reaktionspartner finden. Wie die HO - bzw. HO_2 -Radikale sind auch die HN - bzw. NH_2 -Radikale wesentlich reaktiver als die H-Radikale. Dieses führt dazu, daß nun eher Aminbildung durch die HN - und NH_2 -Radikale stattfindet, als Reduktion

durch die H-Radikale, was den Anstieg der Produktausbeuten für CH_3NH_2 , Guanidin und Formamidin in dem hohen Dosisbereich erklärt.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Ionenimplantation mit denen der Kernrückstoßmethode ist nur über eine Normalisierung der Ionenstrahlendosis D^* mit der Protonenstrahlendosis bei letzteren Versuchen möglich. Hierzu kann mit Erfolg die bereits oben mehrmals benutzte Computersimulation der Stoßkaskaden herangezogen werden. In Abb. 30 ist der Anteil der Energieabgabe durch unelastische Stöße in Abhängigkeit von

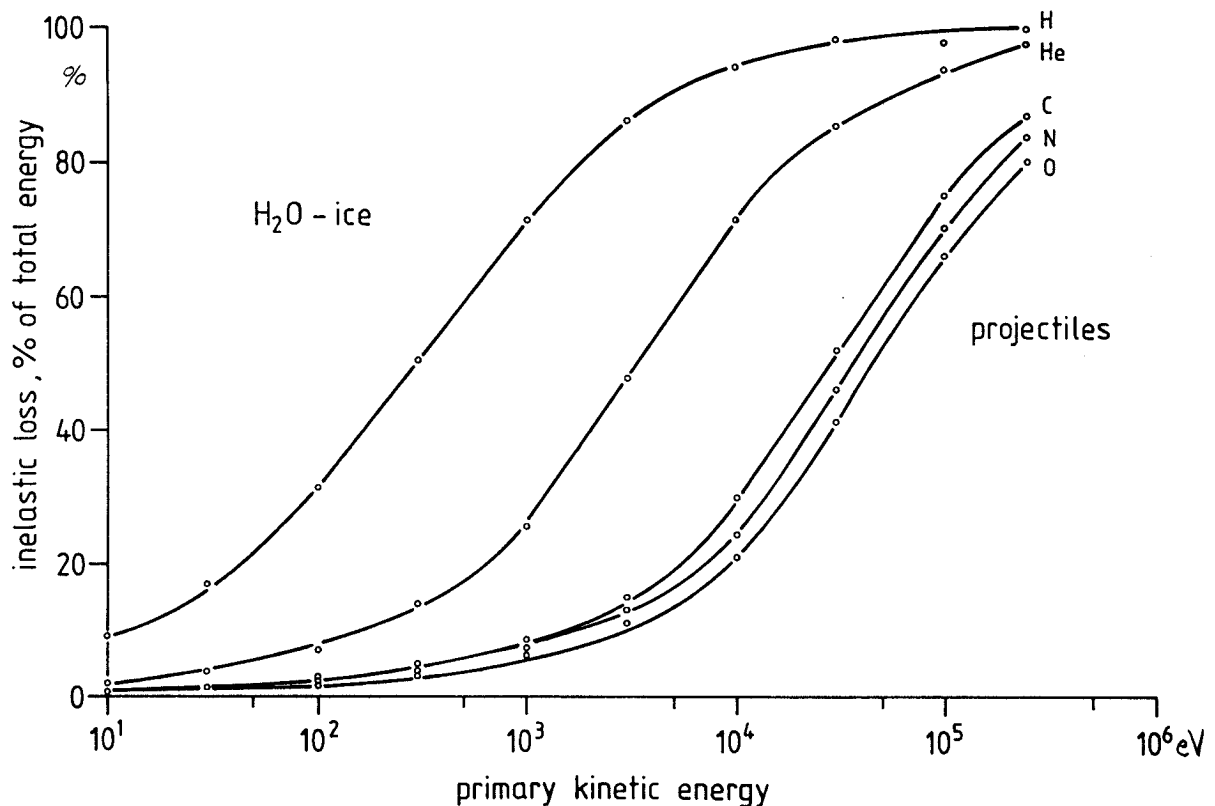


Abb. 30: Abhängigkeit der Energieabgabe durch elektronische Stöße (unelastische Stöße) von der primären kinetischen Energie für verschiedene Projektile in H_2O -Eis, nach [89]

der primären kinetischen Energie für verschiedene Projektile in H_2O -Eis dargestellt, aus [89].

Der unelastische Stoßverlust bezieht sich hier auf die Primäratome, da die verbleibende kinetische Energie der Sekundäratome niedriger ist und daher weitgehend in Form von elastischen Stößen abgegeben wird. Aus Abb. 30 läßt sich bei einer Primärenergie von 250 keV für die C-Projektile ein "unelastischer Verlust" von etwa 90 % ablesen, wohingegen er für die Protonen bei 100 % liegt. Es ist also möglich, die Folgen der Energieabgaben bei Ionenimplantation und Kernrückstoß direkt zu vergleichen, da in beiden Fällen der größte Teil der Energie zunächst in unelastische Prozesse eingespeist wird, die zur elektronischen Anregung, Ionisation und Bindungsbruch und somit auch zur Bildung von Radikalen führt. Es kann hier ähnliches Radiolyseverhalten für die 250 keV-C⁺-Ionen und 20 MeV-Protonen angenommen werden. Zum Vergleich muß der unelastische Verlust der C-Projektile nur geringfügig um einige % nach oben korriert werden. Dazu wurde D* (siehe Tab. 9) mit dem Faktor 0,9 multipliziert. Der untere und obere Wert wurde in Form von senkrechten Geraden in Abb. 28 eingetragen. Durch diesen eingezeichneten Dosisbereich der Ionenimplantation können die relativ starken Schwankungen der Peakintensitäten in den IR-Spektren, besonders bei den Produkten Methan, Methylamin und dem CH₃-Radikal erklärt werden. Bei diesen nimmt mit zunehmender Dosis die Produktausbeute (bzw. Peakintensität) wesentlich stärker zu bzw. ab, als bei den anderen Produkten. Gute Übereinstimmungen mit den nuklearchemischen Ergebnissen treten bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen des CH₃-Radikals auf, welches der Absorptionsbande bei 653 cm⁻¹ zugeordnet wurde. Mit zunehmender Dosis und Dosisleistung nimmt die Intensität dieser Peaks ebenfalls zu. Dagegen nimmt die Intensität der Bande bei 2906 cm⁻¹, die unter Vorbehalt dem Methylamin bzw. Methyleniumin zugeordnet wurde, ab. Die Bande des Radiolyseproduktes Hydrazin bei 890 cm⁻¹ nimmt verständlicherweise mit steigender Dosis zu.

In Tab. 12 sind die Größenordnungen der Dosisbereiche der drei verschiedenen Methoden zur Erzeugung und zum Nachweis heißer Atome (vgl. 2.1.) schematisch dargestellt.

Tab. 12: Dosisbereiche verschiedener Methoden

Methode	in situ	hohe Dosis	mittlere Dosis	niedrige Dosis
Ionenimplantation / optische Spektroskopie	+	+	-	-
Chemical Sputtering / Massenspektrometrie	-	+	+	-
Kernrückstoß / Radiochromatographie	-	+	+	+

Die optimalen Bedingungen für Reaktionen heißer Atome in Festkörpern sind zum einen ein niedriger Dosisbereich und zum anderen die Möglichkeit von in situ Messungen. Die letztere Bedingung ist bei der Ionenimplantationsmethode mit anschließender optischer Spektroskopie erfüllt. Wie gezeigt werden konnte, wurden die Implantationsexperimente in einem hohen bis mittleren Dosisbereich durchgeführt, der bei den vorliegenden Untersuchungen noch den der Kernrückstoßmethode erfassen konnte. Dieses ermöglicht einen direkten Vergleich der Produkte beider Methoden bei mittelhohen Dosen. Die wesentlichsten Produkte der Kernrückstoßmethode konnten auch durch die Ionenimplantation erzeugt und durch die IR-Spektroskopie relativ sicher nachgewiesen werden. Dieses belegt, daß die Kernrückstoßmethode auch in dem niedrigen Dosisbereich relativ gute Aufschlüsse über die in situ Produkte geben kann.

Interessant wären in situ Messungen im niedrigen Dosisbereich, z.B. durch Anregung der typischen Banden im interessierenden Spektralbereich durch Lasereinstrahlung und Messung in Emission, was eine bis zu 10^{-3} geringe Konzentration der Implantate ermöglicht, oder auch durch ^{13}C -NMR. Dieses ist zur Zeit aber noch nicht möglich, denn auch hier sind viele Implantate zur Detektion notwendig.

8. ABSCHLIESSENDER ÜBERBLICK

Durch die Implantation von 250 keV $^{12}\text{C}^+$ -Ionen in $\text{NH}_3(\text{s})$ bei Temperaturen von 8 K bzw. 77 K und anschließender Infrarotspektroskopie wurden Hinweise auf die Bildung von CH_3NH_2 , CH_2NH , CH_3 -Radikal, Formamidin oder Guanidin und N_2H_4 geliefert. Die Spezies Guanidin und Formamidin sind besonders interessant im Hinblick auf die Bildung organischen Materials durch heiße Reaktionen im Weltraum. So können z.B. durch die Kondensation von Formamidin Pyrimidinderivate (z.B. Adenin) gebildet werden. Guanidin ist ein wesentlicher Baustein zur Bildung von Aminopyrimidinderivaten und Nukleinsäurebasen. Mit Methylamin als Ausgangsprodukt können höhere Amine und Diimide entstehen. Formamidin, Guanidin und Methylamin bilden somit wichtige Vorläufer für Moleküle, die an der biologischen Evolution entscheidend mitwirkten.

Nach den Implantationsexperimenten wurde ein erheblicher Abtrag der NH_3 -Schicht durch Zerstäubung festgestellt. Die berechneten Sputterraten lagen bei 400 bis 3000 Moleküle pro einfallendes Ion. Die große Spannbreite dieser Sputttrate ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Qualität der aufgedampften NH_3 -Schicht zurückzuführen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in der noch verbleibenden NH_3 -Schicht mußte neu berechnet werden, sie lag bei $1,6 \cdot 10^{15}$ bis $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Aus diesen Werten und den Sputterraten konnte ein Dosisbereich von 60 bis 270 eV pro Molekül berechnet werden, in dem die Implantationsexperimente durchgeführt wurden. Die Bestrahlungsdosis lag somit niedriger als ursprünglich angenommen. Dadurch war es möglich, Vergleiche zur Kernrückstoßmethode im System $^{11}\text{C}/\text{NH}_3$ anzustellen.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der in situ Untersuchung der Ionenimplantation mit der des ^{11}C -Kernrückstoßes bewies, daß letztere Methode mit Erfolg bei der Aufklärung der heißen Chemie eingesetzt werden kann. Dieses wurde bisher oft wegen der möglichen Veränderung metastabiler Spezies bei der Aufarbeitung der Probe durch Auflösung und Verdampfung bezweifelt. Damit kann jetzt die Kernrückstoßmethode einen weitaus niedrigeren Dosisbereich als die Implantationsmethode abdecken und ermöglicht eine eindeutige Aussage über primäre, heiße Produkte bei kleinen Strahlendosen.

9. LITERATURVERZEICHNIS

1. A.P. Wolf, Adv.Phys.Organ.Chem., V. Gold (Hrsg.), Academic Press, London 1964, 2, 201
2. G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim 1969; Chimie des atomes chauds, Masson et Cie, Paris 1972
3. F.S. Rowland (Hrsg.), Hot Atom Chemistry, Status Report, IAEA, Vienna 1975
4. G. Harbottle, A.G. Maddock (Hrsg.), Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Solids, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1979
5. T. Tominaga, E. Tachikawa, Modern Hot Atom Chemistry and Its Applications, Springer Verlag, Berlin 1981
6. T. Matsuura (Hrsg.), Hot Atom Chemistry, Kodansha Ltd., Tokyo 1984
7. K. Rössler, Rad.Eff. 99 (1-4) (1986) 21
8. K. Rössler, H.-J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res. 4(12) (1984) 83
9. K. Rössler, in Properties and Interactions of Interplanetary Dust, R.H. Giese, P. Lamy (Hrsg.), Reidel, Dordrecht 1985, 357
10. K. Rössler, ESA-SP 241 (1985) 175
11. J.P. Bibring, Y. Langevin, M. Maurette, R. Meunier, B. Jouffrey, C. Jouret, Earth Planet Sci. Lett. 22, (1974) 205
12. J.P. Bibring, A.L. Burlingame, J. Chaumont, Y. Langevin, M. Maurette, P.C. Wszolek, Geochim. Cosmochim. Acta 2, Suppl. 5 (1974) 1747
13. M. Maurette, Nucl.Inst.Meth. 132 (1976) 579
14. K. Rössler, K. Schurwanz, Report Jül-1990 (April 1985)

15. K. Rössler, M. Vogt, H. Lattke, Rad.Eff. 65 (1982) 117
16. K. Rössler, H. Lattke, C. Mathias, L.M. Al-Shukri,
M. Vogt, J.Lab.Comp.Radiopharm. 19 (1982) 1618
17. M. Vogt, Report Jül-1855 (Juni 1983)
18. K. Rössler, M. Vogt, Rad. Research, Chemistry and Physics,
J.J. Broerse et al. (Hrsg.), Martinus Nijhoff Publishers,
Amsterdam 1983, A6-05
19. B.Nebeling, Diplomarbeit Universität zu Köln 1984;
Report Jül-1973 (Februar 1985)
20. K. Schurwanz, Diplomarbeit Fachhochschule Aachen,
Abtlg. Jülich 1985
21. B. Nebeling, K. Rössler, G. Stöcklin, Radiochim. Acta 38
(1985) 15
22. K. Rössler, M. Batista, B. Nebeling, K. Schurwanz,
Terra cognita 5 (1985) 128
23. M.T. Robinson, J.M. Torrens, Phys.Rev. B9 (1974) 5008
24. M.T. Robinson, K. Rössler, J.M. Torrens, J.Chem.Phys. 60
(1974) 680
25. W. Westmeier, K. Rössler, Report Jül-1563 (Dezember 1974)
26. K. Rössler, G. Eich, in Properties and Interactions of
Interplanetary Dust, R.H. Giese, P. Lamy (Hrsg.),
Reidel, Dordrecht 1985, 351
27. T. Picraux, P.S. Peercy, Spektr. d. Wissenschaft 5
(1985) 116
28. K. Rössler, Report Jül-Conf-22 (September 1976) 81
29. G. Carter, W.A. Grant, Ionenimplantation in der Halb-
leitertechnik, Carl Hanser Verlag München, Wien 1981
30. K. Rössler, L. Pross, Rad.Eff. 48 (1980) 207
31. G.K. Wolf, Rad.Eff. 65 (1982) 107
32. E. Wiedemann, Ann.Phys. 34 (1888) 446
33. J. Dewar, Proc.Roy.Soc. 55 (1894) 340
34. B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, Elsevier,
New York 1971
35. K. Rössler, A. Manzanares, Report Jül-1924 (Juni 1984)

36. E.L. Nicholls, E. Meritt, Phys.Rev. 32 (1911) 38
37. L. Vegard, C.R. Acad.Sci. 176 (1923) 941
38. L. Vegard, Nature 114 (1924) 357
39. J.C. McLennan, G.M. Shrum, Proc.Roy.Soc. (London) A106 (1924) 138
40. F.O. Rice, M. Freamo, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 5529
41. B. Mile, Angew. Chemie 13 (1968) 519
42. E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel, J.Chem.Phys. 22 (1954) 1943
43. E.D. Becker, G.C. Pimentel, J.Chem.Phys. 25 (1956) 224
44. H.P. Broida, Ann.N.Y.Acad.Sci. 67 (1957) 530
45. G.C. Pimentel, Spectrochim. Acta 12 (1958) 94
46. A.M. Bass, H.P. Broida (Hrsg.), The Formation and Trapping of Free Radicals, Academic Press, New York 1960
47. G.C. Pimentel, Pure Appl.Chem. 4 (1962) 61
48. G.C. Pimentel, S.W. Charles, Pure Appl.Chem. 7 (1963) 111
49. M.E. Jacox, D.E. Milligan, Appl.Opt. 3 (1964) 873
50. V.E. Bondybey, T.A. Miller, Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1983
51. K. Rössler, M. Batista, E. Langenscheidt, Verhandl. DPG (VI) 20 (1985) 868
52. K. Rössler, A.R. Manzanares, 5th Int.Colloq. Spectroscopy of Matrix Isolated Species, 8-12 July 1985, Fontevraud, Frankreich, 127
53. W.A. Metz, E.W. Thomas, Nucl.Instr.Meth. 194 (1982) 505
54. J.P. Bibring, Y. Langevin, F. Rocard, J.Geophys.Res. 87 Suppl. (1982) A446
55. J.P. Bibring, F. Rocard, Rad.Eff. 65 (1982) 159
56. F. Rocard, J.P. Bibring, Phys.Rev.Lett. 48 (1982) 1763
57. J.P. Bibring, F. Chaumont, F. Rocard, Nucl.Instr.Meth. 229 (1984) 628
58. F. Rocard, Dissertation (Thèse 3 ème cycle), Université Paris VII, Juni 1982

59. K. Rössler, A.R. Manzanares, B. Stritzker, in Induced Defects in Insulators, P. Mazzoldi (Hrsg.), Les Editions de Physique, Paris 1984, 193
60. J.P. Bibring, F. Rocard, Adv. Space Res. 4 (1984) 103
61. M.C. Batista, Report Jül, in Vorbereitung
62. K. Rössler, M.C. Batista, A. Izquierdo-Falquina, W. Uelhoff, M. Vogt, Rad.Eff. 99 (1-4) (1986) 133
63. A.G. Maddock, University of Cambridge (U.K.), private Mitteilung
64. D. Blaxell, Dissertation, University of Cambridge (U.K.), 1966
65. P. Vasudev, Dissertation, University of Cambridge (U.K.), 1968
66. I.M. Evans, Dissertation, University of Cambridge (U.K.), 1970
67. A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton, W.J. Welch, Phys.Rev.Lett. 21 (1968) 1701
68. U. Fink, G.T. Sill, in Comets, L.L. Wilkening (Hrsg.), The University of Arizona Press, Tucson 1982, 164
69. R.F. Knacke, S.J. Kim, A.T. Tokunaga, Astrophys.J. 262 (1982) 388
70. J.V. Martonchik, G.S. Orton, J.F. Appleby, Appl.Opt. 23 (1984) 541
71. J.R. Ferraro, G. Sill, U. Fink, Appl.Spectr. 34 (1980) 525
72. I. Olovsson, D.H. Templeton, Acta Cryst. 12 (1959) 832
73. F.P. Reding, D.F. Hornig, J.Chem.Phys. 19 (1951) 594
74. B.E. Wood, J.A. Roux, J.Opt.Soc.Am. 72 (1982) 720
75. J.G. Pipes, J.A. Roux, A.M. Smith, AIAA Journal 16 (1978) 984
76. G. Sill, U. Fink, J.R. Ferraro, J.Opt.Soc.Am. 70 (1980) 724
77. H. Mark, E. Pohland, Z. Krist. 61 (1925) 532
78. F.A. Mauer, H.F. McMurdie, Meeting of the American Crystallographic Association, Milwaukee, MI, June 1958, unpubliziert, zitiert in [71]

79. P.A. Staats, H.W. Morgan, J.Chem.Phys. 31 (1959) 554
80. H. Wolff, H.G. Rollar, E. Wolff, J.Chem.Phys. 55 (1971) 1373
81. M. Uyemura, S. Maeda, Bull.Chem.Soc. Japan 45 (1972) 222
82. O.S. Binbrek, A. Anderson, Chem.Phys.Lett. 15 (1972) 222
83. C.W. Robertson, H.D. Downing, B. Curnutte, D. Williams, J.Opt.Soc.Am. 65 (1975) 432
84. A. Bromberg, S. Kimel, A. Ron, Chem.Phys.Lett. 46 (1977) 262
85. L. Pross, J. Hemmrich, K. Rössler, Rev.Sci.Instrum. 47 (1976) 353
86. K. Dressler, O. Schnepf, J.Chem.Phys. 33 (1960) 270
87. D.K. Lonsdale, Proc.Roy.Soc. (London) A247 (1958) 424
88. A.I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961
89. K. Rössler, G. Eich, Institut für Chemie 1 der KFA Jülich, 1986, persönliche Mitteilung
90. F. Rocard, J. Benit, J.-P. Bibring, D. Ledu, R. Meunier, Rad.Eff. 99 (1985) im Druck
91. W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, J.M. Poate, W.M. Augustyniak, Phys.Rev.Lett. 40 (1978) 1027
92. L.E. Seiberling, C.K. Meins, B.H. Cooper, J.E. Griffith, M.H. Mendenhall, T.A. Tombrello, Nucl.Instr.Meth. 198 (1982) 17
93. L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, K.J. Marcantonio, R.E. Johnson, Nature 312 (1984) 139
94. J.W. Reed, P.M. Harris, J.Chem.Phys. 35 (1961) 1730
95. W.C. Hamilton, J.A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, W.A. Benjamin (Hrsg.), New York, 1968
96. C. Mathias, Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abtlg. Jülich 1982
97. J.R. Durig, S.F. Bush, G. Baglin, J.Chem.Phys. 49 (1968) 2106
98. D.E. Milligan, J.Chem.Phys. 35 (1961) 1491
99. M.E. Jacox, D.E. Milligan, J. Mol. Spectrosc. 56 (1975) 333

100. D.E. Milligan, M.E. Jacox, J.Mol.Spectrosc. 8 (1962) 126
101. G.D. Wagner, E.L. Wagner, J.Phys.Chem. 64 (1960) 1480
102. H.E. Hallam, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, John Wiley, London 1973
103. R.F. Hoffmann, D.F. Hornig, J.Chem.Phys. 17 (1949) 1163
104. W.J. Jones, Trans.Farad.Soc. 55 (1959) 524
105. E. Catalano, R.H. Sanborn, J.W. Frazer, J.Chem.Phys. 38 (1963) 2265
106. J.R. Durig, S.F. Bush, E.E. Merger, J.Chem.Phys. 44 (1966) 1438
107. J.A. Roux, B.E. Wood, J.Opt.Soc.Am. 73 (1983) 1181
108. A. Cabana, B. Savitsky, D.F. Hornig, J.Chem.Phys. 39 (1963) 2942
109. F.H. Frayer, G.E. Ewing, J.Chem.Phys. 48 (1968) 781
110. B. Nelander, J.Chem.Phys. 82 (1985) 5340
111. S. Abramowitz, P. Broida, J.Chem.Phys. 39 (1963) 2383
112. L. Andrews, G.C. Pimentel, J.Chem.Phys. 47 (1967) 3637
113. D.E. Milligan, M.E. Jacox, J.Chem.Phys. 47 (1967) 5146
114. M.E. Jacox, J.Mol.Spectrosc. 66 (1977) 272
115. D.E. Milligan, M.E. Jacox, J.Chem.Phys. 43 (1965) 4487
116. D.E. Milligan, M.E. Jacox, J.Chem.Phys. 41 (1964) 2838
117. K. Rosengren, G.C. Pimentel, J.Chem.Phys. 43 (1965) 507

10. ANHANG: ZUORDNUNG DER IR-BANDEN VERSCHIEDENER KOHLENSTOFF- UND STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Folgende Symbole und Abkürzungen wurden in den Tabellen verwendet:

ν	- Valenzschwingung
δ	- Deformationsschwingung
ω	- (wagging) - Kippschwingung
ρ	- (rocking) - Pendelschwingung
τ	- (twisting) - Torsionsschwingung
asym	- asymmetrisch
sym	- symmetrisch
vs	- sehr stark
s	- stark
ms	- stark - mittelstark
m	- mittelstark
mw	- mittelschwach
w	- schwach
vw	- sehr schwach
sh	- Schulter
br	- breite Bande

Tab. 13: IR-Absorptionsbanden des festen CH_3NH_2 , nach [97]

CH_3NH_2					
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}				Zuordnung	
Ar bzw. N_2 -Matrix 20 K		fest; 120 K			
3381		3331	s	ν_{10}	$\nu(\text{NH}_2)$
3357	w	3260	ms	ν_1	$\nu(\text{NH}_2)$
2968	m	2942	s	ν_{11}	$\nu(\text{CH}_3)$
2902	m	2887	ms	ν_2	$\nu(\text{CH}_3)$
2821	m	2793		ν_3	$\nu(\text{CH}_3)$
1622		1651	s	ν_4	$\delta(\text{NH}_2)$
1480	m	1500	m	ν_{12}	$\delta(\text{CH}_3)$
1463	m	1467	m	ν_5	$\delta(\text{CH}_3)$
-		1353	m	ν_{13}	$\tau(\text{NH}_2)$
-		1441	w	ν_6	$\delta(\text{CH}_3)$
1140	mw	1172		ν_{14}	$\omega(\text{CH}_3)$
1140	mw	1182	m	ν_7	$\omega(\text{CH}_3)$
1051	m	1048	mw	ν_8	$\nu(\text{C-N})$
795	vs	955	s	ν_9	$\omega(\text{NH}_2)$
370	mw	498		ν_{15}	Torsion

Tab. 14: IR-Absorptionsbanden des CH₂NH

CH ₂ NH				
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm ⁻¹				
Ar, CO ₂ und N ₂ - [*] Matrix; 4-14 K		CO ₂ -Matrix; 50 K [99]	Zuordnung	
3260	w	3285	ν_1	$\nu(\text{NH})$
3038 _± 8	m	3048	ν_2	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
2947 _± 1	m	-	$\nu_4 + \nu_6$	Kombinations- schwingung
2923 _± 3	s	2922	ν_3	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
1638 _± 6	s	1644	ν_4	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1452 _± 3	s	1460	ν_5	CH ₂ -Scheren- schwingung
1354 _± 11	vs	1372	ν_6	$\delta(\text{CNH})$
1124 _± 3	vs	1123	ν_8	Torsion
1063 _± 2	s	1079	ν_9	$\omega(\text{CH}_2)$
1065 _± 10	vs	1061	ν_7	$\rho(\text{CH}_2)$

* Mittelwert von Ar, CO₂ und N₂-Matrizen bei 4-14 K [98,99]

Tab. 15: IR-Absorptionsbanden des festen CH_3CN bei 77 K,
nach [100]

CH ₃ CN			
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm ⁻¹	Zuordnung		
3002	ν_5	$\nu(\text{C-H})$	
2940	ν_1	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})$	
2252	ν_2	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	
1456	$\nu_7+\nu_8$	Kombinations- schwingung	
1453			
1450			
1422			
1418	ν_6	$\delta(\text{CH}_3)$	
1410			
1379	ν_3	$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	
1373			
1048			
1039	ν_7	$\rho(\text{CH}_3)$	
1035			
918	ν_4	$\nu(\text{C-C})$	
397	ν_8	$\delta(\text{C-C}\equiv\text{N})$	
388			

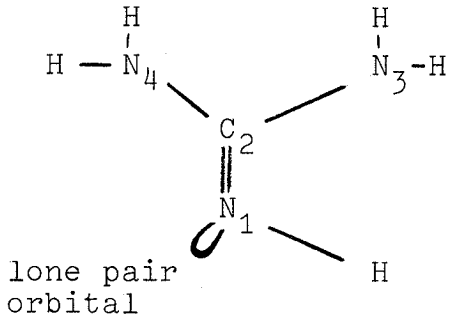
Tab. 16: IR-Absorptionsbanden des festen NH_2CN bei 83 K,
nach [101]

NH_2CN			
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}		Zuordnung	
3300	vs	ν_7	$\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$
3215	vs	ν_1	$\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$
3096	s	$2\nu_3$	Obertonschwingung
2733	ms	$\nu_3 + \nu_4$	Kombinationsschwingung
2280	vs	$2\nu_4$	Obertonschwingung
2260	vs	ν_2	$\nu_{\text{asym}}(\text{NCN})$
2240	m	$2\nu_4$	Obertonschwingung
2013	w	$\nu_3 + \nu_9$	Kombinationsschwingung
1610	w		—
1567	s	ν_3	NHN-Scherenschwingung
1170	ms		
1140	w	ν_4	$\nu_{\text{sym}}(\text{NCN})$
959	ms	ν_8	$\tau(\text{NH}_2)$
866	ms	ν_5	$\rho(\text{NH}_2)$
574	ms	ν_6	$\delta(\text{NCN})$ in-plane
440	ms	ν_9	$\delta(\text{NCN})$ out-of-plane

Tab. 17: IR-Absorptionsbanden des festen HCN

HCN						
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	Zuordnung			Matrix, Temperatur und Literaturstelle		
3303	ν_3	-	$\nu(\text{C-H})$	Ar; 20 K	[102]	
2093	ν_1	-	$\nu(\text{C-N})$			
720	ν_2	-	$\delta(\text{HCN})$			
3288	ν_3	-	$\nu(\text{C-H})$	N_2 ; 20 K	[102]	
2097	ν_1	-	$\nu(\text{C-N})$			
746	ν_2	-	$\delta(\text{HCN})$			
736						
3261	ν_3	-	$\nu(\text{C-H})$	CO; 20 K	[102]	
2104	ν_1	-	$\nu(\text{C-N})$			
761	ν_2	-	$\delta(\text{HCN})$			
739						
3132	ν_3	-	$\nu(\text{C-H})$	fest; 93 K	[103]	
2097	ν_1	-	$\nu(\text{C-N})$			
1632	$2\nu_2$	-	Oberton			
838	ν_2	-	$\delta(\text{HCN})$			
828						

Tab. 18: IR-Absorptionsbanden des festen Guanidin, nach [104]

Guanidin			
			
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}			Zuordnung
3419	s		$\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$
3316	s		$\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$
3140	s		$\nu(\text{N-H} \cdots \text{N})$
1660	vs		$\delta(\text{NH}_2)$
1603	vs	ν_2	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{N})$
1479	sh		$2\omega(\text{NH}_2)$
1469	vs	ν_4	$\nu_{\text{asym}}(\text{N}^3\text{CN}^4)$
1318	w		—
1200	s		$\delta(\text{NH})$
1108	ms		$\rho(\text{NH}_2)$
1018	vw		—
968	mw	ν_1	$\nu_{\text{sym}}(\text{N}^3\text{CN}^4)$
878	w		$\delta(\text{NH}_2) - \omega(\text{NH}_2)$
820	w		$\nu_2 - \omega(\text{NH}_2)$
782	s		$\omega(\text{NH}_2)$
739	ms	ν_6	$\gamma(\text{C}=\text{N})$
645	vs		$\tau(\text{NH}_2)$ oder $\omega(\text{NH}_2)$
575	vs	ν_5	$\rho(\text{N}^3\text{NC}^4)$
540	vs	ν_3	$\delta(\text{N}^3\text{CN}^4)$

Tab. 19: IR-Absorptionsbanden des N_2H_4

N_2H_4				
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}			Zuordnung	
N_2 -Matrix; 4,2 K [105,106]		fest; 80 K [106,107]		
3390	mw	3325 $\pm$ 15	ν_8	$\nu_{asym}(NH_2)$
3356	mw	—	ν_9	$\nu_{sym}(NH_2)$
3297	mw	3325 $\pm$ 15	ν_1	$\nu_{asym}(NH_2)$
3207	w	3190 $\pm$ 10	ν_2	$\nu_{sym}(NH_2)$
—		1955		—
—		1655	ν_{10}	$\delta_{asym}(NH_2)$
—		1612 $\pm$ 9	ν_3	$\delta_{sym}(NH_2)$
1312	m	1305 $\pm$ 1	ν_4	$\omega_{asym}(NH_2)$
1265	m	1348 $\pm$ 3	ν_{11}	$\omega_{sym}(NH_2)$
1087	ms	1126	ν_5	$\nu(N-N)$
982	vs	1063 $\pm$ 3	ν_{12}	$\rho_{asym}(NH_2)$
832	s	887 $\pm$ 3	ν_6	$\rho_{sym}(NH_2)$
377		627	ν_7	Torsion

Tab. 20: IR-Absorptionsbanden des festen CH_4

CH_4			
ν_3 Valenzschwingungs- bereich $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	ν_4 Deformationsschwingungs- bereich $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	Matrix, Temperatur und Literaturstelle	
3018 - 2998 *	1309 - 1295 *	Xe; 5 K	[108]
3028 - 3008 *	1310 - 1298 *	Kr; 5 K	[108]
3041 - 3022 *	1309 - 1298 *	Ar; 4,2 K	[109]
3034 - 3013 *	1311 - 1298 *	N_2 ; 5,5 K	[110]
3016		N_2 ; 78 K	[111]
3018		Ar; 80 K	[111]

* Multipletts

Tab. 21: IR-Absorptionsbanden des CH_3 -Radikals

CH_3 -Radikal	
ν_2 out of plane $\delta(\text{CH}_3)$ $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	Matrix, Temperatur und Literaturstelle
730	Ar; 15 K [112]
611	Ar, N_2 ; 14 K [113]
600	Ar, N_2 , CO; 14 K [114]
619	Ar, N_2 , CO; 4 K [114]

Tab. 22: IR-Absorptionsbanden des NH_2 -Radikals

NH_2 -Radikal*			
$\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	$\delta(\text{NH}_2)$ $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	Matrix, Temperatur und Literaturstelle	
3220	1499	N_2 ; 14 K	[115]
	1523	Ar; 14 K	[115]
	1498		
	1495		
3215 m	1499 s	CO ; 14 K	[115]

* sehr reaktiv, bei Temperaturen über 35 K verschwinden die IR-Banden

Tab. 23: IR-Absorptionsbanden des NH -Radikals

NH -Radikal	
Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	Matrix, Temperatur und Literaturstelle
3133	Ar, N_2
1325	Ar, N_2
1290	Ar, N_2
1133	N_2
1120	Ar
1115	Ar
} 4-20 K [116]	
3132	Ar
3122	N_2
} 15 K [117]	

* siehe oben

Hiermit möchten wir Frau Dipl.Chem. M.C. Batista für ihre Anregungen und praktischen Hilfen bei den Experimenten danken. Gleichfalls möchten wir der Betriebsgruppe Ionenimplantation des Instituts für Festkörperforschung der KFA Jülich, insbesondere den Herren Dr. B. Stritzker und M. Gebauer unseren Dank für die Ermöglichung der Bestrahlungen zum Ausdruck bringen. Herrn G. Eich danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei Montage und Transport des Bestrahlungskryostaten.

