



FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

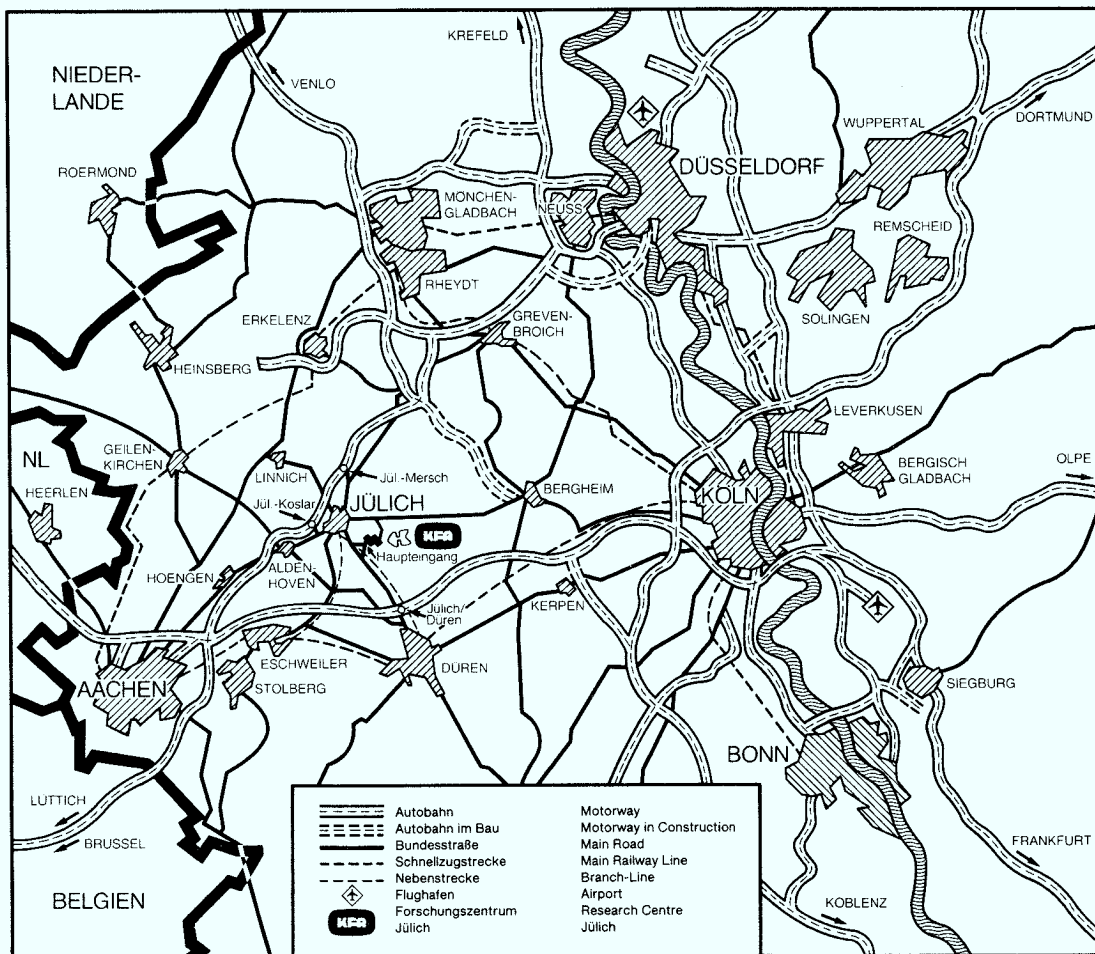
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**Chemische Reaktionen
suprathermischer Wasserstoffatome
in der Koma von Kometen**

von

Michael Heyl

Jül-2409
November 1990
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2409
 Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2409
 D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kfa d · Telefax: 02461/61-6103

**Chemische Reaktionen
suprathermischer Wasserstoffatome
in der Koma von Kometen**

von

Michael Heyl

Chemical Reactions of Suprathermal Hydrogen Atoms in Cometary Comae

Photodissociation of H_2O molecules in cometary comae creates suprathermal hydrogen atoms with kinetic energies in the eV range. Other sources for hot hydrogens, such as collisions of solar wind and pick-up ions with gaseous coma constituents or the charge neutralization of these ions contribute only a few percent. The preferential reaction of H atoms with H_2O , OH and CH_4 is hydrogen abstraction to form HO, O, CH_3 and H_2 .

Energy dependent cross sections for the hot reactions are obtained via an inverse Laplace transformation from thermal reaction rates. This new approach to non-equilibrium kinetics is valid in the region of the reaction threshold energies. It enables to calculate reaction rates for hot atoms with eV energies.

Spatial and energy distribution of the hot hydrogens in the coma are calculated by two models: a) the vector model of Festou, based on a linear expansion of hydrogen, and b) a Monte-Carlo simulation which accounts for changes in direction and velocity due to collisions. The results obtained via the two independent approaches on the basis of data for P/Halley differ by only 20%. For further calculations, the vector model lends itself to describe the distribution of energetic atoms in the coma in a simple and effective way.

A density maximum of hot H atoms is observed at distances from the nucleus of 100 to about 1000 km. In this region the H-abstraction for H_2O amounts to about 15%, for CH_4 to 40%, and for OH to max. 60% of the respective photodissociation rate. In particular, the production of CH_3 radical by H-abstraction is by a factor of 3 higher than that by photodissociation. Suprathermal reactions, thus, provide a significant contribution to the destruction of molecules in the inner coma where the gas density is high. In particular the destruction of H_2O by hot hydrogen is higher by a factor of 1.5 than that by all other thermal ion molecule reactions. This demands consideration of suprathermal reactions when modelling coma chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Kometen.....	4
2.1	Der Ursprung der Kometen.....	4
2.2	Physikalische und chemische Prozesse in der Kometen- koma.....	5
2.3	Ergebnisse der Mission GIOTTO zum Kometen Halley.....	8
2.4	Auswahl der Reaktionspartner für den heißen Wasser- stoff.....	14
3.	Theorie der Chemie heißer Atome.....	16
3.1	Grundlagen der heißen Chemie.....	16
3.2	Die Bestimmung energieabhängiger Reaktionsquerschnitte aus thermischen Reaktionsraten.....	26
3.3	Die Querschnitte der Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit Wasser, Methan und dem Hydroxyl-Radikal.....	34
4.	Berechnung der Dichte und Energieverteilung des heißen Wasserstoffs.....	39
4.1	Voraussetzungen.....	39
4.2	Festou'sches Vektormodell.....	44
4.3	Monte-Carlo-Simulation.....	55
4.4	Ergebnisse und Diskussion der Rechnungen zum heißen Wasserstoff aus der Photodissoziation.....	66
5.	Der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Erzeugung von heißem Wasserstoff.....	75
6.	Die Beitrag des heißen Kohlenstoffs zur Erzeugung von CO.....	80
7.	Schlußfolgerungen und weitere Aspekte der heißen Chemie.....	87
8.	Zusammenfassung.....	91

A.	Anhang.....	93
A.1	Berechnung der Dichte des Hydroxylmoleküls in der inneren Kometenkoma.....	93
A.2	Verluste des heißen Wasserstoffs durch chemische Reaktionen in der Koma.....	94
A.3	Transformation der Quellrate des heißen Wasserstoffs vom Ruhesystem des Wassermoleküls ins Laborsystem.....	97
A.4	Berechnung der Zahl der elastischen Thermalisierungsstöße des heißen Wasserstoffs.....	98
A.5	Berechnung der Zahl der heißen Reaktionen des Wasserstoffs.....	101
A.6	Berechnung der Extinktion der solaren Strahlung.....	104
A.7	Berechnung der zufälligen freien Weglänge zur Monte-Carlo-Simulation.....	105
	Literaturverzeichnis.....	107
	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen.....	118

1. Einleitung und Problemstellung

Nach derzeitigem Erkenntnisstand bestehen Kometen im wesentlichen aus einem Konglomerat von locker gepacktem Wassereis und Staub. Dies wurde bereits von Whipple [1950] in seinem Modell des "schmutzigen Schneeballs" postuliert und fand eine Bestätigung anhand von Meßergebnissen beim Vorbeiflug der Sonde GIOTTO am Kometen Halley im Jahr 1986.

Bei Annäherung eines Kometen an die Sonne tritt dieser in Wechselwirkung mit der solaren Photonenstrahlung und dem überwiegend aus Protonen und Elektronen bestehenden Sonnenwind [Biermann 1951]. Die oberen Schichten des Kometenkerns werden aufgeheizt und die beim Ausgasen freigesetzten Stoffe bilden zusammen mit dem mitgerissenen Staub die Kometenkoma. Die Moleküle der Koma unterliegen primär der Photodissoziation, Photoionisation und der Umladung bei Stößen mit den Sonnenwindprotonen. Dabei entstehen Atome und Ionen sowohl mit thermischen Energien ($0.025 \text{ eV} \approx 300 \text{ K}$) als auch höherenergetische (suprathermische, heiße) Teilchen mit Energien bis zu einigen eV. Chemische Reaktionen dieser Teilchen mit den Komamolekülen führen neben den thermischen Ionen-Molekülreaktionen zu einer Modifikation der Zusammensetzung der Koma. Bisherige Arbeiten zur chemischen Modellierung der Kometenkoma stützen sich aber fast ausschließlich auf thermische Reaktionen von Ionen mit Molekülen. Zu den Konsequenzen von Reaktionen heißer Ionen oder Atome mit dem Komagas gibt es hingegen praktisch keine Untersuchungen [Huebner 1990], obwohl heiße Reaktionen zu besonderen Endprodukten führen können, die bei thermischen Reaktionen aus energetischen Gründen nicht möglich sind. Daher wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, welche Bedeutung den heißen chemischen Reaktionen in der Kometenkoma beizumessen ist, und welche zusätzlichen und möglicherweise unerwarteten Effekte gegenüber thermischen Ionen-Molekülreaktionen bezüglich der Komazusammensetzung zu erwarten sind.

Überwiegender Bestandteil der Koma ist das Wassermolekül, welches zugleich eine der größten Photodissoziationsraten von allen in der Koma anzutreffenden Molekülen aufweist. Daher ist das bei der Photodissoziation von Wasser gemäß $\text{H}_2\text{O} + \text{Photon} \Rightarrow \text{OH} + \vec{\text{H}}^*$ mit einer mittleren Ener-

* Der Pfeil symbolisiert "suprathermisch" und wird im weiteren stets für heiße Atome verwendet.

gie von 1.75 eV freigesetzte Wasserstoffatom das dominierende heiße Teilchen in der Kometenkoma. Die chemischen Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit den Komamolekülen haben zumeist deren Zerstörung durch Wasserstoffabstraktion zur Folge ($AH + \dot{H} \Rightarrow A + H_2$). Die Ergebnisse der heißen Wasserstoffreaktionen unterscheiden sich deshalb nur wenig von denen einer Photodissoziation. Aus diesem Grund liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf einem quantitativen Vergleich zwischen der Photolyse von Komamolekülen und ihrer Zerlegung durch heißen Wasserstoff über Wasserstoffabstraktion, d.h. es interessierte, in welchem Verhältnis diese beiden Prozesse bezüglich der Gesamtvernichtung der Moleküle stehen. Dieser Vergleich wurde für das Wassermolekül H_2O , sowie für Methan CH_4 und für das Hydroxyl-Molekül OH durchgeführt. Eine Abschätzung hat gezeigt [Heyl et al. 1989, 1990], daß für diese Moleküle die Zerstörungsrate durch Wasserstoffabstraktion in der gleichen Größenordnung liegt wie die Photodissoziationsrate, und daß daher beide Prozesse miteinander konkurrieren können.

Die quantitative Beschreibung der H-Abstraktion setzt die Kenntnis der Dichte und der Energieverteilung des heißen Wasserstoffs sowie der energieabhängigen Reaktionsquerschnitte der zugrunde liegenden Reaktionen voraus. Da sich der heiße Wasserstoff nicht im thermischen Gleichgewicht mit den Molekülen der Kometenkoma befindet, darf die Ausbeute der chemischen Reaktionen nicht mit thermischen Reaktionsraten berechnet werden. Stattdessen sind die Reaktionsraten in Kenntnis der energieabhängigen Reaktionsquerschnitte und der exakten Energieverteilung der heißen Wasserstoffatome zu bestimmen. Die Querschnitte können aus thermischen Reaktionsraten abgeleitet werden. Die Dichte und die Energieverteilung werden mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt: zum einen mit dem Festou'schen Vektormodell, welches von einer stoßfreien und daher geradlinigen Ausbreitung des Wasserstoffs in der Kometenkoma ausgeht, zum anderen durch Monte-Carlo-Simulation. Letztere ist das adäquate Verfahren zur Beschreibung des Wasserstoffs, der beim Durchqueren der Koma durch Stöße starken Richtungsänderungen und variablen Energieverlusten unterworfen ist.

Die Photodissoziation von Wasser stellt die primäre Quelle von heißem Wasserstoff dar. Ein weiterer Beitrag ergibt sich aus der dissoziativen Rekombination von Molekülionen, die Wasserstoff freisetzen. Energetischer Wasserstoff kann aber auch durch Stöße der Sonnenwindprotonen

sowie der vom Sonnenwind eingefangenen kometaren Ionen (pick-up Ionen) mit den Komamolekülen erzeugt werden. Die Sonnenwindprotonen besitzen eine Energie von etwa 1 keV, die pick-up Ionen weisen Energien von mehreren 10 bis 100 keV auf. Entsprechende Energien besitzen die bei Ladungsaustausch der Protonen mit den Komamolekülen erzeugten schnellen Wasserstoffatome bzw. die bei Umladung von pick-up Ionen entstehenden Neutralen. Diese hochenergetischen Atome und Ionen können zwar selbst keine chemischen Bindungen eingehen, durch Stoßdissoziation von Komamolekülen (in erster Linie H_2O) aber eine beträchtliche Zahl von sekundären heißen Wasserstoffatomen erzeugen. Zur Berechnung der Dichte der sekundären Wasserstoffatome wird das Computerprogramm MARLOWE verwendet, das speziell zur Berechnung von Ionenimplantationseffekten in Festkörpern konzipiert wurde [Robinson und Torrens 1974]. Mit diesem Programm kann die Zahl der erzeugten sekundären Wasserstoffatome bei Stößen der energiereichen Teilchen mit Wassermolekülen näherungsweise bestimmt und der Beitrag der Sekundären zur Gesamtdichte des heißen Wasserstoffs abgeschätzt werden.

Die Berechnung der Dichte und Energieverteilung des heißen Wasserstoffs wird in dem aus chemischer Sicht relevanten Abstandsbereich von einigen 10 km bis maximal 20000 km Entfernung vom Kometenkern durchgeführt. Seit dem Vorbeiflug der europäischen ESA-Sonde GIOTTO am Kometen Halley im März 1986 liegt umfangreiches Datenmaterial unter anderem zur chemischen Zusammensetzung der Koma von Halley bis zur Entfernung von einigen 100 km vom Kometenkern vor. Die in die Rechnungen zum Festou'schen Vektormodell und zur Monte-Carlo-Simulation eingehenden Parameter stützen sich deshalb auf Meßergebnisse von GIOTTO.

2. Kometen

2.1 Der Ursprung der Kometen

Die Genese der Kometen ist bis heute ungeklärt. Es gibt aber wichtige Hinweise dafür, daß die Kometen ein fester Bestandteil des Sonnensystems sind und sie sich zeitgleich mit den Planeten vor etwa 4.6 Milliarden Jahren aus dem Gas/Staub-Gemisch der solaren Akkretionsscheibe gebildet haben:

a.) Durchläuft die Erde Raumgebiete, die zuvor von einem Kometen durchquert wurden, treten in der Erdatmosphäre gehäuft Meteorschauer auf, die mit kometarem Staubmaterial in Verbindung gebracht werden können. In der Stratosphäre der Erde aufgefangene Staubteilchen (Brownlee-Partikel, [Brownlee 1976]) ähneln in ihrer chemischen Zusammensetzung jenen Meteoriten, die zur Mineralgruppe der Kohlenstoffchondrite vom Typ I (CI-Chondrite) gezählt werden [Möhlmann et al. 1986]. Deren Alter wurde zu etwa 4.6 Milliarden Jahre bestimmt, was mit dem der Erde und des Mondes übereinstimmt.

b.) Untersuchungen der Isotopenverhältnisse des Stratosphärenstaubes ergaben eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Isotopenhäufigkeit terrestrischen Materials [Geiss 1987], was ebenfalls auf eine zeitgleiche Entstehung der Kometen und Planeten hindeutet.

c.) Wären die Kometen z.B. Bestandteil einer nicht zum Sonnensystem gehörenden Kometengruppe, die nur zufällig am Sonnensystem vorbeizieht, würde aus der Relativgeschwindigkeit beider Systeme folgen, daß die Kometen überwiegend aus einer Richtung kommen müßten. Stattdessen sind die Richtungen, aus denen die sogenannten langperiodischen Kometen kommen (Umlaufzeit größer 200 Jahre), gleichmäßig über die gesamte Himmelskugel verteilt. Weiterhin weisen die Apheldistanzen (sonnenfernster Punkt) dieser Kometen eine Häufung im Bereich von etwa 10^5 Astronomischen Einheiten* auf, was ein weiteres Indiz für ihre Zugehörigkeit zum Sonnensystem ist. Dies veranlaßte Oort in genanntem Abstand die nach ihm benannte zirkumsolare Oort'sche Wolke zu postulieren, in der sich etwa 10^{10} bis 10^{12} Kometen aufhalten sollen [Oort 1950].

* 1 Astron. Einheit = 1 AE = mittlerer Abstand Erde-Sonne = $1.496 \cdot 10^8$ km

Im Gegensatz zu den langperiodischen Kometen handelt es sich bei den kurzperiodischen (Umlaufzeit kleiner 200 Jahre) wahrscheinlich um solche, die, ursprünglich ebenfalls langperiodisch, allmählich durch Bahnstörungen der äußeren Planeten in das innere Sonnensystem eingebunden wurden. Dafür sprechen zum einen die relativ geringen Apheldistanzen bis zu einigen 10 AE als auch die geringen Bahnneigungen dieser Kometen gegenüber der Ekliptik mit einer Häufung der Neigungswinkel zwischen 10° und 20° [Hughes 1982]. Einer der bekanntesten kurzperiodischen Kometen ist der Halley'sche Komet mit einer Umlaufzeit von ca. 76 Jahren. Sein Erscheinen kann anhand historischer Aufzeichnungen bis in das Jahr 240 vor Christi zurückverfolgt werden [Yeomans et al. 1986].

2.2 Physikalische und chemische Prozesse in der Kometenkoma

Bei Annäherung eines Kometen an die Sonne tritt dieser in Wechselwirkung mit dem solaren Strahlungsfeld [Encrenaz et al. 1990]. Dieses besteht aus dem Sonnenwind und den solaren Photonen, für die in den Tabellen 1 und 2 [nach Roessler 1990] einige Daten zusammengestellt sind.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Sonnenwindes [nach Roessler 1990].

	energy and kind of ions	integral flux ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	fluence (cm^{-2})
<u>solar wind</u>	1 keV H^+	(95%)	$2-3 \times 10^8$
(1 A.U.)	4 keV He^{2+}	(4%)	4×10^{25}
$v = 400 \text{ km s}^{-1}$	10 keV C^{6+}	(0.1%)	(in $4 \times 10^9 \text{ a}$)
$n = 5 \text{ cm}^{-3}$	13 keV O^{8+}	(0.05%)	
$T_i = 7 \text{ eV}$	20 keV Ne^{10+}	(0.007%)	
	25 keV Si^{14+}	(0.008%)	
<u>solar flares</u>	< MeV H^+	(45%)	4×10^{19}
(1 A.U.)	< MeV He^{2+}	(5%)	(in $4 \times 10^9 \text{ a}$)
1 a^{-1}	< MeV others	(0.001%)	

Das kometare Eis/Staubgemisch wird durch die Photonenstrahlung aufgeheizt und in die Umgebung entlassen. Um den Komet bildet sich eine Wolke aus Gas und Staub mit einem Durchmesser bis zu einigen 100000 km, die Kometenkoma. Durch Wechselwirkung mit dem Sonnenwind entsteht der von der Sonne weggerichtete, aus Gas, Plasma und Staub bestehende Kome-

tenschweif, der Längen bis zu einigen 100 Millionen Kilometern aufweisen kann. Oftmals bildet sich auch unter dem Einfluß des Gravitationsfeldes der Sonne und dem solaren Strahlungsdruck ein gekrümmter Staubschweif aus. Sowohl das durch Fluoreszenzanregung durch die Sonnenphotonen zum Resonanzleuchten angeregte Komagaz, insbesondere aber das vom Staub reflektierte solare Licht führen schließlich zu dem sichtbaren Erscheinungsbild der Kometen.

Tabelle 2: Parameter der solaren Photonenstrahlung [nach Roessler 1990].

$$H_0 \text{ (solar constant at 1 A.U.)} = 1400 \text{ Wm}^{-2}$$

$$\text{solar minimum } F_{10.7\text{cm}} \sim 72 \cdot 10^{-22} \text{ Wm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$$

$$\text{solar medium} \sim 130-170 \cdot 10^{-22} \text{ Wm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$$

λ nm	F_λ (solar min.) $10^9 \text{ photons cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	F_λ (solar med.) $10^9 \text{ photons cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
131 - 102.7	350	~ 320
102.7 - 91.1	13.4	11.6
41 - 80	13.4	8.3
80 - 63	5.6	2.4
63 - 46	9.6	4.7
46 - 37	2.0	0.6

Die der solaren Strahlung ausgesetzten Komamoleküle sind vielfältigen Prozessen unterworfen. Neben der Photodissoziation sind dies vor allem die Photoionisation und der Ladungsaustausch bei Stößen mit den Sonnenwindprotonen. Die entstehenden Ionen führen Gyrationbewegungen um die Feldlinien des im anströmenden Sonnenwind eingefrorenen interplanetaren Magnetfeldes aus und werden auf diese Weise in den Sonnenwind eingebunden (pick-up Ionen). Nach dem Bow-Schock wird der Sonnenwind bei Annäherung an den Kometen durch weitere Einlagerung von pick-up Ionen zunehmend abgebremst [Galeev 1986]. Er erreicht schließlich die Kometopause (Abbildung 1), welche eine chemische Übergangsregion darstellt und sich dadurch auszeichnet, daß die Dichte des massebeladenen Sonnenwindes etwa gleich ist der Dichte der kometaren Ionen [Amata et al. 1989]. In der Umgebung des Kometenkerns bildet sich dann eine Grenzschicht aus, die Ionopause, welche die heranströmenden Plasmaionen von dem ausströmenden kometaren Plasma trennt [Cravens 1986]. Somit werden der Sonnenwind als auch die pick-up Ionen um die magnetische Barriere gelenkt und der Bereich innerhalb dieser Barriere ist magnetfeldfrei, was durch

Messungen der Sonde GIOTTO bestätigt wurde [Neubauer 1987].

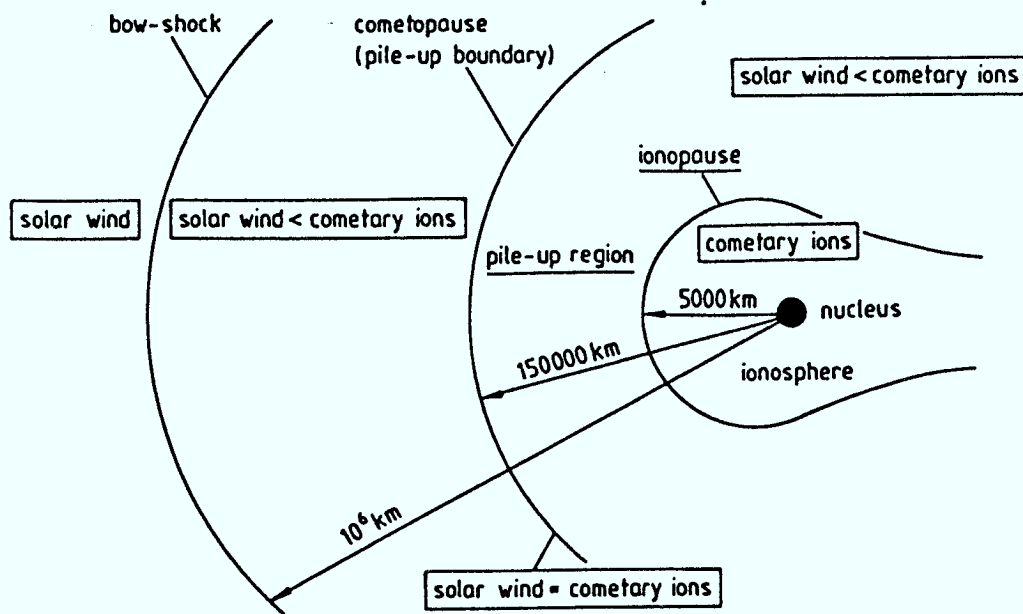


Abbildung 1: Wechselwirkungszone des Sonnenwindplasmas mit dem Plasma der kometaren Ionen.

Neben diesen physikalischen Prozessen laufen in der Kometenkoma auch diverse chemische Reaktionen ab. Bisherige Untersuchungen zum Chemismus des Komagases gehen dabei von thermischen Ionen-Molekülreaktionen aus, von denen bis zu einige hundert in Modellrechnungen zur Beschreibung der Komagaszusammensetzung eingehen können [Wegmann et al. 1987]. Hingegen haben chemische Reaktionen suprathemischer Reaktionspartner mit Energien bis zu einigen eV bisher nur wenig Berücksichtigung bei der chemischen Beschreibung kometarer Verhältnisse gefunden. Besonders Reaktionen heißer Wasserstoffatome sind aber nicht nur von Bedeutung für chemische Prozesse auf der Oberfläche interstellarer Festkörper [Sagan 1975], sondern auch für die Bildung von komplexen organischen Molekülen und Polymeren in der Gasphase, wie Experimente zur Simulation der Jupiteratmosphäre gezeigt haben [Khare und Sagan 1973]. Ebenso besitzen die Reaktionen heißer Kohlenstoff- und Stickstoffatome einen großen Stellenwert [Roessler 1986a, Roessler 1988]. Eine Aufstellung der vielfältigen Prozesse, die speziell in der Kometenkoma heiße Teilchen erzeugen, ist in Abbildung 2 gegeben. Die Anwesenheit dieser Teilchen ermöglicht chemische Reaktionen, deren Produktspektrum sich von dem der thermischen

Ionen-Molekülreaktionen unterscheiden kann. In den folgenden zwei Kapiteln soll daher anhand der Ergebnisse der GIOTTO-Mission zur Komazusammensetzung des Kometen Halley erläutert werden, welche suprathermischen Spezies in der Koma von Relevanz sind und welche Komamoleküle für sie als Reaktionspartner in Betracht kommen.

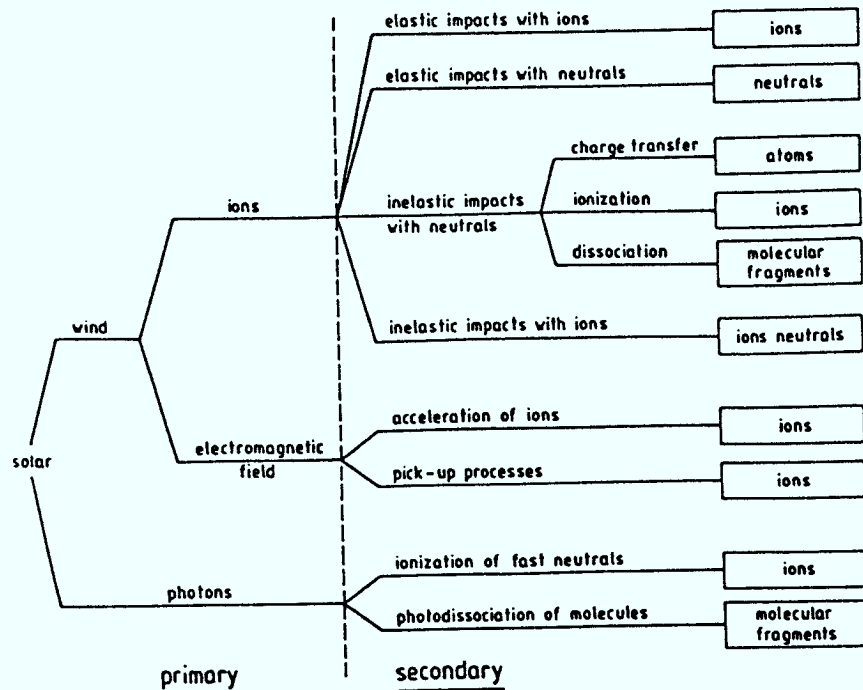


Abbildung 2: Quellen heißer Teilchen in der Kometenkoma.

2.3 Ergebnisse der Mission GIOTTO zum Kometen Halley

Im März 1986 näherten sich die japanischen Sonden SAKIGAKE und SUISEI, die russischen Sonden VEGA 1 und VEGA 2 sowie die europäische ESA-Sonde GIOTTO dem Kometen Halley, der zu diesem Zeitpunkt einen Abstand von 0.89 AE zur Sonne hatte (Tabelle 3). Lediglich GIOTTO, deren Trajektorie sich bis auf ca. 600 km Abstand dem Kometenkern näherte, lieferte auch für den kernnahen Komabereich umfangreiches Datenmaterial, auf welches die vorliegende Arbeit zurückgreift. Aus diesem Grunde sollen einige Ergebnisse dieser Sonde ausführlicher dargestellt werden.

Tabelle 3: Missionen zum Kometen Halley.

Sonde	Datum	Mindestabstand vom Kometenkern (km)	Relativgeschwindigkeit zum Kometenkern (km s ⁻¹)
SAKIGAKE	11.03.1986	699000	75
SUISEI	08.03.1986	151000	73
VEGA 1	06.03.1986	8890	79
VEGA 2	09.03.1986	8030	77
GIOTTO	14.03.1986	596	68

GIOTTO war mit diversen Experimenten ausgestattet. Neben Analytiken zur Bestimmung der Zusammensetzung, Geschwindigkeit und Temperatur des kometaren Neutralgases als auch des Plasmas (Sonnenwind, pick-up Ionen, kometare Ionen und Elektronen) gab es Experimente zur Analyse der chemischen Zusammensetzung des kometaren Staubes und zum Verhalten des interplanetaren Magnetfeldes in der Umgebung des Kometen.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Koma von Komet Halley relativ zum Wassermolekül (80 %) [Krankowsky und Eberhardt 1987]. Soweit nicht anders vermerkt, handelt es sich um Messungen des GIOTTO-Neutralmassenspektrometers.

Molekül	Gasproduktionsrate relativ zu H ₂ O (80%)
CO	0.05...0.07 ¹⁾ 0.13...0.15 ²⁾
CO ₂	≤ 0.035 0.015 ^{*)}
CH ₄	≤ 0.07 ≈ 0.02 ³⁾
NH ₃	≤ 0.1
N ₂	≤ 0.02
H ₂ CO	≈ 0.01 ^{*)}

1) Produktionsrate des Kerns, 2) Produktionsrate des Kerns plus ausgedehnte CO-Quelle, 3) Ionen-Spektrum, *) Messungen der Sonde Vega 1.

Die Zusammensetzung der Koma des Kometen Halley ist Tabelle 4 [Krankowsky und Eberhardt 1988] zu entnehmen. Der überwiegende Bestandteil ist Wasser H₂O mit einem Anteil von 80 Prozent. Der radiale Dichteverlauf des Wassers ist in Abbildung 3 [Krankowsky et al. 1986] dargestellt

und die Expansionsgeschwindigkeit des H_2O in Abbildung 4 [Lämmerzahl et al. 1987].

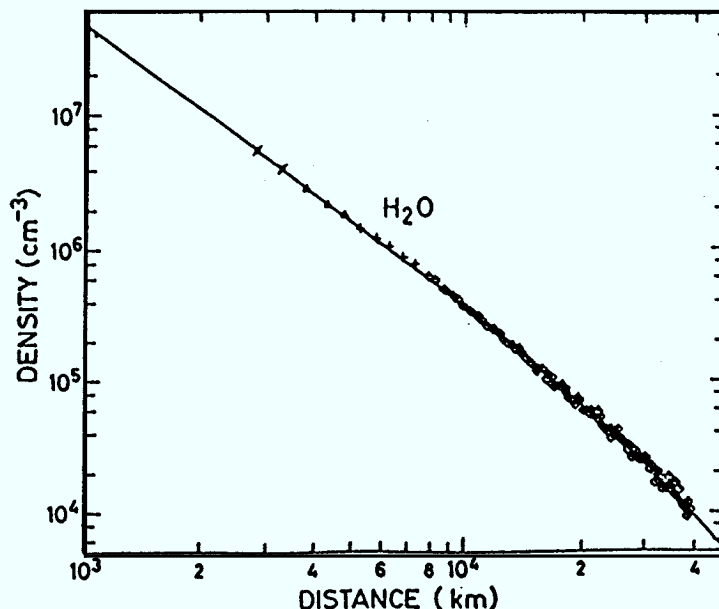


Abbildung 3: Radialer Dichteverlauf der kometaren Wassermoleküle [Krankowsky et al. 1986].

Der Anstieg der Expansionsgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, daß der bei der Photodissoziation von H_2O freiwerdende Wasserstoff eine mittlere Energie von 1.75 eV davonträgt [Crovisier 1989a], die er bei elastischen Stößen mit den Wassermolekülen sukzessive an diese überträgt. Damit geht eine Erhöhung der mittleren Ausströmgeschwindigkeit des Wassers einher. Wird dies bei der Interpretation des Dichteverlaufes von H_2O berücksichtigt, ergibt sich die Lebensdauer des Wassermoleküls zu etwa $5.6 \cdot 10^4$ s [Krankowsky und Eberhardt 1988], was einer Photodestruktionsrate von $1.8 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ bei einem Abstand zur Sonne von 0.89 AE entspricht. Dieser Wert ist etwas größer als die von Crovisier sich bei gleichem Abstand zur Sonne ergebende Photodestruktionsrate von ca. $1.6 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ [Crovisier 1989a]. Die totale Gasproduktionsrate Q_{Gas} von Halley zur Zeit des GIOTTO-Vorbeifluges betrug nach Krankowsky et al. [1986] etwa $Q_{\text{Gas}} \approx 6.9 \cdot 10^{29} \text{s}^{-1}$. Bei einem Wasseranteil von 80 Prozent an der gesamten Gaszusammensetzung der Koma ergibt sich die Wasserproduktionsrate zu etwa $5.5 \cdot 10^{29} \text{s}^{-1}$. Hu und Larson [1989] geben eine Wasserproduktionsrate zwischen 4.5 und $5.2 \cdot 10^{29} \text{s}^{-1}$ an.

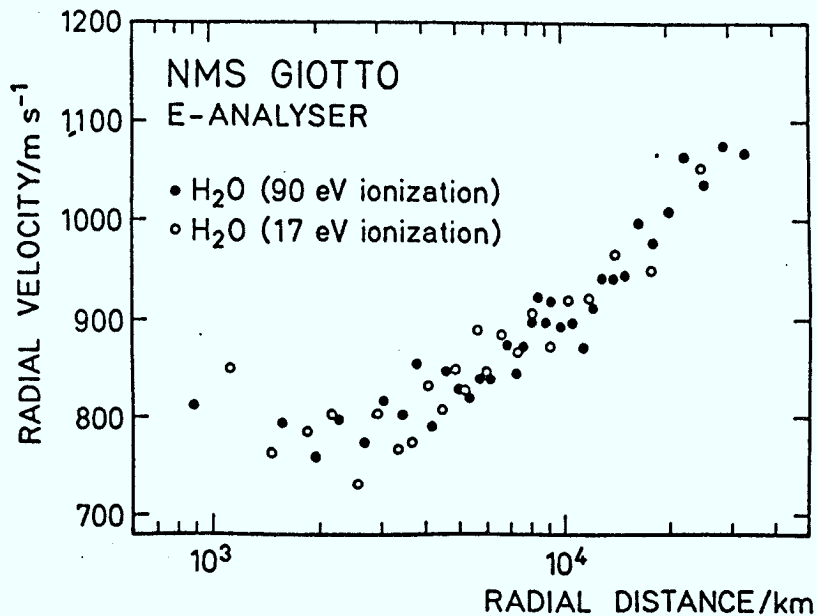
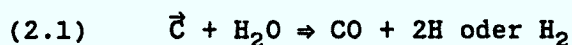


Abbildung 4: Ergebnisse des Neutral-Massenspektrometers (NMS) zur Expansionsgeschwindigkeit der kometaren Wassermoleküle bei zwei verschiedenen Beschleunigungsspannungen für die Elektronenstoßionisation [Lämmerzahl et al. 1987].

In Abbildung 5 [Eberhardt et al. 1987] ist das Produkt aus der Dichte des CO-Gases mit dem Quadrat des Abstandes r vom Kometenkern dargestellt. Dieses Produkt muß im Falle eines quellenfreien und mit einer konstanten Geschwindigkeit radialsymmetrisch expandierenden Gases konstant sein. Hingegen ist bis zu einer Kernentfernung von ca. 15000 km ein Anstieg um einen Faktor 2.5 festzustellen, der auf eine ausgedehnte CO-Quelle im kernnahen Komabereich hinweist. Die Ursache dieses Anstiegs ist bis heute unklar. Eine mögliche Erklärung besteht darin [Huebner und Boice 1987], daß auf der Stauboberfläche befindliche Polymere, primär Polyoxymethylen (polymerisiertes Formaldehyd), durch Photolyse in CO und andere Bestandteile aufgepalten werden. Auch wurden chemische Prozesse als mögliche CO-Quellen diskutiert [Heyl et al. 1988a, b]. Neben thermischen Ionen-Molekülreaktionen kommt die Reaktion von suprathermischen Kohlenstoff mit dem Wassermolekül gemäß:



in Betracht, die nach [Nebeling et al. 1985, Nebeling 1985, 1988] eine sehr effiziente Ausbeute an CO verspricht. Es kann aber gezeigt werden, daß die Zahl der in der Kometenkoma durch diverse Prozesse erzeugten

Kohlenstoffatome (z.B. bei der Photodissoziation Kohlenstoff-freisetzen-der Moleküle) zu gering ist, um den gemessenen CO-Anstieg zu erklären. Der Beitrag von Reaktion (2.1) wurde zu < 5 Prozent abgeschätzt [Heyl et al. 1988c].

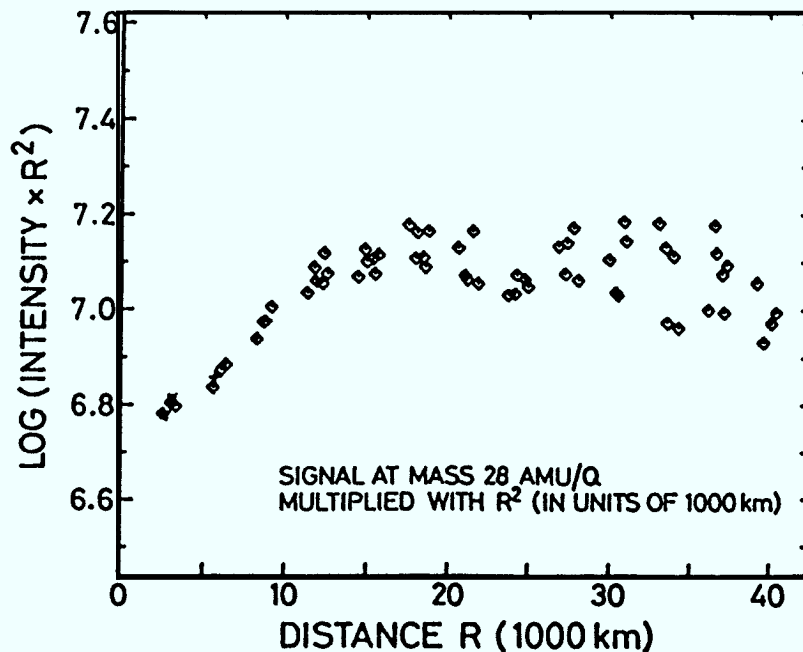


Abbildung 5: Gemessene CO-Signalstärke, multipliziert mit dem Quadrat des Abstandes r vom Kometenkern [Eberhardt et al. 1987].

Die Abbildungen 6 [Schwenn et al. 1987] und 7 [Korth et al. 1987] zeigen den radialen Verlauf der Geschwindigkeit, Temperatur und Zählrate sowie der Dichte der kometaren Ionen. Der Dichteverlauf wird dominiert durch die Masse 19, welche hauptsächlich auf das H_3O^+ -Ion zurückzuführen ist. Die Dichte der Ionen verläuft für Abstände kleiner 9000 km etwa wie $1/r$ und weist zwischen 9000 km und 11000 km einen Dichtesprung um einen Faktor 4 auf [Schwenn et al. 1987], wobei die Teilchendichte auf 4000 cm^{-3} steigt [Korth et al. 1987]. Anschließend fällt die Dichte ungefähr wie $1/r^2$ ab.

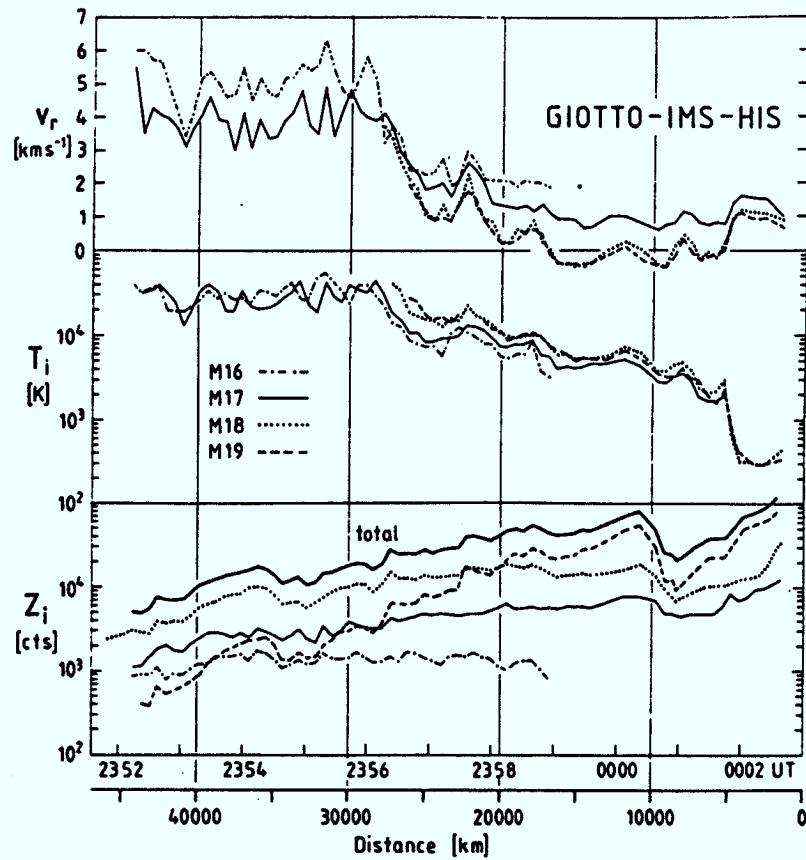


Abbildung 6: Expansionsgeschwindigkeit, Temperatur und Zählrate der kometaeren Ionen mit den Massen 16 bis 19 [Schwenn et al. 1987].

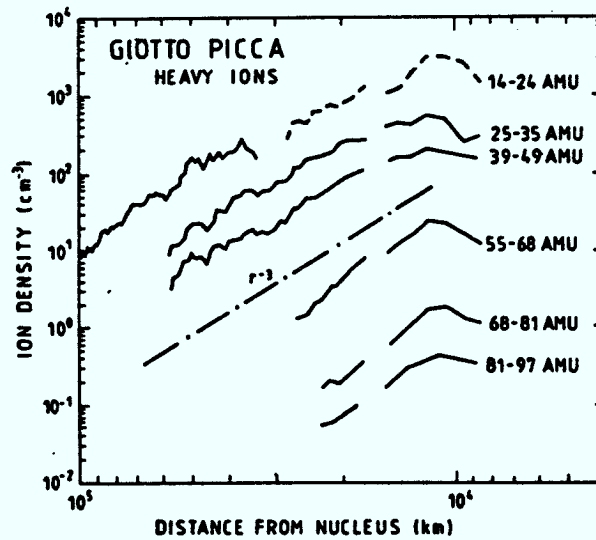


Abbildung 7: Radialer Dichteverlauf der kometaeren Ionen [Korth et al. 1987].

2.4 Auswahl der Reaktionspartner für den heißen Wasserstoff

Das am häufigsten vorkommende heiße Partikel in der Kometenkoma ist das aus der Photodissoziation des Wassermoleküls hervorgehende Wasserstoffatom, weil Wasser das Molekül mit der größten Abundanz in der Koma ist und zugleich eine der größten Photodissoziationsraten aufweist. Der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Erzeugung von heißem Wasserstoff wird in Kapitel 5 abgeschätzt. Einen Überblick über die Photodissoziationsprozesse der verbleibenden Komabestandteile verschafft Tabelle 5.

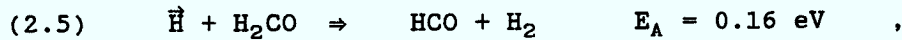
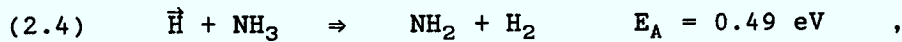
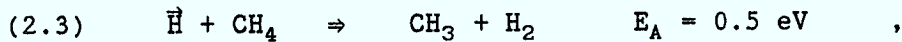
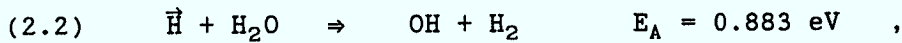
Tabelle 5: Produkte, freiwerdende Energie und Photodissoziationsraten bei der Photolyse der wichtigsten Bestandteile der Koma des Kometen Halley.

Molekül	Dissoziationszweig	freiwerdende Energie (eV)	Photodissoziationsrate (10^{-6} s^{-1})	
			1.00 AE	0.89 AE
H_2O	$OH + H$	1.9	11.0 ¹⁾	13.9
	alle Produkte	–	12.6 ¹⁾	15.9
CO	$C + O$	2.6	0.28 ²⁾	0.35
N_2	$N + N$	1.0	0.66 ²⁾	0.83
CO_2	$CO(X^1\Sigma^+) + O(^1D)$	5.5	0.94 ²⁾	1.19
	$CO(a^3\Pi) + O(^3P)$	1.9	0.28 ²⁾	0.35
OH	$O + H$	0.1	5.0 ³⁾	6.31
CH_4	$CH_3 + H$	5.9	1.0 ²⁾	1.26
	$CH_2 + H_2$	2.5	5.6 ²⁾	7.07
	$CH + H_2 + H$	1.8	0.5 ²⁾	0.63
H_2CO	$H_2 + CO$	0.5	160.0 ²⁾	202.0
NH_3	$NH + H_2$	2.3	63.0 ²⁾	79.5
	$NH_2 + H$	2.0	110.0 ²⁾	138.9

1) [Crovisier 1989a], 2) [Huebner und Carpenter 1979],
3) [Keller 1976]

Für einige der dort aufgeführten Moleküle sind Reaktionen mit Wasserstoff bekannt (Tabelle 6 [Duley und Williams 1984], Kapitel 3). Es kommen nur solche Reaktionen in Betracht, deren Aktivierungsenergien niedriger sind als die mittlere Energie von 1.75 eV, die der Wasserstoff bei der Photodissoziation des Wassermoleküls davonträgt. Bei diesen Reaktionen handelt es sich um die Wasserstoffabstraktion [Stöcklin 1969], die zusammen mit den Aktivierungsenergien E_A aufgeführt sind, die

sich näherungsweise aus der Temperatur in der Exponentialfunktion der thermischen Reaktionsraten aus Tabelle 6 ergeben (11605 K entsprechen einer Energie von 1 eV):



Hier wurde die Reaktion des H mit dem OH-Molekül hinzugefügt. Zwar ist dieses Molekül nicht explizit als Komabestandteil in Tabelle 4 aufgeführt, da es aber bei der Photodissoziation von Wasser parallel zum Wasserstoff entsteht, trägt es signifikant zur Zusammensetzung der Koma bei (Anhang A.1).

Den Reaktionen (2.2) bis (2.6) ist gemeinsam, daß jeweils ein Wasserstoffatom unter Bildung eines H_2 -Moleküls abgespalten wird. Diese Wasserstoffabstraktion kommt einer Zerstörung der Moleküle gleich, so daß sich das Endergebnis formal nicht von dem einer Photodissoziation unterscheidet. Es bietet sich daher an zu untersuchen, in welchem Verhältnis die Rate der Wasserstoffabstraktion dieser Moleküle zu ihrer Photodissoziationsrate steht. Eine Abschätzung ergibt [Heyl et al. 1989, 1990], daß die zu erwartenden Abstraktionsraten bei den kometaren Verhältnissen zum Zeitpunkt des GIOTTO-Vorbeifluges bei einigen 10^{-6} s^{-1} liegen. Eine Konkurrenz mit der Photodissoziationsrate ist daher nur für die Moleküle H_2O , OH und CH_4 zu erwarten, welche daher Gegenstand einer genaueren Untersuchung sind.

3. Die Theorie der Chemie heißer Atome

3.1 Grundlagen der heißen Chemie

Das bei der Photodissoziation von H_2O freigesetzte Wasserstoffatom besitzt eine mittlere Energie von 1.75 eV. Die Untersuchung der chemischen Reaktionen solcher heißer Partikel mit suprathermischen Energien fällt in das Gebiet der heißen Chemie. Diese umfaßt definitionsgemäß den Energiebereich typischer molekularer Bindungsenergien, die zwischen ca. 1 eV und 10 eV liegen. Besitzen die Reaktionspartner eine wesentlich größere Energie, sei es kinetische Energie oder in Form innerer Anregung, werden chemische Bindungen unwahrscheinlich. Im Gegensatz zur Gasphase sind in kondensierter Materie, insbesondere in Festkörpern, aber auch heiße Reaktionen mit einigen 10 eV möglich. Ein Teil der Energie kann auf Nachbaratome übertragen werden, was energetisch stabile Endprodukte ermöglicht [Stöcklin 1969, Harbottle und Maddock 1979, Rowland 1975, Tominaga und Tachikawa 1981, Stiller 1987].

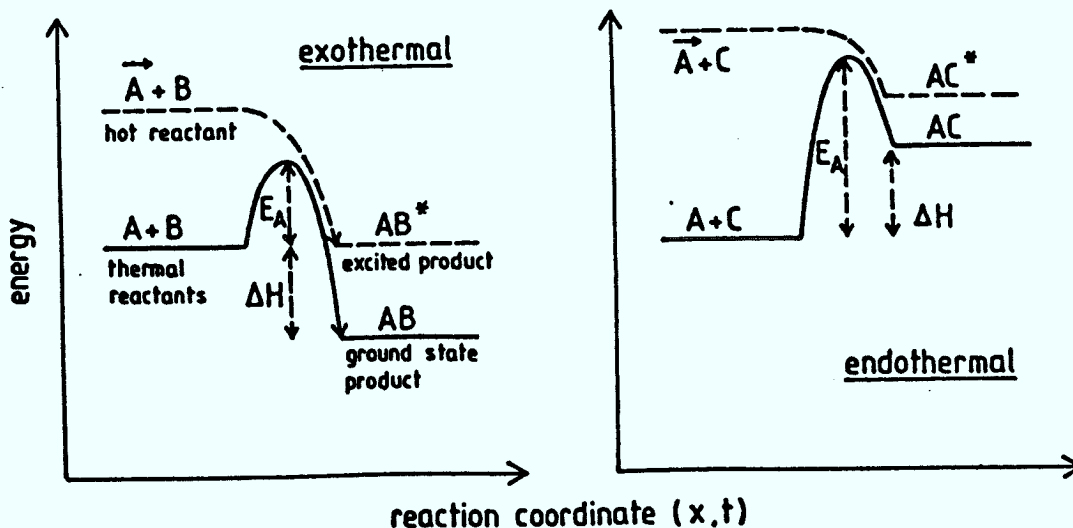


Abbildung 8: Exotherme und endotherme Reaktionen. E_A ist die Aktivierungsenergie, ΔH die Reaktionsenthalpie. Der Index "*" bedeutet "angeregt" [Roessler 1990].

Die Reaktionen heißer Partikel zeichnen sich durch gewisse Vorteile gegenüber thermischen Reaktionen aus. Zum Einleiten einer chemischen Reaktion müssen die Reaktionspartner zunächst die Barriere der Aktivie-

rungsenergie überwinden, Abbildung 8 [Roessler 1990]. Diese Energiebarriere kann, insbesondere bei endothermen Reaktionen, einige eV betragen. Im Falle thermischer Reaktanden kann eine solche Reaktion nur von dem Bruchteil der Partikel ausgeführt werden, die im Schwanz der Maxwellverteilung die entsprechende Energie aufweisen, Abbildung 9 [Roessler 1990]. Heiße Reaktanden führen diese Energie möglicherweise bereits mit sich und können die Reaktionen dann mit großer Effizienz durchlaufen. Damit geht einher, daß die zugehörigen Reaktionsraten sehr groß werden und näherungsweise die von thermischen Ionen-Molekülreaktionen (die zumeist exotherm sind) erreichen können, welche im allgemeinen bei einigen $10^{-10}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ bis $10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ liegen. Weiterhin kann die in die Reaktion miteingebrachte hohe Energie zu einer inneren Anregung der Reaktanden führen, die dann über verschiedene Zwischenzustände fragmentieren können und ein breiter gefächertes Produktspektrum liefern, als bei thermischen Reaktionen zu erwarten ist. Da es sich speziell bei endothermen Reaktionen meistens um neutrale Atom-Molekülreaktionen handelt, gilt der Chemie der heißen Atome ein besonderes Interesse.

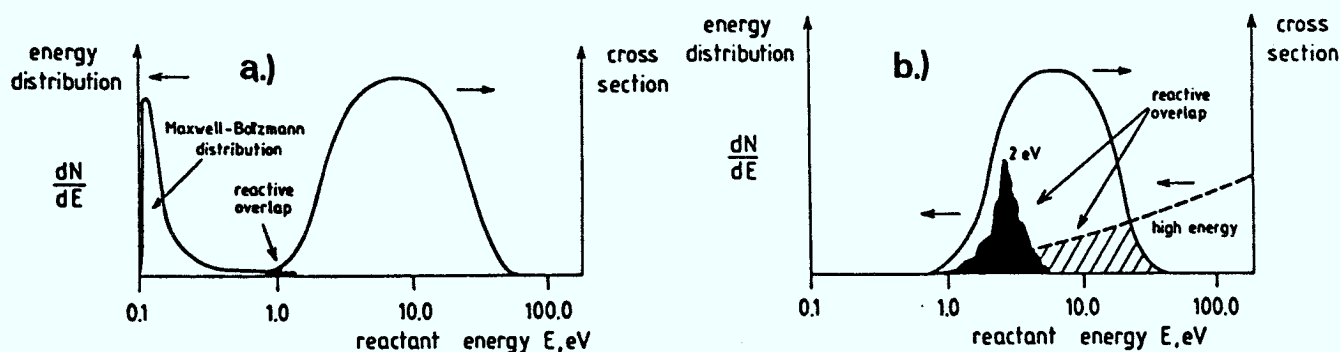


Abbildung 9: a.) Überlappung der Maxwell-Verteilung mit dem Reaktionsquerschnitt, b.) Überlappung (schraffiert) der Geschwindigkeitsverteilung hochenergetischer Partikel (gestrichelt) und Photodissoziationsprodukten (schwarz) mit dem Reaktionsquerschnitt [Roessler 1990].

Während chemische Reaktionen heißer Ionen relativ einfach untersucht werden können, da Ionen leicht zu erzeugen und mit elektrischen Feldern auf die gewünschte Energie zu bringen sind, ist das Studium chemischer Reaktionen heißer Atome problematischer. Zwar können heutzutage, z.B. durch laserstimulierte Photodissoziation [Kleinermanns und Wolfrum 1984]

oder in Stoßwellenversuchen heiße Atome erzeugt werden. In den Anfängen der heißen Chemie Mitte der dreißiger Jahre bediente man sich aber der Kernrückstoßmethode, ein Verfahren, das auch heute noch von Bedeutung ist.

Das Prinzip der Kernrückstoßmethode besteht darin, Atomkerne einer chemischen Verbindung mit Protonen, Neutronen oder Gammaquanten zu bestrahlen, wobei sich über Kernreaktionen angeregte Zwischenkerne bilden. Diese können dann anschließend durch Alpha-, Beta- oder Gammastrahlung, sowie unter Aussendung von Protonen und Neutronen relaxieren. Infolge Impuls- und Energieerhaltung erleiden die meist radioaktiven Produktatome einen Rückstoß mit kinetischen Energien zwischen einigen wenigen 10 eV und mehreren MeV. Dabei werden die Atome aus der chemischen Bindung des Moleküls gerissen und verlieren beim Durchqueren des Mediums, in dem sie erzeugt wurden, zunächst sämtliche Elektronen, deren Bohr'sche Umlaufgeschwindigkeit geringer ist als die eigene Geschwindigkeit [Stöcklin 1969, Roessler 1989]. Dieser Prozeß kehrt sich um, wenn das Teilchen bei elastischen und inelastischen Stößen so viel Energie verloren hat, daß Elektroneneinfang aufgrund der kleiner gewordenen Geschwindigkeit wieder wahrscheinlich wird. Den für die heißen Prozesse energetisch interessanten Bereich von einigen eV erreichen die Rückstoßkerne in den meisten Fällen wieder vollständig neutralisiert. Das ist darauf zurückzuführen, daß Neutralisationsquerschnitte ihr Maximum oftmals bei kleinen Energien besitzen und das Ion bis zum Erreichen dieser Energie sehr viele Stöße mit der Möglichkeit zum Elektroneneinfang durchführen kann [Stöcklin 1969].

Die bei der Kernrückstoßmethode eingeleiteten chemischen Reaktionen sind in vielen Fällen weniger auf die primär erzeugten Rückstoßatome zurückzuführen, sondern auf Sekundärteilchen (ebenso Tertiärteilchen etc.), die bei Stößen der Primären (Sekundären) mit den Molekülen der zu untersuchenden Substanz aus diesen herausgeschlagen werden und teilweise ebenfalls überthermische Energien besitzen. Dies ist in Abbildung 10 [Roessler 1986b] exemplarisch am System Kohlenstoff/Wasser dargestellt, in der die Zahl der erzeugten sekundären Wasserstoff- und Sauerstoffatome in Abhängigkeit von der Energie des primären Kohlenstoffatoms aufgetragen ist. Es handelt sich hierbei um Ergebnisse der Simulation von Stoßkaskaden in einem Festkörpergitter, die mit dem Computerprogramm MARLOWE gewonnen wurden. Dieses Programm wird in Kapi-

tel 5, in dem der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Erzeugung von heißem Wasserstoff abgeschätzt wird, genauer erläutert.

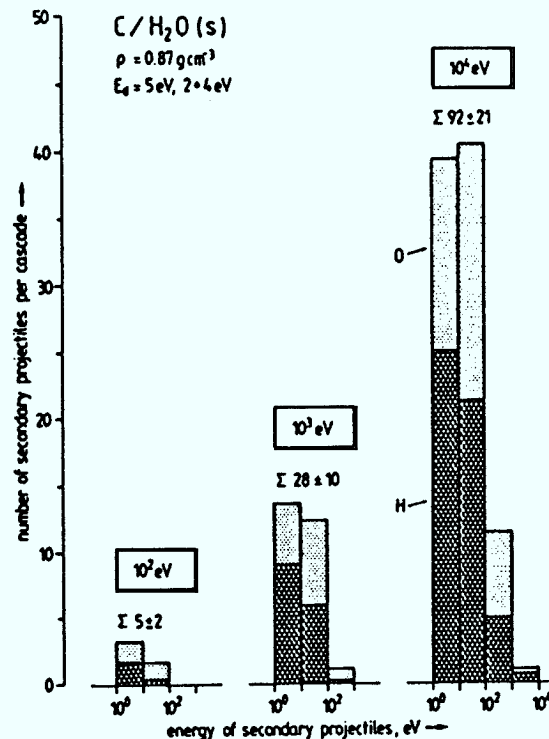
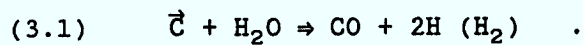


Abbildung 10: Zahl der erzeugten Sekundärpartikel beim Eindringen von Kohlenstoffatomen verschiedener Energie in Wassereis [Roessler 1986b].

Mit der Kernrückstoßmethode sind bereits viele chemische Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktionen mit heißen Atomen untersucht worden. Eine ausführliche Darstellung einiger Systeme mit astrochemischer Relevanz ist in [Roessler et al. 1984, Roessler 1985, 1986a, 1986b, 1987, 1988, Schmitz et al. 1987, Patnaik 1989, 1990] gegeben. Dort wurden unter anderem die Reaktionen heißer Kohlenstoff- und Stickstoffatome in festem wie auch gasförmigem Wasser, Methan und Ammoniak sowie in Gemischen dieser Moleküle untersucht [Roessler und Schurwanz 1985, Armbrorst und Roessler 1986, Fiergolla et al. 1987, Nebeling 1988]. Damit lassen sich Rückschlüsse auf die chemischen Auswirkungen des Eindringens von Sonnenwindpartikeln z.B. in Planetenatmosphären ziehen, aber auch auf die chemischen Modifikationen oberflächennaher Schichten von Kometenkernen, die im sonnenfernen Bereich noch keine abschirmende Koma ausgebildet haben. Diese Untersuchungen sind von Bedeutung im Hinblick auf die Entstehung biogener Moleküle als Grundbausteine des Lebens.

Für die Koma selbst ist in Hinblick auf die ungeklärte Quelle des Kohlenmonoxids (Kapitel 2.3, Ergebnisse der Mission GIOTTO zum Kometen Halley) die chemische Reaktion von heißen Kohlenstoffatomen mit Wassermolekülen von Interesse:



Nach Nebeling et al. [1985] und Nebeling [1985, 1988] beträgt die Ausbeute an CO bei der Reaktion (3.1) heißer Kohlenstoff-Rückstoßatome in Wasserdampf nahezu 100 Prozent. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 11 dargestellt. Der heiße Kohlenstoff hat zwei Möglichkeiten mit dem Wassermolekül zu reagieren. Zum einen durch Angriff am Sauerstoffatom unter Bildung eines angeregten Komplexes, der sich durch Abspaltung von H_2 zu CO stabilisieren kann. Zum anderen durch eine Einschubreaktion, die als Zwischenzustand angeregtes Transhydroxymethylen $HCOH$ bildet und anschließend durch Umlagerung angeregtes Formaldehyd CH_2O , welches in CO und Wasserstoff fragmentieren kann. Möglich ist auch der direkte Zerfall von $HCOH$ in diese Endprodukte.

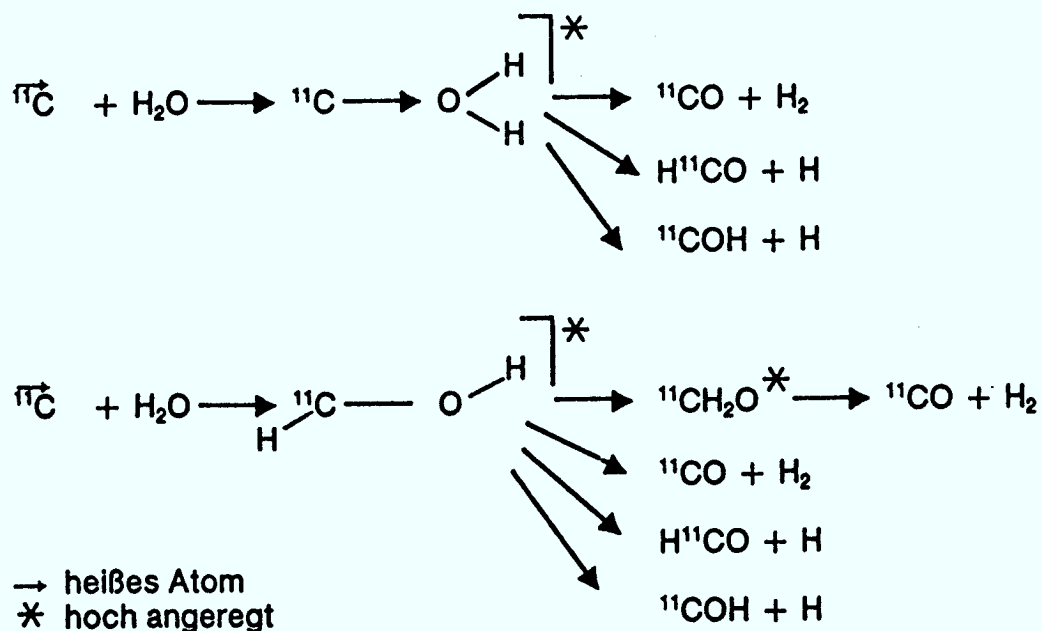
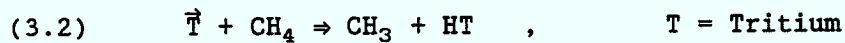


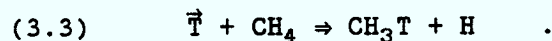
Abbildung 11: Schema für die Reaktionen heißer Kohlenstoffatome mit dem Wassermolekül [Nebeling 1988].

Auch wenn von den Autoren keine Reaktionsraten angegeben werden, läßt die gemessene hohe Ausbeute an CO auf eine sehr effiziente Reaktion schließen. Dies gab Anlaß für eine Abschätzung, inwieweit die in der Kometenkoma über vielfältige Prozesse erzeugten energetischen Kohlenstoffatome über die Reaktion mit den kometaren Wassermolekülen zur Erzeugung von CO beitragen (Kapitel 6).

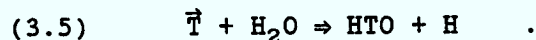
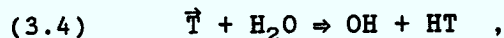
Neben der Chemie heißer Kohlenstoffatome sind insbesondere die Ergebnisse von Experimenten mit Tritium-Rückstoßatomen in Wassergas [z.B. Rowland *et al.* 1961] und Methan [z.B. Wolfgang 1965] von Bedeutung. Aus ihnen lassen sich qualitative Rückschlüsse auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktionen von heißem Wasserstoff mit diesen Molekülen ziehen. Die dabei zu betrachtenden Prozesse sind die Wasserstoffabstraktion:



sowie die Wasserstoffs substitution:



Die Aktivierungsenergien belaufen sich auf etwa 0.45 eV für Reaktion (3.2) und 1.5 eV für Reaktion (3.3) [Bunker und Pattengill 1970]. Die niedrige Schwellenenergie von Reaktion (3.2) zeigt, daß die H-Abstraktion unter Bildung eines HT-Moleküls energetisch begünstigt ist, da die freiwerdende Bindungsenergie dieses Moleküls in die Reaktion miteingebracht wird. Ebenso wie bei CH₄ findet auch bei der Reaktion von heißem Tritium mit H₂O Abstraktion oder Substitution statt:



Hier ist die Substitution in Reaktion (3.5) energetisch bevorzugt. Während für die Abstraktion eine Aktivierungsenergie von ca. 1.1 eV aufzubringen ist, werden für die Substitution nur etwa 0.8 eV benötigt, wobei die Reaktionsenthalpie gleich Null ist [Rowland *et al.* 1961]. Diese Ergebnisse lassen sich auf die Reaktionen von heißem Wasserstoff mit H₂O und CH₄ übertragen. Grundsätzlich stellt die H-Substitution

einen Konkurrenzprozeß zur Abstraktion dar, die Anfangs- und Endprodukte der Substitution sind aber identisch und daher nicht zu differenzieren. Sieht man daher von einer möglichen inneren Anregung der Moleküle bei der Wasserstoffsubstitution ab, so unterscheidet sich dieser Prozeß nicht von einem elastischen Stoß des Wasserstoffatoms mit dem entsprechenden Molekül. Elastische Stöße werden aber sowohl beim Festou'schen Vektormodell als auch bei der Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt (Kapitel 4). Da elastische Steuquerschnitte Neutraler typischerweise bei einigen 10^{-15} cm^2 liegen, die Reaktionsquerschnitte von neutralen Partikeln aber etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner sind, würde sich der effektive elastische Querschnitt bei Berücksichtigung der Wasserstoffsubstitution als zusätzlichen elastischen Stoß nur unwesentlich vergrößern. Bei den Reaktionen des heißen Wasserstoffs kann sich daher auf die Wasserstoffabstraktion beschränkt werden.

Eine quantitative Übertragung der Aktivierungsenergien bei Reaktionen von Tritiumatomen mit Wasser und Methan auf Reaktionen des heißen Wasserstoffs ist nur bedingt gegeben, da Isotopieeffekte zu unterschiedlichen Werten führen können.

Heiße Atome befinden sich per Definition nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Thermische Reaktionsraten, die auf Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilungen der Reaktanden beruhen, dürfen deshalb nicht zur Berechnung der Reaktionsraten heißer Atome verwendet werden. Eine Möglichkeit zur genäherten Beschreibung heißer Reaktionen ist die "Kinetische Theorie" von *Estrup und Wolfgang* [1960]. Dabei wird zugrunde gelegt, daß die Zahl $n(E)$ der Stöße, die ein heißes Atom beim Durchlaufen eines reaktiven Gasgemisches mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ durchführt, gegeben ist durch:

$$(3.6) \quad n(E)dE = \frac{dE}{\alpha E} \quad ,$$

wobei α der mittlere logarithmische Energieverlust ist:

$$(3.7) \quad \alpha = \left\langle \ln \frac{E_i}{E_f} \right\rangle \quad .$$

Hierbei sind E_i und E_f die Energien des heißen Teilchens vor bzw. nach dem Stoß. Wird berücksichtigt, daß das heiße Atom im Verlauf seiner Abbremsung chemische Reaktionen mit einer Energie E' im Intervall $[E_1, E_2]$ durchführt, so ist die Verteilung $n(E)$ bezüglich der Verluste durch

diese Reaktionen zu modifizieren:

$$(3.8) \quad n(E) = \frac{1}{\alpha E} \left[1 - \sum_j \int_{E_1}^{E_2} f_j p_j(E') n(E') dE' \right]$$

Die Größe f_j ist die relative Wahrscheinlichkeit für einen Stoß mit der Spezies j eines aus mehreren Komponenten bestehenden Systems und $p_j(E')$ die Wahrscheinlichkeit einer heißen Reaktion mit der Komponente j bei der Energie E' . In einem System, in dem nur eine reaktive Komponente vorhanden ist ($j = 1$), folgt dann für die relative Produktausbeute P der heißen Reaktionen:

$$(3.9) \quad P = 1 - \exp \left[- \frac{f_1}{\alpha} \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_1(E')}{E'} dE' \right]$$

Das Integral im Exponent von Gleichung (3.9) ist das sogenannte "Reaktivitätsintegral". Die skizzierte Methode der "Kinetischen Theorie" setzt voraus, daß die Anfangsenergie der heißen Atome bei Eintritt in das Gasgemisch sehr hoch ist. Nur dann ist gewährleistet, daß die energieabhängige Verteilung $n(E)$ für die Zahl der Stöße statistisch definiert ist. Dies trifft im allgemeinen nicht zu [Estrup und Wolfgang 1960, Wolfgang 1963], wenn es sich bei den heißen Atomen z.B. um Photo-dissoziationsprodukte handelt, die typische Energien von einigen eV besitzen. Außerdem wird die tatsächliche Energieverteilung der heißen Atome nicht adäquat berücksichtigt, da lediglich von einem mittleren logarithmischen Energieverlust α ausgegangen wird. Die genaue Energie- oder Geschwindigkeitsverteilung der heißen Atome ist aber gerade bei solchen Energien von Bedeutung, bei denen der Querschnitt in Abhängigkeit von der Energie stark variiert. Das ist z.B. in der Umgebung der Schwellenenergie der Fall, vgl. Abbildung 9.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der heißen Atome ist die Monte-Carlo-Simulation. Dieser Weg wurde von Kuora [1984] eingeschlagen. Dazu wurden in der Simulation in einem reaktiven thermischen Gas der Dichte n_M zur Zeit $t = 0$ heiße Atome mit der Dichte $n_A(0)$ erzeugt und deren Weg durch das Gas verfolgt. Durch Stöße und heiße Reaktionen ändert sich die Geschwindigkeitsverteilung der Atome und somit die Reaktionsrate R in Abhängigkeit von der Zeit. Die Bestim-

nungsgleichung für die Dichte der heißen Atome zur Zeit t lautet:

$$(3.10) \quad \frac{dn_A(t)}{dt} = -R(t) n_A(t) n_M \quad .$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Dichte n_M des reaktiven Gases sehr groß ist gegenüber der Dichte n_A der heißen Atome und sich weiterhin die thermische Geschwindigkeitsverteilung des Gases durch die Wechselwirkung mit den heißen Atomen nicht ändert. Aus Gleichung (3.10) folgt dann nach Integration:

$$(3.11) \quad n_A(t) = n_A(0) \exp\left(-n_M \int_0^t R(t') dt'\right) \quad .$$

Die relative Produktausbeute $P(t)$ zur Zeit t ist dann:

$$(3.12) \quad P(t) = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)} \quad .$$

Unter den genannten Voraussetzungen ist das Verfahren von *Kuora* zur Beschreibung heißer Reaktionen in der Gasphase geeignet. Ebenso wie in der Theorie von *Estrup und Wolfgang* [1960] wird natürlich auch hier für eine quantitative Bestimmung der heißen Reaktionen der energieabhängige Reaktionsquerschnitt benötigt.

Eine sehr ausführliche Beschreibung des allgemeinen Verfahrens zur Bestimmung von Reaktionsraten in Systemen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, wird von *Stiller* [1989] gegeben. Ausgehend von der Arrheniusgleichung (Kapitel 3.2), welche nur für Systeme im thermischen Gleichgewicht gültig ist, werden unter anderem verschiedene Methoden dargestellt, um aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie, der Boltzmann-Gleichung, die Geschwindigkeitsverteilungen beider an einer Zweikomponenten-Reaktion beteiligten Reaktanden zu erhalten. Mit diesen Geschwindigkeitsverteilungen kann dann die Reaktionsrate mit Gleichung (3.14), die Gegenstand einer genaueren Betrachtung in Kapitel 3.2 ist, berechnet werden. Da die Boltzmann-Gleichung nur für hinrei-

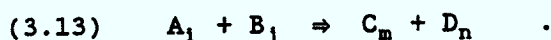
chend dünne Gasphasen gültig ist, in der die mittlere freie Weglänge wesentlich größer ist als die Reichweite des Wechselwirkungspotentials der stoßenden Komponenten, ist keine Übertragung auf heiße Reaktionen in Festkörpern möglich.

Ebenso bedeutsam wie die Geschwindigkeitsverteilungen der Reaktanden ist der Reaktionsquerschnitt. Zur Bestimmung von Reaktionsquerschnitten bestehen mehrere theoretische Methoden. Die genauesten Ergebnisse sind aus quantenmechanischen Rechnungen zu erwarten, allerdings sind diese aufgrund der mathematischen Komplexität nur für einfache Reaktionssysteme praktikabel. Eine andere Möglichkeit bietet das Trajektorienmodell, bei der die Bahnkurven der Teilchen bei ihrer Bewegung auf der Potentialfläche des reaktiven Systems bestimmt werden. Da bei diesem Verfahren für eine aussagekräftige Statistik die Bahnen sehr vieler Teilchen verfolgt werden müssen, ist auch hier der mathematische Aufwand groß.

Energieabhängige Reaktionsquerschnitte können aber auch mit vergleichsweise geringem Aufwand näherungsweise aus thermischen Reaktionsraten gewonnen werden. Die Tatsache, daß sich Querschnitte als "inverse Laplace-Transformationen" thermischer Raten darstellen ist zwar bekannt [Menzinger und Wolfgang 1969, Eliason und Hirschfelder 1959, Stiller 1989]. In der vorliegenden Arbeit soll diese Methode aber konsequent genutzt werden, um die heißen Reaktionsraten des suprathermischen Wasserstoffs für die Reaktionen mit den Komamolekülen zu berechnen. Das Verfahren der Bestimmung energieabhängiger Querschnitte aus thermischen Raten wird daher im folgenden Kapitel beschrieben.

3.2 Die Bestimmung energieabhängiger Reaktionsquerschnitte aus thermischen Reaktionsraten

Eine ausführliche Beschreibung des Formalismus zur Berechnung von Reaktionsraten ist z.B. *Stiller [1989]* zu entnehmen. An dieser Stelle soll lediglich ein kurzer Abriß der Vorgehensweise bei der Berechnung thermischer Raten erfolgen. Dazu wird ein System bestehend aus Reaktanden der Sorte A_i und B_j betrachtet, aus deren Reaktion die Endprodukte C_m und D_n hervorgehen:



Die Indizes i , j , m und n symbolisieren hierbei einen Satz von Quantenzuständen, in denen sich die Spezies A bis D befinden können (z.B. elektronische Anregung, Vibration, Rotation). Unter Kenntnis des totalen, von der Relativenergie E abhängenden Reaktionsquerschnittes $\sigma_{ij}^{mn}(E)$, stellt sich die Reaktionsrate R_{ij}^{mn} wie folgt dar:

$$(3.14) \quad R_{ij}^{mn} = \iint f_A(\vec{v}_A, t) \cdot f_B(\vec{v}_B, t) \cdot \sigma_{ij}^{mn}(E) |\vec{v}_A - \vec{v}_B| d\vec{v}_A d\vec{v}_B \quad ,$$

wobei f_A und f_B die Verteilungen der Geschwindigkeiten $\vec{v}_A$ und $\vec{v}_B$ der Spezies A und B sind und die Differentiale $d\vec{v}$ jeweils als $dv_x dv_y dv_z$ zu verstehen sind. Die Geschwindigkeitsverteilungen sind im allgemeinen Fall eine Funktion der Zeit t . Oftmals sind die Reaktionsraten thermischer Systeme von Interesse, in denen die Reaktanden Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilungen besitzen:

$$(3.15) \quad f(v, T) = (m/2\pi kT)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} \quad ,$$

wobei m die Masse der Teilchen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Unter dieser Voraussetzung reduziert sich das 6-fach-Integral (3.14) auf die Form [*Eliason und Hirschfelder 1959*]:

$$(3.16) \quad R(T) = (\pi\mu)^{-1/2} (2/kT)^{3/2} \int_0^\infty E \cdot \sigma(E) \cdot e^{-E/kT} dE \quad .$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse der Reaktanden A und B sowie E die Relativenergie:

$$(3.17) \quad E = \frac{\mu}{2} |\vec{v}_A - \vec{v}_B|^2 \quad .$$

Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber auf die Indizes verzichtet, da nur Spezies im Grundzustand betrachtet werden. Im allgemeinen ist das Integral in Gleichung (3.16), welches eine Laplace-Transformation des Produktes $E \cdot \sigma(E)$ darstellt, nur numerisch lösbar. Unter der speziellen Annahme, daß die Querschnitte eine Energieabhängigkeit der Form:

$$(3.18) \quad \sigma(E) = C \cdot \frac{(E - E_0)^n}{E}$$

aufweisen, sind aber auch geschlossene Lösungen möglich. In Gleichung (3.18) ist E_0 die Schwellenenergie der betreffenden Reaktion, C eine Konstante und n eine reelle Zahl ($n > -1$). Einsetzen von (3.18) in (3.16) ergibt nach Integration in den Grenzen $[E_0, \infty]$ für die thermische Reaktionsrate R:

$$(3.19) \quad R(T) = C \cdot 2^{3/2} \cdot (\pi \cdot \mu)^{-1/2} \cdot (kT)^{n-1/2} \cdot \Gamma(n+1) \cdot e^{-E_0/kT} \quad .$$

Dabei ist Γ die Gammafunktion. Gleichung (3.19) liefert nach Zusammenfassen der Vorfaktoren:

$$(3.20) \quad R(T) = A \cdot T^{n-1/2} \cdot e^{-E_0/kT} \quad .$$

Abweichend von der ursprünglichen Form der Arrheniusgleichung, wie z.B. in [Menzinger und Wolfgang 1969], die einen konstanten Vorfaktor zur Exponentialfunktion besitzt (Präexponentialfaktor), ist Gleichung (3.20) die um den Term $T^{n-1/2}$ erweiterte Form.

Die meisten in der Literatur angegebenen Reaktionsraten weisen eine Temperaturabhängigkeit entsprechend Gleichung (3.20) auf. Wegen der Eindeutigkeit der inversen Laplace-Transformation kann deshalb auf die Form der energieabhängigen Reaktionsquerschnitte geschlossen werden, die diesen Reaktionsraten zugrunde liegen. Eine thermische Reaktionsrate der Form (3.20) basiert deshalb auf einem Querschnitt der Form (3.18). Einziger Parameter ist die Potenz n , z.B.:

$$(3.21) \quad n = \frac{1}{2} : \quad R(T) = A_1 \cdot e^{-E_0/kT} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma(E) = C_1 \cdot \frac{(E-E_0)^{1/2}}{E}$$

$$(3.22) \quad n = 1 : \quad R(T) = A_2 \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E_0/kT} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma(E) = C_2 \cdot \frac{(E-E_0)}{E}$$

$$(3.23) \quad n = \frac{3}{2} : \quad R(T) = A_3 \cdot T \cdot e^{-E_0/kT} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma(E) = C_3 \cdot \frac{(E-E_0)^{3/2}}{E} .$$

In Tabelle 6 [Duley und Williams 1984] sind einige Beispiele solcher Reaktionsraten aufgeführt. Die zu den Querschnitten gehörigen Konstanten C_i sind über die Gleichungen (3.19) und (3.20) mit den zu gegebenen Reaktionsraten gehörigen Faktoren A_i verknüpft:

$$(3.24) \quad A_i = C_i \cdot 2^{3/2} \cdot (\pi \cdot \mu)^{-1/2} \cdot (k)^{n-1/2} \cdot \Gamma(n+1) .$$

Mit dem erläuterten Formalismus lassen sich thermische Reaktionsraten bei gegebenen Querschnitten berechnen und umgekehrt energieabhängige Querschnitte aus vorliegenden thermischen Reaktionsraten extrahieren. Mit den so gewonnenen Querschnitten können dann aus Gleichung (3.14) die Reaktionsraten heißer Reaktionen bestimmt werden. Dazu müssen lediglich die Geschwindigkeitsverteilungen der heißen Atome und der Reaktanden bekannt sein. Besitzt der Reaktand thermische Energie, so liegt eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung vor. Die Geschwindigkeitsverteilung der heißen Atome ergibt sich aus der spezifischen Problemstellung. In der

Tabelle 6: Thermische Reaktionsraten [Duley und Williams 1984]. Die Raten sind in der Form $A \cdot T^\alpha e(-B/T)$ gegeben, wobei T die Temperatur ist.

Reaction	A	α	β	Reaction	A	α	β
NH + H $\rightarrow$ N + H ₂	5.00×10^{-11}	+0.500	2400	CH + H $\rightarrow$ C + H + H	6.00×10^{-9}	0	40200
NH + N $\rightarrow$ N ₂ + H	2.89×10^{-12}	+0.500	0	CH + H ₂ $\rightarrow$ C + H + H ₂	6.00×10^{-9}	0	40200
NH + O $\rightarrow$ OH + N	1.67×10^{-12}	+0.500	0	H ₂ + H $\rightarrow$ H + H + H	1.40×10^{-4}	-1.000	55000
NH + H ₂ $\rightarrow$ NH ₂ + H	5.80×10^{-14}	+0.790	6700	H ₂ + H ₂ $\rightarrow$ H + H + H ₂	5.48×10^{-9}	0	53000
NO + C $\rightarrow$ CN + O	6.35×10^{-12}	+0.500	0	H ₂ + e $\rightarrow$ H + H + e	4.38×10^{-10}	+0.350	102000
NO + N $\rightarrow$ N ₂ + O	8.20×10^{-11}	0	410	O ₂ + H $\rightarrow$ O + O + H	6.00×10^{-9}	0	52300
NO + O $\rightarrow$ N + O ₂	2.50×10^{-15}	+1.000	1950	O ₂ + H ₂ $\rightarrow$ O + O + H ₂	6.00×10^{-9}	0	52300
NS + C $\rightarrow$ CN + S	1.16×10^{-12}	+0.500	0	OH + H $\rightarrow$ O + H + H	6.00×10^{-9}	0	50900
NS + O $\rightarrow$ NO + S	2.89×10^{-12}	+0.500	0	OH + H ₂ $\rightarrow$ O + H + H ₂	6.00×10^{-9}	0	50900
O ₂ + H $\rightarrow$ OH + O	3.70×10^{-10}	0	8450	H ₂ O + H $\rightarrow$ OH + H + H	5.80×10^{-9}	0	52900
O ₂ + N $\rightarrow$ NO + O	1.10×10^{-14}	+1.000	3150	H ₂ O + H ₂ $\rightarrow$ OH + H + H ₂	5.80×10^{-9}	0	52900
O ₂ + H ₂ $\rightarrow$ OH + OH	1.00×10^{-10}	0	9300	NH ₃ + H ₂ $\rightarrow$ NH ₂ + H + H ₂	1.50×10^{-8}	0	42400
OH + H $\rightarrow$ H ₂ + O	1.40×10^{-14}	+1.000	3500	C + H ₂ $\rightarrow$ CH + H	7.50×10^{-15}	+1.250	4700
OH + O $\rightarrow$ O ₂ + H	4.00×10^{-10}	0	600	H + O $\rightarrow$ O + H	7.00×10^{-10}	0	232
OH + H ₂ $\rightarrow$ H ₂ O + H	3.60×10^{-11}	0	2590	H + H ₂ $\rightarrow$ H ₂ + H	1.00×10^{-10}	0	21200
OH + OH $\rightarrow$ O + H ₂ O	1.00×10^{-11}	0	550	CH + H $\rightarrow$ C + H ₂	7.53×10^{-15}	+1.25	0
SO + C $\rightarrow$ CO + S	1.16×10^{-12}	+0.500	0	CH ₃ + H $\rightarrow$ CH + H ₂	1.00×10^{-9}	0	7080
SO + C $\rightarrow$ CS + O	1.16×10^{-12}	+0.500	0	CH ₃ + H $\rightarrow$ CH ₂ + H ₂	7.00×10^{-10}	0	10560
SO + H $\rightarrow$ S + OH	2.00×10^{-10}	0	10700	NH ₃ + H ₂ $\rightarrow$ NH ₄ + H	1.70×10^{-11}	0	1050
SO + N $\rightarrow$ NO + S	1.00×10^{-11}	0	750	O + H $\rightarrow$ OH	8.70×10^{-11}	-0.380	0
SO + O $\rightarrow$ S + O ₂	5.00×10^{-11}	0	2700	O + O $\rightarrow$ O ₂	5.98×10^{-24}	+1.580	0
SO + OH $\rightarrow$ SO ₂ + H	5.77×10^{-12}	+0.500	0	CH + O $\rightarrow$ HCO + e	1.63×10^{-12}	+0.440	0
C + H + O $\rightarrow$ CO + CH	1.00×10^{-10}	0	250	C + H ₂ $\rightarrow$ CH + H	6.70×10^{-11}	+0.500	14100
CH ₂ + H $\rightarrow$ CH + H ₂	5.00×10^{-13}	+0.670	12850	C + O ₂ $\rightarrow$ CO + O	1.91×10^{-12}	+0.500	0
CH ₂ + N $\rightarrow$ HCN + H	1.15×10^{-12}	+0.500	0	C + OH $\rightarrow$ CO + H	6.35×10^{-12}	+0.500	0
CH ₂ + O $\rightarrow$ CO + H + H	1.15×10^{-12}	+0.500	0	N + H ₂ $\rightarrow$ NH + H	5.00×10^{-11}	+0.500	10700
CH ₂ + O $\rightarrow$ HCO + H	1.15×10^{-13}	+0.500	0	N + OH $\rightarrow$ NO + H	2.89×10^{-12}	+0.500	0
CH ₂ + H ₂ $\rightarrow$ CH ₃ + H	2.00×10^{-11}	+0.167	6400	O + H ₂ $\rightarrow$ OH + H	3.00×10^{-14}	+1.000	4480
CH ₂ + OH $\rightarrow$ H ₂ CO + H	1.00×10^{-10}	0	250	S + CH $\rightarrow$ CS + H	2.89×10^{-12}	+0.500	0
CH ₂ + H $\rightarrow$ CH ₂ + H ₂	2.00×10^{-11}	+0.167	5600	S + H ₂ $\rightarrow$ HS + H	9.30×10^{-11}	+0.042	10060
CH ₂ + N $\rightarrow$ HCN + H + H	1.15×10^{-12}	+0.500	0	S + OH $\rightarrow$ SO + H	1.15×10^{-12}	+0.500	0
CH ₃ + O $\rightarrow$ H ₂ CO + H	1.04×10^{-11}	+0.500	0	C ₂ + N $\rightarrow$ CN + C	2.89×10^{-12}	+0.500	0
CH ₃ + H ₂ $\rightarrow$ CH ₄ + H	1.00×10^{-10}	0	5500	C ₂ + O $\rightarrow$ CO + C	2.89×10^{-12}	+0.500	0
CH ₃ + H $\rightarrow$ H ₂ + CH ₃	1.00×10^{-10}	0	5800	CH + H $\rightarrow$ H ₂ + C	6.70×10^{-11}	+0.500	2200
H ₂ O + H $\rightarrow$ OH + H ₂	1.50×10^{-10}	0	10250	CH + N $\rightarrow$ CN + H	2.89×10^{-12}	+0.500	0
H ₂ O + O $\rightarrow$ OH + OH	1.10×10^{-11}	0	9240	CH + O $\rightarrow$ CO + H	2.31×10^{-12}	+0.500	0
H ₂ S + H $\rightarrow$ HS + H ₂	1.50×10^{-11}	0	850	CH + H ₂ $\rightarrow$ CH ₂ + H	5.00×10^{-13}	+0.670	8820
HCN + O $\rightarrow$ OH + CN	8.70×10^{-12}	0	4100	CN + N $\rightarrow$ N ₂ + C	7.30×10^{-10}	0	4500
HCO + H $\rightarrow$ H ₂ + CO	1.15×10^{-11}	+0.500	0	CN + O $\rightarrow$ CO + N	1.04×10^{-12}	+0.500	0
HCO + O $\rightarrow$ H + CO ₂	5.14×10^{-12}	+0.500	0	CN + H ₂ $\rightarrow$ HCN + H	1.70×10^{-11}	0	3500
HCO + O $\rightarrow$ OH + CO	6.93×10^{-12}	+0.500	0	CO + H $\rightarrow$ C + OH	6.40×10^{-12}	+0.500	77700
HNO + H $\rightarrow$ NO + H ₂	1.50×10^{-11}	0	1500	CO + OH $\rightarrow$ H + CO ₂	5.10×10^{-13}	0	300
NH ₂ + H $\rightarrow$ NH + H ₂	5.80×10^{-14}	+0.790	2200	CS + O $\rightarrow$ CO + S	2.60×10^{-10}	0	750
NH ₂ + O $\rightarrow$ NH + OH	2.02×10^{-13}	+0.500	0	HS + C $\rightarrow$ CS + H	9.24×10^{-12}	+0.500	0
NH ₂ + H ₂ $\rightarrow$ NH ₃ + H	2.40×10^{-11}	+0.167	6300	HS + N $\rightarrow$ NS + H	9.24×10^{-12}	+0.500	0
NH ₃ + H $\rightarrow$ NH ₂ + H ₂	2.40×10^{-11}	+0.167	5700	HS + O $\rightarrow$ SO + H	9.24×10^{-12}	+0.500	0
NH ₃ + O $\rightarrow$ OH + NH ₂	2.50×10^{-12}	0	3020	HS + CO $\rightarrow$ OCS + H	3.00×10^{-11}	0	5360
NH ₃ + OH $\rightarrow$ NH ₂ + H ₂ O	2.30×10^{-12}	0	800	HS + H ₂ $\rightarrow$ H ₂ S + H	2.50×10^{-11}	-0.187	7200
OCN + C $\rightarrow$ CO + CN	2.31×10^{-12}	+0.500	0	NH + C $\rightarrow$ CN + H	6.35×10^{-12}	+0.500	0
OCN + O $\rightarrow$ NO + CO	5.00×10^{-11}	0	200				
H ₂ CO + H $\rightarrow$ HCO + H ₂	2.20×10^{-11}	0	1890				

vorliegenden Arbeit wird sie für heißen Wasserstoff mittels Monte-Carlo-Simulation in der thermischen kometaaren H₂O-Gasphase bestimmt, wobei die Dichte der H₂O-Moleküle eine Ortsabhängigkeit in Form des Abstandes r vom Kometenkern aufweist.

Speziell für den Fall, daß der Reaktand niedrige thermische Energien besitzt (z.B. Zimmertemperatur ≈ 300 K) und die Breite der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung f_B klein ist gegen die der Geschwindigkeitsverteilung f_A der heißen Atome, kann die thermische Ver-

teilung der Reaktanden näherungsweise als Delta-Distribution $\delta(\vec{v}_B)$ um $\vec{v}_B = \vec{0}$ beschrieben werden. Die Reaktionsrate für heiße Atome ergibt sich dann aus Gleichung (3.14) zu:

$$(3.25) \quad R = \int f_A(\vec{v}_A, t) \sigma(E) |\vec{v}_A| d\vec{v}_A .$$

Im folgenden soll noch diskutiert werden, welche Genauigkeit die aus thermischen Reaktionsraten gewonnenen Reaktionsquerschnitte besitzen. Da sehr viele in der Literatur ausgewiesenen Reaktionsraten auf experimentellem Wege bestimmt wurden, sind diese Raten abweichend von Gleichung (3.20) wie folgt zu verstehen:

$$(3.26) \quad R(T) = A \cdot T^{n-1/2} \cdot e^{-E_{\text{exp}}/kT},$$

wobei die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien E_{exp} der untersuchten Reaktionen nicht notwendigerweise mit den Schwellenenergien E_0 in den Reaktionsquerschnitten übereinstimmen. Das ist darauf zurückzuführen, daß in der Praxis die Aktivierungsenergie definiert ist als die Steigung der Kurve, die sich beim Auftragen von $\ln(R(T))$ gegen $1/T$ ergibt [Benson 1960]:

$$(3.27) \quad E_{\text{exp}} = -k \cdot \frac{d \ln(R(T))}{d(1/T)} = kT^2 \cdot \frac{d \ln(R(T))}{dT} .$$

Ersetzt man hier die Reaktionsrate $R(T)$ durch Gleichung (3.16), führt der Differentialquotient auf die Tolman-Gleichung [Tolman 1920]:

$$(3.28) \quad E_{\text{exp}} = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) \cdot E^2 \cdot e^{-E/kT} dE}{\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) \cdot E \cdot e^{-E/kT} dE} - \frac{3}{2} \cdot kT ,$$

d.h. im allgemeinen Fall wird die experimentell gewonnene Aktivierungs-

energie eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Setzt man speziell den Querschnitt von Gleichung (3.18) in (3.28) ein, ergibt sich nach Ausführen der Integration:

$$(3.29) \quad E_{\text{exp}} = E_0 + (n - \frac{1}{2}) \cdot kT \quad .$$

Die Tatsache, daß die in der Literatur aufgeführten Reaktionsraten entgegen Gleichung (3.29) alle eine konstante Aktivierungsenergie aufweisen, liegt darin begründet, daß entweder $E_0 \gg kT$ ist und deshalb die Temperaturabhängigkeit nicht ins Gewicht fällt und/oder der experimentelle Fehler die Temperaturabhängigkeit von E_{exp} überdeckt. Somit stellen sich die experimentellen Aktivierungsenergien als gemittelte Werte $\langle E_{\text{exp}} \rangle$ über den Temperaturbereich von T_{min} bis T_{max} dar, in dem das Experiment durchgeführt wurde:

$$(3.30) \quad \langle E_{\text{exp}} \rangle = E_0 + (n - \frac{1}{2}) \cdot k \cdot \langle T \rangle, \quad \langle T \rangle \in [T_{\text{min}}, T_{\text{max}}] \quad .$$

Die Schwellenenergie E_0 eines Querschnitts, der aus einer experimentellen Reaktionsrate abgeleitet wird, ergibt sich damit aus Gleichung (3.30) zu:

$$(3.31) \quad E_0 = \langle E_{\text{exp}} \rangle - (n - \frac{1}{2}) \cdot k \cdot \langle T \rangle \quad .$$

Anhand der Gleichungen (3.30) bzw. (3.31) ist zu erkennen, daß lediglich für $n = 1/2$ die Energien E_{exp} und E_0 identisch sind. Andererseits können die Unterschiede für $E_0 \gg kT$ vernachlässigt werden können. Dies gilt insbesondere für endotherme Reaktionen, die oftmals Aktivierungsenergien bis in den eV-Bereich hinein besitzen, während die Experimente zur Bestimmung der Reaktionsraten üblicherweise bei Temperaturen von einigen 100 - 1000 K ($\approx 0.01 - 0.1$ eV) durchgeführt werden.

Zuletzt soll noch eine weitere Frage zur Genauigkeit der aus experimentellen Reaktionsraten ermittelten Querschnitte geklärt werden. Ausgehend von der Überlegung, bis zu welcher Energie E' oberhalb der Schwellenenergie E_0 ein Querschnitt bekannt sein muß, damit die thermische Reaktionsrate, berechnet nach Gleichung (3.16), einen relativen Fehler $< F$ aufweist, gelangt man zu [Hochstim und Shuler 1967]:

$$(3.32) \quad F = 1 - \frac{\int_{E_0}^{E'} \sigma(E) \cdot E \cdot e^{-E/kT} dE}{\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) \cdot E \cdot e^{-E/kT} dE} .$$

In Gleichung (3.32) stellt der Zähler die Reaktionsrate im begrenzten Intervall $[E_0, E']$ dar, während der Nenner die totale Reaktionsrate im vollständigen Intervall $[E_0, \infty]$ wiedergibt. Wird in (3.32) der Querschnitt (3.18) eingesetzt und die Substitution $z^2 = (E-E_0)/kT$ durchgeführt, ergibt sich:

$$(3.33) \quad F = \frac{\int_{z_0}^{\infty} z^{2n+1} \cdot e^{-z^2} dz}{\int_0^{\infty} z^{2n+1} \cdot e^{-z^2} dz} .$$

mit $z_0^2 = (E'-E_0)/kT$. Der Integrand über dem Bruchstrich kann nun nach mehrfacher partieller Integration in die tabellierte Fehlerfunktion $\text{Erf}(t)$ überführt werden. In Abbildung 12 ist der Verlauf von F für die verschiedenen in (3.21) bis (3.23) genannten Querschnitte aufgetragen gegen $t = z_0^2$. Soll die berechnete thermische Reaktionsrate eines Querschnittes der Form (3.18) z.B. für $n = 1/2$ bei 1000 K einen Fehler $F \leq 10\%$ besitzen, so muß:

$$(3.34) \quad t = z_0^2 = \frac{E' - E_0}{kT} \geq 3$$

sein, d.h. die Kenntnis der Energieabhängigkeit des Querschnittes ist bis:

$$(3.35) \quad E' \geq E_0 + 3 \cdot kT$$

vorauszusetzen. Bei 1000 K muß E' also um $3 \cdot kT \approx 0.3$ eV über die Schwellenenergie E_0 hinaus bekannt sein. Umgekehrt ist für diesen Querschnitt

mit dem Parameter $n = 1/2$ zu schließen, daß seine Energieabhängigkeit bis etwa 0.3 eV über der Schwellenenergie mit entsprechender Genauigkeit wiedergegeben wird.

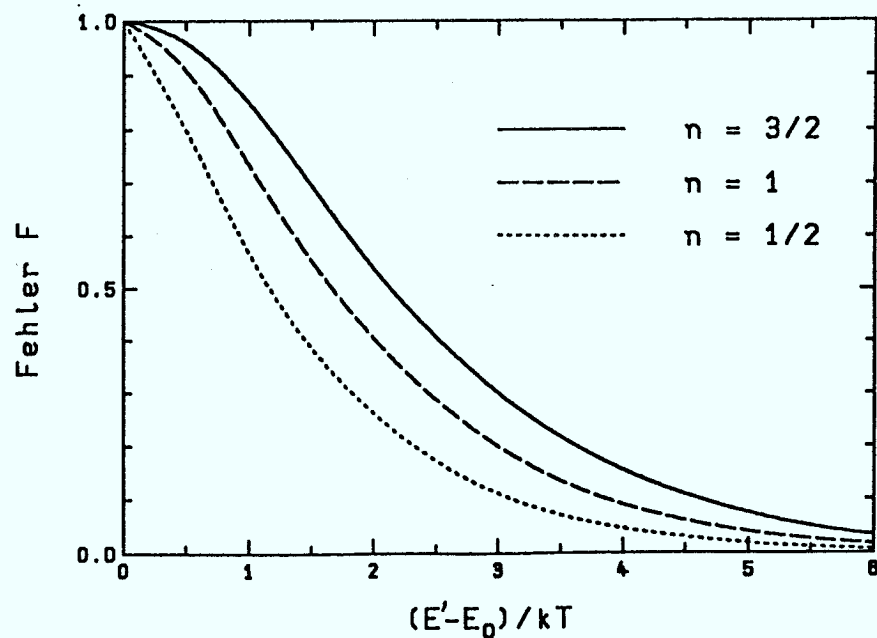


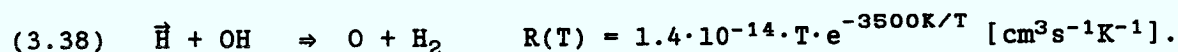
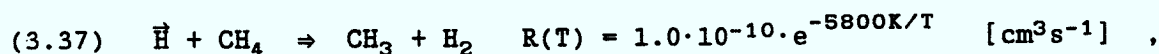
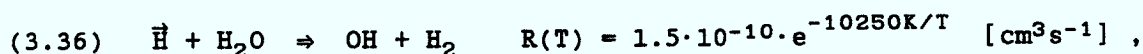
Abbildung 12: Relativer Fehler F einer thermischen Reaktionsrate für verschiedene Querschnitte, deren Energieabhängigkeit bis zur Energie E' über der Schwellenenergie E_0 bekannt ist.

Nach diesen Erläuterungen werden die für die vorliegende Untersuchung der chemischen Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit H_2O , CH_4 und OH benötigten Querschnitte im folgenden Kapitel 3.3 hergeleitet und diskutiert.

3.3 Die Querschnitte der Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit Wasser, Methan und dem Hydroxyl-Radikal

Die Querschnitte für die Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit den Molekülen H_2O , CH_4 und OH werden mit dem in Kapitel 3.2 dargelegten Verfahren aus thermischen Reaktionsraten bestimmt. Zwar ist für die Reaktion des $\dot{\text{H}}$ mit dem Wassermolekül ein theoretischer Reaktionsquerschnitt bekannt, wie später noch gezeigt wird aber nicht zuverlässig.

Die zugrunde liegenden thermischen Reaktionsraten, aus denen die Querschnitte abgeleitet werden, sind der bereits in Kapitel 3.2 abgebildeten Tabelle 6 zu entnehmen und sind hier noch einmal gesondert aufgeführt:



Da 1 eV im thermischen Gleichgewicht einer Temperatur von 11605 K entspricht, betragen die gemessenen Aktivierungsenergien 0.883 eV, 0.5 eV und 0.31 eV. Die Reaktionen (3.36) bis (3.38) werden daher nur von dem Bruchteil heißer Wasserstoffatome ausgeführt, die im Schwanz der Maxwellverteilung die entsprechende Energie aufweisen, weshalb der Wasserstoff mit dem Symbol für "heiß" versehen wurde.

Die mittlere Energie von 1.75 eV, die der heiße Wasserstoff bei der Photodissoziation von H_2O davonträgt, reicht aus, diese Reaktionen einzuleiten. Eine Stoßdissoziation der aufgeführten Moleküle, z.B. $\dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}$, ist hingegen nicht möglich, da die Bindungsenergien E_B [Vedeneyev et al. 1966] zu groß sind, Tabelle 7.

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.2 basieren die thermischen Reaktionsraten (3.36) und (3.37) auf einem Querschnitt der Form $C \cdot \frac{(E-E_0)^n}{E}$

Tabelle 7: Bindungsenergien der Moleküle OH, Wasser und Methan [nach Vedeneyev et al. 1966].

Molekül	Bindungsenergie $E_B(\text{eV})$
OH-H	5.11
CH ₃ -H	4.4
O-H	4.4

mit $n = 1/2$, während für (3.38) $n = 3/2$ gilt. Die Vorfaktoren sind durch Gleichung (3.24) bestimmt, so daß sich die energieabhängigen Querschnitte, die für die Berechnung der Reaktionen des heißen Wasserstoffs verwendet werden, wie folgt darstellen:

$$(3.39) \quad \text{H}/\text{H}_2\text{O} : \quad \sigma(E) = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \cdot (\mu/2)^{1/2} \cdot \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E},$$

$$(3.40) \quad \text{H}/\text{CH}_4 : \quad \sigma(E) = 1 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \cdot (\mu/2)^{1/2} \cdot \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E},$$

$$(3.41) \quad \text{H}/\text{OH} : \quad \sigma(E) = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \frac{(2\mu/9)^{1/2}}{k} \frac{(E - E_0)^{3/2}}{E}.$$

Für die Querschnitte (3.39) und (3.40) ist wegen $n = 1/2$ keine Korrektur bezüglich der Schwellenenergie E_0 notwendig, da sie gemäß Gleichung (3.31) mit der Aktivierungsenergie $\langle E_{\text{exp}} \rangle$ übereinstimmt. Querschnitt (3.41) hingegen weist die Potenz $n = 3/2$ auf, d.h. nach (3.31) gilt:

$$(3.42) \quad E_0 = \langle E_{\text{exp}} \rangle - k \cdot \langle T \rangle.$$

Der Arbeit von Duley und Williams [1984] ist kein Hinweis zu entnehmen, in welchem Temperaturintervall die thermische Reaktionsrate (3.38), die dem energieabhängigen Querschnitt (3.41) für die Reaktion des heißen Wasserstoff mit dem OH-Molekül zugrunde liegt, gemessen wurde. Für die Schwellenenergie E_0 wird deshalb die Aktivierungsenergie $E_{\text{exp}} = 0.31 \text{ eV}$ verwendet.

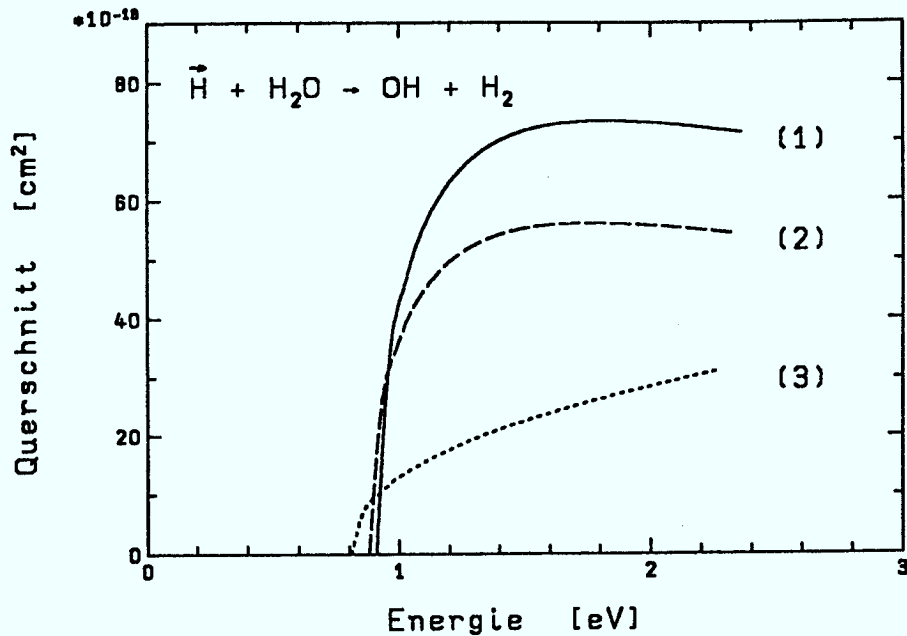


Abbildung 13: Energieabhängige Reaktionsquerschnitte für die H-Abstraktion am Wassermolekül.

In Abbildung 13 sind verschiedene Querschnitte für die Reaktion des heißen Wasserstoffs mit dem H_2O -Molekül dargestellt. Querschnitt 1 wurde aus Meßdaten einer thermischen Reaktionsrate von [Schatz et al. 1984] mit dem im Kapitel 3.2 erläuterten Verfahren der inversen Laplace-Transformation abgeleitet:

$$(3.43) \quad \sigma(E) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot (\mu/2)^{1/2} \cdot \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E}.$$

Die gemessene Aktivierungsenergie beträgt $E_0 \approx 0.912$ eV und liegt damit sehr nahe an der gemessenen Aktivierungsenergie von $E_0 \approx 0.883$ eV des Querschnitts 2 aus Gleichung (3.39). Die theoretische Schwellenenergie für die Reaktion des heißen Wasserstoffs mit H_2O beträgt etwa 0.923 eV, wie dem Potentialschema von Schatz et al. [1984] in Abbildung 14 zu entnehmen ist. Die Schwellenenergien von $E_0 = 0.912$ eV und $E_0 = 0.883$ eV der aus den gemessenen thermischen Reaktionsraten abgeleiteten Querschnitte 1 und 2 weichen nur wenig von diesem Wert ab. Die Ursache dafür, daß sie zu niedrig sind, ist ungeklärt. Es besteht die Möglichkeit, daß sich während der Experimente ein Teil des H_2O in angeregten Vibrationszuständen befunden hat. Nach theoretischen Berechnungen von Schatz et al. [1984] führt dies zu einer Verschiebung der Schwel-

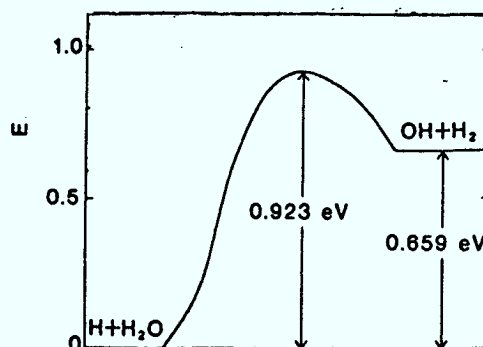


Abbildung 14: Potentialschema für die H-Abstraktion am Wassermolekül [Schatz et al. 1984].

lenenergie zu kleineren Werten hin.

Querschnitt 3 wurde mit dem in Kapitel 3.1 erwähnten Trajektorien-Modell [Schatz et al. 1984] berechnet. Sein Verlauf wird annähernd durch:

$$(3.44) \quad \sigma(E) = 2.64 \cdot 10^{-17} \cdot (E - E_0)^{0.4265} \quad [\text{cm}^2]$$

wiedergegeben (E , E_0 in Einheiten von eV). Die Schwellenenergie dieses theoretischen Querschnitts beträgt $E_0 = 0.81$ eV. Dies steht im Widerspruch zu dem theoretischen Wert von $E_0 = 0.923$ eV, den dieselben Autoren im Potentialschema in Abbildung 14 angeben. Querschnitt 3 findet deshalb im weiteren keine Verwendung.

Die Querschnitte 1 und 2 scheinen eine wesentlich verlässlichere Basis als der theoretische Querschnitt 3 darzustellen, da sie deutlich näher an der im Potentialschema angegebenen Schwellenenergie von 0.923 eV einsetzen. Allerdings kann der theoretische Querschnitt zur Beurteilung der Güte des prinzipiellen Verlaufes der Querschnitte 1 und 2 dienen. Ebenso wie der theoretische Querschnitt 3 sind beide vollkommen strukturelos, was auf eine korrekte Wiedergabe ihrer Energieabhängigkeit hinweist.

Die Reaktionsquerschnitte der Gleichungen (3.40) und (3.41) für die Reaktionen des heißen Wasserstoffs mit den Molekülen CH_4 und OH sind in Abbildung 15 zu sehen. Für die Bestimmung des Querschnitts der Reaktion des heißen Wasserstoffs mit CH_4 liegt neben der verwendeten thermischen Reaktionsrate von Duley und Williams [1984] aus Gleichung (3.37) noch

eine weitere experimentelle Rate von Kurylo und Timmons [1969] vor, welche die nahezu gleiche Aktivierungsenergie von ≈ 0.51 eV besitzt. Lediglich der konstante Präexponentialfaktor ist um ≈ 10 Prozent größer und damit auch der aus dieser Rate abgeleitete Querschnitt für den heißen Wasserstoff. Wegen des geringen Unterschiedes zu Querschnitt (3.40) wurde er aber nicht separat in Abbildung 15 aufgenommen. Die Tatsache, daß zwei verschiedene experimentelle Reaktionsraten gleiche Aktivierungsenergien aufweisen, deutet auf deren Richtigkeit hin. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion des heißen Wasserstoffs mit dem OH-Molekül kann nicht überprüft werden, da außer der Reaktionsrate aus Gleichung (3.38) keine weiteren bekannt sind.

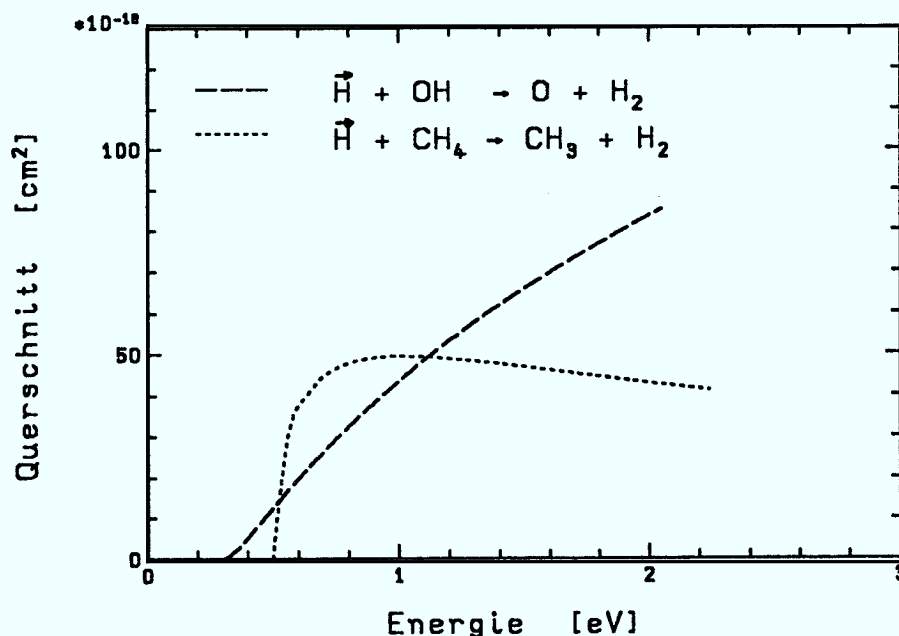


Abbildung 15: Querschnitte für H-Abstraktion am OH-Radikal und an Methan.

4. Berechnung der Dichte und Energieverteilung des heißen Wasserstoffs

4.1 Voraussetzungen

Zur Berechnung des Beitrages des heißen Wasserstoffs zur Zerstörung von Komamolekülen durch Wasserstoffabstraktion müssen 1. die Dichte des heißen Wasserstoffs, 2. seine Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung in Abhängigkeit vom Abstand zum Kometenkern und 3. die energieabhängigen Reaktionsquerschnitte der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen bekannt sein. Letztere wurden in Kapitel 3.3 hergeleitet. Im folgenden sollen nun die mathematisch-physikalischen Grundlagen für die Beschaffung der unter 1. und 2. genannten Größen erläutert werden.

Die Dichte und Energie von heißen Partikeln beim Durchqueren der Koma kann durch zwei grundsätzlich verschiedene Modelle beschrieben werden, abhängig von den untersuchten Entfernungen zum Kometenkern. Das Kriterium für die Wahl eines der beiden Modelle ist der Einfluß der zur Thermalisierung führenden elastischen Stöße des heißen Wasserstoffs auf die Form seiner Trajektorie.

Je größer die Dichte des durchquerten Raumbereiches ist, d.h. je näher die Bahn des Partikels am Kometenkern verläuft, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß elastische Stöße mit Molekülen des Komagases zu einer Änderung von Betrag und Richtung der Ausbreitungsgeschwindigkeit führen. Die Richtungsänderung wirkt sich besonders drastisch aus, wenn die Masse des heißen Teilchens klein ist gegen die des Stoßpartners. Dies trifft für den Wasserstoff zu, da er primär Thermalisierungsstöße mit Wassermolekülen ausführt. Da der Wasserstoff andererseits wegen seiner geringen Masse im Vergleich zu H_2O pro Kollision nur wenig Energie abgibt, kann er bis zur Thermalisierung sehr viele elastische Stöße durchführen. Die Berechnung von Dichte und Energie des heißen Wasserstoffs im inneren Bereich der Koma erfolgt deshalb mit der Monte-Carlo-Simulation, welche die Zufälligkeit des Geschwindigkeitsvektors nach elastischen Stößen berücksichtigt.

Bei hinreichend großen Abständen vom Kometenkern ist die Dichte der Koma so gering, daß die heißen Partikel auf ihrem Weg vom Entstehungs- (zum Beobachtungsort praktisch keine elastischen Stöße ausführen, so daß sich die überwiegende Mehrheit der Teilchen geradlinig ausbreitet. In diesem Fall können Dichte und Energieverteilung der Partikel noch analytisch

hergeleitet werden. Dazu wird das Vektormodell von Festou verwendet. Für den kernnahen Komabereich ist das Vektormodell nicht geeignet, da die Voraussetzung einer geradlinigen Teilchenausbreitung nicht gegeben ist. Gerade bei kleinen Kernabständen finden aber die meisten chemischen Reaktionen des heißen Wasserstoffs statt, weil dort die Zahl der Reaktionspartner am größten ist. Trotzdem wurden die Rechnungen für den inneren Komabereich auch mit dem Vektormodell durchgeführt, um die Konvergenz der Monte-Carlo-Simulation zu überprüfen. Im idealisierten Fall einer absolut stoßfreien Ausbreitung des Wasserstoffs müssen nämlich beide Modelle wegen gleicher physikalischer Ansätze dieselben Ergebnisse liefern. Außerdem sollte der Fehler abgeschätzt werden, der sich bei unberechtigter Anwendung des Vektormodells ergibt.

Der Beitrag des heißen Wasserstoffs zur Zerstörung von Komamolekülen durch Wasserstoffabstraktion hat sein Maximum dort, wo sowohl die Dichte der betreffenden Moleküle als auch die des Wasserstoffs groß ist, d.h. in kernnahen Komabereichen. Modellrechnungen zur chemischen Zusammensetzung der Koma, basierend auf thermischen Ionen-Molekülreaktionen, haben gezeigt, daß die Dichte von Photodissoziationsprodukten (z.B. H, OH, CO, O) einen Peak bei einigen 10 - 100 km Kernentfernung aufweisen [Giguere und Huebner 1978]. Diese Rechnungen gehen zwar von einer rein radialen Expansion der Ionen und Neutralen sowie von einer konstanten Expansionsgeschwindigkeit dieser Teilchen aus, sie zeigen aber grundsätzlich, daß der kernnahe Komabereich die größte Bedeutung für die ablaufenden chemischen Prozesse hat. Dies erlaubt eine Reihe von Näherungen für die physikalischen Verhältnisse der inneren Kometenkoma, die in den Rechnungen zum Festou'schen Vektormodell und zur Monte-Carlo-Simulation verwendet werden.

Basis der Rechnungen sind folgende Annahmen:

1. Die Quelle des heißen Wasserstoffs ist das Wassermolekül

Da in der inneren Koma Wasser der überwiegende Bestandteil ist, wird davon ausgegangen, daß der heiße Wasserstoff ausschließlich aus der Photodissoziation von H_2O entsteht. Neben dem Wassermolekül liefert allenfalls noch das bei dessen Photodissoziation freiwerdende OH einen nennenswerten Beitrag zur Produktion von heißem Wasserstoff. Zum einen

ist aber OH in der inneren Koma nur in geringem Maße vorhanden (Anhang A.1), zum anderen besitzen die bei der Photodissoziation des OH-Moleküls freigesetzten Wasserstoffatome lediglich eine Geschwindigkeit von etwa $8 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [Keller 1976]. Dies entspricht einer Energie von ca. 0.3 eV und liegt damit bereits an der niedrigsten Schwellenenergie der Reaktionen (3.36) - (3.38), so daß dieser Wasserstoff nicht betrachtet werden muß. Gleiches gilt für das bei der Photolyse von CH_4 entstehende $\dot{\text{H}}$, welches zwar eine Energie von über 5 eV besitzt (Tabelle 5), wegen des geringen Anteils von Methan (2%) in der Koma und Gewicht fällt. Der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Wasserstoffproduktion wird in Kapitel 5 abgeschätzt, wobei sich zeigt, daß er vernachlässigt werden kann.

2. Der heiße Wasserstoff führt nur Thermalisierungsstöße mit Wasser aus
 Das Wassermolekül trägt in der inneren Koma mit 80 Prozent zur Gaszusammensetzung bei. Elastische Stöße führt der Wasserstoff aber nicht nur mit H_2O aus, sondern auch mit den restlichen Molekülen. Rein formal wird davon ausgegangen, daß es sich auch bei ihnen um Wassermoleküle handelt. In Wirklichkeit sind es im wesentlichen OH, CO und CO_2 , die aber, bis auf OH, eine größere Masse als H_2O besitzen. Deshalb ist der Energieübertrag des Wasserstoffs an diese Moleküle bei elastischen Stößen geringer, wodurch seine Thermalisierung "verzögert" wird. Die Berücksichtigung von Thermalisierungsstößen unter Zugrundelegung einer reinen Wasserkoma führt daher in kernnahen Bereichen zu einem vorzeitigen Absinken der kinetischen Energie des $\dot{\text{H}}$ unter die Schwellenenergien der untersuchten chemischen Reaktionen. Dieser Effekt ist wegen der geringen Abundanz von CO und CO_2 allerdings klein.

Energieverluste des heißen Wasserstoffs durch Rotations- oder Vibrationsanregung der H_2O -Moleküle werden nicht betrachtet. Während z.B. für die Moleküle CO und CO_2 Experimente über ihre Rotations- und Vibrationsanregung bei Stößen mit heißen Wasserstoffatomen vorliegen [Cousins und Leone 1988, Weston und Flynn 1988], sind für das Wassermolekül keine Untersuchungen bekannt. Rotationsanregungen sind zwar effektiv, die Rotationszustände weisen gegenüber angeregten Vibrationszuständen im allgemeinen aber deutlich kleinere Energien auf. Andererseits liegen typische Anregungsquerschnitte für die Vibration im Bereich einiger 10^{-17} cm^2 [Green 1990]. Dies ist deutlich kleiner als die zu Energieverlusten führenden elastischen Querschnitte, siehe folgenden Punkt 3.

3. Den elastischen Stößen des Wasserstoffs liegen Hartkugelpotentiale zugrunde

Elastische differentielle Streuquerschnitte für Stöße von H mit dem Wassermolekül sind nicht bekannt. Deshalb wird ein Querschnitt verwendet, der dem Stoß zweier harter Kugeln miteinander entspricht. Der totale Streuquerschnitt liegt nach *Combi und Smith [1988b]* im Bereich von $1 - 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, was in etwa der Summe der geometrischen Querschnitte der H- und O-Atome des Stoßsystems H/H₂O entspricht. Da ein Hartkugelwechselwirkungspotential zugrunde gelegt wird, ist eher der niedrigere Wert zu verwenden, um dem in Wirklichkeit "weicheren" Potential zwischen H und H₂O gerecht zu werden.

4. Die Koma expandiert radialsymmetrisch

Die Dichte des kometaren Wassers soll einen sphärisch-symmetrischen Verlauf haben, also lediglich eine Abhängigkeit vom Abstand zum Kometenkern aufweisen. Diese Annahme ist naheliegend, da der von GIOTTO gemessene Dichteverlauf des H₂O-Moleküls (Kapitel 2.3) sich durch ein rein radial expandierendes Wassergas, welches der Extinktion durch Photolyse ausgesetzt ist, beschreiben läßt.

5. Die Expansionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle ist konstant

Dies ist für den inneren Bereich der Koma bis etwa 5000 km - 6000 km eine sehr gute Näherung, da GIOTTO-Messungen der H₂O-Geschwindigkeit gezeigt haben (Kapitel 2.3), daß erst für größere Abstände ein Anstieg der Expansionsgeschwindigkeit auftritt. In diesem Bereich trägt der heiße Wasserstoff nur noch wenig zur Wasserstoffabstraktion mit Komamolekülen bei. Es wird deshalb von einer über den ganzen betrachteten Bereich konstant zu $8 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommenen Expansionsgeschwindigkeit des Wassers (sowie der restlichen Komamoleküle) ausgegangen.

6. Die thermische Energie der Wassermoleküle wird vernachlässigt

Nach *Lämmerzahl et al. [1987]* beträgt die Temperatur der Wassermoleküle in der Koma ungefähr $T \approx 300 \text{ K}$. Dies entspricht einer mittleren thermischen Energie von etwa 0.025 eV. Der heiße Wasserstoff hingegen wird mit einer mittleren Energie von 1.75 eV erzeugt und führt die untersuchten chemischen Reaktionen mit mindestens 0.3 eV aus (Schwellenenergie der Reaktion mit OH). Demgegenüber kann die thermische Energie der H₂O-Moleküle vernachlässigt werden.

7. Der heiße Wasserstoff erleidet nur Verluste durch die Reaktion mit dem Wassermolekül

In Anhang A.2 ist abgeleitet, wieviele inelastische Stöße (H-Abstraktion) ein heißes Wasserstoffatom pro Sekunde (Stoßfrequenz) mit den Molekülen H_2O , CH_4 und OH sowie dem Ion H_3O^+ (Ladungsaustausch) durchführt. Es zeigt sich, daß die Stoßfrequenz des Wasserstoffs mit dem Wassermolekül bei weitem überwiegt, so daß nur die Abstraktion mit dem Wassermolekül für Verluste des heißen Wasserstoffs berücksichtigt werden muß. Auch die Photoionisation des Wasserstoffs kann vernachlässigt werden, da die berechnete Stoßfrequenz des H mit H_2O um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die Photoionisationsrate des Wasserstoffs von $7 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ [Allen et al. 1987].

8. Die reagierenden Teilchen befinden sich im Grundzustand

Da die Lebensdauern angeregter Zustände in der Größenordnung von 10^{-8}s (elektronische Anregung) bis 10^{-13}s (z.B. molekulare Vibration) liegen, sind die Rekombinationsraten im Bereich von einigen 10^8s^{-1} bis 10^{13}s^{-1} anzutreffen. Die Stoßfrequenzen in der inneren Koma für Stöße der Moleküle untereinander liegen bei einigen 10^3s^{-1} [Mumma et al. 1987]. Somit sind die Relaxationsraten angeregter Zustände um mehrere Zehnerpotenzen größer. Reaktionen angeregter Teilchen sind also sehr unwahrscheinlich.

Die Berechnungen von Dichte und Energieverteilung des Wasserstoffs werden auf der sonnenzugewandten Seite längs der Verbindungsachse Komet-Sonne durchgeführt, da für diesen Raumbereich auf Daten von GIOTTO zurückgegriffen werden kann. Da der gesamte Verlust an H_2O -Molekülen durch die Reaktionen mit dem heißen Wasserstoff zu < 5 Prozent abgeschätzt wurde [Heyl et al. 1990], kann der Einfluß der heißen Reaktionen auf den Dichteverlauf der Wassermoleküle (als Quelle des heißen Wasserstoffs) in guter Näherung vernachlässigt werden.

4.2 Festou'sches Vektormodell

Grundlage dieses Modells zur Beschreibung der Dichte und Geschwindigkeitsverteilung von Neutralpartikeln in der Kometenkoma ist eine stoßfreie und damit geradlinige Ausbreitung der bei der Photodissoziation von Muttermolekülen entstehenden Tochterprodukte [Festou 1981a]. Die Anwendung dieses Modells ist somit auf Raumgebiete beschränkt, die in sich hinreichend großer Entfernung vom stoßdominierten inneren Komabereich befinden.

Die Arbeit von Festou wird für die Berechnung der Dichte und Energieverteilung des heißen Wasserstoffs in mehreren Punkten modifiziert: Obwohl ebenfalls von einer geradlinigen Ausbreitung der H-Atome ausgegangen wird, soll sowohl der Energieverlust des Wasserstoffs durch elastische Stöße mit dem Komagas, als auch die Extinktion durch die chemische Reaktionen mit H_2O berücksichtigt werden. Ebenso geht die Opazität der Koma in das Modell ein. Die Beschreibung des Vektormodells erfolgt auf der Basis der in Kapitel 4.1 genannten Voraussetzungen. Die Bedeutung der im weiteren verwendeten Variablen ist Abbildung 16 zu entnehmen. Als Symmetrieachse für das Laborkoordinatensystem (r, α, φ) wird die Verbindungslinie Komet-Sonne gewählt, weil die Opazität im Falle einer rein radialen Dichteabhängigkeit des Komagases dann keine Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ besitzt.

Betrachtet wird ein Volumenelement $dV = r^2 \sin \alpha dr d\alpha d\varphi$ im Laborsystem, in dessen Koordinatenursprung sich der Komet befindet. In diesem Volumenelement werden im Ruhesystem der sich radial auswärts bewegenden Wassermoleküle bei deren Photodissoziation isotrop H-Atome mit der Geschwindigkeit $v_{H/CH}$ emittiert. Die Rate q_{CH} , mit der das H pro Kubikzentimeter und Sekunde in ein Raumwinkelement $d\Omega_{CH} = \sin \gamma d\gamma d\varphi$, entlassen wird, ist:

$$(4.1) \quad q_{CH}(r) = \frac{A_{Diss}(r, \alpha) \cdot n_{H_2O}(r)}{4\pi} .$$

Dabei ist $A_{Diss}(r, \alpha)$ die wegen der Extinktion der solaren Strahlung ortsabhängige Photodissoziationsrate und $n_{H_2O}(r)$ die Dichte der Wassermoleküle:

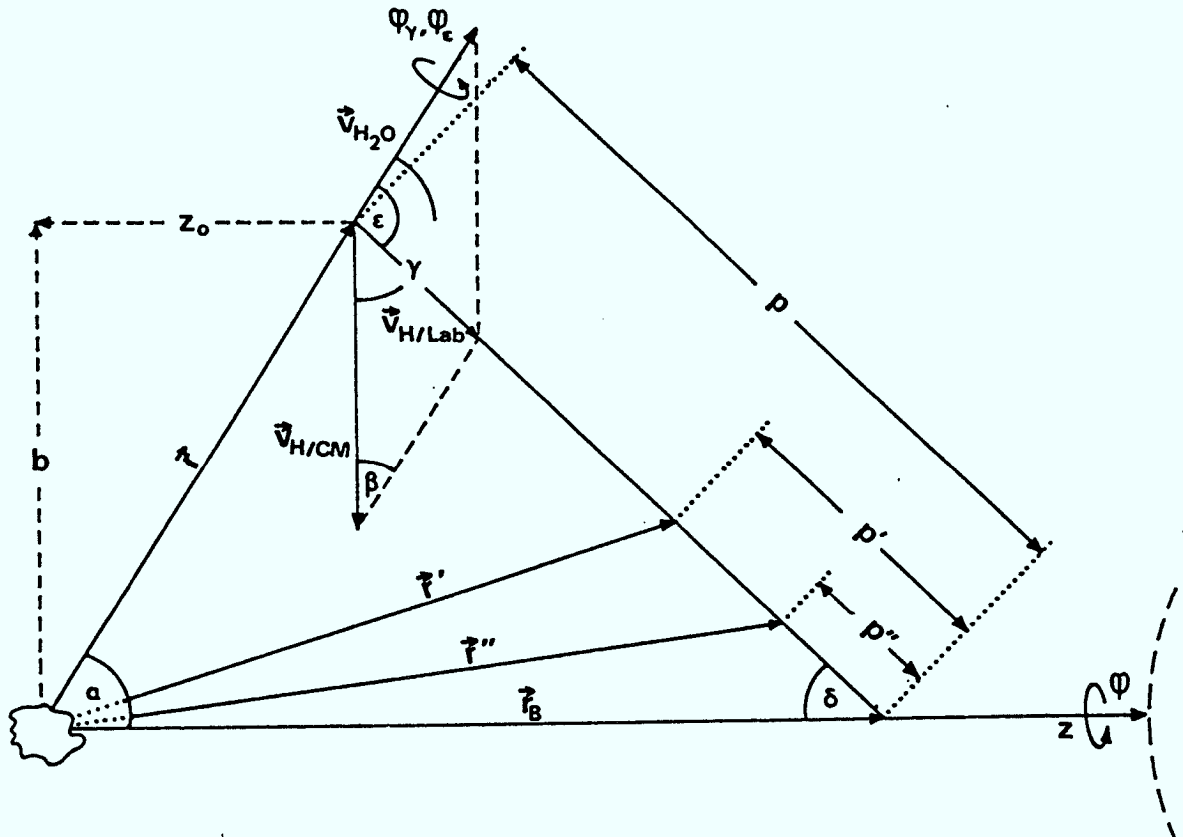


Abbildung 16: Koordinatensystem und verwendete Größen für das Vektormodell.

$$(4.2) \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(r) = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi \cdot v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot r^2} \exp\left(-\frac{A_{\text{S}_{01}} \cdot r}{v_{\text{H}_2\text{O}}}\right) .$$

In Gleichung (4.2) ist $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasserproduktionsrate des Kometen, $v_{\text{H}_2\text{O}}$ die Expansionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle und $A_{\text{S}_{01}}$ die totale Photodestruktionsrate von H_2O . Die Isotropie von q_{CM} geht beim Übergang ins Laborsystem wegen der Eigengeschwindigkeit des Wassers verloren. Die Rate q_{Lab} der Teilchenemission im Laborsystem in das Raumwinkelelement $d\Omega_{\text{Lab}} = \sin\epsilon d\epsilon d\varphi_c$ ist mit q_{CM} über die Beziehung:

$$(4.3) \quad q_{\text{Lab}}(r) d\Omega_{\text{Lab}} = q_{\text{CM}}(r) d\Omega_{\text{CM}} .$$

verknüpft. Wird der Vektor der Wasserexpansionsgeschwindigkeit $\vec{v}_{\text{H}_2\text{O}}$ als Symmetrieachse bezüglich der Emission gewählt, sind die Azimutwinkel φ_c im Ruhesystem und φ_y im Laborsystem des Wassers gleich und (4.3) vereinfacht sich zu:

$$(4.4) \quad q_{\text{Lab}}(r) \sin \epsilon d\epsilon = q_{\text{CM}}(r) \sin \gamma d\gamma \quad .$$

Wird der H-Emissionswinkel γ im Ruhesystem des Wassers durch den Winkel ϵ im Laborsystem ausgedrückt, ergibt sich unter Verwendung der Geschwindigkeit $v_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie den H-Geschwindigkeiten $v_{\text{H/CM}}$ und $v_{\text{H/Lab}}$ im Ruhe- bzw. Laborsystem nach einer längeren Rechnung (Anhang A.3):

$$(4.5) \quad q_{\text{Lab}}(r) = q_{\text{CM}}(r) \left[2 \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H/CM}}} \cos \epsilon + \frac{1 + \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}{v_{\text{H/CM}}^2} \cos 2\epsilon}{\left[1 - \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}{v_{\text{H/CM}}^2} \sin^2 \epsilon \right]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Diese H-Quellrate im Volumenelement $dV = r^2 \sin \alpha dr d\alpha d\phi$ beschreibt einen Teilchenfluß im Beobachtungspunkt r_B , der den Abstand p vom Quellpunkt r hat und auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius p liegt. Über die Geschwindigkeit $v_{\text{H/Lab}}$ des Wasserstoff im Punkt r_B ergibt sich die Wasserstoffdichte n_H zu:

$$(4.6) \quad n_H = \int_V \frac{q_{\text{Lab}} \cdot e^{-\lambda(r, \alpha)}}{4\pi p^2 v_{\text{H/Lab}}} dV \quad .$$

Der Exponentialterm beschreibt die ortsabhängige Extinktion der H-Atome entlang der Strecke p und wird später noch genauer erläutert. Die Geschwindigkeit $v_{\text{H/Lab}}$ des Wasserstoff im Laborsystem ist über:

$$(4.7) \quad v_{\text{H/CM}}^2 = v_{\text{H/Lab}}^2 + v_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 2v_{\text{H/Lab}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \cos \epsilon \quad .$$

mit der Emissionsgeschwindigkeit $v_{\text{H/CM}}$ im Ruhesystem des H_2O -Moleküls verknüpft. Auflösen nach $v_{\text{H/Lab}}$ ergibt:

$$(4.8) \quad v_{H/Lab} = (v_{H/CM}^2 - v_{H_2O}^2 \sin^2 \varepsilon)^{1/2} + v_{H_2O} \cos \varepsilon \quad .$$

Schließlich sind noch die Größen p und ε durch die Koordinaten r und α zu ersetzen (eine Abhängigkeit von φ tritt wegen der Azimutalsymmetrie nicht auf). Aus Abbildung 16 entnimmt man zunächst für p :

$$(4.9) \quad p^2 = r^2 + r_B^2 - 2rr_B \cdot \cos \alpha \quad .$$

Weiterhin gilt:

$$(4.10) \quad r_B^2 = r^2 + p^2 - 2rp \cdot \cos(\pi - \varepsilon) = r^2 + p^2 + 2rp \cdot \cos \varepsilon \quad .$$

Nach Einsetzen von Gleichung (4.9) in (4.10) und Auflösen nach $\cos \varepsilon$ folgt:

$$(4.11) \quad \cos \varepsilon = \frac{r_B \cos \alpha - r}{(r^2 + r_B^2 - 2rr_B \cos \alpha)^{1/2}} \quad .$$

Damit sind die in (4.6) auftretenden Größen erklärt. Diese Gleichung erfährt nun zunächst eine Korrektur bezüglich der Geschwindigkeit $v_{H/Lab}$ des Wasserstoffs in Gleichung (4.8), mit der die H-Atome den Beobachtungspunkt r_B erreichen und dort die Dichte (4.6) erzeugen. Da elastische Stöße des $\vec{H}$ mit den Gasmolekülen der Koma und somit Energieverluste entlang der Strecke p berücksichtigt werden sollen, muß in Kenntnis des mittleren Energieübertrages pro Stoß die tatsächliche Geschwindigkeit $v_{H/Lab}$ im Punkt r_B bestimmt werden. Dies geschieht unter der Annahme, daß das $\vec{H}$ in erster Näherung ein rein thermisches Komagas durchläuft und somit die radiale Auswärtsbewegung der Gasmoleküle vernachlässigt wird. Das ist wegen der großen Expansionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gegenüber der Ausströmgeschwindigkeit der Komamoleküle gerechtfertigt. Entsprechend den Voraussetzungen in Kapitel 4.1 wird für die Berechnung der elastischen Stöße davon ausgegangen, daß die gesamte Koma aus H_2O -Molekülen besteht. Für den mittleren Energieverlust ΔE_{Lab}

des $\vec{H}$ im Laborsystem nach einem elastischen Stoß mit H_2O ergibt sich für Hartkugelstöße nach Weizel [1958]:

$$(4.12) \quad \Delta E_{Lab} = \frac{2 \cdot m_{H_2O} \cdot m_H}{(m_{H_2O} + m_H)^2} (E_{Lab}^{(0)} - E_{therm})$$

$E_{Lab}^{(0)}$ ist dabei die Energie vor dem ersten Stoß und E_{therm} die thermische Energie H_2O -Gases. Die nach dem ersten Stoß verbleibende Energie $E_{Lab}^{(1)}$ ergibt sich aus der Differenz der Anfangsenergie und dem Energieverlust aus Gleichung (4.12):

$$(4.13) \quad E_{Lab}^{(1)} = E_{Lab}^{(0)} - \Delta E_{Lab} = (E_{Lab}^{(0)} - E_{therm}) \cdot \frac{m_{H_2O}^2 + m_H^2}{(m_{H_2O} + m_H)^2} + E_{therm}$$

und für die Restenergie $E_{Lab}^{(N)}$ nach N Stößen gilt:

$$(4.14) \quad E_{Lab}^{(N)} = (E_{Lab}^{(0)} - E_{therm}) \cdot \left[\frac{m_{H_2O}^2 + m_H^2}{(m_{H_2O} + m_H)^2} \right]^N + E_{therm}$$

Dies läßt sich noch vereinfachen, da die Temperatur des H_2O -Gases in der Koma von Komet Halley zu etwa 300 K bestimmt wurde [Lämmerzahl et al. 1987] und somit die thermische Energie E_{therm} des H_2O ca. 0.025 eV beträgt. Es folgt dann, daß selbst nach etwa $N = 17$ Stößen, bei denen die mittlere Anfangsenergie des Wasserstoffs von $E^{(0)} = 1.75$ eV auf die relevante niedrigste Schwellenenergie von 0.3 eV von Reaktion (3.56) abgesunken ist, die Abweichung zwischen $E^{(17)} \approx 0.313$ eV nach (4.14) und $E^{(17)} \approx 0.292$ eV bei Vernachlässigung von E_{therm} in (4.14) nur $\approx 7\%$ beträgt. Wird daher E_{therm} in Gleichung (4.14) vernachlässigt und unter Verwendung von:

$$(4.15) \quad E_{Lab}^{(N)} = \frac{1}{2} m_H (v_{H/Lab}^{(N)})^2$$

und:

$$(4.16) \quad E_{\text{Lab}}^{(0)} = \frac{1}{2} m_H (v_{H/\text{Lab}})^2$$

nach der Geschwindigkeit aufgelöst, so stellt sich diese in der Form:

$$(4.17) \quad v_{H/\text{Lab}}^{(N)} = v_{H/\text{Lab}} \cdot \left[\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^2 + m_H^2}{(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_H)^2} \right]^{N/2} = v_{H/\text{lab}} \cdot M^{N/2} \quad .$$

dar, mit $v_{H/\text{Lab}}$ aus (4.8). Das Verhältnis der Massen in Klammern ist durch M abgekürzt. Bei der Berechnung des Integrals (4.6) ist die Wasserstoffgeschwindigkeit $v_{H/\text{Lab}}$ durch den Ausdruck (4.17) zu ersetzen. Die Zahl N der Stöße, die das H -Atom auf seinem Weg vom Startpunkt r zum Beobachtungspunkt r_B erleidet, berechnet sich aus dem Integral über die Komagasdichte entlang der Strecke p . Für die Dichte gilt analog der Wasserdichte in Gleichung (4.2):

$$(4.18) \quad n_{\text{Gas}}(r) = \frac{Q_{\text{Gas}}}{4\pi \cdot v_{\text{Gas}} \cdot r^2} \exp\left(-\frac{A_{\text{Gas}} \cdot r}{v_{\text{Gas}}}\right) \quad .$$

Hierbei ist Q_{Gas} die gesamte Gasproduktionsrate des Kometen und v_{Gas} die Expansionsgeschwindigkeit des Gases, die gleich $v_{\text{H}_2\text{O}}$ gesetzt wird, da H_2O der überwiegende Bestandteil der Koma ist. A_{Gas} ist die Photovernichtungsrate des Komagases. In der inneren Koma ist der Verlust an Molekülen gering und der Exponentialterm darf vernachlässigt werden. Die Zahl der elastischen Stöße des Wasserstoffs ergibt sich dann aus:

$$(4.19) \quad N = \int_0^p \frac{Q_{\text{Gas}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (r')^2} \sigma_e \, dp' \quad .$$

Eine etwas langwierige Rechnung liefert (Anhang A.4):

$$(4.20) \quad N = N(r, \alpha) = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{(r^2 + r_B^2 - 2rr_B \cos \alpha)^{1/2}}{r \cdot r_B} \frac{\alpha}{\sin \alpha} \quad .$$

Damit ist die erste Modifikation des Festou'schen Vektormodells, die sich aus der Berücksichtigung der Thermalisierungsstöße des heißen Wasserstoffs ergibt, erläutert. Die zweite Modifikation erfolgt nun durch Einbeziehung der H-Extinktion. Zwar berücksichtigt auch Festou Verluste der Tochterprodukte beim Durchschreiten der Kometenkoma, diese Verluste basieren aber in erster Linie auf der Photodissoziation bzw. -ionisation, da chemische Reaktionen bei großen Kernabständen wegen der geringen Dichte der Reaktionspartner keine Rolle spielen. Bei kleinen Abständen vom Kometenkern müssen die Reaktionen des Wasserstoffs aber berücksichtigt werden. Das Argument $\lambda(r, \alpha)$ in der Exponentialfunktion von Gleichung (4.6) entspricht daher der Zahl N_{Reak} der zu Reaktionen führenden Stöße mit H_2O entlang der Strecke p , die der Wasserstoff durchläuft und ist in Anlehnung an (4.19):

$$(4.21) \quad \lambda(r, \alpha) = N_{\text{Reak}}(r, \alpha) = \int_0^p \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (r')^2} \sigma_1(E(p')) dp' .$$

Hierbei wurde die H_2O -Dichte aus Gleichung (4.2) unter Vernachlässigung des Exponentialterms verwendet. Dies ist im kernnahen Bereich eine gute Näherung und führt zu einer geschlossenen Lösung des Integrals. Der energieabhängige Reaktionsquerschnitt für die Reaktion von H mit H_2O ist durch σ_1 in der Form von Gleichung (3.39) gegeben. Eine Auswertung des Integrals ergibt (Anhang A.5):

$$(4.22) \quad N_{\text{Reak}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Gas}}} \frac{C}{\sigma_e \ln M \cdot \frac{\mu}{m_{\text{H}}} E_{\text{Lab}}^{(0)}} \left[- \frac{(aM^N + E_0)^{1/2}}{M^N} + (a + E_0)^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{a}{E_0^{1/2}} \left(\arctan \frac{(aM^N + E_0)^{1/2}}{E_0^{1/2}} - \arctan \frac{(a + E_0)^{1/2}}{E_0^{1/2}} \right) \right] ,$$

mit $a = (\mu/m_{\text{H}}) \cdot E_{\text{Lab}}^{(0)}$; μ ist die reduzierte Masse von H und H_2O , E_0 die Schwellenenergie der chemischen Reaktion, C der Vorfaktor des Querschnitts und M ist durch Gleichung (4.17) gegeben.

Als letztes bleibt noch die ortsabhängige Photodissoziationsrate $A_{\text{Diss}}(r, \alpha)$ zu bestimmen. Dazu wird angenommen, daß die Bahn der solaren

Photonen im Abstand b parallel zur Verbindungsachse Komet-Sonne verläuft. Die Photodissoziationsrate ohne Extinktion sei A_0 . Die Rate im Quellpunkt r (Abbildung 16) ist dann gegeben durch :

$$(4.23) \quad A_{\text{Diss}} = A_0 e^{-N_{\text{Abs}}} .$$

N_{Abs} ist die Zahl der Absorptionen, die die Photonen von der Sonne ausgehend bis zum Quellpunkt r erleiden:

$$(4.24) \quad N_{\text{Abs}} = \int_{z_0}^{\infty} \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\text{Abs}} \frac{dz}{z^2 + b^2} ,$$

wenn σ_{Abs} der Absorptionsquerschnitt des Wassers für die zur Photodissoziation von H_2O führenden Photonen ist ($\sigma_{\text{Abs}} \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$, [Duley und Williams 1984]). Die Auswertung des Integrals (Anhang A.6) ergibt:

$$(4.25) \quad N_{\text{Abs}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\text{Abs}} \frac{\alpha}{r \cdot \sin \alpha} .$$

Damit sind alle Größen zur Berechnung des Integrals (4.6) bestimmt. Bevor die im Integranden auftretenden Größen explizit ersetzt werden, wird wegen $v_{\text{H}_2\text{O}} \ll v_{\text{H/CM}}$ noch von einer Näherung Gebrauch gemacht. Die quadratisch auftretenden Quotienten dieser beiden Geschwindigkeiten in den Gleichungen (4.5) und (4.8) für q_{Lab} und $v_{\text{H/Lab}}$ werden vernachlässigt und es folgt:

$$(4.26) \quad q_{\text{Lab}} \approx q_{\text{CM}} \left(1 + 2 \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H/CM}}} \cos \epsilon \right) ,$$

sowie

$$(4.27) \quad v_{\text{H/Lab}} \approx v_{\text{H/CM}} \left(1 + \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H/CM}}} \cos \epsilon \right) .$$

Wird jetzt noch (4.26) und (4.17) in (4.6) eingesetzt und berücks-

sichtigt, daß der dabei auftretende Quotient der Terme, die ein $\cos \varepsilon$ enthalten, zu:

$$(4.28) \quad \frac{1 + 2x \cdot \cos \varepsilon}{1 + x \cdot \cos \varepsilon} \approx 1 + x \cdot \cos \varepsilon, \quad x = \frac{v_{H_2O}}{v_{H/CM}} \ll 1$$

vereinfacht werden kann, ergibt sich schließlich:

$$(4.29) \quad n_H = \int_V \frac{A_0 e^{-N_{Abs} \cdot n_{H_2O}(r)} e^{-N_{Reak}}}{4\pi(r^2 + r_B^2 - 2rr_B \cos \alpha) \cdot v_{H/CM} \cdot M^{N/2}} \left(1 + \frac{v_{H_2O}}{v_{H/CM}} \cos \varepsilon\right) dV.$$

Mit $\cos \varepsilon$ aus (4.11) und M aus (4.17):

$$(4.30) \quad M = \left[\frac{m_{H_2O}^2 + m_H^2}{(m_{H_2O} + m_H)^2} \right].$$

Gleichung (4.29) gilt für den Fall, daß der Wasserstoff im Ruhesystem des Wassers monoenergetisch emittiert wird. In Wirklichkeit unterliegt er einer Geschwindigkeitsverteilung $f(v_{H/CM})$ [Crovisier 1989b], die in Abbildung 17 gezeigt ist. Die endgültige Form des zu berechnenden Integrals für die Wasserstoffdichte stellt sich wie folgt dar:

$$(4.31) \quad n_H = \sum_i f_i \int_V \frac{A_0 e^{-N_{Abs} \cdot n_{H_2O}(r)} e^{-N_{Reak}}}{4\pi(r^2 + r_B^2 - 2rr_B \cos \alpha) \cdot v_{H/CM}^{(i)} \cdot M^{N/2}} \left(1 + \frac{v_{H_2O}}{v_{H/CM}^{(i)}} \cos \varepsilon\right) dV,$$

wobei i die einzelnen Beiträge der Geschwindigkeitsverteilung repräsentiert, über die zu summieren ist und $v_{H/CM}^{(i)}$ die Geschwindigkeit des Wasserstoffs im Intervall i darstellt. Die numerische Berechnung des Integrals in Gleichung (4.31) erfolgt mit dem Verfahren der Gauß-Quadratur. Der Beitrag eines Gitterpunktes j im Intervall i zur Gesamtdichte sei $f_i \cdot \Delta n_H(j, i)$. Dann kann (4.31) auch geschrieben werden als:

$$(4.32) \quad n_H = \sum_i \sum_j f_i \cdot \Delta n_H(j, i).$$

Die Wasserstoffatome, deren Dichte durch die einzelnen Summanden in

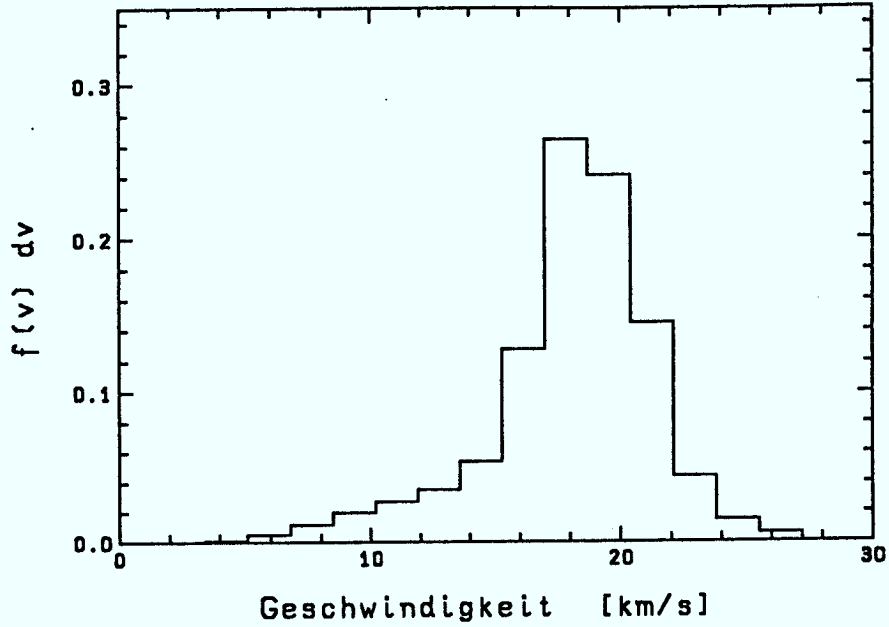


Abbildung 17: Geschwindigkeitsverteilung der bei der Photo-
dissoziation von Wassermolekülen freigesetzten Wasser-
stoffatome [Crovisier 1989b].

Gleichung (4.32) wiedergegeben wird, besitzen im Beobachtungsort r_B unterschiedliche Relativenergien E zu den Molekülen H_2O , CH_4 und OH . Entsprechend ihrer Energie werden sie in Dichtekanäle $n_\lambda(E_\lambda)$ mit einer Breite von 0.1 eV sortiert, mit:

$$(4.33) \quad \lambda \cdot 0.1 \text{ eV} \leq E_\lambda < (\lambda+1) \cdot 0.1 \text{ eV} \quad .$$

Die Dichtekanäle $n_\lambda(E_\lambda)$ werden auf die Gesamtdichte normiert:

$$(4.34) \quad n_\lambda^{\text{Norm}} = \frac{n_\lambda(E_\lambda)}{n_H} \quad ,$$

so daß gilt:

$$(4.35) \quad \sum n_\lambda^{\text{Norm}}(E_\lambda) = 1 \quad .$$

Die normierten Dichtekanäle aus Gleichung (4.34) stellen die einzelnen Beiträge zur Geschwindigkeitsverteilung des heißen Wasserstoffs im Beobachtungspunkt r_B dar. Die Reaktionsraten folgen durch Aufsummieren der Raten in den normierten Dichtekanälen:

$$(4.36) \quad R = \sum \sigma(E_\lambda) n_\lambda^{\text{Norm}}(E_\lambda) v_{\text{Rel}/\lambda} \quad , \quad v_{\text{Rel}/\lambda} = \left(\frac{2E_\lambda}{\mu} \right)^{1/2} .$$

Die energieabhängigen Reaktionsquerschnitte sind durch σ gegeben. Die Größe μ ist die reduzierte Masse von H und den drei Molekülen H_2O , CH_4 und OH . Die reduzierten Massen $\mu_{\text{H}/\text{CH}_4}$, $\mu_{\text{H}/\text{OH}}$ und $\mu_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$ differieren um maximal 0.7 Prozent. Folglich sind auch die Relativenergien E des Wasserstoffs zu den einzelnen Molekülen nahezu identisch, so daß diesbezüglich keine Fallunterscheidungen für die einzelnen Moleküle getroffen werden muß.

Die Stoßfrequenzen für die Wasserstoffabstraktion ergeben sich schließlich aus dem Produkt von der Reaktionsrate R und der Gesamtdichte n_{H} des heißen Wasserstoffs. Diese Stoßfrequenzen sind direkt mit den Photodissoziationsraten der Moleküle vergleichbar.

4.3 Monte-Carlo-Simulation

Das Grundprinzip der Monte-Carlo-Simulation besteht darin, unter Vorgabe einer Zufallszahl Z den zufälligen Wert einer Variablen $x \in [a,b]$ anhand ihrer Verteilungsfunktion $f(x)$ festzulegen. Die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß x den zufälligen Wert $t \in [a,b]$ annimmt, ist gegeben durch:

$$(4.37) \quad W = \frac{\int_a^t f(x) dx}{\int_a^b f(x) dx} = Z \quad .$$

Hierbei dient das Integral im Nenner der Normierung. Die Umkehrbarkeit der Lösung des Integrals vorausgesetzt, ist der zufällige Wert $t = t(W) = t(Z)$ der Variablen x bei Angabe einer Zufallszahl Z vorgegeben. Das wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels anhand von Beispielen näher erläutert. Die Beschreibung der Monte-Carlo-Simulation für Komaneutralgas erfolgt dabei in Anlehnung an die Methode von *Combi und Smith* [1988a].

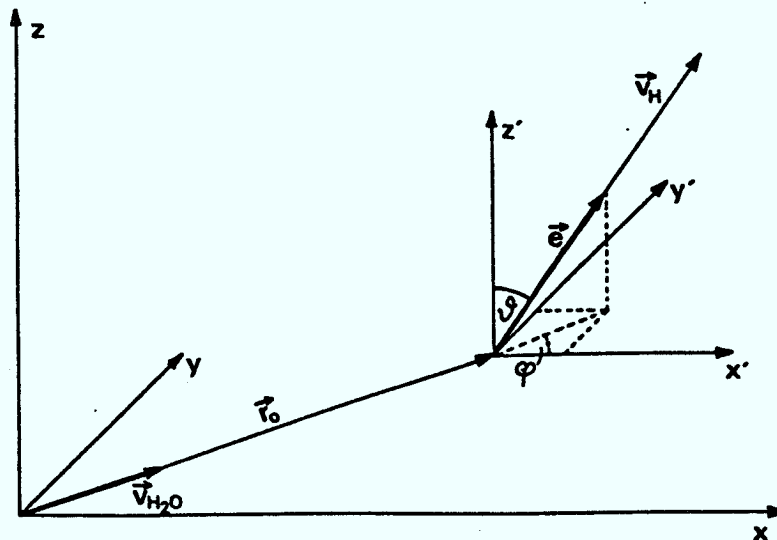


Abbildung 18: Koordinatensystem für die Monte-Carlo-Simulation.

Der bei der Photodissoziation von Wasser freigesetzte Wasserstoff wird im Ruhesystem des H_2O mit der Geschwindigkeit v_H isotrop emittiert. Die Emission des Wasserstoffs erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit in zufällige Raumwinkelemente $d\Omega' = \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi'$. Zufällige Ejektionswinkel ϑ und φ im Ruhesystem des Wassers sind nun über Gleichung (4.37) mit vorgegebenen Zufallszahlen Z_1 und Z_2 verknüpft:

$$(4.38) \quad Z_1 = \frac{\int_0^\varphi d\varphi'}{\int_0^{2\pi} d\varphi'} = \frac{\varphi}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \varphi = 2\pi \cdot Z_1 ,$$

$$(4.39) \quad Z_2 = \frac{\int_0^\vartheta \sin\vartheta' d\vartheta'}{\int_0^\pi \sin\vartheta' d\vartheta'} = \frac{1 - \cos\vartheta}{2} \quad \Rightarrow \quad \vartheta = \arccos(1 - 2 \cdot Z_2) .$$

Die Winkel ϑ und φ definieren den Einheitsvektor $\vec{e}(\vartheta, \varphi)$ der zufälligen Emissionsrichtung des H-Atoms, wiederum im Ruhesystem des Wassers. Das zugehörige kartesische Koordinatensystem (x', y', z') in Abbildung 18 kann grundsätzlich eine beliebige Orientierung zum Laborkoordinatensystem (x, y, z) besitzen, in dessen Ursprung der Kometenkern liegt. Es ist zweckmäßig, es so zu wählen, daß es sich als Parallelverschiebung um den Vektor $\vec{r}_0$ darstellt, der den Ort des Wasserstoffquellpunktes im Laborsystem beschreibt. In diesem stellt sich die Ausbreitungsrichtung $\vec{e}_{Lab}$ des Wasserstoff unter Berücksichtigung der als konstant angenommenen Expansionsgeschwindigkeit $\vec{v}_{H_2O}$ des Wassers (Kapitel 4.1, Voraussetzungen) wie folgt dar (Abbildung 19):

$$(4.40) \quad \vec{e}_{Lab} = \frac{\vec{v}_{H/Lab}}{|\vec{v}_{H/Lab}|} ,$$

mit:

$$(4.41) \quad \vec{v}_{H/Lab} = v_H \cdot \vec{e} + \vec{v}_{H_2O} ,$$

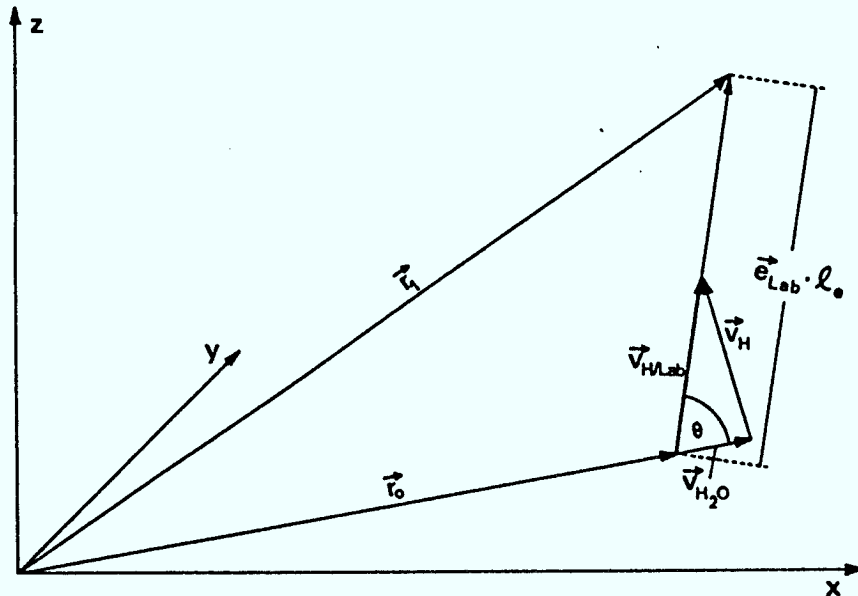


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen der Expansionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der H-Atome.

wobei gilt:

$$(4.42) \quad \vec{v}_{H_2O} = v_{H_2O} \frac{\vec{r}_0}{|\vec{r}_0|} .$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit v_H im Ruhesystem des H_2O der in Abbildung 17 gezeigten Verteilungsfunktion $f(v)$ unterliegt. Entsprechend Gleichung (4.37) besteht folgender Zusammenhang zwischen einer Zufallszahl Z_3 und der auf 1 normierten Verteilung $f(v)$:

$$(4.43) \quad Z_3 = \int_0^{v_H} f(v) dv .$$

Da im vorliegenden Fall die Geschwindigkeitsverteilung eine diskrete Form besitzt, ist das Integral durch eine Summe zu ersetzen. Jede Zufallszahl Z_3 , für die

$$(4.44) \quad \sum_{i=0}^k f_i \leq Z_3 < \sum_{i=0}^{k+1} f_i$$

gilt, erzeugt die mittlere Geschwindigkeit der Intervalle k und $k + 1$. Diese Geschwindigkeit ist dann über Gleichung (4.42) ins Laborsystem zu transformieren. Mit diesem $v_{H/Lab}$ erreicht der Wasserstoff dann den Ort $\vec{r}_1$ des ersten elastischen Stoßes:

$$(4.45) \quad \vec{r}_1 = \vec{r}_0 + \vec{e}_{Lab} \cdot l_e \quad ,$$

wobei l_e die zufällige freie Weglänge ist, die das H-Atom bis zur elastischen Kollision mit einem H_2O -Molekül zurücklegt. Die Weglänge berechnet sich wie folgt: Die Zahl N der Teilchen eines Strahls mit der Anfangsmenge N_0 , die beim Durchlaufen eines Mediums der Dichte $n(x)$ elastische Stöße mit dem Querschnitt σ durchführen, aber noch keinen Stoß erlitten haben, ist gegeben durch:

$$(4.46) \quad N = N_0 \exp\left(-\int n(x) \sigma \frac{v_{rel}}{v} dx\right) \quad ,$$

wobei v die Teilchengeschwindigkeit ist und v_{rel} die Relativgeschwindigkeit der Teilchen zum Medium. Im Fall des heißen Wasserstoffs ist dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit viel größer als die Expansionsgeschwindigkeit des Komagases, so daß in guter Näherung $v \approx v_{rel}$ gesetzt werden kann und sich beide Geschwindigkeiten in Gleichung (4.46) aufheben. Die Wahrscheinlichkeit bzw. Zufallszahl Z_4 dafür, daß ein elastischer Stoß stattgefunden hat, ist dann:

$$(4.47) \quad Z_4 = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - e^{-\int n(x) \sigma dx}.$$

Das Integral in der Exponentialfunktion entspricht der Zahl der elastischen Stöße mit dem Komagas entlang der Teilchenbahn. Die Gasdichte der Koma ist wieder gegeben durch (Kapitel 4.2, Festou'sches Vektormodell):

$$(4.48) \quad n_{Gas}(r) = \frac{Q_{Gas}}{4\pi r^2 v_{H_2O}} \quad ,$$

wobei der Extinktionsterm wiederum vernachlässigt und die Ausströmge-

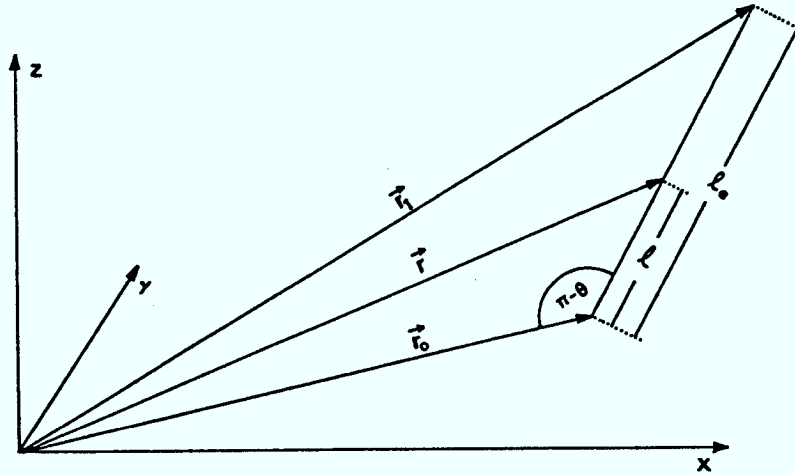


Abbildung 20: Geometrie zur Berechnung der freien elastischen Weglänge.

schwindigkeit des Gases gleich der Expansionsgeschwindigkeit des H_2O gesetzt wurde. Abbildung 20 folgend, wird nun der Abstand r durch den Ort r_0 des H-Quellpunktes und die Integrationsvariable l ersetzt:

$$(4.49) \quad r = (r_0^2 + l^2 + 2r_0 l \cdot \cos\theta)^{\frac{1}{2}},$$

wobei θ der Winkel zwischen den Richtungsvektoren der Geschwindigkeiten von H und H_2O ist. Wird Gleichung (4.48) unter Verwendung von (4.49) in (4.37) eingesetzt, ergibt sich nach Integration über l im Intervall $[0, l_e]$ der gesuchte Zusammenhang zwischen der Zufallszahl Z_4 und der freien Weglänge l_e (Anhang A.7):

$$(4.50) \quad l_e = r_0 \left\{ \sin\theta \tan\left[\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{4\pi v_{H_2O}}{\sigma_e Q_{Gas}} r_0 \sin\theta \ln(1-Z_4)\right] - \cos\theta \right\},$$

wobei σ_e der totale elastische Streuquerschnitt für Stöße von H an H_2O ist. Über Gleichung (4.45) ist damit der zufällige Ort des ersten elastischen Stoßes bekannt. Der neue Geschwindigkeitsvektor des Wasserstoffs nach dem Stoß wird nun in Kenntnis des differentiellen elastischen Streuquerschnitts bestimmt. Bei Stößen harter Kugeln untereinander erfolgt die Streuung im Schwerpunktssystem völlig isotrop und die Orientierung des Vektors der Relativgeschwindigkeit $\vec{v}_{rel}$ nach dem Stoß ist

durch den zufälligen Richtungsvektor $\vec{n}_0$ gegeben:

$$(4.51) \quad \vec{v}_{\text{Rel}} = v_{\text{Rel}} \vec{n}_0 = v_{\text{Rel}} \begin{bmatrix} \cos\varphi \sin\vartheta \\ \sin\varphi \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{bmatrix},$$

mit $v_{\text{Rel}} = |\vec{v}_{\text{H/Lab}} - \vec{v}_{\text{H}_2\text{O}}|$. Die Winkel φ und ϑ sind bei Vorgabe zweier neuer Zufallszahlen Z_5 und Z_6 wieder durch (4.38) und (4.39) bestimmt. Der Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}'_{\text{H/Lab}}$ des Wasserstoffs nach dem Stoß ist im Laborsystem [Landau und Lifschiz 1962]:

$$(4.52) \quad \vec{v}'_{\text{H/Lab}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} v_{\text{rel}} \vec{n}_0 + \frac{m_{\text{H}} \vec{v}_{\text{H/Lab}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \vec{v}_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Damit sind alle Größen bestimmt, um wieder beginnend bei (4.45), den weiteren durch Stöße determinierten Weg des Wasserstoffs durch die Kometenkoma zu verfolgen. Da der Wasserstoff auch inelastische Stöße in Form von chemischen Reaktionen mit H_2O durchführt und auf diese Weise eine Extinktion erleidet, muß parallel zur elastischen freien Weglänge ℓ_e auch die inelastische freie Weglänge ℓ_i für Stöße mit dem H_2O -Molekül bestimmt und mit ℓ_e verglichen werden. Ein Wasserstoffatom, welches am Ort r_n des n -ten elastischen Stoßes startet, erreicht den Zielort r_{n+1} des $(n+1)$ -ten elastischen Stoßes nur dann, wenn die zufällige elastische freie Weglänge ℓ_e kleiner ist als die zufällige inelastische freie Weglänge ℓ_i ; ansonsten gilt dieses H-Atom als verloren und wird nicht weiter verfolgt.

Die inelastische Weglänge ℓ_i für chemische Reaktionen des Wasserstoffs mit Wasser läßt sich unmittelbar aus (4.50) bestimmen, wenn mit einer neuen Zufallszahl Z_7 der elastische Querschnitt durch den Wert des inelastischen Reaktionsquerschnittes σ_1 bei gegebener Relativgeschwindigkeit am Startort r_n ersetzt wird. Weiterhin ist für die Gasproduktionsrate Q_{Gas} die Wasserproduktionsrate $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ zu verwenden, da chemische Reaktionen nur mit H_2O stattfinden:

$$(4.53) \quad \ell_i = r_0 \left\{ \sin\vartheta \tan \left[\frac{\pi}{2} - \vartheta - \frac{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_1 Q_{\text{H}_2\text{O}}} r_0 \sin\vartheta \ln(1-Z_7) \right] - \cos\vartheta \right\},$$

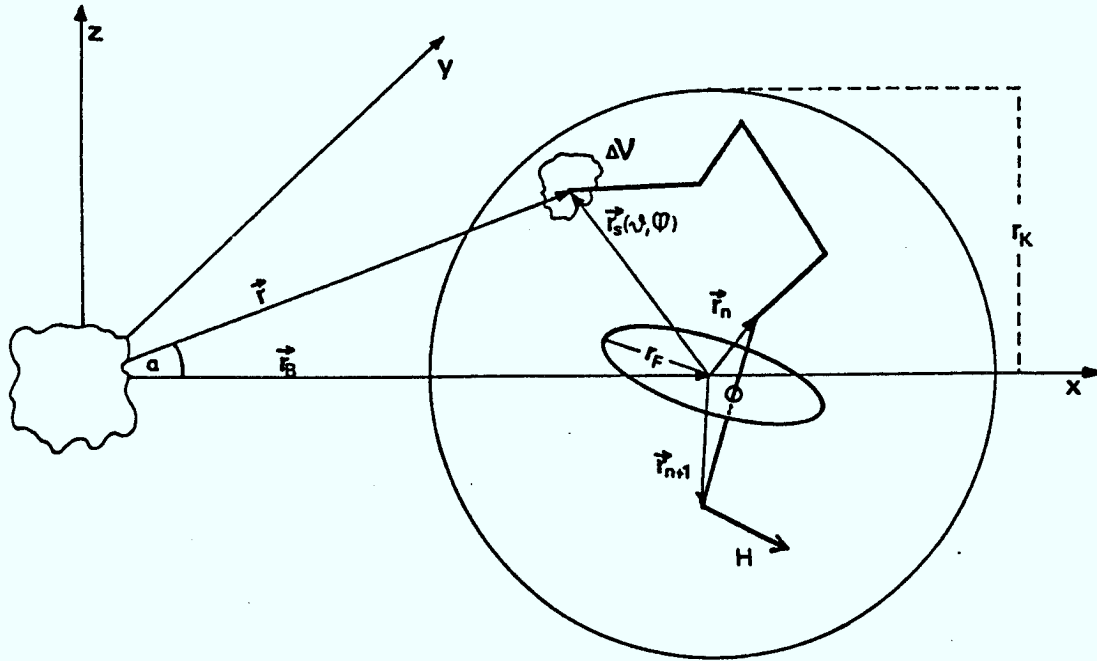


Abbildung 21: Geometrie zur Bestimmung der Dichte und Energieverteilung des heißen Wasserstoffs.

mit $\sigma_1 = \sigma_1(v_{\text{Rel}}(r_n))$.

Damit sind die wesentlichen Schritte der Monte-Carlo-Simulation erklärt. Die Methode zur Bestimmung der Dichte und Energieverteilung der H-Atome wird im folgenden beschrieben. Die zugrunde gelegten Verhältnisse sind Abbildung 21 zu entnehmen.

In einer endlich großen Kugel um den Beobachtungspunkt r_B mit dem Radius r_K startet eine repräsentative Zahl N_{Test} von heißen Wasserstoffatomen, deren Startorte zunächst gewichtsfrei und zufällig über das Kugelvolumen verteilt werden. Zwischen dem zufälligen Abstand r_S des Startpunktes vom Beobachtungspunkt r_B und einer Zufallszahl Z_B besteht gemäß Gleichung (4.37) der Zusammenhang:

$$(4.54) \quad Z_B = \frac{\int_0^{r_S} r^2 dr}{\int_0^{r_K} r^2 dr},$$

was nach Ausführen der Integration

$$(4.55) \quad r_S = r_K \cdot (Z_B)^{1/3}$$

ergibt. Die unterschiedlichen Startwinkel bezogen auf den Punkt r_B als Kugelsprung werden wieder durch die Gleichungen (4.38) und (4.39) bestimmt:

$$(4.56) \quad \varphi = 2\pi \cdot Z_B \quad ,$$

sowie

$$(4.57) \quad \vartheta = \arccos(1 - 2 \cdot Z_{10}) \quad .$$

Jedes startende Teilchen repräsentiert nun die Gesamtheit aller tatsächlich in einem kleinen Volumenelement ΔV um den Startpunkt r_S startenden Wasserstoffatome, d.h. die Wasserstoffquellrate $\Delta Q_H(r_S)$:

$$(4.58) \quad \Delta Q_H(r_S) = q_H(r_S) \cdot \Delta V \quad [s^{-1}] \quad ,$$

mit:

$$(4.59) \quad q_H(r_S) = A_{Diss}(r_S) \cdot n_{H_2O}(r_S) \quad [cm^{-3}s^{-1}] \quad ,$$

wobei n_{H_2O} die Wasserdichte und A_{Diss} die Photodissoziationsrate am Ort r_S ist. Letztere ist durch die Gleichungen (4.25) (Kapitel 4.2, Festou'sches Vektormodell) bestimmt. Das Volumenelement ΔV ist gegeben durch :

$$(4.60) \quad \Delta V = \frac{\frac{4}{3} \pi r_K^3}{N_{Test}} \quad .$$

Wird für alle Testteilchen über die zugehörigen Quellraten $\Delta Q_H(r_S)$ summiert, so ergibt sich näherungsweise die gesamte Wasserstoffquellrate in der Kugel mit dem Radius r_K :

$$(4.61) \quad Q_H \approx \sum_{1}^{N_{Test}} q_H(r_S) \cdot \Delta V \quad .$$

Im Grenzfall unendlich vieler Testteilchen geht die Summe (4.61) über in ein Integral über das Kugelvolumen V_K :

$$(4.62) \quad Q_H = \lim_{N_{\text{Test}} \rightarrow \infty} \sum_1^{N_{\text{Test}}} q_H(r_S) \cdot \Delta V = \int_{V_K} q_H(r_S) dV \quad .$$

Der Weg eines Testteilchens durch die Koma wird nun solange verfolgt, bis es entweder durch einen inelastischen Stoß verlorengeht oder bis seine Relativenergie unter die Schwellenenergie von 0.3 eV von Reaktion (3.30) mit dem OH-Molekül gesunken ist. Zwischenzeitlich besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß es eine Kreisfläche mit dem Mittelpunkt im Beobachtungspunkt r_B und dem Radius r_F durchläuft. Um dies zu überprüfen, wird die Kreisfläche jeweils so im Raum orientiert, daß die Flächennormale kollinear zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Testteilchens verläuft. Weist der Richtungsvektor der Geschwindigkeit einen Durchstoßpunkt mit der Kreisfläche auf, so gilt das Partikel als registriert, sofern die elastische freie Weglänge vom Ort r_n zum Ort r_{n+1} groß genug ist, die Kreisfläche auch zu erreichen. Trifft dies zu, ist mit diesem Teilchen die Dichte

$$(4.63) \quad \Delta n_H(r_B) = \frac{\Delta Q_H(r_S)}{\pi r_F^2 v(r_B)}$$

verbunden, wobei $v(r_B)$ die Geschwindigkeit des Testteilchens im Durchstoßpunkt darstellt. Gleichzeitig wird das Partikel analog zum Festou'schen Vektormodell in Dichtekanäle $n_\lambda(E_\lambda)$ der Relativenergie E_λ mit einer Energiebreite von 0.1 eV sortiert, mit

$$(4.64) \quad \lambda \cdot 0.1 \text{ eV} \leq E_\lambda < (\lambda+1) \cdot 0.1 \text{ eV} \quad .$$

Nachdem alle Testteilchen das Monte-Carlo-Programm durchlaufen haben, ergibt sich die Gesamtdichte des Wasserstoffs zu:

$$(4.65) \quad n_H(r_B) = \sum_1^{N_{\text{Test}}} \Delta n_H(r_B) \quad .$$

Die Dichtekanäle $n_\lambda(E_\lambda)$ werden zur Beschreibung der Geschwindigkeitsver-

teilung des heißen Wasserstoffs wieder auf die Gesamtdichte normiert:

$$(4.66) \quad n_{\lambda}^{\text{Norm}}(E_{\lambda}) = \frac{n_{\lambda}(E_{\lambda})}{n_H(r_B)} ,$$

so daß gilt:

$$(4.67) \quad \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{\text{Norm}}(E_{\lambda}) = 1 .$$

Die Reaktionsraten ergeben sich durch Aufsummieren der Raten der normierten Dichtekanäle:

$$(4.68) \quad R = \sum_{\lambda} \sigma(E_{\lambda}) n_{\lambda}^{\text{Norm}}(E_{\lambda}) v_{\text{Rel}/\lambda} , \quad v_{\text{Rel}/\lambda} = \left(\frac{2E_{\lambda}}{\mu}\right)^{1/2} ,$$

wobei μ wieder die nahezu identische reduzierte Masse von H und H_2O , CH_4 bzw. OH ist und σ der Reaktionsquerschnitt für die Reaktion des H mit diesen Molekülen. Die Stoßfrequenzen für die Wasserstoffabstraktion ergeben sich wieder aus dem Produkt der Reaktionsrate R mit der Gesamtdichte n_H des heißen Wasserstoffs.

Die so gewonnenen Größen Dichte, Energieverteilung und Reaktionsraten im Beobachtungspunkt r_B stellen gemittelte Werte über das von der rotierenden Kreisfläche mit dem Radius r_F aufgespannte Volumen dar. Je kleiner r_F , desto besser ist die Auflösung der für die Berechnung dieser Größen benötigten Geschwindigkeit bzw. Energie der Testpartikel. Andererseits wird mit kleiner werdendem r_F auch die Zahl der registrierten Teilchen und damit die Statistik zunehmend schlechter. Weiterhin kann auch der Radius r_K der Quellkugel, in dem die Testteilchen starten, modellbedingt nur endlich groß sein. Diese Einschränkungen führen automatisch dazu, daß die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation mit einem Fehler behaftet sind. Die Größe des Fehlers kann abgeschätzt werden, wenn der Fall einer absolut stoßfreien Ausbreitung des Wasserstoffs untersucht wird. Dann nämlich liegen der Monte-Carlo-Simulation und dem Vektormodell gleiche physikalische Ansätze zugrunde und die Ergebnisse beide Verfahren müssen annähernd gleich sein. Eine vollständige Übereinstimmung ist natürlich nur für $\lim r_F \rightarrow 0$ und $\lim r_K \rightarrow \infty$ zu erwarten. Für $r_F = 0.1 \cdot r_B$ und $r_K = 30 \cdot r_F$ weichen die berechneten Wasserstoffdichten aus der Monte-Carlo-Simulation nicht mehr als 10 Prozent von denen des Festou'schen

Vektormodells ab. Dies in Abbildung 22 dargestellt, in der die prozentuale Abweichung der Dichten aus beiden Modellen im Falle stoßfreier Ausbreitung des $\vec{H}$ gegen den für die chemischen Prozesse relevanten Abstandsbereich aufgetragen ist.

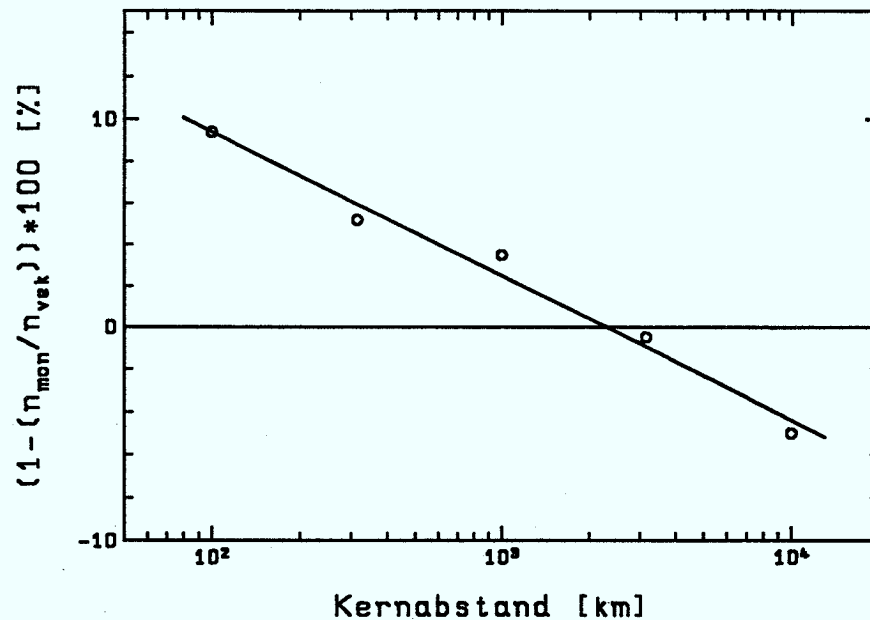


Abbildung 22: Prozentuale Abweichung der Wasserstoffdichte n_{mon} aus der Monte-Carlo-Simulation von der Dichte n_{vek} aus dem Vektormodell bei stoßfreier Ausbreitung des Wasserstoffs.

4.4 Ergebnisse und Diskussion der Rechnungen zum heißen Wasserstoff aus der Photodissoziation

Im folgenden werden die Ergebnisse der Rechnungen zur Monte-Carlo-Simulation und zum Festou'schen Vektormodell vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf einem Vergleich der gewonnenen Dichten des Wasserstoffs bei verschiedenen Eingangsparametern zu den jeweiligen Modellen als auch auf einem Vergleich der Modelle untereinander. Insbesondere sind aber die Verhältnisse der Abstraktionsraten des heißen Wasserstoffs zu den Photodissoziationsraten der Moleküle H_2O , CH_4 und OH von Interesse. Für die Beschreibung der chemischen Reaktionen der $\bar{\text{H}}$ -Atome mit den H_2O -Molekülen wurde der energieabhängige Querschnitt aus Gleichung (3.39) gewählt. Der elastische Streuquerschnitt für Stöße der heißen Wasserstoffatome mit den H_2O -Molekülen wurde zwischen $\sigma_e = 10^{-15}\text{cm}^2$ und $2 \cdot 10^{-15}\text{cm}^2$ variiert. Die Rechnungen basieren auf GIOTTO-Daten, bei deren Aufnahme der Komet Halley einen Abstand von 0.89 AE zur Sonne hatte. Für die Wasserproduktionsrate und die gesamte Gasproduktionsrate wurden die Kombinationen $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{29}\text{s}^{-1}$ und $Q_{\text{Gas}} = 6 \cdot 10^{29}\text{s}^{-1}$ sowie $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{30}\text{s}^{-1}$ und $Q_{\text{Gas}} = 1.2 \cdot 10^{30}\text{s}^{-1}$ verwendet. Die Photodissoziationsrate von H_2O beträgt $A_{\text{Diss}} = 1.39 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$ und die totale solare Vernichtungsrate $A_{\text{S}01} = 1.59 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$, Tabelle 5.

Resultate der Monte-Carlo-Simulation

Die Verteilung der Relativgeschwindigkeit des heißen Wasserstoffs zu den Molekülen H_2O , OH und CH_4 ist exemplarisch für einige Abstände zum Kometenkern in Abbildung 23 dargestellt. Es ist zu erkennen, wie sich der Schwerpunkt der Geschwindigkeit von kleinen Werten im stoßdominierten inneren Komabereich zu höheren Werten bei wachsendem Kernabstand verschiebt. Ursache ist die im Mittel geringere Zahl von elastischen Stößen und der damit verbundene kleinere Energieverlust der $\bar{\text{H}}$ -Atome beim Durchqueren der weiter vom Kern entfernten Raumgebiete.

Die Dichten für die verschiedenen Eingangsparameter Wasserproduktionsrate $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ und elastischer Streuquerschnitt σ_e sind in Abbildung 24 dargestellt, ebenso die zur Photodissoziationsrate des jeweiligen Moleküls ins Verhältnis gesetzte Stoßrate der Wasserstoffabstraktion. Die obere Kurve in den Abbildungen, welche die Dichte beinhalten, stellt die Gesamtdichte des Wasserstoffs dar, die untere Kurve ist die Dichte der H -Atome mit einer Energie $E \geq 0.3 \text{ eV}$ im Schwerpunktsystem des H und den

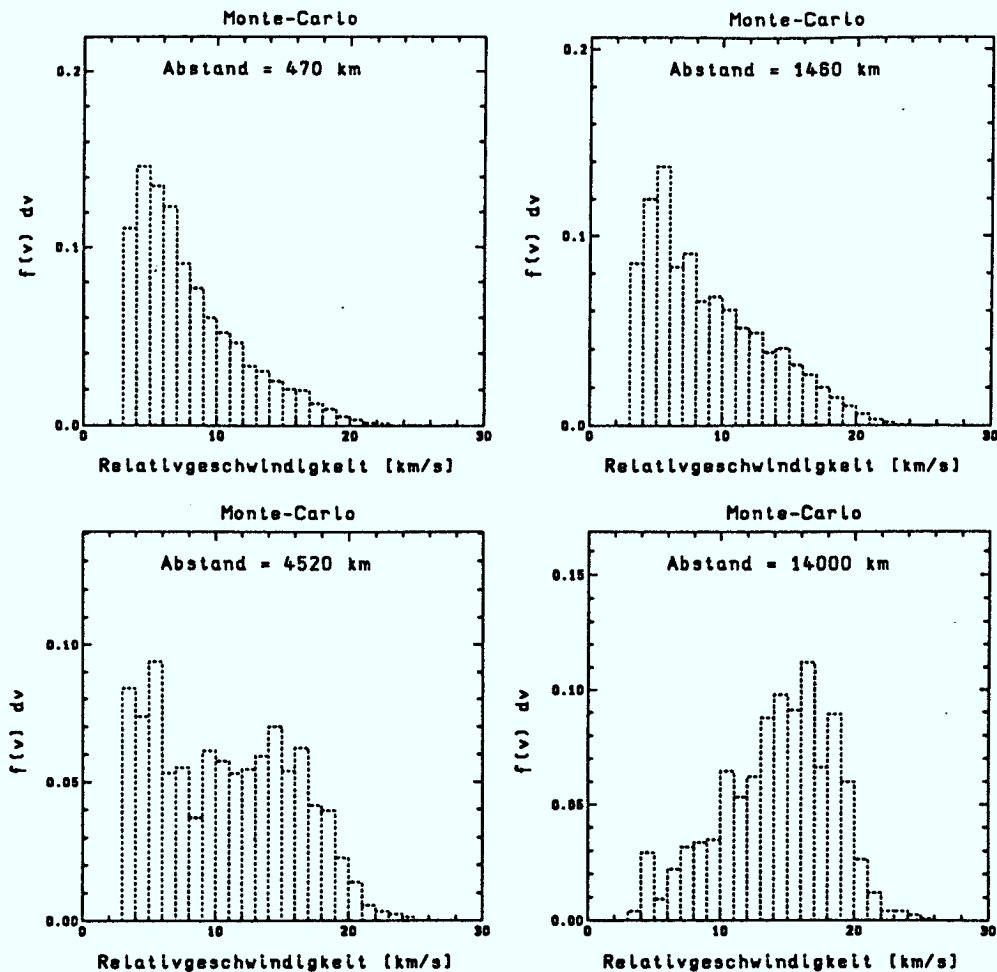


Abbildung 23: Relativgeschwindigkeit der H-Atome zu den Molekülen Wasser, Methan und OH bei verschiedenen Abständen zum Kometenkern (Monte-Carlo-Simulation).

Molekülen H_2O , CH_4 und OH. Wie bereits in Kapitel 4.2 und 4.3 erläutert, entfällt wegen nahezu identischer reduzierter Massen von Wasserstoff und diesen Molekülen eine Fallunterscheidung bezüglich der Schwerpunktsenergie.

Auffällig ist, daß sowohl die Dichte als auch das Verhältnis der Destruktionsraten nahezu unabhängig von der Wasserproduktionsrate ist. Der entscheidende Parameter ist stattdessen der elastische Streuquerschnitt σ_e . Eine Verdopplung seines Wertes hat praktisch eine Halbierung der Dichten und der Zerstörungsraten zur Folge. Die Erhöhung der Wasserproduktionsrate hingegen bringt lediglich eine Verschiebung des Dichtemaximums zu etwas größeren Kernentfernungen mit sich. Allen Dichtekurven ist gemeinsam, daß ihr Maximum bei einigen 100 km bis etwa 1000 km liegt. Gleiches gilt für das Verhältnis der Destruktionsraten der Moleküle. Die

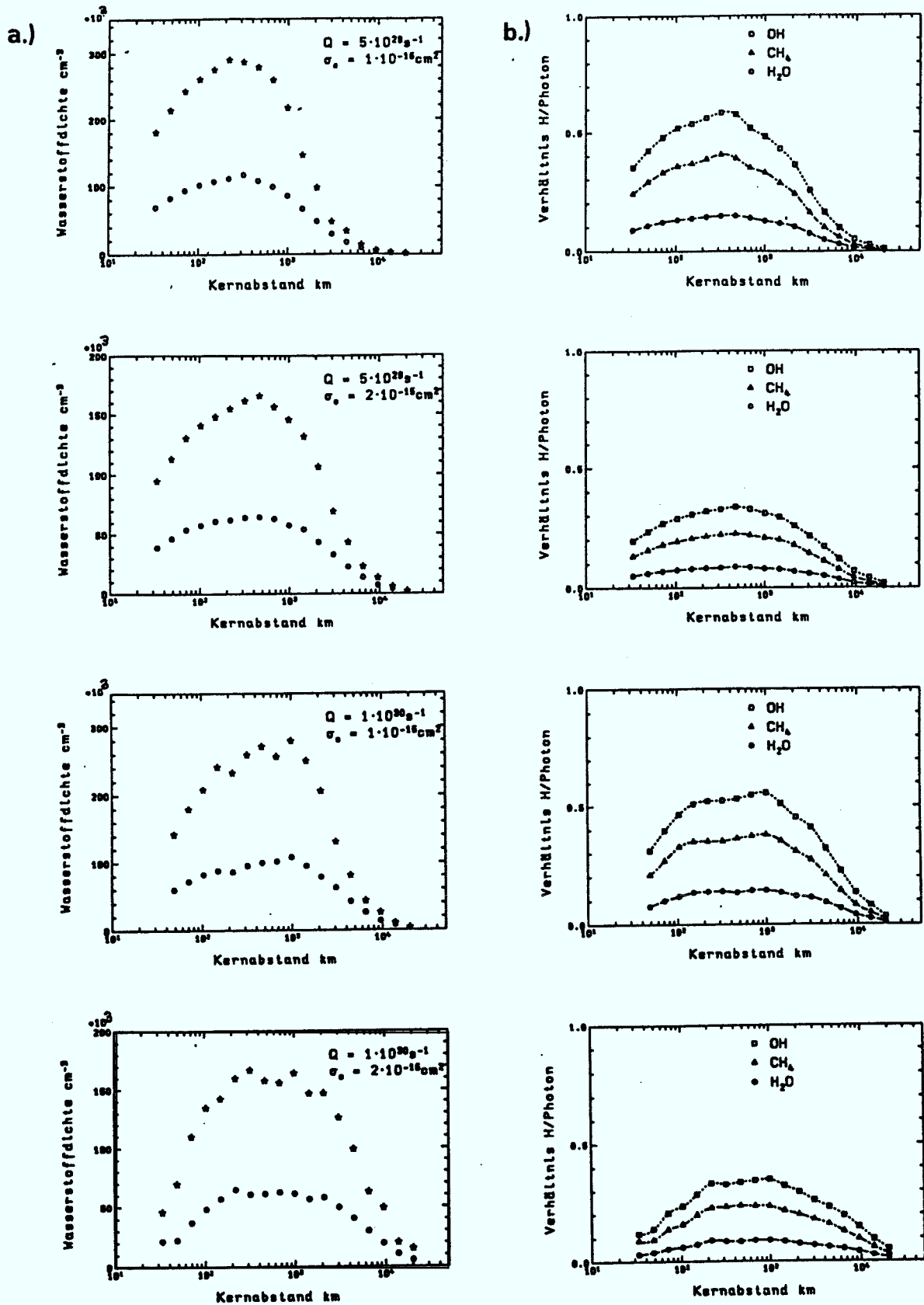


Abbildung 24: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

a) Gesamtdichten des heißen Wasserstoffs (*) und Dichten der H-Atome mit Energien $> 0.3 \text{ eV}$ (o)

b) Verhältnis der Stoßfrequenz für H-Abstraktion zur Photo-dissoziationsrate.

Existenz der Maxima ist primär darauf zurückzuführen, daß die Extinktion der solaren Strahlung bei kleiner werdenden Kernabständen zunimmt und damit die Zahl der erzeugten Wasserstoffatome geringer wird.

Die Verhältnisse der Abstraktionsraten zu den Photodissoziationsraten betragen im Maximum im einzelnen 10 bis 15 Prozent für H_2O , 20 bis 40 Prozent für CH_4 und 35 bis 60 Prozent für OH . Hierbei muß deutlich hervorgehoben werden, daß für Methan die totale Photodissoziationsrate von $\approx 9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ für die Zersetzung von CH_4 in $CH_3 + \dot{H}$, $CH_2 + H_2$ und $CH + H_2 + \dot{H}$ verwendet wurde (Tabelle 5). Da der Anteil der Wasserstoffabstraktion an der Zerstörung von Methan unter Bildung von CH_3 und H_2 20 bis 40 Prozent beträgt, folgen für die Abstraktionsraten Werte zwischen $1.8 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ und $3.6 \cdot 10^{-6} s^{-1}$. Vergleicht man diese speziell mit der Photodissoziationsrate von Methan in CH_3 und H von $1.25 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ bei 0.89 AE, so kann die Erzeugung von CH_3 durch Wasserstoffabstraktion von Methan bis zu einem Faktor 3 über die Photodissoziation dominieren. Somit zeigt sich, daß der heiße Wasserstoff im kernnahen Komabereich einen deutlichen Beitrag zur Zerstörung der Moleküle H_2O , OH und CH_4 im Vergleich zur Photodissoziation liefert. Die gesamte Verlustrate Q_V der Moleküle H_2O , CH_4 und OH kann näherungsweise durch:

$$(4.69) \quad Q_V = \int_{r_K}^{r_{Max}} A_{Ab} n(r) 4\pi r^2 dr$$

beschrieben werden, wobei $n(r)$ die Dichte der Moleküle ist, Q deren Produktionsrate und A_{Ab} die Rate der Wasserstoffabstraktion. Die Integration ist von der Kometenoberfläche r_K über den Bereich des größten Beitrags der Wasserstoffabstraktion bis $r_{Max} \approx 10^4$ km zu erstrecken. Da sich die Abstraktion auf den kernnahen Bereich beschränkt, sind die Verluste relativ gering, Tabelle 8. Ebenfalls aufgeführt sind die Verluste durch Photodissoziation, die aus Gleichung (4.69) nach Ersetzen der H-Abstraktionsrate durch die Photodissoziationsrate gewonnen werden können.

Tabelle 8: Verluste der Moleküle Wasser, Methan und OH

Molekül		H_2O	CH_4	OH
H-Abstraktion	[%]	0.5-1.5	1.0-2.0	0.3-0.6
Photodissoziation	[%]	17.0	11.0	3.0

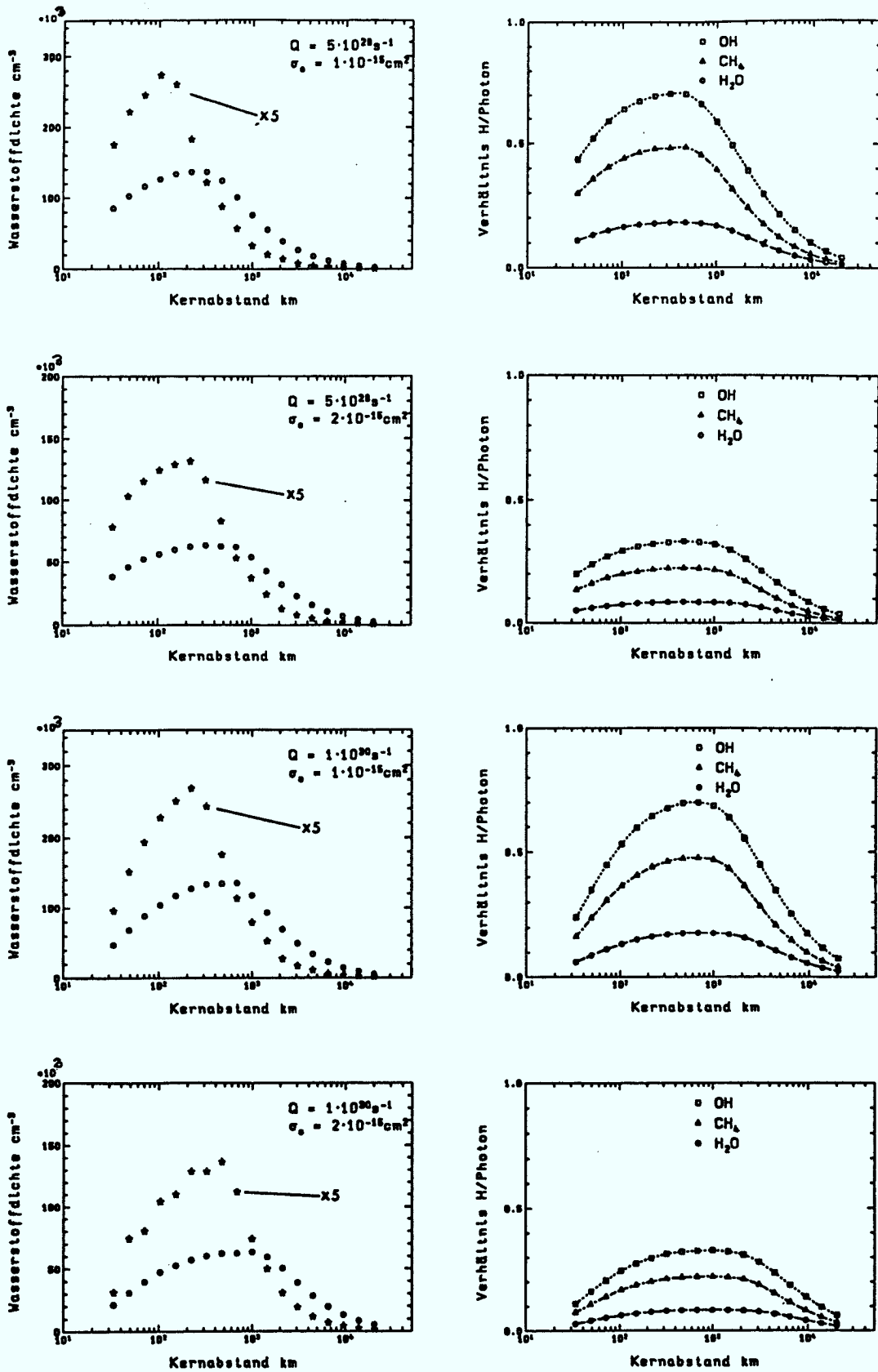


Abbildung 25: Ergebnisse des Vektormodells.

- a) Gesamtdichten des heißen Wasserstoffs (*) und Dichten der H-Atome mit Energien $> 0.3 \text{ eV}$ (o)
- b) Verhältnis der Stoßfrequenz für H-Abstraktion zur Photo-dissoziationsrate.

Resultate des Festou'schen Vektormodells

Die Ergebnisse des Vektormodells sind Abbildung 25 zu entnehmen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation zeigt, daß die Unterschiede für den Wasserstoff mit $E \geq 0.3$ eV sehr gering sind. Sowohl die Positionen der Maxima, insbesondere aber die absoluten Werte der Dichten und Verhältnisse der Zerstörungsraten sind nahezu gleich. Das Vektormodell führt zu maximal 20 Prozent höheren Werten. Die Gesamtdichten weichen allerdings um ein Vielfaches von denen der Monte-Carlo-Simulation ab.

Diskussion

Die Ähnlichkeiten und Unterschiede der Ergebnisse beider Modelle lassen sich einfach erklären. Dazu wird auf das Vektormodell zurückgegriffen und die Wasserstoffdichte exemplarisch in einem ruhenden, unendlich ausgedehnten Volumen mit konstanter H_2O -Dichte n berechnet, wobei Verluste durch chemische Reaktionen vernachlässigt werden. Aus Gleichung (4.31) folgt dann für die Dichte n_H im Fall einer konstanten Photodissoziationsrate A sowie unter der Annahme monoenergetisch emittierten Wasserstoffs mit der Geschwindigkeit v_H :

$$(4.70) \quad n_H = \frac{A \cdot n}{4\pi \cdot v_H} \int_V \frac{dV}{r^2 \cdot M^{N/2}} ,$$

mit $dV = r^2 \cdot \sin\alpha \cdot dr \cdot d\alpha \cdot d\varphi$. Die Größe M ist durch Gleichung (4.30) definiert und N ist die Zahl der Stöße, die der Wasserstoff entlang der Strecke r bis zum Beobachtungspunkt durchführt. In einem Medium konstanter Dichte ist N gegeben durch:

$$(4.71) \quad N = n \cdot \sigma \int_0^r dr' = n \cdot \sigma \cdot r ,$$

wenn σ der elastische Streuquerschnitt ist. Somit ergibt sich n_H zu:

$$(4.72) \quad n_H = \frac{A n}{v_H} \int_0^{r_{\text{Max}}} M^{-n\sigma r/2} dr ,$$

wobei die Integration über die Winkel α und φ bereits ausgeführt wurde. Die Lösung von Gleichung (4.72) ist:

$$(4.73) \quad n_H = - \frac{2An}{v_H \sigma n \cdot \ln M} M^{-n\sigma r/2} \Big|_0^{r_{\text{Max}}} \\ = \frac{2 \cdot A}{v_H \sigma \ln M} \left(1 - M^{-\frac{n\sigma r_{\text{Max}}}{2}} \right)$$

Der entscheidende Punkt ist nun, daß r_{Max} endlich groß ist. Da nur Wasserstoffatome von Interesse sind, deren Energie $E \geq 0.3$ eV ist, dürfen entlang der Strecke r_{Max} maximal 17 elastische Stöße erfolgen (Kapitel 4.2). Entsprechend Gleichung (4.71) besteht deshalb der Zusammenhang:

$$(4.74) \quad n \cdot \sigma \cdot r_{\text{Max}} \approx 17$$

Wird dies in (4.73) eingesetzt, ergibt sich schließlich:

$$(4.75) \quad n_H = \frac{2 \cdot A}{v_H \sigma \ln M} (1 - M^{17/2})$$

Aus Gleichung (4.75) folgen, trotz einiger eingeführter Näherungen gegenüber dem vollständigen Vektormodell, grundlegende Dinge. 1. ist die Wasserstoffdichte unabhängig von der Dichte der H_2O -Moleküle und 2. besteht eine reziproke Abhängigkeit zum elastischen Streuquerschnitt. Beide Punkte beschreiben exakt die Ergebnisse des Vektormodells: Die Dichte der H-Atome mit Energien $E \geq 0.3$ eV ist praktisch unabhängig von der Wasserproduktionsrate $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ des Kometen, aber umgekehrt proportional zu σ . Dieses Verhalten ist bei kleinen Kernabständen auch zu erwarten, da dort die H_2O -Dichten sehr hoch sind und die für ≈ 17 Stöße zu durchlaufende Strecke r_{Max} sehr klein ist gegen den Abstand vom Kometen. Dies bedeutet, daß sich die H_2O -Dichte über dem Volumen der Kugel mit dem Radius r_{Max} , in dem der Wasserstoff durch Photodissoziation erzeugt wird, nur sehr wenig ändert und in guter Näherung konstant ist. Das war aber gerade eine der Voraussetzungen bei der Herleitung von Gleichung (4.75). Bei größeren Abständen vom Kometenkern sind natürlich Abweichungen zu erwarten, da dort diese Voraussetzung nicht mehr gültig ist.

Die Grenzen des Vektormodells zeigen sich darin, daß die berechneten Gesamtdichten deutlich höher sind als bei der Monte-Carlo-Simulation.

Das liegt daran, daß beim Vektormodell die in jedem Raumpunkt erzeugten H-Atome einen Beitrag zur Gesamtdichte liefern, was auf die zugrunde gelegte geradlinige Ausbreitung des Wasserstoffs zurückzuführen ist. Tatsächlich führen aber die elastischen Stöße der H-Atome dazu, daß sich ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit in Betrag und Richtung sukzessive an die Ausströmgeschwindigkeit des Komagases angleicht. Die meisten der H-Atome, die weit vom Beobachtungsbereich entstehen, können diesen deshalb nicht erreichen. Ein solches Verhalten kann aber nur durch die Monte-Carlo-Simulation annähernd korrekt beschrieben werden. Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß die Gesamtdichten der Monte-Carlo-Simulation kleiner sind, als es der Wirklichkeit entspricht, da modellbedingt nur ein endlich großes Quellvolumen für den heißen Wasserstoff gewählt werden kann.

Die Dichte des energetischen Wasserstoffs mit $E \geq 0.3$ eV wird vom Vektormodell nahezu richtig wiedergegeben, ebenso die Verhältnisse der Wasserstoffabstraktion zur Photodissoziation. Das Vektormodell liefert um maximal 20 Prozent höhere Werte gegenüber der Monte-Carlo-Simulation. Eine Ursache ist, daß für den energetischen Wasserstoff die Zahl der elastischen Stöße für eine effektive Anpassung der Ausbreitungsgeschwindigkeit an die Ausströmgeschwindigkeit des Komagases noch zu gering ist. Der eben im Zusammenhang mit der Gesamtdichte des Vektormodells diskutierte Fehler ist deshalb klein. Ein wesentlich wichtigerer Grund für die gute Übereinstimmung beider Modelle ist aber folgender: Sowohl bei der Monte-Carlo-Simulation als auch beim Vektormodell stellt jeder Raumpunkt eine nahezu isotrope Quelle heißer Wasserstoffatome dar. Durch die geradlinige Ausbreitung der H-Atome im Vektormodell ist der Beitrag eines Raumpunktes zur Dichte im Beobachtungspunkt durch den Abstand beider Punkte und die Zahl der elastischen Stöße entlang ihrer Verbindungsachse vorgegeben. Bei der Monte-Carlo-Simulation ist es hingegen wenig wahrscheinlich, daß ein genau in Richtung Beobachtungsgebiet startendes H-Atom dieses auch erreicht. Allerdings ermöglichen andererseits die elastischen Stöße des Wasserstoffs mit den H_2O -Molekülen, daß auch in andere Richtungen startende H-Atome eine endliche Wahrscheinlichkeit besitzen, in den Beobachtungsbereich zu gelangen. Dies führt im statistischen Mittel zu sehr ähnlichen Ergebnissen, wie sie das Vektormodell liefert.

Um zu überprüfen, ob diese Aussage unabhängig von kometaryen Verhältnissen

sen ist, wurde in einem ruhenden H_2O -Medium konstanter Dichte eine Monte-Carlo-Simulation mit monoenergetisch emittiertem Wasserstoff durchgeführt. Verluste durch chemische Reaktionen wurden vernachlässigt. Der Radius r_{Max} der Quellkugel des heißen Wasserstoffs betrug 17 freie Weglängen, so daß das Ergebnis direkt mit dem des Vektormodells aus Gleichung (4.75) vergleichbar war. Es ergab sich, daß die Dichte gemäß (4.75) um ≈ 16 Prozent größer ist. Dies ist vollkommen konsistent mit den um maximal 20 Prozent größeren Dichten des Vektormodells in Abbildung 25 im Vergleich zu denen der Monte-Carlo-Simulation in Abbildung 24.

Offenbar ist das Vektormodell ein Verfahren, welches eine gute Beschreibung der Verhältnisse suprathemischer H-Atome im stoßdominierten kernnahen Komabereich ermöglicht. Für schwerere Teilchen als Wasserstoff ist zu erwarten, daß die Abweichungen beider Modelle noch geringer werden. Je schwerer ein Geschoßteilchen, desto weniger wird es bei elastischen Stößen aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Seine Bahn wird sich daher zunehmend einer Geraden nähern, welches die Basis des Vektormodells ist.

Die präsentierten Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation und des Vektormodells basieren auf Daten, die bei einem Abstand des Kometen Halley von 0.89 AE zur Sonne aufgenommen wurden. Welche Änderungen bei anderen Entfernungen von der Sonne zu erwarten sind, läßt sich näherungsweise wiederum aus den Gleichung (4.70) bzw. (4.75) bestimmen.

Die für die vorliegenden Rechnungen wichtigsten Parameter, die eine Abhängigkeit vom Abstand des Kometen zur Sonne aufweisen, ist die Wasserproduktionsrate und die Photodissoziationsrate A. Die Auswirkungen einer variablen H_2O -Produktionsrate wurden eben diskutiert. Für unterschiedliche Photodissoziationsraten ergibt sich aus Gleichung (4.75), daß sich die Dichte des heißen Wasserstoffs n_{H} proportional zu A ändert. Während die Reaktionsraten R für die Wasserstoffabstraktion unabhängig von der Dichte und damit von A sind, ist die Stoßrate für H-Abstraktion (Produkt von R mit n_{H}) proportional zu A. Das in den Abbildungen 24 und 25 dargestellte Verhältnis von Stoßrate zu Photodissoziationsrate A weist deshalb keine Abhängigkeit von A auf. Daraus kann näherungsweise der Schluß gezogen werden, daß der Beitrag der heißen Wasserstoffreaktionen unabhängig vom Abstand des Kometen zur Sonne ist.

5. Der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Erzeugung von heißem Wasserstoff

Im folgenden soll durch eine obere Abschätzung geklärt werden, in welchem Maße der Sonnenwind bzw. der daraus durch Umladung entstandene schnelle Wasserstoff durch Stoßdissoziation primär von Wasser zur Entstehung von heißem Sekundärwasserstoff beiträgt und wie groß dessen Dichte im inneren Bereich der Koma ist.

Zu diesem Zweck wurde mittels des Computerprogramms "MARLOWE", welches zur Beschreibung von Ionenimplantationseffekten in Festkörpern konzipiert wurde [Robinson und Torrens 1974, Westmeier und Roessler 1978], die Zahl der erzeugten sekundären Wasserstoffatome mit Energien ≥ 0.3 eV beim Eindringen von 1 keV-Protonen in ein Wassereisgitter mit einer Temperatur von 77 K bestimmt. Die Wahl der Temperatur ist dabei rein willkürlich. Sie ergab sich deshalb, weil die derzeit vorliegende Version des Programmes dazu ausgerichtet ist, die Auswirkungen des Eindringens hochenergetischer Partikel (z.B. Sonnenwind) in die oberen Schichten kometarer Eiskörper zu simulieren [Roessler 1986b, Roessler und Eich 1985, Roessler und Eich 1988].

Das Grundprinzip des MARLOWE-Programms besteht darin, die Trajektorie eines Primärteilchens im inneren des Kristallgitters unter Berücksichtigung sowohl von elastischen als auch inelastischen Stößen zu verfolgen, ebenso wie die Bahnen von entstandenen Sekundäratomen (als auch Tertiären etc.). In das Programm gehen drei verschiedene Parameter der Energie ein. E_{disp} ist die Mindestenergie, die ein Primärteilchen an ein Atom im Molekülverband übertragen muß, damit dieses Atom als Sekundäres freigesetzt wird. E_{bind} ist die Bindungsenergie des Atoms und E_{quit} die Mindestenergie, die ein Teilchen besitzen muß, damit sein Weg durch das Gitter weiter verfolgt wird. Im Kristallgitter können die Bindungsenergien durch attraktive Kräfte benachbarter Gitteratome kleiner als in der Gasphase sein. Aus diesem Grund wurden von Roessler und Eich [1988] andere Energiewerte als in der vorliegenden Arbeit verwendet. Zur Simulation der Erzeugung sekundärer Wasserstoffatome in der Kometenkoma wurde $E_{bind} = 5.11$ eV gesetzt, was der Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms in einem freien H_2O -Molekül entspricht. Die erzeugten Sekundären müssen mindestens eine Energie von $E = 0.3$ eV aufweisen (Aktivierungsenergie für $\dot{H} + OH \Rightarrow O + H_2$, Reaktion (3.38)), weshalb die Min-

destenergie für die Erzeugung von Sekundären $E_{\text{disp}} = 5.41$ gewählt wurde. Nach Abzug der Bindungsenergie besitzen die Sekundären somit Energien $E \geq 0.3$ eV. Für die Abbruchenergie der Primären wurde $E_{\text{quit}} = 5.41$ eV verwendet, da Primäre geringerer Energie keine Sekundären mit Energien $E \geq 0.3$ eV erzeugen können.

Der Wechselwirkung zwischen den eindringenden Protonen und den Atomen des Wassermoleküls liegt ein Thomas-Fermi-Molière-Potential zugrunde, bei dem das Coulomb-Potential der Atomkerne durch eine "screening"-Funktion modifiziert wird, welche die teilweise Abschirmung der Kerne durch die Elektronenhüllen berücksichtigt. Inelastische Stöße der Primären mit den Gitteratomen werden nach dem Modell von Firsov [1960] und Lindhard et al. [1963] beschrieben. Da das Programm auf Ionen als Primärpartikel ausgelegt ist, besteht nur eine bedingte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Auswirkungen von neutralem schnellen Wasserstoff bezüglich der Erzeugung von Sekundäratomen. Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Sekundären wird aber für den neutralen Wasserstoff aufgrund seines schwächeren Wechselwirkungspotentials mit Wasser kleiner sein als der von Protonen mit Wasser, so daß die erhaltenen Resultate bereits deshalb eine obere Grenze darstellen.

Weniger problematisch hingegen ist die Anwendung der Ergebnisse auf die Gasphase, da "MARLOWE" bei einem Stoß des primären Teilchens mit einem Wassermolekül Rückwirkungen auf benachbarte Gitteratome oder -moleküle nicht betrachtet. Ebenso spielt die Symmetrie des H_2O -Kristallgitters keine wesentliche Rolle, da die Rechnungen in einem amorphen Gitter durchgeführt wurden, welches über einen Zufallsgenerator durch Erzeugung neuer Startrichtungen der Primären nach einem Stoß simuliert wurde.

Für die Berechnung der Dichte der heißen sekundären Wasserstoffatome in der Kometenkoma wird von der Annahme ausgegangen, daß der Sonnenwind vor Erreichen des inneren dichten Komabereiches bereits vollständig umgeladen ist, d.h. der Sonnenwind wird idealisiert als ein Strom neutraler Wasserstoffatome betrachtet. Auf der Verbindungsachse Komet-Sonne erzeugt dieser dann Sekundärwasserstoff mit Energien $E \geq 0.3$ eV. Die Sekundären sollen sich anschließend ebenfalls geradlinig in Richtung der Primärteilchen fortbewegen und somit die innere Koma erreichen (der Beitrag der Tertiären etc. wird anschließend abgeschätzt). Diese idealisierte Betrachtungsweise bringt mehrere Vorteile mit sich: Erstens ist man nicht auf die Kenntnis des Umladungsquerschnittes der Sonnenwindprotonen an Wassermolekülen angewiesen. Zweitens erübrigt sich eine Fallun-

terscheidung zwischen den Protonen und dem schnellen Wasserstoff; während letzterer ungehindert die dem Kometen Halley in einem Abstand von ca. 5000 km vorgelagerte Ionopause durchdringen und damit in den innersten Bereich der Koma gelangen kann, wird der Sonnenwind bei Annäherung an den Komet abgebremst und um die magnetische Barriere gelenkt. Die Beschreibung dieses unterschiedlichen Verhaltens der Protonen und des neutralen Wasserstoffs würde aber einen höheren mathematischen Aufwand erfordern.

Unter diesen idealisierten Voraussetzungen gilt für den Fluß Φ_{Sek} der Sekundären entlang der Komet-Sonne-Verbindungsachse die Kontinuitätsgleichung:

$$(5.2) \quad \frac{d}{dr} (\Phi_{\text{Sek}}) = \Phi_{\text{Prim}} \sigma_{\text{Sek}} n_{\text{H}_2\text{O}}(r) \quad .$$

Hierbei ist $n_{\text{H}_2\text{O}}$ die kometare Wasserdichte entlang des Weges des schnellen primären Wasserstoffs, Φ_{Prim} dessen Fluß und σ_{Sek} der Querschnitt für die Erzeugung von Sekundären. Bei Vernachlässigung von Verlusten, z.B. durch Photodissoziation oder erneute Umladung, muß dieser Fluß konstant sein. Aus (5.2) folgt somit:

$$(5.3) \quad \Phi_{\text{Sek}} = \Phi_{\text{Prim}} \int_r^{\infty} \sigma_{\text{Sek}} n_{\text{H}_2\text{O}}(r) dr \quad .$$

Das Integral in Gleichung (5.3) beschreibt die Zahl der Stöße N_{Sek} der Primären, die bis zum Erreichen des Abstandes r vom Kometenkern zur Erzeugung von Sekundären geführt haben. Somit folgt aus (5.3) für die Dichte der Sekundären:

$$(5.4) \quad n_{\text{Sek}} = \frac{\Phi_{\text{Sek}}}{v_{\text{Sek}}} = \frac{\Phi_{\text{Prim}}}{v_{\text{Sek}}} N_{\text{Sek}} \quad ,$$

wobei v_{Sek} die Geschwindigkeit der Sekundären ist. Den Maximalwert für die Dichte n_{Sek} der Sekundären ergibt sich, aufgrund ihrer reziproken Geschwindigkeitsabhängigkeit gemäß (5.4), wenn v_{Sek} minimal wird, also alle sekundären H-Atome nur eine Energie von 0.3 eV aufweisen würden.

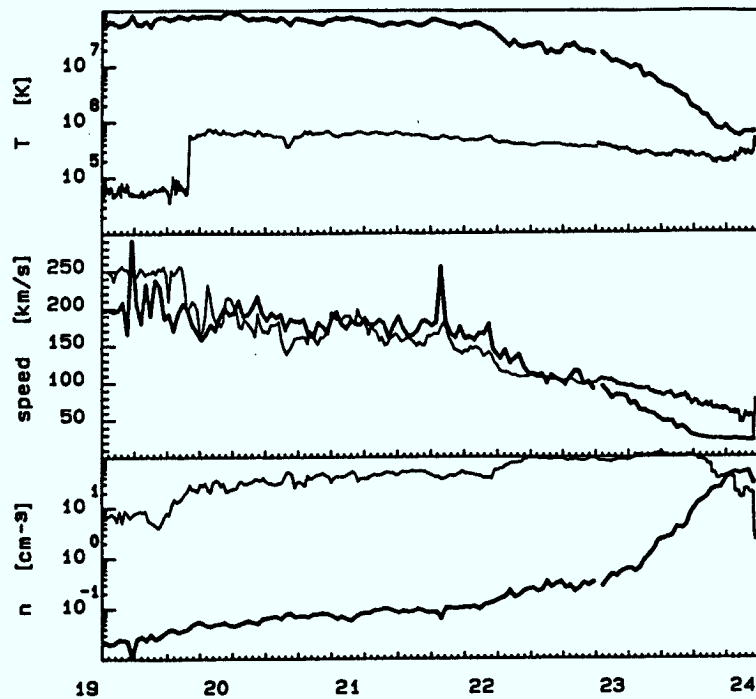


Abbildung 26: Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit der Protonen (dünn) und pick-up Ionen (dick) gegen den zeitlichen Verlauf der Annäherung an Komet Halley [Amata et al. 1989].

Die entsprechende Geschwindigkeit beträgt $7.6 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$.

Der kernnahe Bereich besitzt die größte Bedeutung für die Erzeugung Sekundärer, da dort die Dichte der H_2O -Moleküle am größten ist und deshalb die meisten Stöße stattfinden. Für die Zahl der erzeugten Sekundären ist folglich die Energie der Primären im kernnahen Komabereich relevant. Diese Energie ist Abbildung 26 [Amata et al. 1989] zu entnehmen, in der die gemessene Dichte und Geschwindigkeit der Sonnenwindprotonen und energetischen pick-up Ionen entlang der Bahn von GIOTTO bei Annäherung an den Kometen Halley aufgetragen ist. Die größte Annäherung war zum Zeitpunkt $\approx 24:00$. Da GIOTTO eine Relativgeschwindigkeit von $\approx 70 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ zu Halley hatte (Tabelle 3, Kapitel 2), entspricht ein Zeitraum von einer Stunde einer zurückgelegten Strecke von etwa $2.5 \cdot 10^5 \text{ km}$. Bereits $4 \cdot 10^5 \text{ km}$ Entfernung vom Kometenkern ist die Protonendichte des Sonnenwindes incl. pick-up Protonen auf $\approx 100 \text{ cm}^{-3}$ gestiegen. Gleichzeitig beträgt die Anströmgeschwindigkeit $\approx 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Fluß der Primären ist deshalb ungefähr:

$$(5.5) \quad \Phi_{\text{Prim}} = 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Die Energie eines Protons mit einer Geschwindigkeit von 10^7 cm s^{-1} beläuft sich auf etwa 50 eV. Die Rechnungen des MARLOWE-Programms zeigen, daß Protonen dieser Energie bei Stößen mit H_2O -Molekülen bis zur vollständi-

gen Abbremsung im Mittel $N_{\text{Sek}} \approx 0.6$ Sekundärteilchen erzeugen. Aus Gleichung (5.4) ergibt sich dann die maximale Dichte der Sekundären zu:

$$(5.6) \quad n_{\text{Sek}} = \frac{\Phi_{\text{Prim}}}{v_{\text{Sek}}} \cdot N_{\text{Sek}} \approx 790 \text{ cm}^{-3} ,$$

mit Φ_{Prim} aus (5.5), $v_{\text{Sek}} = 7.6 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ($\approx 0.3 \text{ eV}$) und $N_{\text{Sek}} = 0.6$. Ebenso kann die Dichte der erzeugten Sekundären bei Stößen der pick-up Ionen mit den H_2O -Molekülen bestimmt werden. Die Geschwindigkeit der pick-up Ionen bei einem Abstand von $4 \cdot 10^5 \text{ km}$ vom Kometenkern beträgt etwa $100 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ und nimmt zum Kern hin auf etwa $20 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ab. Gleichzeitig steigt deren Dichte von etwa 1 cm^{-3} auf ca. 50 cm^{-3} an. Der Fluß der pick-up Ionen variiert daher:

$$(5.7) \quad \Phi_{\text{pick}} \approx 10^7 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \quad \text{bis} \quad 10^8 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} .$$

Da es sich bei den pick-up Ionen überwiegend um Ionen der Wassergruppe handelt (Masse 17 bis 19, Kapitel 2), sinkt deren Energie von $\approx 1 \text{ keV}$ (etwa $100 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$) auf $\approx 40 \text{ eV}$ (etwa $20 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$). Für eine obere Abschätzung werden sowohl für den Fluß als auch für die Energie der pick-up Ionen die höheren Werte verwendet. Die Dichte der Sekundären beträgt:

$$(5.8) \quad n_{\text{Sek}} = \frac{\Phi_{\text{pick}}}{v_{\text{Sek}}} \cdot N_{\text{Sek}} .$$

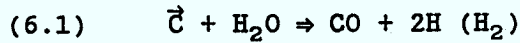
MARLOWE ergab, daß 1 keV-Primärteilchen im Mittel $N_{\text{Sek}} = 3.6$ Sekundäre erzeugen. Für deren Dichte gilt somit:

$$(5.9) \quad n_{\text{Sek}} = 470 \text{ cm}^{-3} .$$

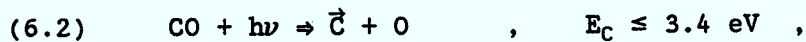
Zusammen mit der Dichte aus Gleichung (5.6) und unter Berücksichtigung, daß die Einbeziehung von Tertiären etc. ungefähr zu einer Verdoppelung der Werte führt [Roessler 1986b], liegt die maximale Gesamtdichte der Sekundären plus Tertiären etc. etwa zwischen 2000 und 3000 cm^{-3} . Vergleicht man diesen Wert mit den Dichten des heißen Wasserstoffs aus der Photodissoziation (Kapitel 4.4), so macht er etwa 5 Prozent aus. Es sei noch einmal betont, daß es sich hierbei um das Ergebnis einer sehr günstigen Abschätzung handelt, denn entgegen den idealisierten Annahmen erreichen keineswegs sämtliche Primären und Sekundären (Tertiären etc.) den kernnahen Bereich der Kometenkoma.

6. Der Beitrag des heißen Kohlenstoffs zur Erzeugung von CO

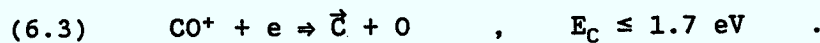
Im folgenden wird abgeschätzt, wie groß der maximale Beitrag heißer Kohlenstoffatome zur Erzeugung von CO über die Reaktion:



ist. Da der Koma von außen, z.B. durch den Sonnenwind, nur unerhebliche Mengen Kohlenstoff in Form von hochionisierten Ionen zugeführt wird (Tabelle 1), muß sich der benötigte Kohlenstoff über verschiedene Prozesse aus den Komamolekülen selbst rekrutieren. Hierbei dominieren die Photodissoziation von CO selbst:



sowie die dissoziative Rekombination von CO^+ :



Die Energien E_c der freigesetzten Kohlenstoffatome stammen von I_p und Axford [1987]. Da die CO-Produktionsrate des Kometenkerns ca. 5 Prozent der von H_2O ausmacht ($Q_{H_2O} \approx 5 \cdot 10^{28} s^{-1}$), beträgt $Q_{CO}^{Kern} \approx 2.5 \cdot 10^{28} s^{-1}$. Der Anstieg der CO-Dichte um einen Faktor 2.5 bis ca. 15000 km Entfernung vom Kometenkern erfordert daher eine ausgedehnte CO-Quelle mit einer Produktionsrate $Q_{CO} \approx 6 \cdot 10^{28} s^{-1}$. Die Zahl der Kohlenstoffatome, die aus den Prozessen (6.2) und (6.3) pro Sekunde innerhalb eines Kugelvolumens mit dem Radius r_{CO} und dem Komet im Ursprung erzeugt bzw. dem Volumen von außen zugeführt werden (Abbildung 27), stellt daher eine obere Grenze für den Beitrag des heißen Kohlenstoffs zur Erzeugung von CO über Reaktion (6.1) dar. Dies gilt deshalb, weil nur ein gewisser Bruchteil der zur Verfügung stehenden Kohlenstoffatome diese Reaktion auch durchführen. Der Rest wird vorher durch elastische Stöße, vorwiegend mit H_2O -Molekülen thermalisiert. Die Berechnung der pro Sekunde innerhalb der Kugel mit dem Radius r_{CO} erzeugten bzw. ihr von außen zugeführten heißen Kohlenstoffatome erfolgt mit der in Abbildung 27 dargestellten Geometrie. Dabei wird idealisiert angenommen, daß jeder Raumpunkt in der Koma eine kugelsymmetrische Quelle heißen Kohlenstoffs ist und sich der Kohlenstoff geradlinig und verlustfrei ausbreitet.

Die Unterteilung der Koma in die Bereiche 1 bis 3 hat für die Berechnung der Zahl der Kohlenstoffatome aus der Photodissoziation von CO keine Bedeutung, wird aber später für den Beitrag aus der dissoziativen Rekombination von CO^+ benötigt.

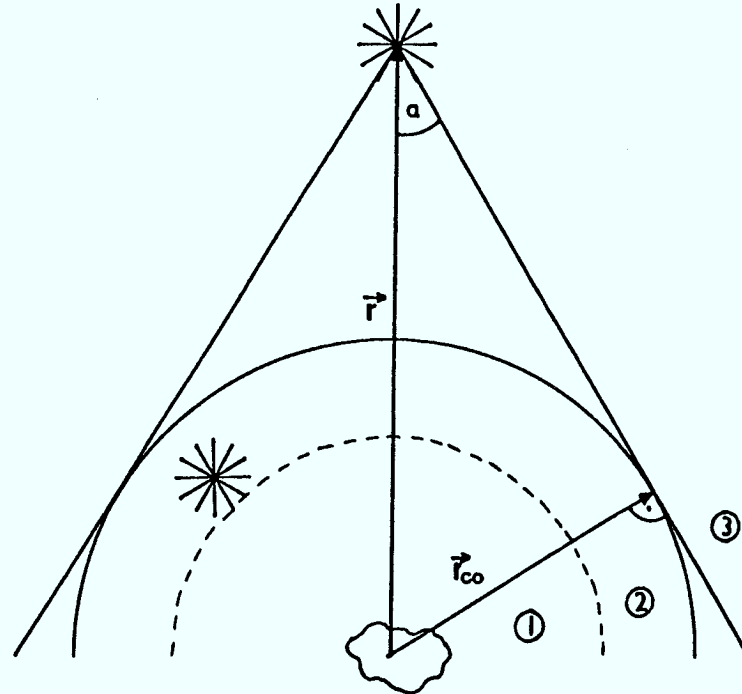


Abbildung 27: Geometrie für die Berechnung der in den inneren Komabereich gelangenden heißen Kohlenstoffatome.

Innerhalb der Kugel beträgt die Quellrate des heißen Kohlenstoffs:

$$(6.4) \quad Q_{C/1} = \int_{r_K}^{r_{CO}} A_{CO} n_{CO}(r) dV \quad ,$$

wobei $A_{CO} = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ die Photodissoziationsrate des CO bei 0.89 AE ist (Tabelle 5), $n^{CO}(r)$ die Dichte des CO-Gases, $r_K \approx 7 \text{ km}$ der Radius des Kometenkerns [Keller et al. 1987] und

$$(6.5) \quad dV = 4\pi \cdot r^2 dr \quad .$$

Der Dichteverlauf des CO kann bis $r_{CO} = 15000 \text{ km}$ in guter Näherung durch:

$$(6.6) \quad n_{CO}(r) = \frac{Q_{CO}^{Kern}}{4\pi r^2 v} e^{a(r-r_K)}$$

wiedergegeben werden, wobei v die Expansionsgeschwindigkeit des CO-Gases ist. Diese Geschwindigkeit wird gleich der H_2O -Expansionsgeschwindigkeit gesetzt, für die über weite Strecken $v = 8 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ gilt, Abbildung 4. Der Faktor a beträgt:

$$(6.7) \quad a = 6.37 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \quad .$$

Integration von Gleichung (6.4) mit (6.5) und (6.6) liefert:

$$(6.8) \quad Q_{C/I} = \frac{A_{CO}}{v} Q_{CO}^{Kern} \frac{e^{a(r-r_K)}}{a} \Big|_{r_K}^{r_{CO}} \\ = \frac{A_{CO} \cdot Q_{CO}^{Kern}}{av} (1 - e^{a(r_{CO}-r_K)}) \quad .$$

Einsetzen der Werte ergibt:

$$(6.9) \quad Q_{C/I} \approx 3.2 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \quad .$$

Bei der Berechnung der von außerhalb in den inneren Bereich $r < r_{CO}$ gelangenden Kohlenstoffatome muß berücksichtigt werden, daß der Anteil eines Quellpunktes, der in den gesamten Raumwinkel 4π emittiert, durch den Öffnungswinkel α des Kegels, der den inneren Bereich überdeckt, limitiert ist. Der Beitrag eines Quellpunktes ist daher mit einem Faktor λ zu wichten:

$$(6.10) \quad \lambda = \frac{1}{4 \cdot \pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\alpha \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi = \frac{1 - \cos \alpha}{2} \quad .$$

Abbildung 27 ist zu entnehmen:

$$(6.11) \quad \cos \alpha = \frac{(r^2 - r_{CO}^2)^{1/2}}{r} \quad .$$

Wegen des Anstiegs um einen Faktor 2.5 ist die CO-Dichte für $r > r_{CO}$:

$$(6.12) \quad n_{CO}(r > r_{CO}) = 2.5 \frac{Q_{CO}^{Kern}}{4\pi v r^2} \quad .$$

Der Beitrag heißer Kohlenstoffatome aus dem Bereich $r > r_{CO}$ ist somit wegen (6.10) und (6.11):

$$(6.13) \quad Q_{C/a} = 2.5 \int_{r_{CO}}^{\infty} A_{CO} \frac{Q_{CO}^{Kern}}{4\pi v r^2} \frac{1 - \frac{(r^2 - r_{CO}^2)^{1/2}}{r}}{2} 4\pi r^2 dr \quad .$$

Integration ergibt:

$$(6.14) \quad Q_{C/a} = 2.5 \cdot A_{CO} \frac{Q_{CO}^{Kern}}{2 \cdot v} \left(r - (r - r_{CO})^{1/2} + r_{CO} \arccos \frac{r_{CO}}{r} \right) \Big|_{r_{CO}}^{\infty} \quad .$$

Nach Einsetzen der Werte mit $r_{CO} = 15000$ km folgt:

$$(6.15) \quad Q_{C/a} = 1.45 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \quad .$$

Der Gesamtbeitrag aus der Photodissoziation ist somit:

$$(6.16) \quad Q_{C/Diss} = Q_{C/i} + Q_{C/a} = 4.6 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \quad .$$

Mit demselben Verfahren kann nun auch der Anteil heißen Kohlenstoffs aus der dissoziativen Rekombination von CO^+ bestimmt werden. Allerdings müssen hier diverse Fallunterscheidungen bezüglich der Dichte der CO^+ -Ionen in der Umgebung der Ionopause getroffen werden (Dichtesprung um einen Faktor 4, Abbildung 6). Gleiches gilt für die Elektronen, für die zusätzlich deren unterschiedliche Temperaturen im Bereich der Ionopause zu berücksichtigen ist, da die Rekombinationsraten temperaturabhängig sind [Ip und Axford 1987].

Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber die Konvention:

$$(6.17) \quad r_1 = 1 \cdot 10^3 \text{ km}$$

getroffen, z.B. $r_5 = 5000$ km.

Bereich 1: $r < r_{10}$

In diesem Raumgebiet verläuft die Elektronendichte $n_e(r)$ wie $1/r$, wobei $n_e(r_5) \approx 3000 \text{ cm}^{-3}$ beträgt [Cravens 1986]. Die Temperatur der Elektronen wird über den ganzen Bereich zu $T_e \approx 1000$ K angenommen [Cravens 1986],

so daß sich die Rekombinationsrate zu $A_e \approx 1.6 \cdot 10^{-7} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ergibt [Ip und Axford 1987]. Die Dichte der CO^+ -Ionen verläuft ebenfalls wie $1/r$ und beträgt vor dem Dichtesprung $n_{\text{ion}}(r_{10}) \approx 250 \text{cm}^{-3}$. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Ionen der Massen 25 bis 35 in Abbildung 7 überwiegend CO^+ -Ionen sind. Die Quellrate heißen Kohlenstoffs ist somit:

$$(6.18) \quad Q_{\text{C}/1} = \int_{r_K}^{r_{10}} A_e n_e(r_S) \frac{r_S}{r} n_{\text{ion}}(r_{10}) \frac{r_{10}}{r} 4\pi r^2 dr .$$

Hierbei ist r_K wieder der Radius des Kometenkerns. Integration ergibt:

$$(6.19) \quad Q_{\text{C}/1} = 4\pi A_e n_e(r_S) n_{\text{ion}}(r_{10}) r_S r_{10} (r_{10} - r_K) .$$

Einsetzen der Werte ergibt:

$$(6.20) \quad Q_{\text{C}/1} = 7.5 \cdot 10^{26} \text{s}^{-1} .$$

Bereich 2: $r_{10} < r < r_{\text{CO}} = r_{15}$

Hier verläuft die Dichte der Elektronen annähernd wie $1/r^2$ und wird zu $n_e(r_{10}) \approx 2000 \text{cm}^{-3}$ angenommen [Ip und Axford 1987]. Die Temperatur beträgt einige 10^4K , so daß für die Rekombinationsrate $A_e \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ gilt [Ip und Axford 1987]. Die Dichte der CO^+ -Ionen beläuft sich nach dem Dichtesprung auf $n_{\text{ion}}(r_{10}) \approx 600 \text{cm}^{-3}$ und verhält sich ebenfalls wie $1/r^2$. Die Quellrate des Kohlenstoffs in Bereich 2 ist deshalb:

$$(6.21) \quad Q_{\text{C}/2} = \int_{r_{10}}^{r_{\text{CO}}} A_e n_e(r_{10}) \frac{r_{10}^2}{r^2} n_{\text{ion}}(r_{10}) \frac{r_{10}^2}{r^2} 4\pi r^2 dr .$$

Integration liefert:

$$(6.22) \quad Q_{\text{C}/2} = 4\pi A_e n_e(r_{10}) n_{\text{ion}}(r_{10}) r_{10}^4 \left(\frac{1}{r_{10}} - \frac{1}{r_{\text{CO}}} \right) .$$

Nach Einsetzen der Werte folgt:

$$(6.23) \quad Q_{\text{C}/2} = 1.5 \cdot 10^{26} \text{s}^{-1} .$$

Bereich 3: $r > r_{CO} = r_{15}$

Hier liegen die gleichen Verhältnisse wie in Bereich 2 vor, nur muß entsprechend der Vorgehensweise bei der Photodissoziation eine Wichtung mit dem Faktor λ aus Gleichung (6.10) erfolgen. Auch bei der Rekombination erreichen nur die Kohlenstoffatome die inneren Raumgebiete, die innerhalb des Winkels α in Abbildung 27 emittiert werden:

$$(6.24) \quad Q_{C/3} = \int_{r_{CO}}^{\infty} A_e n_e(r_{10}) \frac{r_{10}^2}{r^2} n_{ion}(r_{10}) \frac{r_{10}^2}{r^2} 4\pi r^2 \lambda dr .$$

Integration von (6.24) unter Berücksichtigung, daß λ über Gleichung (6.11) mit r verknüpft ist, liefert:

$$(6.25) \quad Q_{C/3} = 2\pi A_e n_e(r_{10}) n_{ion}(r_{10}) r_{10}^2 \left(-\frac{1}{r} + \frac{(r^2 - r_{CO}^2)^{1/2}}{2r^2} - \frac{1}{2r_{CO}} \arccos \frac{r_{CO}}{r} \right) \Big|_{r_{CO}}^{\infty} .$$

Somit ergibt sich:

$$(6.26) \quad Q_{C/3} = 3.2 \cdot 10^{25} s^{-1} .$$

Der gesamte Beitrag aus der dissoziativen Rekombination beträgt also:

$$(6.27) \quad Q_{C/Rek} = 9.32 \cdot 10^{26} s^{-1} .$$

Zusammen mit dem Anteil aus der Photodissoziation ergibt sich schließlich:

$$(6.28) \quad Q_{C/Gesamt} = Q_{C/Diss} + Q_{C/Rek} = 1.39 \cdot 10^{27} s^{-1} .$$

Wird angenommen, daß der Beitrag anderer kohlenstoffhaltiger Moleküle in der Koma (z.B. CO_2) zur Erzeugung heißen Kohlenstoffs zu einer Verdopplung dieses Wertes führt, so folgt:

$$(6.29) \quad Q_{C/Total} \approx 2.8 \cdot 10^{27} s^{-1} .$$

Dies macht etwa 5 Prozent der Quellrate der ausgedehnten CO-Quelle in der Koma von Halley aus. Da keineswegs alle Kohlenstoffatome mit dem Wassermolekül reagieren, stellt dieser Wert eine obere Grenze dar.

7. Schlußfolgerungen und weitere Aspekte der heißen Chemie

Erstmalig wurden am Beispiel der Kometenkoma die Auswirkungen heißer chemischer Reaktionen an einem astronomischen Objekt quantitativ bestimmt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf den Wasserstoff als häufigstes in der Koma vorkommendes heißes Teilchen. Dabei zeigte sich, daß seine chemischen Reaktionen in der inneren Koma keineswegs zu vernachlässigen sind, sondern parallel zur Photodissoziation einen deutlichen Beitrag zur Vernichtung der Moleküle H_2O , OH und CH_4 liefern. Daß sich dieser Beitrag auf den kernnahen Komabereich bis etwa 10^4 km Entfernung vom Kern beschränkt, ist lediglich auf die Verdünnung des Komagases (als Quelle des heißen Wasserstoffs) bei großen Kernentfernungen zurückzuführen. Trotzdem werden im kernnahen Raumbereich bis zu 1.5 Prozent der H_2O -Moleküle durch Wasserstoffabstraktion zerstört, Tabelle 8. Dies entspricht gleichzeitig etwa 10 Prozent der H_2O -Menge, die bis 10^4 km durch Photodissoziation vernichtet wurden. Für die Moleküle CH_4 und OH erhöhen sich diese Werte auf etwa 20 Prozent, Tabelle 8.

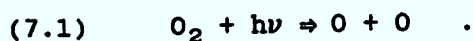
In Tabelle 9 [Festou 1981] sind die einzelnen, in der Kometenkoma zu Zerstörung von Wassermolekülen führenden Prozesse aufgelistet. Die Werte gelten für einen Abstand des Kometen zur Sonne von 1 AE. Zwar ist die Photodissoziation der primäre Verlustprozeß von Wassermolekülen, werden aber speziell die chemischen Reaktionen miteinander verglichen, so zeigt sich, daß der Verlust durch heißen Wasserstoff (1.5 Prozent) größer sein kann als der Verlust durch thermische Ionen-Molekülreaktionen (1 Prozent). Die heißen Reaktionen können daher einen deutlichen größeren Stellenwert als thermische Reaktionen besitzen.

Tabelle 9: Zerstörungsprozesse für kometare Wassermoleküle [Festou 1981b].

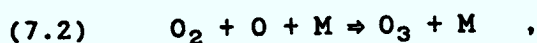
Photodissociation	Ionization	Ions- H_2O reactions
92%	7%	1%
Solar flux: 99.5%	Solar flux: 7.5%	
Electrons and	Solar protons: 71%	
solar protons: 0.5%	Solar electrons: 21.5%	

Für den heißen Kohlenstoff hat sich speziell im Zusammenhang mit dem CO-Problem (Kapitel 2.3) zwar gezeigt, daß sein Beitrag zur Erzeugung von CO gering ist (Kapitel 6). Trotzdem haben auch die schwächer vertretenen Spezies wie $\vec{C}$, aber auch $\vec{N}$ und $\vec{O}$ eine große Bedeutung, gerade im Hinblick auf die Bildung biogener Moleküle als Grundbausteine des Lebens [Roessler et al. 1984, Roessler 1985]. Dies spielt besonders in Systemen eine Rolle, in denen zahlreiche C-, N- und O-haltige Moleküle vorkommen, was auf die Atmosphären von Venus, Erde, Mars sowie des Saturnmondes Titan zutrifft. Die Atmosphären dieser Körper weisen vor allem die Moleküle CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 und H_2O auf, die über Photodissoziation Anlaß zu einer reichhaltigen Chemie heißer $\vec{H}$ -, $\vec{C}$ -, $\vec{N}$ - und $\vec{O}$ -Atome geben. Besonders interessant ist die Tatsache, daß vor allem die Reaktionen heißer Sauerstoffatome im Zusammenhang mit der Ozon-Chemie der Erde stehen. Deren Atmosphäre setzt sich zu 78 Prozent aus N_2 , 21 Prozent O_2 , 0.3 Prozent CO_2 sowie Spuren von z.B. H_2O und CH_4 zusammen [McEwan und Phillips 1975]. Der Ozonhaushalt wird durch thermische Neutralreaktionen beschrieben, wovon einige im folgenden exemplarisch genannt werden [Atkinson 1989, Nicolet 1989].

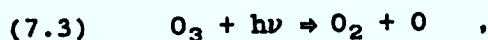
Der erste Schritt bei der Bildung von Ozon ist die Photodissoziation von O_2 :



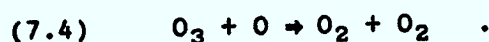
Die O-Atome reagieren anschließend in einem Dreierstoß zu Ozon:



wobei M vorwiegend N_2 - oder O_2 -Moleküle sind. Das entstandene Ozon geht zum einen durch Photodissoziation verloren:



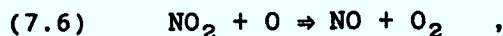
was aber kein direkter Verlustprozeß ist, da die O-Atome anschließend über Reaktion (7.2) wieder zu Ozon reagieren können. Der eigentliche Verlust von Ozon in der Stratosphäre beruht unter anderem auf der Reaktion:



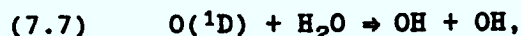
Ebenfalls zu nennen sind:



Das NO_2 reagiert mit O wieder zu NO:



und kann anschließend über Reaktion (7.5) wieder Ozon zerstören. Die genannten Reaktionen stellen natürlich nur eine sehr kleine Auswahl der vielfältigen atmosphärischen Prozesse im Zusammenhang mit Ozon dar. Auf das bekannte Problem der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe wird hier nicht eingegangen. Bei den Berechnungen der Ozonbilanz wird berücksichtigt [Atkinson 1989, Nicolet 1989], daß sich die O-Atome auch in angeregten Zuständen, wie z.B. $\text{O}(^1\text{D})$ oder $\text{O}(^1\text{S})$, befinden können, die gegenüber dem Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$ eine Anregungsenergie von 1.96 eV bzw. 4.17 eV besitzen [McEwan und Phillips 1975]. Es handelt sich somit um heiße Atome mit entsprechend großen Reaktionsraten. Während die Autoren für die Zerstörung von O_3 gemäß Gleichung (7.4) mit O im Grundzustand eine Rate von $9 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ bei 300 K angeben, liegen die Raten bei dieser Reaktion mit angeregten O-Atomen bei etwa $5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ und sind damit um mehrere Zehnerpotenzen größer. Von daher wäre eine Bilanzierung von Interesse, die Aufschluß darüber gibt, in welchem Maße die heißen O-Atome z.B. an der Zerstörung aber auch Bildung von Ozon beteiligt sind. Die Bedeutung angeregter O-Atome wird daran deutlich, daß z.B. in der Stratosphäre der Hauptverlust von H_2O nicht die Photodissoziation ist, sondern die Reaktion angeregter O-Atome [McEwan und Phillips 1975]:



was besonders eindrücklich die Bedeutung heißer Reaktionen hervorhebt. Während Atkinson [1989] und Nicolet [1989] angeregte Atome betrachten, ist der Arbeit dieser Autoren nicht zu entnehmen, ob auch kinetisch heiße Atome berücksichtigt werden. Die bei der Photodissoziation von O_2 freigesetzten O-Atome können nämlich Energien bis zu 4 eV davontragen [Huebner und Carpenter 1979] und somit neben angeregten O-Atomen einen zusätzlichen Beitrag zur Bildung von Spurengasen, wie z.B. NO liefern.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einfluß heißer Reaktionen auf die Chemie von Molekülwolken. Hier gehen derzeitige Untersuchungen lediglich von thermischen Reaktionen aus [Duley und Williams 1984]. Gerade in Molekülwolken, deren Temperaturen im allgemeinen $T < 100$ K betragen [Duley und Williams 1984] und somit Neutralreaktionen sehr langsam ablaufen, können heiße Reaktionen wegen ihrer größeren Reaktionsraten dafür sorgen, daß interstellare Moleküle schneller gebildet werden. Außerdem ist oftmals unsicher, inwieweit sich Molekülwolken überhaupt im thermischen Gleichgewicht befinden [Duley und Williams 1984]. Trifft dies nicht zu, werden die Reaktionsraten der ablaufenden chemischen Prozesse zeitabhängig und die Beschreibung der Chemie der Molekülwolken bedarf einer Erweiterung, die Nichtgleichgewichtsprozesse berücksichtigt.

Die Chemie heißer Atome stellt einen wichtigen Aspekt bei der Beschreibung chemischer Reaktionen dar. Welche Bedeutung sie im Einzelfall hat, muß anhand der spezifischen Problemstellung untersucht werden. In der Kometenkoma hat sich zumindest gezeigt, daß die Reaktionen heißer Wasserstoffatome einen größeren Beitrag zur Vernichtung von Wassermolekülen liefern können als thermische Ionen-Molekülreaktionen.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die chemischen Reaktionen heißer Wasserstoffatome in der Koma von Kometen untersucht. Die bevorzugte Reaktion heißer H-Atome mit den Komamolekülen ist die Wasserstoffabstraktion. Für die Moleküle H_2O , OH und CH_4 war zu erwarten, daß die H-Abstraktionsraten durch heißen Wasserstoff in der gleichen Größenordnung liegen wie die Photodissoziationsraten. Diese Moleküle waren deshalb Gegenstand einer genaueren Untersuchung bezüglich ihrer Zerstörung durch heiße H -Atome und solare Photonen.

Die stärkste Quelle heißen Wasserstoffs stellt die Photodissoziation von H_2O -Molekülen dar, welche Hauptbestandteil der Kometenkoma sind. Der Beitrag des Sonnenwindes und der pick-up Ionen zur Produktion heißer Wasserstoffatome durch Umladung oder Erzeugung sekundärer H-Atome bei Stößen mit den Komamolekülen ist gering und beträgt nur wenige Prozent.

Die zur Ermittlung der Reaktionsraten für H-Abstraktion benötigten energieabhängigen Reaktionsquerschnitte wurden durch inverse Laplace-Transformation aus thermischen Reaktionsraten gewonnen. Der Gültigkeitsbereich dieser Querschnitte erstreckt sich auf die Umgebung der Schwellenenergie, bei dem die Querschnitte einsetzen. Dies erlaubt eine Berechnung der Reaktionsraten von heißen Atomen, die aus Photodissoziationsprozessen hervorgehen und Energien im eV-Bereich besitzen. Die Berechnung der Dichte und Energieverteilung der heißen H-Atome erfolgte zum einen mit dem Vektormodell von Festou, welches von einer geradlinigen Ausbreitung des Wasserstoffs in der Kometenkoma ausgeht, zum anderen mit Monte-Carlo-Simulation. Letztere ist das geeignete Verfahren, die zufälligen Änderungen von Betrag und Richtung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei Stößen mit den Molekülen des Komagases korrekt zu beschreiben. Trotzdem liefern beide Modelle nur wenig differierende Dichten und Stoßraten der energetischen H-Atome. Das Vektormodell führt zu maximal 20 Prozent größeren Werten. Für die Beschreibung der Verhältnisse energetischer Partikel in der Kometenkoma stellt das Vektormodell deshalb unerwartet eine ausgesprochen gute Näherung dar.

Die Dichten der heißen H-Atome besitzen ein Maximum bei einigen 100 km bis etwa 1000 km. In diesem Maximum erreichen die berechneten Stoßraten

für H-Abstraktion beim H_2O -Molekül bis zu 15 Prozent, bei CH_4 bis 40 Prozent und bei OH sogar bis zu 60 Prozent der jeweiligen Photodissoziationsrate dieser Moleküle. Speziell bei CH_4 kann die Erzeugung des CH_3 -Moleküls durch H-Abstraktion bis zu einem Faktor 3 über den entsprechenden zu CH_3 führenden Photodissoziationszweig dominieren. Insgesamt zeigt sich, daß die chemischen Reaktionen heißer H-Atome in der inneren Koma einen deutlichen Anteil an der Vernichtung der untersuchten Komamoleküle haben. Der größte Beitrag ergibt sich bei kleinen Abständen zum Kometenkern, also dort, wo aufgrund der hohen Komagasdichte die meisten chemischen Reaktionen ablaufen. Insbesondere für das Wassermolekül zeigt sich, daß sein Gesamtverlust durch heiße Reaktionen um einen Faktor 1.5 größer sein kann als durch thermische Ionen-Molekülreaktionen. Dies zeigt, daß eine Beschreibung des Chemismus der Kometenkoma nicht alleine von thermischen Ionen-Molekülreaktionen ausgehen darf, sondern die Reaktionen heißer Partikel konsequent berücksichtigen muß.

A. Anhang

A.1 Berechnung der Dichte des Hydroxylmoleküls in der inneren Kometenkoma

Es wird von der Annahme ausgegangen, daß die bei der Photodissoziation von Wasser erzeugten OH-Moleküle sich rein radial mit derselben Geschwindigkeit wie die Wassermoleküle vom Kometen entfernen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da das OH, welches bei der Photodissoziation eine Energie von 0.1 eV davonträgt ($\approx 10^5 \text{ cms}^{-1}$), aufgrund seiner von H_2O nur wenig verschiedenen Masse im kernnahen Bereich bereits nach wenigen Stößen vollständig thermalisiert ist. Dies ist auf den großen Energieübertrag bei elastischen Stößen von Partikeln mit fast gleichen Massen zurückzuführen, welcher bei Stößen von OH mit H_2O im Mittel $\approx 50\%$ beträgt. Verluste des OH, primär durch Photodissoziation, können im kernnahen Bereich vernachlässigt werden. Die Kontinuitätsgleichung für OH lautet dann in sphärischen Koordinaten:

$$(A.1) \quad \frac{v_{\text{OH}}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 n_{\text{OH}}) = A_{\text{Diss}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}(r) \quad ,$$

mit der Wasserdichte:

$$(A.2) \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(r) = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi r^2 v_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(-\frac{A_{\text{Sol}} \cdot r}{v_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad .$$

In (A.1) und (A.2) ist A_{Diss} die Wasserdissociationsrate, A_{Sol} die totale solare Wasservernichtungsrate, $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasserproduktionsrate des Kometen und v_{OH} die Expansionsgeschwindigkeit des OH-Moleküls. Gleichung (A.2) liefert nach Integration von der Kometenoberfläche r_K bis r :

$$(A.3) \quad n_{\text{OH}}(r) = \frac{A_{\text{Diss}}}{A_{\text{Sol}}} \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi r^2 v_{\text{OH}}} \left(\exp\left(-\frac{A_{\text{Sol}} \cdot r_K}{v_{\text{H}_2\text{O}}}\right) - \exp\left(-\frac{A_{\text{Sol}} \cdot r}{v_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \right) \quad .$$

Mit $A_{\text{Diss}} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $A_{\text{Sol}} = 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$
 $r_K \approx 7 \text{ km}$ sowie $v_{\text{OH}} = v_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^4 \text{ cms}^{-1}$ ergibt sich:

$$(A.4) \quad n_{OH}(r = 1000 \text{ km}) = 8.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$$

und

$$(A.5) \quad n_{OH}(r = 5000 \text{ km}) = 1.66 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \quad .$$

Wird dies mit den Dichten des Wassers aus Gleichung (A.2) verglichen:

$$(A.6) \quad n_{H_2O}(r = 1000 \text{ km}) = 4.9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

und

$$(A.7) \quad n_{H_2O}(r = 5000 \text{ km}) = 1.8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad ,$$

so folgt:

$$(A.8) \quad \frac{n_{OH}}{n_{H_2O}} (r = 1000 \text{ km}) \approx 0.02$$

und

$$(A.9) \quad \frac{n_{OH}}{n_{H_2O}} (r = 5000 \text{ km}) \approx 0.09 \quad .$$

A.2 Verluste des heißen Wasserstoffs durch chemische Reaktionen in der Koma

Im folgenden soll geklärt werden, in welcher Größenordnung die Reaktionsraten des heißen Wasserstoffs für die Reaktionen mit den Molekülen H_2O , CH_4 und OH sind. Hierbei werden die Querschnitte aus den Gleichungen (3.39) bis (3.41) zugrunde gelegt. Mit diesen Reaktionsraten werden dann die inelastischen Stoßfrequenzen des Wasserstoffs im kernnahen Komabereich bestimmt. Deren Kenntnis gibt Aufschluß über die Verlustprozesse der H-Atome und ermöglicht vereinfachte Annahmen zur Beschreibung der Effekte des heißen Wasserstoffs in der Kometenkoma. Da es sich um eine Abschätzung handeln soll, wird angenommen, daß der Wasserstoff die chemischen Reaktionen mit der mittleren Energie von 1.75 eV durchführt, die er bei der Photodissoziation von H_2O erteilt bekommt. Weiterhin wird das Komagas als ruhend angenommen und dessen thermische Energie vernachlässigt. Dann können die Geschwindigkeitsverteilungen f_A und f_B in

Integral (3.14) durch Delta-Distributionen dargestellt werden:

$$(A.10) \quad f_{\text{Gas}}(\vec{u}) = \delta(\vec{u}) = \delta(u_x) \cdot \delta(u_y) \cdot \delta(u_z) \quad ,$$

sowie

$$(A.11) \quad f_H(\vec{v}) = \delta(\vec{v} - \vec{v}_H) = \delta(v_x - v_{Hx}) \cdot \delta(v_y - v_{Hy}) \cdot \delta(v_z - v_{Hz}) \quad ,$$

mit:

$$(A.12) \quad \sum_i v_i^2 = v_H^2 \quad i = x, y, z \quad .$$

Hierbei ist $\vec{u}$ die um $\vec{u} = \vec{0}$ konzentrierte thermische Geschwindigkeit des Komagases und $\vec{v}_H$ die zu 1.75 eV korrespondierende Geschwindigkeit des Wasserstoffs von etwa $1.8 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die mit x, y, und z indizierten Größen stellen die jeweiligen kartesischen Komponenten der Geschwindigkeiten dar. Setzt man (A.10) und (A.11) in (3.14) ein, so ergeben die Integrationen über die Delta-Distributionen:

$$(A.13) \quad R = \sigma(E(v_H)) \cdot v_H \quad .$$

Wird die Reaktionsrate R mit der Dichte $n(r)$ der Teilchen, mit denen der Wasserstoff die chemischen Reaktionen ausführt, multipliziert, ergibt sich die inelastische Stoßfrequenz ν_S für den heißen Wasserstoff:

$$(A.14) \quad \nu_S(r) = R \cdot n(r)$$

Die Stoßfrequenzen des H mit den Molekülen H_2O , CH_4 und OH sind in Abbildung 28 zu sehen. Bei H_2O wurde von einer Produktionsrate $Q = 5 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-1}$ und einer Expansionsgeschwindigkeit von $8 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ ausgegangen. Die Methandichte hat denselben Verlauf, aber aufgrund der geringeren Abundanz des CH_4 von nur 2% relativ zu H_2O ist sie um einen Faktor 50 schwächer. Die Dichte des OH-Moleküls ist in Anhang A.1 abgeleitet. Ebenfalls eingezeichnet ist die Stoßfrequenz des H mit dem H_3O^+ -Ion, welches am häufigsten in der inneren Koma vorkommt (Kapitel 2.3,

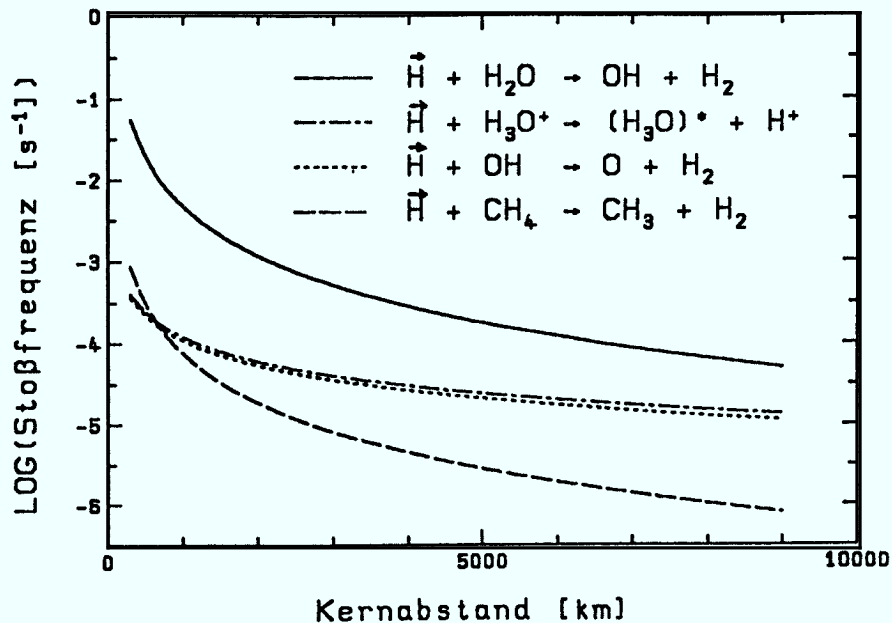


Abbildung 28: Stößfrequenzen des heißen Wasserstoffs für H-Abstraktion mit Wasser, OH und Methan sowie für Ladungsaustausch mit dem H_3O^+ -Ion.

Ergebnisse der Mission GIOTTO zum Kometen Halley). Da keine Reaktionen und Reaktionsraten des Wasserstoffs mit diesem Ion bekannt sind, müssen sie aus Analogieschlüssen hergeleitet werden. Anhand der Protonenaffinitäten von Molekülen, die ein oder mehrere H-Atome besitzen, kann in vielen Fällen darauf geschlossen werden, welches die wahrscheinlichste Reaktion beim Zusammentreffen von Ionen und Molekülen ist [Duley 1984]. Das Molekül H_2O hat eine sehr große Protonenaffinität von 7.16 eV, die Affinität des Wasserstoffs beträgt lediglich 2.69 eV. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß das H_3O^+ -Ion bei einer Reaktion mit dem Wasserstoffatom an dieses ein Proton überträgt und dabei ein H_2^+ -Ion entsteht. Als Alternativprozeß für die Reaktionen des H mit dem H_3O^+ -Ion kommt Ladungsaustausch in Frage. Da die einzelnen Konstituenten des Ions, d.h. der Wasserstoff und der Sauerstoff, nahezu gleich große Ionisierungsenergien von etwa 13.6 eV besitzen, würde quasiresonanter Ladungsaustausch vorliegen. Nach Banks [1966] ist der Querschnitt für resonanten Ladungsaustausch durch

$$(A.15) \quad \sigma_{\text{Lad}}(E) = (A - B \cdot \log_{10} E)^2$$

gegeben, wobei die Parameter A und B von den miteinander reagierenden

Spezies abhängig sind und die Energie E in Einheiten von eV einzusetzen ist. Für den resonanten Ladungsaustausch des Systems $H-H^+$ ist $A = 6.89 \cdot 10^{-8} \text{cm}$ und $B = 0.83 \cdot 10^{-8} \text{cm}$ [Banks 1966]. Für 1.75 eV ergibt sich damit ein Querschnitt $\sigma \approx 4.5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ und für die niedrigste Schwellenenergie von 0.3 eV für H-Abstraktion mit OH ist $\sigma \approx 5.4 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$. Die Querschnitte variieren also nur wenig in Abhängigkeit von der Energie. Für die Berechnung der Stoßfrequenz des quasiresonanten Ladungsaustauschs von heißem Wasserstoff mit H_3O^+ wird deshalb als Mittelwert $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ verwendet. Das bei der Umladung entstehende H_3O -Molekül ist instabil und fragmentiert anschließend.

Aus Abbildung 28 folgt, daß die Stoßfrequenzen des heißen H's mit dem Wassermolekül im inneren Komabereich bei weitem dominieren. Somit spielt auch nur die H-Abstraktion mit dem H_2O -Molekül eine wesentliche Rolle für den Verlust des Wasserstoffs beim Durchqueren der inneren Kometenkoma.

A.3 Transformation der Quellrate des heißen Wasserstoffs vom Ruhesystem des Wassermoleküls ins Laborsystem

Ausgehend von Gleichung (4.4):

$$(A.16) \quad q_{\text{Lab}} \sin \epsilon \, d\epsilon = q_{\text{CM}} \sin \gamma \, d\gamma$$

ist der Faktor:

$$(A.17) \quad \frac{q_{\text{CM}}}{q_{\text{Lab}}} = \frac{\sin \gamma \, d\gamma}{\sin \epsilon \, d\epsilon} = - \frac{d \cos \gamma}{\sin \epsilon \, d\epsilon}$$

zu bestimmen. Im folgenden werden die Abkürzungen $v_{H/CM} = u$, $v_{H/Lab} = v$ und $v_{H_2O} = w$ eingeführt. Aus Abbildung 16 ergeben sich die Zusammenhänge

$$(A.18) \quad u^2 = v^2 + w^2 - 2vw \cos \epsilon \quad ,$$

$$(A.19) \quad v^2 = u^2 + w^2 - 2uw \cos \beta \quad .$$

Wegen $\beta + \gamma = \pi$ folgt unter Verwendung von:

$$(A.20) \quad \cos\beta = \cos(\pi - \gamma) = \cos\pi \cos\gamma + \sin\pi \sin\gamma = -\cos\gamma$$

aus (A.19):

$$(A.21) \quad v^2 = u^2 + w^2 + 2uw\cos\gamma \quad .$$

Wird (A.18) nach v aufgelöst:

$$(A.22) \quad v = (u^2 - w^2 \sin^2 \epsilon)^{1/2} + w \cos \epsilon \quad ,$$

in (A.21) eingesetzt und nach $\cos\gamma$ umgestellt, ergibt sich:

$$(A.23) \quad \cos\gamma = \cos\epsilon \cdot (1 - \frac{w^2}{u^2} \sin^2 \epsilon)^{1/2} - \frac{w}{u} \sin^2 \epsilon \quad .$$

Differentiation nach ϵ führt zu:

$$(A.24) \quad \frac{d\cos\gamma}{d\epsilon} = - \left(2\frac{w}{u} \cos\epsilon + \left(1 - \frac{w^2}{u^2} \sin^2 \epsilon + \frac{w^2}{u^2} \cos^2 \epsilon \right) / \left(1 - \frac{w^2}{u^2} \sin^2 \epsilon \right)^{1/2} \right) \sin\epsilon$$

Verwendung von:

$$(A.25) \quad \cos^2 \epsilon - \sin^2 \epsilon = \cos 2\epsilon$$

ergibt dann unmittelbar Gleichung (4.5).

A.4 Berechnung der Zahl der elastischen Thermalisierungsstöße des heißen Wasserstoffs

Zu lösen ist das Integral aus Gleichung (4.19):

$$(A.26) \quad N = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \int_0^P \frac{dp'}{(r')^2} = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot I \quad ,$$

wobei das Integral im folgenden durch I abgekürzt wird. Mit r' aus Abbildung 16:

$$(A.27) \quad (r')^2 = (r_B)^2 + (p')^2 - 2r_B p' \cos \delta$$

ergibt sich Integral (A.26) zu:

$$(A.28) \quad I = \frac{1}{r_B \sin \delta} \arctan \frac{2p' - 2r_B \cos \delta}{2r_B \sin \delta} \Big|_0^p .$$

Daraus folgt:

$$(A.29) \quad I = \frac{1}{r_B \sin \delta} \left(\arctan \frac{p - r_B \cos \delta}{r_B \sin \delta} - \arctan \left(- \frac{\cos \delta}{\sin \delta} \right) \right) \\ = \frac{1}{r_B \sin \delta} \left(\arctan \frac{p - r_B \cos \delta}{r_B \sin \delta} + \arctan \frac{\cos \delta}{\sin \delta} \right) .$$

Die Größen $\cos \delta$ und $\sin \delta$ werden nun durch den Winkel α ausgedrückt werden. Nach Abbildung 16 gilt:

$$(A.30) \quad r^2 = p^2 + (r_B)^2 - 2r_B p \cos \delta ,$$

$$(A.31) \quad p^2 = r^2 + (r_B)^2 - 2r r_B \cos \alpha .$$

Einsetzen von (A.30) in (A.31) und Auflösen nach $\cos \delta$ ergibt:

$$(A.32) \quad \cos \delta = \frac{r_B - r \cos \alpha}{p} .$$

Daraus folgt wegen $\sin^2 \delta + \cos^2 \delta = 1$:

$$(A.33) \quad \sin \delta = \frac{r \cdot \sin \alpha}{p} .$$

Einsetzen von (A.32) und (A.33) in (A.29) liefert:

$$(A.34) \quad I = \frac{p}{r \cdot r_B \sin \alpha} \left(\arctan \frac{r - r_B \cos \alpha}{r_B \cdot \sin \alpha} + \arctan \left(\frac{r_B - r \cos \alpha}{r \cdot \sin \alpha} \right) \right) .$$

Die Addition der zwei arctan-Funktionen gemäß

$$(A.35) \quad \arctan(x) + \arctan(y) = k \cdot \pi + \arctan \frac{x + y}{1 - x \cdot y} \quad , \quad k = -1, 0, 1$$

führt zu

$$(A.36) \quad I = \frac{p}{r \cdot r_B \sin \alpha} (k \cdot \pi + \arctan(\tan \alpha)) = \frac{p}{r \cdot r_B \sin \alpha} (k \cdot \pi + \alpha) .$$

Da die Zahl der Thermalisierungsstöße positiv sein muß, entfällt $k = -1$. Auch $k = 1$ kommt nicht in Frage, da für $\alpha = 0$ Gleichung (A.36) dann keinen endlichen Wert liefert. Für $k = 0$ folgt der Grenzwert

$$(A.37) \quad \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\sin \alpha} = 1 .$$

Damit ist das Integral von Gleichung (4.19) bestimmt und die Zahl der Thermalisierungsstöße des heißen Wasserstoffs vom Startort r entlang der Strecke p bis zum Beobachtungsort r_B ist gegeben durch:

$$(A.38) \quad N = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \int_0^p \frac{dp'}{(r')^2} = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p}{r_B} \frac{\alpha}{\sin \alpha} .$$

mit p aus Gleichung (A.31).

A.5 Berechnung der Zahl der heißen Reaktionen des Wasserstoffs

Zu lösen ist das Integral aus Gleichung (4.21):

$$(A.39) \quad N_{\text{Reak}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \int_0^p \frac{\sigma(E_{\text{CM}}(p')) dp'}{(r')^2} ,$$

mit r' aus (A.27). Der Querschnitt σ hängt von der Schwerpunktsenergie E_{CM} ab, die eine Funktion der Zahl N der Thermalisierungsstöße ist, die das H-Atom bis zum Ort p' durchgeführt hat. Die Energie des Wasserstoff beträgt im Laborsystem nach N stattgefundenen Stößen (Kapitel 4.2):

$$(A.40) \quad E_{\text{Lab}}^{(N)} = \frac{1}{2} m_{\text{H}} (v_{\text{H/Lab}}^{(N)})^2 ,$$

mit

$$(A.41) \quad v_{\text{H/Lab}}^{(N)}(r_{\text{B}}) = v_{\text{H/Lab}} \cdot \left[\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^2 + m_{\text{H}}^2}{(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}})^2} \right]^{N/2} = v_{\text{H/Lab}} \cdot M^{N/2} .$$

Wegen

$$(A.42) \quad E_{\text{Lab}}^{(0)} = \frac{1}{2} m_{\text{H}} (v_{\text{H/Lab}})^2$$

folgt nach Einsetzen von (A.41) in Gleichung (A.40):

$$(A.43) \quad E_{\text{Lab}}^{(N)} = E_{\text{Lab}}^{(0)} \cdot M .$$

Unter der Annahme eines ruhenden Komagases ist die Relativgeschwindigkeit $v_{\text{Rel}}^{(N)}$ zwischen H und H_2O nach N Stößen durch $v_{\text{H/Lab}}^{(N)}$ gegeben, so daß sich die Stoßenergie im Schwerpunktsystem zu:

$$(A.44) \quad E_{\text{CM}}^{(N)} = \frac{1}{2} \mu (v_{\text{Rel}}^{(N)})^2 = \frac{1}{2} \mu (v_{\text{H/Lab}}^{(N)})^2$$

ergibt, wobei μ die reduzierte Masse von H und H_2O ist. Wird in (A.44)

die Geschwindigkeit durch (A.40) ersetzt, folgt bei Verwendung von (A.43):

$$(A.45) \quad E_{CM}^{(N)} = \frac{\mu}{m_H} E_{Lab}^{(N)} = \frac{\mu}{m_H} E_{Lab}^{(0)} \cdot M^N \quad .$$

Der energieabhängige Querschnitt aus Gleichung (3.39) für die Reaktion des $\vec{H}$ mit H_2O schreibt sich mit (A.45) wie folgt:

$$(A.46) \quad \sigma(E_{CM}) = C \frac{\left(\frac{\mu}{m_H} E_{Lab}^{(0)} M^N - E_0 \right)^{1/2}}{\frac{\mu}{m_H} E_{Lab}^{(0)} M^N} \quad ,$$

wobei C der Vorfaktor des Querschnitts ist. Mit dem Querschnitt (A.46) ist nun Integral (A.39) zu lösen. Dabei ist die Zahl N der Thermalisierungsstöße, die bis zum Ort p' stattgefunden haben, gegeben durch Gleichung (A.26):

$$(A.47) \quad N(p') = \frac{Q_{Gas} \sigma_e}{4\pi v_{H_2O}} \int_0^{p'} \frac{dp''}{(r'')^2} \quad ,$$

mit (Abbildung 16):

$$(A.48) \quad (r'')^2 = (r_B)^2 + (p'')^2 - 2r_B p'' \cos \delta \quad .$$

Die Berechnung von (A.39) mit den bis jetzt abgeleiteten Gleichungen läßt sich einfach durchführen, da das Integral über p' in ein Integral über N substituiert werden kann. Für die Ableitung einer Funktion $f(x)$, welche ein Integral einer Funktion $h(t)$ mit der oberen Grenze x ist, gilt:

$$(A.49) \quad \frac{df(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \int_{x_0}^x h(t) dt = h(x) \quad .$$

Daher ergibt sich für die Ableitung der Dichte $N(p')$ an der Stelle p' :

$$(A.50) \quad \frac{dN(p')}{dp'} = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{(r', (p'))^2} = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{(r')^2} ,$$

mit r' wiederum aus (A.27). Andererseits ist die differentielle Form von Gleichung (A.39):

$$(A.51) \quad \frac{dN_{\text{Reak}}}{dp'} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\sigma(E_{\text{CM}}(N(p')))}{(r')^2} .$$

Die Division beider Gleichungen liefert:

$$(A.52) \quad dN_{\text{Reak}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Gas}}} \frac{\sigma(E_{\text{CM}}(N(p')))}{\sigma_e} dN(p') .$$

Die Zahl der Reaktionen der H-Atome entlang der Strecke p ist somit, wenn der Querschnitt (A.46) explizit eingesetzt wird:

$$(A.53) \quad N_{\text{Reak}} = \frac{C}{\sigma_e} \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Gas}}} \int_0^{N(p)} \frac{\left(\frac{\mu}{m_{\text{H}}} E_{\text{Lab}}^{(0)} M^N - E_0\right)^{1/2}}{\frac{\mu}{m_{\text{H}}} E_{\text{Lab}}^{(0)} M^N} dN ,$$

wobei $N(p)$ die Gesamtzahl der Thermalisierungsstöße entlang der Strecke p aus Gleichung (A.38) ist. Damit stellt sich die Zahl der Reaktionen als Funktion der erlittenen Thermalisierungsstöße dar. Integral (A.53) geht durch die Substitution

$$(A.54) \quad M^N = z \quad \Rightarrow \quad dN = \frac{dz}{z \cdot \ln M}$$

über in

$$(A.55) \quad N_{\text{Reak}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Gas}}} \frac{C}{\sigma_e \ln M} \frac{\frac{\mu}{m_{\text{H}}} E_{\text{Lab}}^{(0)}}{\int_1^{M^{N(p)}} \frac{\left(\frac{\mu}{m_{\text{H}}} E_{\text{Lab}}^{(0)} z - E_0\right)^{1/2}}{z^2} dz} .$$

Dieses Integral hat wegen

$$(A.56) \quad \int \frac{X^{1/2}}{x^2} dx = -\frac{X^{1/2}}{x} + \frac{a}{(-b)^{1/2}} \arctan \frac{X^{1/2}}{(-b)^{1/2}} \quad , \quad b < 0$$

mit

$$(A.57) \quad X = ax + b$$

die Lösung:

$$(A.58) \quad N_{\text{Reak}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{Gas}}} \frac{C}{\sigma_e \ln M \cdot \frac{\mu}{m_H} E_{\text{Lab}}^{(0)}} \left[-\frac{(aM^N + b)^{1/2}}{M^N} + (a + b)^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{a}{(-b)^{1/2}} \left(\arctan \frac{(aM^N + b)^{1/2}}{(-b)^{1/2}} - \arctan \frac{(a + b)^{1/2}}{(-b)^{1/2}} \right) \right] \quad ,$$

wobei

$$(A.59) \quad a = \frac{\mu}{m_H} E^{(0)}$$

und

$$(A.60) \quad b = -E_0$$

ist, sowie $N = N(p)$ aus (A.38). Damit ist die Zahl der chemischen Reaktionen des Wasserstoffs entlang der Strecke p vom Entstehungsort zum Beobachtungsort bestimmt.

A.6 Berechnung der Extinktion der solaren Strahlung

Zu lösen ist das Integral aus Gleichung (4.24):

$$(A.61) \quad N_{\text{Abs}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\text{Abs}} \int_{z_0}^{\infty} \frac{dz}{z^2 + b^2} \quad ,$$

mit $b = r \cdot \sin \alpha$ und $z_0 = r \cdot \cos \alpha$ (Abbildung 16). Gleichung (A.63) hat die Lösung:

$$(A.62) \quad \int_{z_0}^{\infty} \frac{dz}{z^2 + b^2} = \frac{1}{b} \arctan \frac{z}{b} \Big|_{z_0}^{\infty} =$$

$$(A.63) \quad = \frac{1}{r \cdot \sin \alpha} (\arctan(\infty) - \arctan(\cot \alpha)) \quad .$$

Wegen $\arctan(\infty) = \pi/2$ und $\arctan(x) = (\pi/2) - \operatorname{arccot}(x)$ folgt aus (A.63):

$$(A.64) \quad \int_{z_0}^{\infty} \frac{dz}{z^2 + b^2} = \frac{\alpha}{r \cdot \sin \alpha} \quad .$$

Die Zahl der Absorptionen ist daher:

$$(A.65) \quad N_{\text{Abs}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\text{Abs}} \frac{\alpha}{r \cdot \sin \alpha} \quad .$$

A.7 Berechnung der zufälligen freien Weglänge zur Monte-Carlo-Simulation

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen beim Durchlaufen eines ruhenden Mediums mit der Dichte $n(x)$ bei einem zugrunde gelegten elastischen Querschnitt σ_e einen elastischen Stoß durchführt, ist gegeben durch die Zufallszahl Z :

$$(A.66) \quad Z = 1 - e^{-\int n(x) \sigma_e dx} \quad .$$

Dies führt zu:

$$(A.67) \quad \sigma_e \int n(x) dx = -\ln(1 - Z) \quad Z < 1 \quad .$$

Das Integral (A.67) ist für die Gasdichte

$$(A.68) \quad n_{\text{Gas}}(r) = \frac{Q_{\text{Gas}}}{4\pi r^2 v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

mit

$$(A.69) \quad r = (r_0^2 + \ell^2 + 2r_0\ell \cdot \cos\theta)^{\frac{1}{2}}$$

im Intervall $[0, \ell_e]$ über ℓ zu integrieren (Abbildung 20). Wegen

$$(A.70) \quad \int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{2}{\Delta^{1/2}} \arctan \frac{2ax + b}{\Delta^{1/2}}, \quad \Delta = 4ac - b^2 > 0$$

ergibt sich:

$$(A.71) \quad -\ln(1 - Z) = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{r_0 \sin\theta} \arctan \frac{2\ell + 2r_0 \cos\theta}{2r_0 \sin\theta} \Big|_0^{\ell_e}.$$

Nach Einsetzen der Grenzen folgt:

$$(A.72) \quad -\ln(1 - Z) = \frac{Q_{\text{Gas}} \sigma_e}{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{r_0 \sin\theta} \left(\arctan \frac{2\ell + 2r_0 \cos\theta}{2r_0 \sin\theta} - \arctan \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \right).$$

Auflösen nach ℓ_e unter Verwendung von:

$$(A.73) \quad \arctan \frac{\cos\theta}{\sin\theta} = \arctan(\cot\theta) = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arccot}(\cot\theta) = \frac{\pi}{2} - \theta$$

liefert schließlich:

$$(A.74) \quad \ell_e = r_0 \left\{ \sin\theta \tan \left[\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{4\pi v_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_e Q_{\text{Gas}}} r_0 \sin\theta \ln(1-Z) \right] - \cos\theta \right\}.$$

Literaturverzeichnis

- Allen, M., Delitsky, M., Huntress, W., Yung, Y., Ip, W.-H., Schwenn, R.,
Rosenbauer, H., Shelley, E., Balsiger, H., Geiss, J. (1987)
Evidence for methane and ammonia in the coma of comet P/Halley
Astron. Astrophys. 187, 502-512.
- Amata, E., Formisano, V., Torrente, P., Bavassano-Cattaneo, M.B.,
Johnstone, A.D., Wilken, B. (1989)
Experimental plasma parameters at comet Halley, Adv. Space Res. 9,
No. 3, 313-317.
- Armborst, E., Roessler, K. (1986)
Infrarotspektroskopie von Kohlenstoffimplantaten in gefrorenem
Ammoniak, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Rep. Jül-2089,
85p.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson Jr., R.F., Kerr, J.A.,
Troe, J. (1989)
Towards a quantitative understanding of atmospheric ozone, Planet.
Space Sci. 37, 1605-1620.
- Banks, P. (1966)
Collision frequencies and energy transfer, Planet. Space Sci. 14,
1105-1122.
- Benson, S.W. (1960)
The Foundation of Chemical Kinetics, Mc Graw-Hill Book Company, New
York.
- Biermann, L. (1951)
Kometenschweife und solare Korpusselstrahlung, Zeitschrift für
Astrophysik 29, 274-286.
- Brownlee, D.E., Tomandl, D., Blanchard, M.B., Ferry, G.V., Kyte, F.T.,
(1976)
An Atlas of Extraterrestrial Particles collected with NASA U-2,
NASA TMX 73, 152.

Bunker, D.L., Pattengill, M.D. (1970)

Trajectory studies of hot-atom reactions. I. Tritium and methane,
J. Chem. Phys. 53, No. 8, 3041-3049.

Combi, M.R., Smith, W.H. (1988a)

Monte Carlo particle-trajectory models for neutral cometary gases.
I. Models and equations, Astrophys. J. 327, 1026-1043.

Combi, M.R., Smith, W.H. (1988b)

Monte Carlo particle-trajectory models for neutral cometary gases.
II. The spatial morphology of the Lyman-Alpha coma, Astrophys. J.
327, 1044-1059.

Cousins, L.M., Leone, R. (1988)

T-V energy transfer and chemical reactions of laser-produced hot H
and D atoms, Radiochim. Acta 43, 107-109.

Cravens, T.E (1986)

The physics of the cometary contact surface, ESA SP-250, Volume 1,
241-246.

Crovisier, J. (1989a)

The photodissociation of water in cometary atmospheres, Astron.
Astrophys. 213, 459-464.

Crovisier, J., (1989b)

Observatoire de Paris, Section de Meudon, F-92195 Meudon,
France, private Mitteilung.

Duley, W.W., Williams, D.A. (1984)

Interstellar Chemistry, Academic Press, London.

Eberhardt, P., Krankowsky, D., Schulte, W. et al. (1987)

The CO and N₂ abundance in comet P/Halley, Astron. Astrophys. 187,
481-484.

Eliason, M.A., Hirschfelder, J.O. (1959)

General collision theory treatment for the rate of bimolecular gas phase reactions, J. Chem. Phys. 30, No. 6, 1426-1436.

Encrenaz, T., Bibring, J.-P., Blanc, M. (1990)

The Solar System, Springer-Verlag, Berlin.

Estrup, P.J., Wolfgang, R. (1960)

Kinetic theory of hot atom reactions: Applications to the system $H + CH_4$, J. Am. Chem. Soc. 82, 2665-2669.

Festou, M.C. (1981a)

The density distribution of neutral compounds in cometary atmospheres. I. Models and equations, Astron. Astrophys. 95, 69-79.

Festou, M.C. (1981b)

The density distribution of neutral compounds in cometary atmospheres. II. Production rate and lifetime of OH radicals in comet Kobayashi-Berger-Milon (1975IX), Astron. Astrophys. 96, 53-57.

Fiergolla, J., Nebeling, B., Roessler, K. (1987)

Heiße Reaktionen von ^{13}N in festem Methan bei 77 K, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Rep. Jül-2156, 50p.

Firsov, O.B. (1960)

JETP 9, 1076.

Galeev, A.A. (1986)

Theory and observations of solar wind/cometary plasma interaction processes, ESA SP-250, Volume 1, 3-17.

Geiss, J. (1987)

Composition measurements and the history of cometary matter, Astron. Astrophys. 187, 859-866.

Giguerre, P.T., Huebner, W.F. (1978)

A Model of comet comae. I. Gas-phase chemistry in one dimension, Astrophys. J. 223, 638-654.

Green S. (1990)

NASA Goddard Space Flight Center, Institute for Space Studies,
2880 Broadway, New York, private Mitteilung.

Harbottle, G., Maddock, A.G. (eds.) (1979)

Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems,
North Holland, Amsterdam.

Heyl, M., Roessler, K., Fahr, H.J. (1988a)

Chemische Prozesse in der Koma von Kometen zur Erklärung der Abweichungen vom radialen Ausflußgesetz, 48. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, 21 - 25 März, Köln, Abstract C14, 132.

Heyl, M., Roessler, K., Fahr, H.J. (1988b)

On the CO-source of P/Halley's coma, Frühjahrstagung der Astronomischen Gesellschaft: Kosmische Chemie, 25 - 27 Mai, Köln, Abstract Series No. 1, Abstract 05, 8.

Heyl, M., Fahr, H.J., Roessler, K. (1988c)

Deviation from the radial outflow law and chemical reactions in the coma, 27th Plenary Meeting of COSPAR, 18 - 29 July 1988, Helsinki, Finland, Abstracts 5.1.5, 51-52.

Heyl, M., Roessler, K., Fahr, H.J. (1989)

Hot hydrogen chemistry in cometary comae, Poster presented at IAU Colloquium No. 116: Comets in the Post-Halley Era, April 24-28, Bamberg, FRG, Programm and Abstracts, 185.

Heyl, M., Roessler, K., Fahr, H.J. (1990)

Chemie heißer Wasserstoffatome in der inneren Kometenkoma, Verhandl. DPG(VI) 25, 305.

Hochstim, A.R., Shuler, K.E. (1967)

On the evaluation of rate coefficients from limited cross-section data, J. Chem. Phys. 47, Nr. 6, 1894-1896.

Hu, H-Y., Larson, H.P. (1989)

The outflow velocity of parent molecules in cometary comae, Poster presented at IAU Colloquium No. 116: Comets in the Post-Halley Era, April 24-28, Bamberg, FRG, Programm and Abstracts, 144.

Huebner, W.F., Carpenter, C.W. (1979)

Solar Photo Rate Coefficients, Los Alamos Informal Report, LA-8085-MS.

Huebner, W.F., Boice, D.C. (1987)

Polyoxymethylene in comet Halley, *Astrophys.J.* 320, L149-L152.

Huebner, W.F. (1990)

The Physics and Chemistry of Comets, Springer-Verlag, Berlin.

Hughes, D.W. (1982)

Comets. *Contemp. Phys.* 23, 257.

Ip, W.-H., Axford, W.I. (1987)

Stochastic acceleration of cometary ions: The effects of composition and source strength distributions, *ESA SP-278*, 139-144.

Keller, H.U. (1976)

The interpretation of ultraviolet observations of comets, *Space. Sci. Rev.* 18, 641-684.

Keller, H.U., Delamare W.A., Huebner, W.F. et al. (1987)

Comet P/Halley's nucleus and its activity, *Astron. Astrophys.* 187, 807-823.

Khare, B.N., Sagan, C. (1973)

in *Molecules in the Galactic Environment*, M. Gordon and L. Snyder (eds.), Wiley, New York, 399.

Kleineremanns, K., Wolfrum, J. (1984)

H + H₂O reactions dynamics: State distribution for the OH product, *Appl. Phys. B* 43, 5-9.

Korth, A., Richter, A.K., Mendis, D.A. et al. (1987)

The composition and radial dependence of cometary ions in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.* 187, 149-152.

Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Herrwerth, I. et al. (1986)

In situ gas and ion measurements at comet Halley, *Nature* 321, 326-329.

Krankowsky, D., Eberhardt, P. (1988)

Evidence for the composition of ices in the nucleus of comet Halley, in *Comet Halley 1986, World-Wide Investigations, Results and Interpretations*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England.

Kuora, K. (1984)

Monte Carlo simulation of gas-phase hot atom reactions: Dynamical features of hot atoms, in *Hot Atom Chemistry*, T. Matsura (ed.), Kodansha, Tokyo, 181-191.

Kurylo, M.J., Timmons, R.B. (1969)

ESR study of the kinetics of the reaction of H atoms with methane, *J. Chem. Phys.* 50, No. 12, 5076-5082.

Lämmerzahl, P., Krankowsky, D., Hodges, R.R. et al. (1987)

Expansion velocity and temperatures of gas and ions measured in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.* 187, 169-173.

Landau, L.D., Lifschitz, E.M. (1962)

Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band I: Mechanik, Akademie-Verlag Berlin

Lindhard, J., Scharff, M., Schiøtt, H.E. (1963)

Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 33, No. 14.

Menzinger, M., Wolfgang, R.L. (1969)

Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie, *Angew. Chem.* 12, 446-452.

McEwan, M.J., Phillips, L.F. (1975)

Chemistry of the Atmosphere, Edward Arnold LTD., London.

Möhlmann, D., Sauer, K., Wäsch, R. (1986)

Kometen, Akademie-Verlag, Berlin

Mumma, M.J., Weaver, H.A., Larson, H.P. (1987)

The ortho-para ratio of water vapor in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.* 187, 419-424.

Nebeling, B. (1985)

Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen mit H_2O , *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Rep. Jül-1973, 69 p.

Nebeling, B. Roessler, K. Stöcklin, G. (1985)

Reaction of recoiling carbon atoms with water vapour, *Radiochim. Acta* 38, 15-20.

Nebeling, B. (1988)

Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen in den Systemen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ und NH_3-CH_4 , *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Rep. Jül-2245, 111 p.

Neubauer, F.M. (1987)

Giotto magnetic-field results on the boundaries of the pile-up region and the magnetic cavity, *Astron. Astrophys.* 187, 73-79.

Nicolet, M. (1989)

Aeronomical chemistry of ozone, *Planet. Space Sci.* 37, 1621-1652.

Oort, J.H. (1950)

The structure of the cloud of comets surrounding the solar system, and a hypothesis concerning its origin, *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands* 11, 91-110.

Patnaik, A., Roessler, K., Zádor, E. (1989)

Modification of simple organic solids in space: Energetic carbon interactions with solid methane, *Adv. Space Res.* 9, No. 6, (6)49-(6)52.

Patnaik, A., Roessler, K., Zádor, E. (1990)

Reactions of suprathreshold carbon atoms in solid methane, *Radiochim. Acta* 50, 75-78.

Robinson, M.T., Torrens, J.M. (1974)

Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation, *Phys. Rev. B* 9, 5008-5024.

Roessler, K. Jung, H.-J., Nebeling, B. (1984)

Hot atoms in cosmic chemistry, *Adv. Space Res.* 4, No. 12, 83-95.

Roessler, K. (1985)

Hot atom chemistry and radiolyses of gaseous and solid components of planetary atmospheres, *ESA SP-241*, 175-188.

Roessler, K., Eich, G. (1985)

Computer calculation of collision cascades by energetic particles penetrating dust grains, in *Properties and Interactions of Interplanetary Dust*, R.H. Griese and P. Lamy (eds.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 351-356.

Roessler, K., Schurwanz, K. (1985)

Reaktionen von heißem Stickstoff in Wassereis bei 77 K, *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Rep. Jül-1990, 52p.

Roessler, K. (1986a)

Hot atom chemistry in space, *ESA SP-249*, 161-164.

Roessler, K. (1986b)

Chemical modification of insulators by ion implantation, fundamental mechanisms and astrophysical implications, *Radiation Effects* 99, 21-70.

Roessler, K. (1987)

Chemical interactions of solar wind with cometary nuclei and comae, *Adv. Space Res.* 7, No. 5, 7-11.

Roessler, K. (1988)

Hot atom chemistry in space - simulation with nuclear methods,
Radiochim. Acta 43, 123-125.

Roessler, K., Eich, G. (1988)

Energy dependence of concentration of implants and its chemical
consequences, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 32, 446-452.

Roessler, K. (1989)

Thorium recoil reactions, in Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry,
Thorium Suppl. Vol. A4, Springer-Verlag, Berlin, 199-246.

Roessler, K. (1990)

Suprathermal chemistry in space, in Solid State Astrophysics, Proc.
61st Int. School of Physics "Enrico Fermi", E. Bussoletti and G.
Strazzulla (eds.), North Holland, Amsterdam.

Rowland, F.S., Hathaway, L., Kambara, T. (1961)

The chemical effects of nuclear transformations in systems of geo-
chemical interest, Chem. Eff. Nucl. Transform. 2, IAEA, 255-265.

Rowland, F.S. (ed.) (1975)

Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA, Vienna.

Sagan, C. (1975)

Hot hydrogen in prebiological and interstellar chemistry, Science
188, 72-73.

Schatz, G.C., Colton, M.C., Grant, J.L. (1984)

A quasiclassical trajectory study of the state-to-state dynamics of
 $H + H_2O \rightarrow OH + H_2$, J. Phys. Chem. 88, 2971-2977.

Schmitz, G., Nebeling, B., Roessler, K. (1987)

Heiße Reaktionen in den Systemen $^{11}C/H_2O(l)$, $^{11}C/H_2O-NH_3(l)$ und
 $^{13}N/H_2O(g)$, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Rep. Jül-2119,
68 p.

Stiller, W. (1987)

Nichtthermisch aktivierte Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel.

Stiller, W. (1989)

Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics, Teubner-Texte zur Physik, Band 21, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Stöcklin, G. (1969)

Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.

Schwenn, R., Ip, W.-H., Rosenbauer, H., Balsiger, H., Bühler, F., Goldstein, R., Meier, A., Shelley, E.G. (1987)

Ion temperature and flow profiles in comet P/Halley's close environment, Astron. Astrophys. 187, 160-162.

Tominaga, T., Tachikawa, E. (1981)

Modern Hot-Atom Chemistry and its Applications, Springer-Verlag, Berlin.

Tolman, R.C. (1920)

J. Amer. Chem. Soc. 42, 2506.

Vedeneyev, V.I., Gurvich, L.V., Kondrat'yev, V.N., Medvedev, V.A., Frankevich, Ye.L. (1966)

Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, Edward Arnold LTD, London.

Wegmann, R., Schmidt, H.U., Huebner, W.F., Boice, D.C. (1987)

Cometary MHD and chemistry, Astron. Astrophys. 187, 339-350.

Weizel, W. (1958)

Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 2: Struktur der Materie, Springer Verlag, Berlin.

Weston jr., R.E., Flynn, G.W. (1988)

Vibrational and rotational excitation of small molecules in collisions with hot H and D atoms, Radiochim. Acta 43, 110-113.

Westmeier, W., Roessler, K. (1978)

Range calculations for spallation recoils in ThF₄ by use of the computer code MARLOWE, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Rep. Jül-1563, 47 p.

Whipple, F.L. (1950)

A comet model: I. The acceleration of comet Encke, *Astrophys. J.* 111, 375-394.

Wolfgang, R. (1963)

Kinetic theory of hot-atom reactions. II. Evaluation of collisional energy loss. Applications to reactive mixtures, *J. Chem. Phys.* 39, 2983-2993.

Wolfgang, R. (1965)

in G. Porter: *Progress in Reaction Kinetics* 3, Pergamon Press.

Yeomans, D.K. et al. (1986)

Halley's comet in history, *ESA SP-1066*, 1-24.

Verzeichnis der Abbildungen

1	Verschiedene Zonen der Kometenkoma.....	7
2	Quellen heißer Teilchen.....	8
3	Dichteverlauf der Wassermoleküle.....	10
4	Expansionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle.....	11
5	Signalstärke des Kohlenmonoxids.....	12
6	Parameter der kometaren Ionen.....	13
7	Dichteverlauf der kometaren Ionen.....	13
8	Exotherme und endotherme Reaktionen.....	16
9	Überlappung Querschnitt - Geschwindigkeitsverteilung.....	17
10	Sekundärpartikel beim Eindringen von $\vec{C}$ in H_2O -Eis.....	19
11	Schema für die Reaktionen von $\vec{C}$ mit H_2O -Gas.....	20
12	Fehler bei der Berechnung von Reaktionsraten.....	33
13	Querschnitte für H-Abstraktion an H_2O	36
14	Potentialschema für die H-Abstraktion an H_2O	37
15	Querschnitte für H-Abstraktion an OH und CH_4	38
16	Geometrie für das Vektormodell.....	45
17	Geschwindigkeitsverteilung des Wasserstoffs.....	53
18	Geometrie für die Monte-Carlo-Simulation.....	55
19	Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten von $\vec{H}$ und H_2O	57
20	Geometrie der freien elastischen Weglänge.....	59
21	Geometrie für die Dichtebestimmung bei der MC-Simulation.....	61
22	Stoßfreie Ausbreitung des $\vec{H}$ bei MC-Simulation und Vektormodell....	65
23	Ergebnisse MC-Simulation: Geschwindigkeitsverteilung des $\vec{H}$	67
24	Ergebnisse MC-Simulation: Dichte des $\vec{H}$	68
25	Ergebnisse Vektormodell: Dichte des $\vec{H}$	70
26	Parameter der pick-up Ionen.....	78
27	Geometrie zum CO-Problem.....	81
28	Stoßfrequenzen des $\vec{H}$ mit Komamolekülen.....	96

Verzeichnis der Tabellen

1	Zusammensetzung des Sonnenwindes.....	5
2	Parameter der solaren Photonenstrahlung.....	6
3	Missionen zum Kometen Halley.....	9
4	Zusammensetzung der Koma des Kometen Halley.....	9
5	Photodissoziation von Komamolekülen.....	14
6	Thermische Neutralreaktionen und Reaktionsraten.....	29
7	Bindungsenergien von H_2O , OH und CH_4	35
8	Verluste von H_2O , CH_4 und OH durch H-Abstraktion.....	69
9	Verlustprozesse für Wassermoleküle.....	87

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie) des Forschungszentrums Jülich, zeitweise auch am Institut für Astrophysik und Extraterrestrische Forschung der Universität Bonn durchgeführt.

Sie entstand unter der Leitung von Herrn Dr. K. Roessler vom Institut für Chemie 1 und Herrn Prof. Dr. H.J. Fahr vom Institut für Astrophysik und Extraterrestrische Forschung. Sie unterstützten den Fortgang der Arbeit nach allen Kräften und schufen durch eine freundschaftliche Atmosphäre die notwendigen Randbedingungen zum Gelingen der Arbeit. Herr Prof. Dr. M. Römer übernahm freundlicherweise die Korreferenz.

Der Leiter des Instituts für Chemie 1 des Forschungszentrums Jülich, Herr Prof. Dr. G. Stöcklin, ermöglichte im Vorfeld meiner Promotion meine Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im Forschungszentrum.

Herr G. Eich vom Institut für Chemie 1 des Forschungszentrums ermöglichte die Rechnungen mit dem Computer-Programm MARLOWE.

Die Herrn Dr. K. Scherer und Dr. E. Willerding vom Institut für Astrophysik und Extraterrestrische Forschung der Universität Bonn trugen neben hilfreichen Diskussionen wesentlich zum kollegialen Arbeitsklima während der Arbeit bei. Ebenso genannt seien Herr Dr. M. Bird, Dr. M. Pätzold, Dipl.-Physiker H. Fichtner, Dipl.-Physiker H.P. Kerskens und N. Vormbrock. Die Herrn Dipl.-Physiker G. Lay und Dr. U. Nass standen bei Fragen im Umfeld des IBM-Rechners stets zur Verfügung.

Die Arbeit wurde zeitweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG im Rahmen des Forschungsvorhabens DFG-Gz.: Ro 724/1-1 finanziell gefördert.

