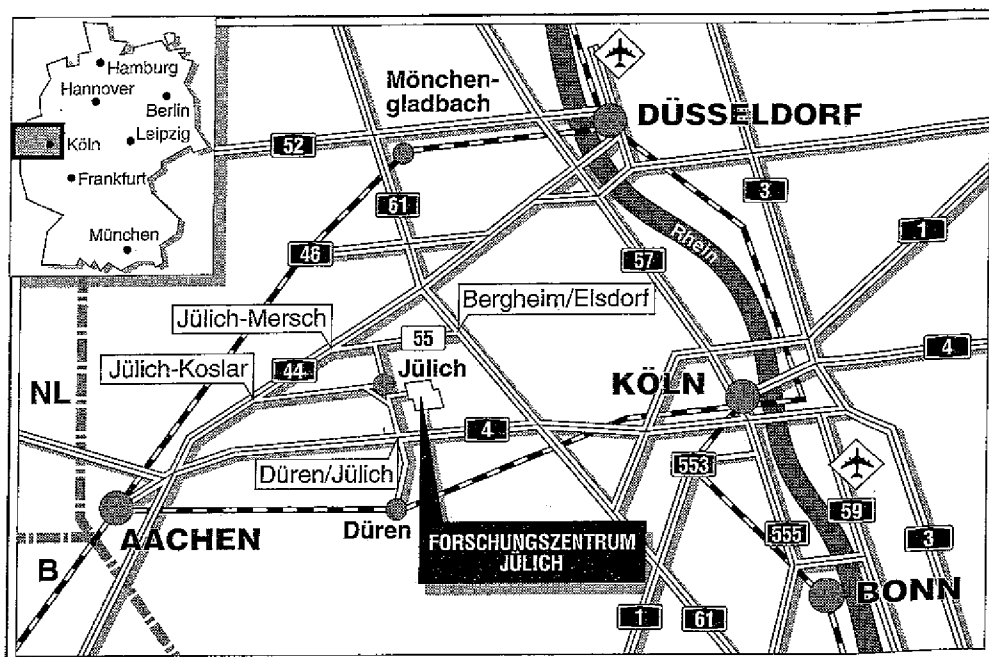


*Institut für Chemie 1:
Nuklearchemie*

Heiße Reaktionen in Kometen- analogmaterialien durch Vakuumultraviolett-Photonen

M. Sauer K. Roessler



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2562

ISSN 0366-0885

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2562

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

Heiße Reaktionen in Kometen- analogmaterialien durch Vakuumultraviolett-Photonen

M. Sauer K. Roessler

Abstract

The effects of vacuum-ultraviolet (VUV) photon irradiation on solid components of comet simulation experiments KOSI were studied in view of the behaviour of the nucleus in the solar radiation field. Among the substances were typical minerals (olivine, montmorillonite, kaolinite) and organic solids (hydrocarbon polymers, polyoxymethylene, kerogen, C-N-compounds such as triazene, adenine and guanidine). The vacuum of the irradiation chamber amounted to $2 \cdot 10^{-7}$ mbar, when cooling the samples to 77 K. A VUV-lamp (Hamamatsu L1835) was used with an intensity of $1.24 \cdot 10^{20} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($20 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) in the wavelength region between 110 and 300 nm (11.3 and 4.3 eV). The proper VUV wavelength region between 110 and 170 nm could be filtered out in order to study the effects of hot H, C and N atoms formed via photodissociation by the high energetic photons. The maximum irradiation time of 6 h gave rise to radiation doses of several 100 eV per C or Si-atom of the substrate. Volatile fragments or new products were detected by mass spectrometry. The solid residues were analyzed by FT-IR spectrometry in reflectance and gas chromatography after heating at 150°C.

The minerals, kerogen and the cyclic N-compounds proved to be very resistant against photolysis. Polymethylene and -ethylene showed only local irradiation effects such as formation of double bonds and liberation of molecules containing up to six carbon atoms. Polyoxymethylene $(\text{CH}_2\text{O})_n$ yielded classical fragmentations to CO, CO₂, H₂CO, CH₃OH, CH₃O-groups and esters. Guanidine ejected HCN. It was observed that some effects did not depend on overall dose but on energy density, thus, indicating the participation of hot atoms. Compared to the effects of cosmic rays, the photon component of the inner solar system seems to lead to more destruction of complex molecules than to a build-up of these species.

The VUV irradiation facilities have also been modified for use in comet simulation experiments KOSI, in particular to irradiate a spot on the surface of the cometary analog. Among the solid organic molecules to be studied by KOSI in future should be polyoxymethylene, branched aliphatic and olefinic hydrocarbons and C-N-compounds such as guanidine.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeine Grundlagen	3
2.1	Kern und Koma der Kometen	3
2.2	Bestrahlungsexperimente an Analogmaterialien	6
2.3	Kometensimulation	7
2.4	Feste Komponenten der Analogkörper	11
2.5	Heiße Chemie und Photochemie	13
3.	Experimenteller Teil	18
3.1	Materialien	18
3.2	Vakuum-UV-Quelle	19
3.3	Vakuumapparatur zur VUV-Bestrahlung	21
3.4	Durchführung der Bestrahlungsexperimente	25
3.5	Analysenmethoden und Geräteparameter	26
3.5.1	Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)	26
3.5.2	Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)	26
3.5.3	Gaschromatographie	28
3.6	Installation der VUV-Quelle in der Weltraum- simulationskammer der DLR-Köln	29
3.7	Dosisberechnung	32
3.7.1	Intensitätsbestimmung der VUV-Quelle	32
3.7.2	Berechnung der teilchenbezogenen Dosis	34
4.	Ergebnisse	38
4.1	Laborversuche in der Vakuumkammer	38
4.1.1	Substanzunabhängige Untergrundbestimmung	38
4.1.2	Übersicht über die durchgeführten Analysenmethoden	39
4.1.3	Bestrahlungsverhalten der Analogmaterialien	40
4.2	VUV-Bestrahlung in der Weltraumsimulationskammer	52

5.	Diskussion	55
5.1	Quellen- und Kammercharakteristik	55
5.1.1	Intensität der VUV-Quelle	55
5.1.2	Sublimationsverhalten der Proben im Vakuum	55
5.1.3	Beurteilung der Kammerexperimente und mögliche Veränderungen	56
5.2	Radiolyse der verschiedenen Feststoffe	57
5.2.1	Mineralien	57
5.2.2	Polymere	58
5.2.3	Kerogen	68
5.2.4	Adenin, Triazin	68
5.2.5	Guanidinhydrochlorid	69
5.3	Bedeutung der Ergebnisse für die Kometensimulation und die kosmische Chemie	70
6.	Zusammenfassung	73
7.	Literaturverzeichnis	75

Danksagung

1. Einleitung und Problemstellung

Gelangt ein Kometenkern, der mit großer Wahrscheinlichkeit aus locker gepackten Agglomeraten von diversen eisförmigen Stoffen (H_2O , CO , CO_2), Mineralien und organischen Feststoffen aufgebaut ist, auf seiner Umlaufbahn in Sonnennähe, kommt es zur Wechselwirkung mit der solaren Strahlung. Diese hauptsächlich aus Photonen, Protonen, Heliumkernen und Elektronen bestehende Strahlung liefert ein Energiespektrum, welches sowohl klassische thermische als auch suprathermische Reaktionen ermöglicht.

Die Kometensimulation versucht durch Übernahme geeigneter Systemparameter (tiefe Temperaturen, Vakuum) und Bestrahlungstechniken die kosmischen Verhältnisse im Labormaßstab anzunähern. Diese Experimente dienen zur Interpretation von Daten extraterrestrischer Untersuchungen (z.B. der Giotto-Mission), sollen aber auch zu neuen Erkenntnissen in der Kosmochemie führen. Der größte Teil der bislang durchgeführten Bestrahlungsexperimente simuliert den Wellenlängenbereich der Sonne ($\lambda > 250 \text{ nm}$) durch geeignete Lichtquellen und die hochenergetische Partikelstrahlung (keV- bis MeV- Bereich) durch Ionenimplantation in kondensierten Phasen auf Kryostatentalkfingern. Ziel solcher Untersuchungen ist es, sowohl Rückschlüsse auf die Konstitution und Entstehung der Kometen zu ziehen als auch die für die Evolution bedeutsame Möglichkeit der Bildung komplexer Moleküle aus einfachen Vorläufern aufzuklären.

Im Hinblick auf photochemische Reaktionen ist aber gerade der Wellenlängenbereich von 110 bis 200 nm (Vakuum-UV) von besonderem Interesse. In der vorliegenden Arbeit sollte eine Apparatur entwickelt werden, die bei den Kometensimulationsexperimenten (KOSI) in der großen Raumsimulationskammer der DLR-Köln neben den bislang durchgeführten Probenbestrahlungen mit Wellenlängen $\geq 250 \text{ nm}$, zusätzlich eine VUV-Bestrahlung eines Teils der Probe (spot) ermöglicht. Parallel dazu sollte zur Durchführung von Laborexperimenten eine kleine Vakuumkammer

($p \leq 10^{-6}$ mbar) für reine VUV-Bestrahlungen aufgebaut werden. Diese Kammer sollte eine Probenkühlung auf 77 K und die on-line Untersuchung der Gasphase mittels Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) gewährleisten. Die Bestrahlungen erfolgten dann an sogenannten Kometenanalogmaterialien. Auf Grund ihres Bestrahlungsverhaltens kann auf die kometare Relevanz des gewählten Analogansatzes geschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die festen Einzelsysteme der KOSI-Versuche (Mineralien, Kerogen) und einige für die Kometenforschung interessante organische Feststoffe (Polymere, N-haltige Verbindungen) untersucht werden. Neben der schon erwähnten massenspektrometrischen Beobachtung zur Bestimmung flüchtiger Stoffe, dienten off-line Analysen (IR-Spektrometrie, Gaschromatographie) zur Untersuchung der festen Rückstände.

Ziel dieser Arbeit war außerdem, anhand der nachgewiesenen Produkte festzustellen, ob neben den klassischen photochemischen Reaktionen auch heiße Reaktionen (Energie zwischen 1 und einigen 10 eV) stattfinden. Das Spektrum der hier verwendeten VUV-Quelle umfaßt den Wellenlängenbereich von 110 - 300 nm bzw. den Energiebereich von 11.3 - 4.2 eV. Durch Einbau eines Quarzfensters kann der Wellenlängenbereich < 170 nm ausgefiltert werden. Der Vergleich der durch hoch- bzw. niederenergetische Photonen entstandenen Radiolyseprodukte soll Aufschlüsse über mögliche heiße Reaktionen liefern. Es sollte die Leistungsfähigkeit der Vakuumkammer inklusive Analytik, die Bedeutung der Ergebnisse für die Kometensimulation und die Übertragbarkeit der beobachteten Effekte auf die kometaren Verhältnisse diskutiert werden.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Kern und Koma der Kometen

Die Herkunft der Kometen ist bis heute noch nicht geklärt. Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung und der Isotopenverhältnisse in stratosphärischen Staubpartikeln kometaren Ursprungs lassen auf ein Alter der Kometen von ca. 4.6 Milliarden Jahren schließen [1-3]. Dies läßt einen zeitlichen Zusammenhang der Entstehung von Sonnensystem und Kometen vermuten. Ein mögliches Szenarium zur Bildung der Kometen geht von einer Agglomeration von Eis- und Staub- Partikeln in der präsolaren Akkretionsscheibe aus. 1950 postulierte Oort [4] den Aufenthalt der Kometen in der nach ihm benannten Oortschen Wolke, die sich weit außerhalb der Jupiter- und Saturnumlaufbahnen befindet. Gravitationseinwirkungen interstellarer Körper haben offenbar einen Teil der Kometen auf sonnennahe Umlaufbahnen gebracht.

Nähert sich ein Komet der Sonne, so erwärmt sich seine Oberfläche, und es kommt zur Sublimation der Eiskörper, sowie zum Auswurf von mineralischen Staubpartikeln. Tab.1 zeigt als Beispiel die Gasproduktion des Kometen Halley.

Aus emittiertem Gas und Staub bildet sich die Koma des Kometen. Sie tritt in Wechselwirkung mit der solaren Photonenstrahlung und dem korpuskulären Sonnenwind, der hauptsächlich aus Wasserstoff- und Heliumkernen besteht (E_K ca. 1 bzw. 4 keV, [6]). Abb.1 zeigt die dabei entstehenden Wechselwirkungszonen und deren Entfernungen vom Kern. Die genaue Zusammensetzung der Kometenkerne ist nicht bekannt, da ihre Beobachtung in Sonnennähe durch die sich bildende Koma nicht möglich ist. Man geht davon aus, daß der Kern hauptsächlich aus Eiskörpern (H_2O , CO , CO_2 , evtl. auch NH_3 und CH_4) und Staubpartikeln mineralischer und/oder organischer Zusammensetzung besteht [7,8].

Tab.1: Giotto-Daten der Zusammensetzung der Koma des Kometen Halley relativ zum H_2O -Anteil [5]. ¹⁾Produktionsrate des Kerns, ²⁾Produktionsrate des Kerns plus CO-Quelle, ³⁾ Ionenspektrum, *) Vega 1-Daten zum Vergleich.

Molekül	Gasproduktionsrate relativ zu H_2O (80%)
CO	$0.05 \dots 0.07^{1)}$ $0.13 \dots 0.15^{2)}$
CO_2	≤ 0.035 $0.015^{*)}$
CH_4	≤ 0.07 $\approx 0.02^{3)}$
NH_3	≤ 0.1
N_2	≤ 0.02
H_2CO	$\approx 0.01^{*)}$

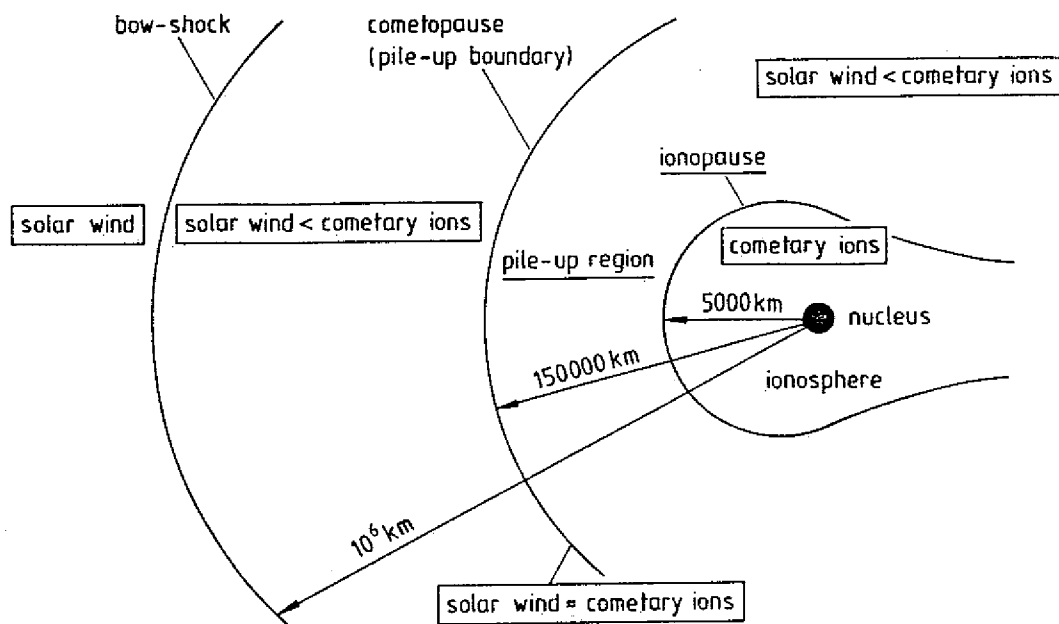


Abb.1: Wechselwirkungszone des Sonnenwindes mit den kometaren Ionen [6].

Sowohl Photonen als auch der Sonnenwind ermöglichen in der Kometenkoma eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Reaktionen. Neben der durch die UV-Strahlung ausgelösten Photodissoziation und Photoionisation wurden bislang nur thermische Reaktionen (insbes. Ionen-Molekülreaktionen) zur Erklärung des Chemismus benutzt. Vernachlässigt wurden bisher die im eV-Bereich möglichen suprathermischen (heißen) Reaktionen. Hochenergiephotonen bis ca. 10 eV und Sonnenwindpartikel sind in der Lage heiße Teilchen wie $\vec{H}$, $\vec{C}$, und $\vec{N}$ mit Energien > 1 eV zu bilden. Bei der Photodissoziation von H_2O -Molekülen beispielsweise erreichen die Wasserstoffatome eine max. Geschwindigkeit von $26 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ [9], was einer Energie von 3.5 eV entspricht. Bei Reaktionen mit den Komamolekülen kommt es über nicht-thermische Prozesse zu Produkten, die zum Aufbau von komplexen Molekülen oder Polymeren führen können. Als Ursache für die kernnahe CO-Quelle des Kometen Halley (Tab.1) wurde z.B. das aus $-CH_2O$ -Einheiten aufgebaute Polyoxymethylen diskutiert [10]. Außer den Gasphasenreaktionen finden auch Oberflächenreaktionen an Staub oder den Kometenkernen statt. Interessant in Bezug auf die Evolution ist der mögliche Aufbau von biogenen Molekülen oder deren Vorläufern.

Die Mechanismen, die die Kometenaktivität in Sonnennähe auslösen, sind noch weitgehend unbekannt. Sowohl die Sublimation des Eises von den Staub- und Kometenoberflächen, als auch die Ejektionen ganzer Eis- Staub- Agglomerate und das Zusammenwirken mit der solaren Strahlung sind bislang nicht geklärt. Zur Untersuchung dieser Sachverhalte wurden Experimente zur Simulation der kometaren Verhältnisse im Labor entwickelt. Gegenstand dieser Untersuchungen sind sogenannte Kometenanalogmaterialien, deren Existenz auf den Kometen nachgewiesen wurde bzw. diskutiert wird.

2.2 Bestrahlungsexperimente an Analogmaterialien

Zum besseren Verständnis kometarer Prozesse werden Experimente im Labormaßstab durchgeführt, die unter angenäherten Weltraumbedingungen (Vakuum, tiefe Temperaturen) die kosmische Bestrahlung relevanter Substanzen simulieren [11-21]. Als Analogon für die kosmische Partikelstrahlung nützt man nucleogene Teilchen (Kernrückstoßimplantation) und hochenergetische Zyklotronionen. Der elektromagnetische Anteil ist durch γ -, UV- und VIS-Strahlung zu simulieren. Die Analogmaterialien werden entweder als kondensierte Phasen auf Kryostatenkaltfingern (offenes Target), oder eingeschlossen in Küvetten (geschlossenes Target) in Kaltbädern bestrahlt. Auf diese Weise sind Unterscheidungen von Oberflächenprozessen und Vorgängen im Inneren eines Probenkörpers möglich.

Untersucht werden eisförmige Stoffe (H_2O , CO, CO_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , etc.) und einige Polymere [19] als Einzelsysteme oder Mischungen. So führt z.B. die Bestrahlung von Methaneis (offenes Target) mit $^3\text{He}^{2+}$ zu folgenden Produkten: Aliphaten, Olefine, Benzole und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) [13]. Da der Aufbau dieser Substanzklassen auch auf Kometenoberflächen möglich ist, implizieren diese Produkte wieder neue Analogmaterialien. Ein weiteres interessantes Experiment wurde von Greenberg et al. [11,12] entwickelt. Sie führten UV-Bestrahlungen ($\lambda \leq 200 \text{ nm}$) an kondensierten Eismischungen (10 K) durch. Die Atomanzahlverhältnisse O:C:N in den H_2O -, CO-, NH_3 -, CH_4 -Eiskörpern waren dem vermuteten kosmischen Verhältnis 6:3:1 angepaßt. Die Analyse der Gasphase und der gelblich gefärbten Rückstände ergab organische Moleküle wie Formaldehyd, Glykole, Amine und Amide. Diese Ergebnisse veranlaßten Greenberg, seine Theorie zur Evolution organisch ummantelter Staubkörner zu postulieren.

Bestrahlungsexperimente an festen Analogmaterialien wurden bislang kaum durchgeführt. So stellt eine systematische Untersuchung mineralischer- oder fester organischer Komponenten sicherlich eine Erweiterung der oben genannten Experimente dar.

2.3 Kometensimulation

Bei den früheren und gegenwärtig durchgeführten Simulations-experimenten wird der Einfluß von künstlicher Sonnenstrahlung (nahes UV bis VIS) auf Analogkörper untersucht [22-26]. Diese bestehen hauptsächlich aus Wassereis, vermischt mit geringeren Anteilen anderer "Eise" (CO_2 , CH_4), Mineralien und organischen Substanzen (Tab.2).

Tab.2: Typische Probenzusammensetzung bei Kometensimulations-experimenten am Beispiel der KOSI-Proben [27].

	insolation	average composition, weight %					
		$\text{H}_2\text{O-ice}$	$\text{CO}_2\text{-ice}$	$\text{CH}_3\text{OH-ice}$	minerals	carbon	kerogen
KOSI-3 (Nov. 1988)	41 h 1.3 SC	78	14	—	8*	0.08	—
KOSI-4 (May 1989)	36 h 0.65 SC	77	15	—	8*	0.07	—
KOSI-5 (Nov. 1989)	12 h 1.16 SC	70	17	4	9*	0.07	—
KOSI-6 (May 1990)	24 h 1.2 SC	42	15	—	38**	5	—
KOSI-7 (Jan. 1991)	34 h 1.3 SC	83	15	—	2***	0.07	2.7 % in 2 cm surface layer

* olivine, montmorillonite 9:1; ** 4.2:1; *** olivine only

Ein Teil dieser Versuche wird im Institut für Raumsimulation der DLR-Köln durchgeführt. Die dort aufgebaute Weltraumsimulationskammer (Abb.2) wird für die Kometensimulationsexperimente (KOSI) im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Kleine Körper im Sonnensystem" benutzt [28-30]. Die Insulationsversuche mit einer künstlichen Sonne werden von einem interdisziplinär zusammengesetzten Team in ca. halbjährlichen Abständen durchgeführt.

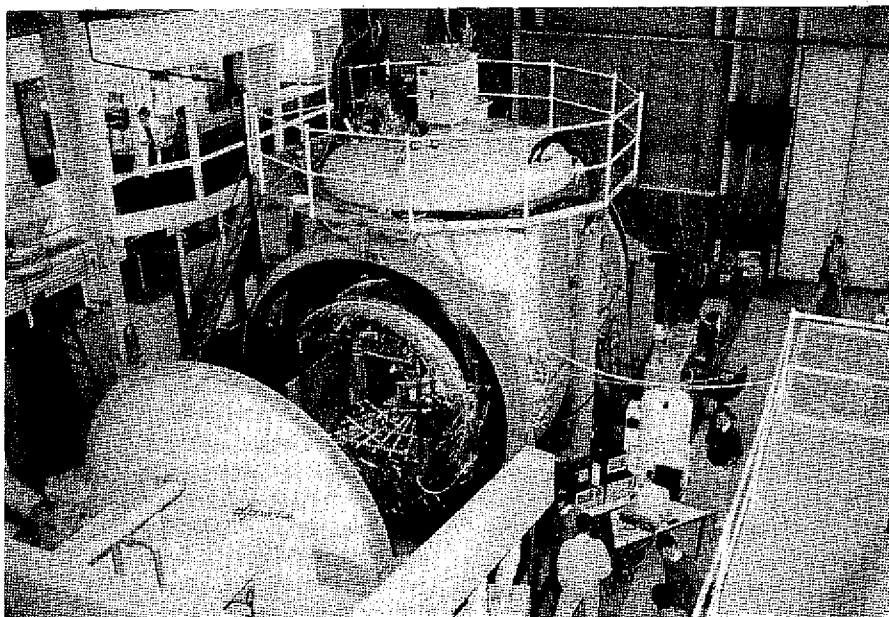


Abb.2: Geöffneter Weltraumsimulator des Instituts für Raum-
simulation der DLR-Köln [29].

Der Raumsimulator besteht aus einem horizontalen Zylinder ($l = 4.8 \text{ m}$, $\varnothing = 2.5 \text{ m}$). Das Innere der Kammer ist ausgelegt mit Kaltwänden, die durch einen LN_2 -Kreislauf versorgt werden (LN_2 : liquid nitrogen, engl. für Flüssigstickstoff). Die Simulation der Sonnenstrahlung erfolgt durch 10 gefilterte Xenon-Lampen ($P = 6.5 \text{ kW}$ pro Lampe), deren Strahl horizontal in die Kammer gerichtet ist. Abb.3 zeigt einen Vergleich von Sonnen- und Simulationspektrum. Die Xenon-Lampen erreichen eine Intensität bis zu 2 SC (solar constant: $H_0 = 1400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ im Abstand 1 A.U. (Astronomical Unit = mittl. Abstand Erde - Sonne)).

Ein Probenhalter ($\varnothing = 60 \text{ cm}$, $h = 30 \text{ cm}$) wird in der Kammer mit einer homogenen Mischung der Analogsubstanzen (Tab.2) gefüllt. Der Probentopf wird anschließend in der Mitte der Kammer an einer Aufhängung justiert und mit einer LN_2 -Kühlung verbunden (Abb.4). Die Probenoberfläche ist im allgemeinen 40° zur "Sonnennormalen" geneigt.

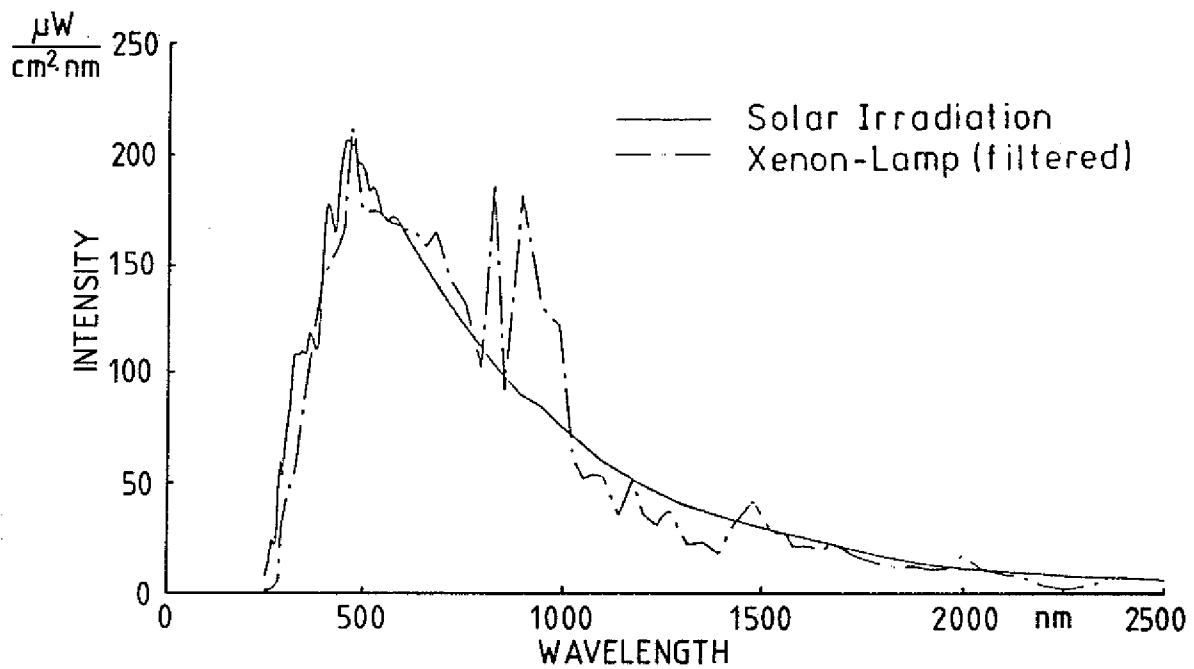


Abb.3: Vergleich des Spektrums der Xenon-Lampen der Raum simulationskammer mit dem der Sonne [29].

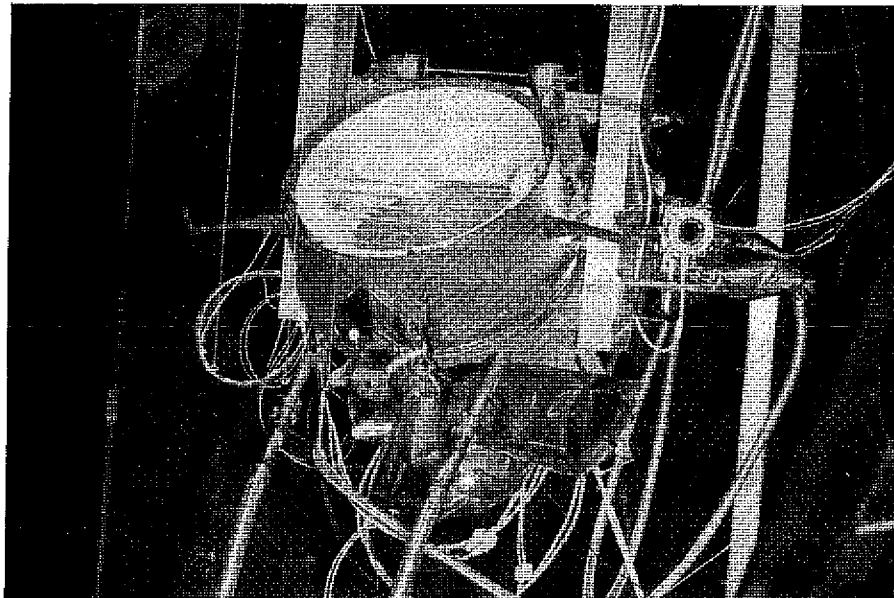


Abb.4: Probenbehälter im Weltraumsimulator [29].

Die verschlossene Kammer wird auf 10^{-6} Pa evakuiert und das Kühlsystem angeschlossen. Die Bestrahlung kann sowohl kontinuierlich als auch in Intervallen durchgeführt werden. Während des Experiments ist die visuelle Beobachtung der emittierten Probenpartikel möglich. Die Gasphase wird massenspektrometrisch analysiert. Innerhalb der Probe kann die Temperaturverteilung und der Gasdruck gemessen werden. Nach dem Herausnehmen der Probe schließen sich in einer N_2 -gespülten Glove Box mit LN_2 -Kaltbad (Abb.5) visuelle Inspektion, Reflektionsspektroskopie, Messung der Probenhärte durch Drillen und Probennahme für weitere Analysen an.

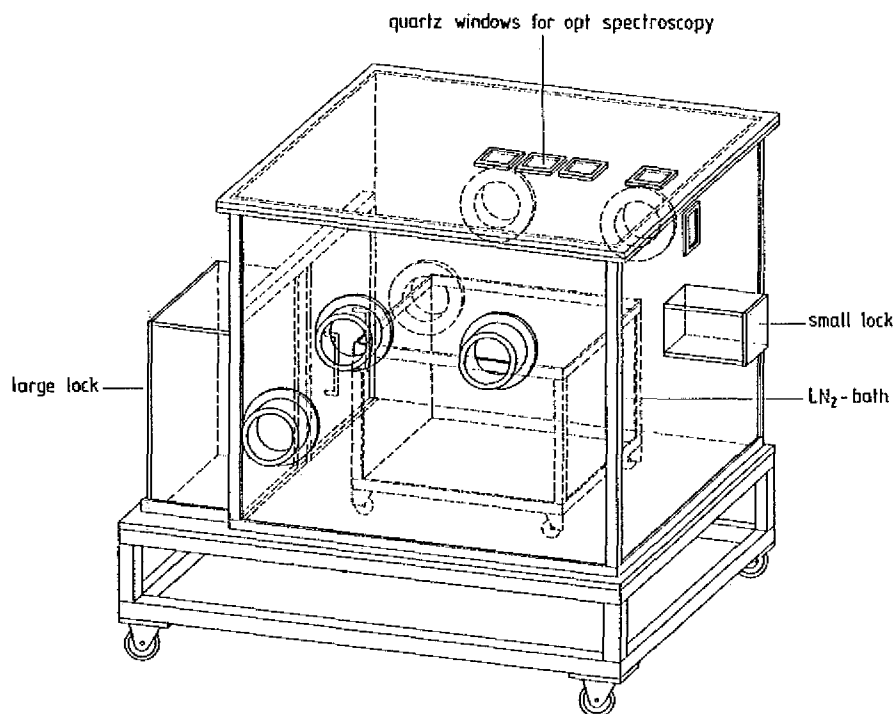


Abb.5: Glove Box zur Aufnahme des Kometenalogkörpers [27].

Wegen des beschränkten Wellenlängenbereiches der Xenon-Lampen, der Fokussierung durch Quarzlinen und einer partiellen Strahlführung durch Luft, wird in der Weltraumsimulationskammer der Wellenlängenbereich < 250 nm vollständig absorbiert (Abb.3). Zur Simulation des UV-Anteils der Sonne (Abb.6) sollte im Rahmen dieser Arbeit eine zusätzliche Bestrahlungsmöglichkeit eines Probenspots mit VUV-Photonen installiert werden.

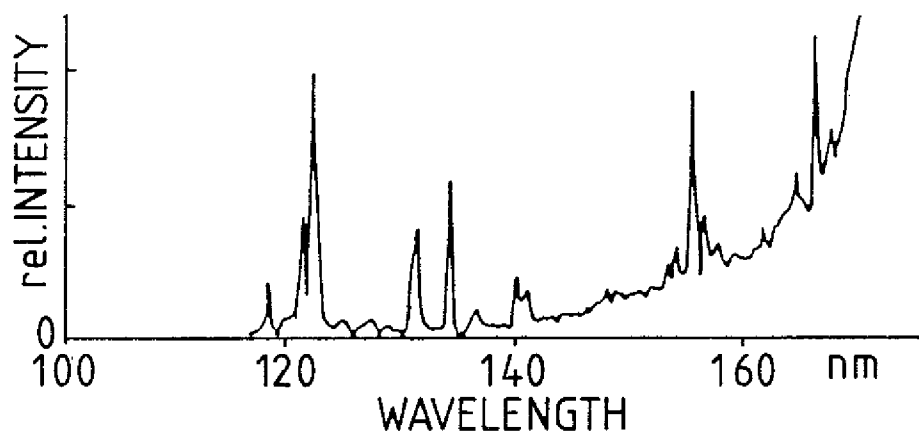


Abb.6: VUV-Banden im Sonnenspektrum [31].

2.4 Feste Komponenten der Analogkörper

Mineralien

Als erstes sollten die mineralischen Komponenten der KOSI-Versuche untersucht werden. Neben den schon bekannten katalytischen und adsorptiven Eigenschaften einiger Minerale ist die Frage, ob VUV-Photonen Abspaltungen von Molekülfragmenten der Oberflächen bewirken, von besonderem Interesse. Verwendet wurden zwei unterschiedliche Silikate: Olivin als Vertreter der Inselsilikate und die Schichtsilikate Montmorillonit und Kaolinit.

Polymere

Als Analogsubstanz für die auf den Kometenoberflächen vermuteten Polymere wurde aus einfachen $-CH_2-$ Einheiten aufgebautes Polyethylen eingesetzt. Es wurde ein LD-Polyethylen (PE) mit verzweigten Polymerketten und ein HD-Polyethylen mit extrem linearer Struktur (im weiteren als Polymethylen (PM) bezeichnet) ausgesucht. Ein weiteres interessantes Polymer ist das

schon erwähnte Polyoxymethylen (POM), das seit geraumer Zeit als ein typisches Polymer in Festkörpern des Weltraums diskutiert wird [10]. Es liegt in Form des aus Formaldehyd polymerisierten Paraformaldehyds vor, d.h. als Polyglykol mit terminalen OH-Gruppen: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$.

Kerogen

Kerogen wird hier als typisches Substanzgemisch hochsiedender Verbindungen aus der Natur verwendet, um einen komplexen, aber relativ stabilen organischen Festkörper (organic refractory) einzuführen. Kerogene werden häufig bei Simulationsexperimenten der Weltraumchemie eingesetzt. Definitionsgemäß besteht Kerogen aus sedimentärem organischem Material, das unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist [32]. Es hat sich aus organischer Biomaterie und deren Stoffwechselprodukten durch Einlagerung in Gesteins- und Sedimentschichten, insbes. Ölschiefer gebildet und zeigt daher eine große Bandbreite der Zusammensetzung. Kerogen ist aufgebaut aus Isoprenen, Steroiden, Terpenen, Carotinen und verschiedenen aromatischen Drei- u. Vierringsystemen. Diese Systeme enthalten S, O und N-Atome. Verbunden sind diese Ringstrukturen durch KW-Brücken, bestehend aus 17 bis 31 C-Atomen, sowohl gesättigter als auch olefinischer Art. Die einzelnen Struktureinheiten können eine molare Masse von ca. $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit ca. 1500 C-Atomen haben. Der Sedimentationsprozeß begann vor ca. 10^8 Jahren [33]. Interessant aus kosmischer Sicht ist die Tatsache, daß Kerogen und in Meteoriten gefundenes organisches Material fast die gleichen IR-spektroskopischen Eigenschaften besitzen [34].

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polycyclische Aromaten von Anthracen über Benzpyren und Coronen, bis hin zu teerigen Substanzen oder Ruß sind oft als organische Festkörper im Weltall diskutiert worden [35].

N-haltige Substanzen

Die wichtigste N-tragende Substanz ist sicherlich HCN, das als Festkörper nur schwer, und unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen, handhabbar ist. Roessler und Biel [36] zeigten an festem HCN bei 77 K, daß eine VUV-Bestrahlung bis zu 72 h eine 1 bis 5 μm dicke Schicht nicht veränderte. Im Rahmen dieser Arbeit bot sich die Untersuchung zyklischer Oligomere des HCN wie Triazin, Adenin und verwandter Substanzen (z.B. Guanidinhydrochlorid) an.

2.5 Heiße Chemie und Photochemie

Chemische Reaktionen, bei denen mindestens ein Reaktionspartner kinetische oder thermische Energien im Bereich 1 eV bis einige 10 eV einbringt, gehören zum Gebiet der suprathemischen bzw. heißen Chemie [6,37-40]. Bei thermischen, insbes. bei endothermen Reaktionen muß zur Bildung des Reaktionskomplexes eine bestimmte Aktivierungsenergie von einigen eV aufgebracht werden. Heiße Partikel führen diese Energie bereits mit sich und bringen sie in den aktivierten Übergangszustand der Reaktion ein (Abb.7).

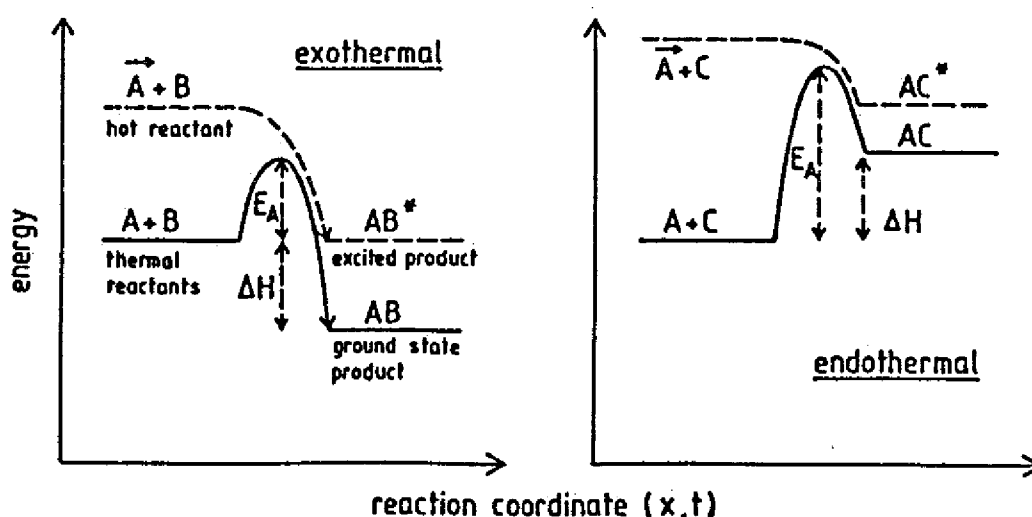
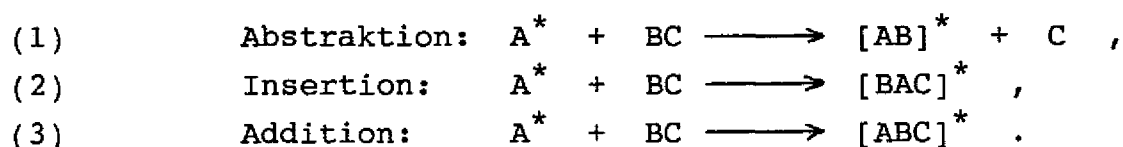


Abb.7: Reaktionsverlauf von exothermen und endothermen Reaktionen im Vergleich zu heißen Reaktionen [6].

So ist es möglich Reaktionsraten von $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ zu erreichen [9]. Die selben Reaktionen laufen über klassische thermische Prozesse nur sehr langsam oder überhaupt nicht ab. Die angeregten Reaktionsprodukte stabilisieren sich durch Energieabgabe an Nachbaratome. Besteht diese Möglichkeit nicht (z.B. in der Gasphase), kommt es zur Fragmentierung. Die drei bekanntesten Reaktionen sind:



Eine in der Nuklearchemie beliebte Methode zur Untersuchung der Reaktionen heißer Neutralteilchen mit Targetsubstanzen ist die Kernrückstoßimplantation. Die freiwerdende Energie während der Relaxationsphase der durch p-, n- oder $^3\text{He}^{2+}$ -Beschuß entstandenen angeregten Zwischenkerne, wird in Form von kinetischer Energie durch die Kernreaktionsprodukte abgeführt. Die Rückstoßenergien der Produktkerne können bis zu einigen MeV betragen, so daß sie aus ihren Bindungen freigesetzt werden. Im Energiebereich über einigen 10 eV sind chemische Bindungen instabil. Durch Wechselwirkung mit den Targetmolekülen verliert das heiße Teilchen entlang seiner Bahn Energie. Die heißen Atome werden zunächst ionisiert, erlangen aber durch die steigende Elektroneneinfangwahrscheinlichkeit bei abnehmender kinetischer Energie vor den heißen Reaktionen ihre Neutralität wieder. Ein wichtiger Effekt des Kernrückstoßes ist die Bildung von sekundären Teilchen, die durch die Primärprodukte gebildet werden und ihrerseits mit der Umgebung wechselwirken. Mechanistische Grundlage zum Aufbau komplexer Moleküle ist die von Roessler postulierte Mehrzentrenreaktion [13-15] in mit p und $^3\text{He}^{2+}$ bestrahlten Methaneis. Theoretische Berechnungen mit dem Stoßkaskadensimulationsprogramm MARLOWE ergaben, daß heiße C-Atome am Ende ihrer Bahnen in einem 1 nm-Radius bis zu 10 weitere sekundäre C-Atome bilden (Abb.8). Durch Energieübertragung, Radikalbildung und radiolytische Effekte wird

ein bestimmtes Volumenelement am Ende dieser Bahnen für ca. 10^{-12} s aktiviert, so daß bei Überschreiten einer kritischen Energiedichte in der Relaxationsphase die Möglichkeit zur Bildung von Polycyklen oder dreidimensional verknüpften Molekülen besteht.

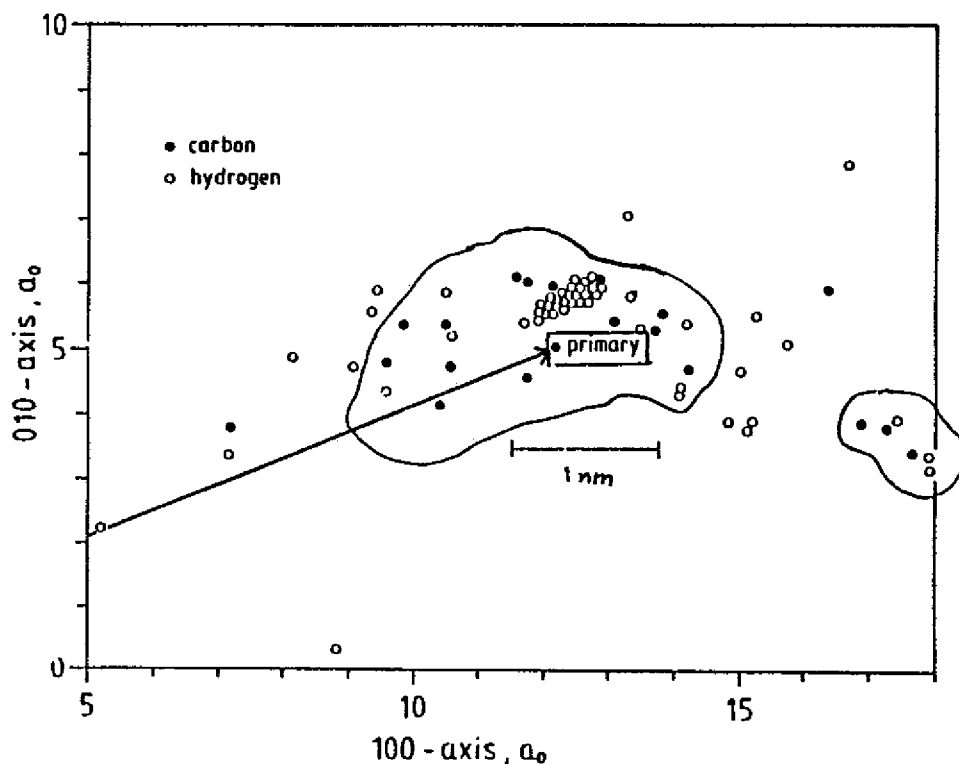


Abb.8: MARLOWE-Computersimulation eines 1 keV-C-Atoms am Ende seiner Bahn in CH₄(s) [41].

Photodissoziationsprozesse hochenergetischer Photonen führen ebenso zur Bildung heißer Teilchen. Vergleicht man bei thermischen Reaktionen Maxwell-Boltzmann-Verteilung und Reaktionsquerschnitt (Abb.9), sind nur die Partikel reaktionsfähig, die sich im hochenergetischen Schwanz der Boltzmann-Verteilung befinden. Energien heißer Photodissoziationsprodukte liegen dagegen voll im Bereich der Reaktionsquerschnittkurve.

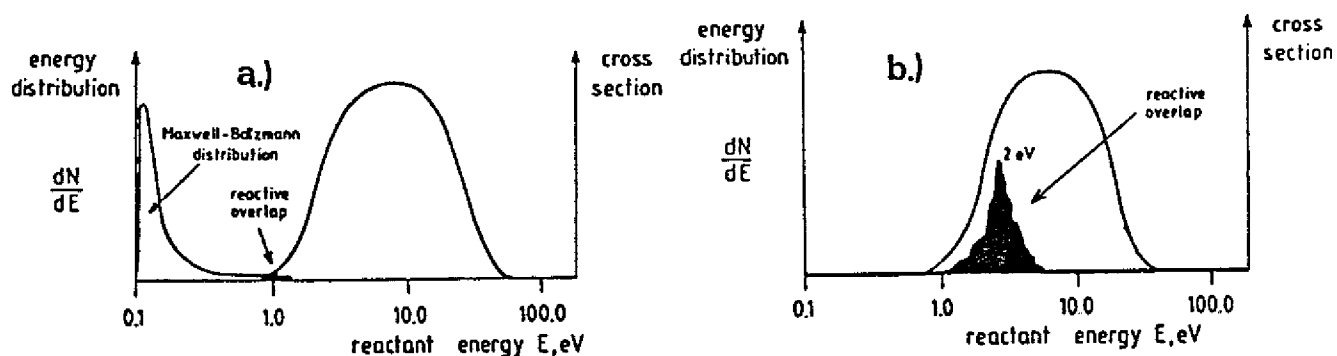


Abb.9: a) Überlappung von Boltzmann-Verteilung und Reaktionsquerschnitt, b) Überlappung der Energieverteilung von Photodissoziationsprodukten u. Reaktionsquerschnitt [6].

Die Überschußenergien dieser Atome bzw. Molekülfragmente liegen im Bereich $E < 10$ eV (Tab.3), so daß im Gegensatz zur Kernrückstoßimplantation nur das primär gebildete Teilchen energetisch die Möglichkeit hat, heiße Reaktionen einzugehen.

Übertragen auf die kometa ren Verhältnisse ist der VUV-Anteil der Sonnenstrahlung (Abb.6) in der Lage solche heißen Photodissoziationsprodukte in der Kometenkoma zu bilden. Im Wellenlängenbereich 110 - 200 nm besitzen die Photonen Energien von 11.3 - 6.2 eV. Abb.10 zeigt den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie.

Tab.3: Photodissoziationsprozesse mit Schwellenenergien und Überschußenergien [42,43].

photodissociation			excess energy eV
NO	$\leq 191 \text{ nm} \rightarrow$	N + O	1.8
H ₂ O	$\leq 186 \text{ nm} \rightarrow$	H + OH	1.9
HCN	$\leq 195 \text{ nm} \rightarrow$	H + CN	4.3
CO ₂	$\leq 194 \text{ nm} \rightarrow$	O + CO	5.5
NH ₃	$\leq 317 \text{ nm} \rightarrow$	H + NH ₂	2.0
CH ₄	$\leq 280 \text{ nm} \rightarrow$	H + CH ₃	5.9
O ₂	$\leq 175 \text{ nm} \rightarrow$	O + O	1.3

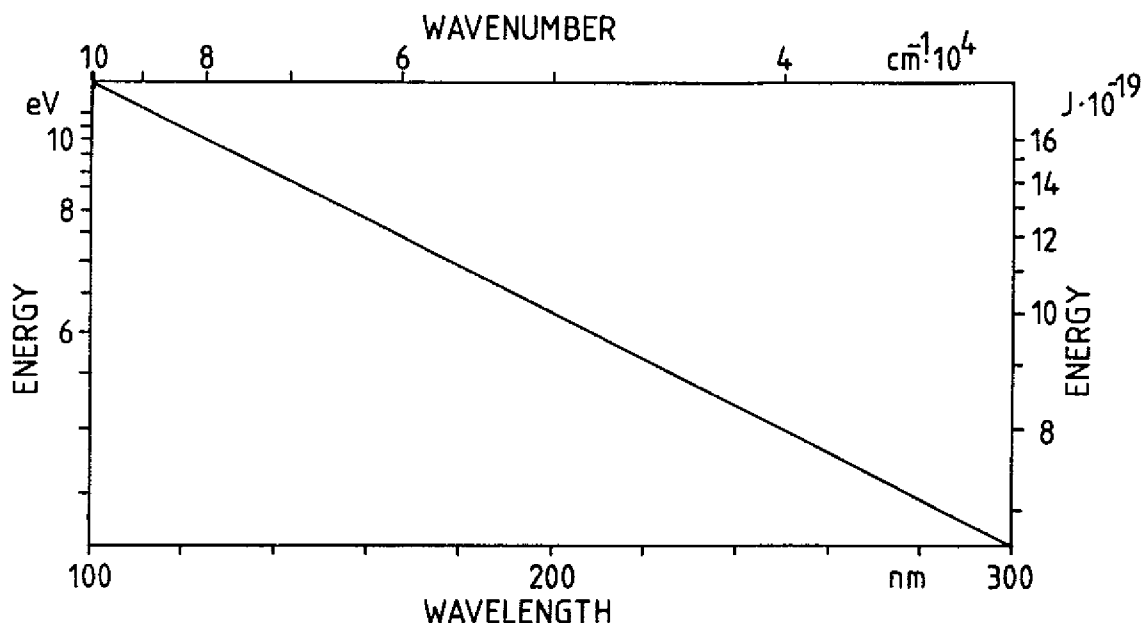


Abb.10*): Zusammenhang zwischen Wellenlänge, Wellenzahl und Energie von Photonen.

Zur Untersuchung dieser Prozesse an festen Analogmaterialien sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut werden, die Bestrahlungsexperimente mit einer VUV-Quelle ermöglicht. Durch Ausblenden des Wellenlängenbereiches $< 170 \text{ nm}$ sollte anhand der Reaktionsprodukte festgestellt werden, ob neben den klassischen photochemischen Reaktionen (Tab.4) auch heiße Reaktionen möglich sind.

Tab.4: Photochemische Reaktionen eines angeregten Moleküls.

(4)	Radikalbildung:	ABC^*	$\longrightarrow$	$\text{AB}^\cdot + \cdot\text{C}$
(5)	Molekülbildung:	ABC^*	$\longrightarrow$	$\text{E} + \text{F}$
(6)	Umlagerung:	ABC^*	$\longrightarrow$	ACB
(7)	Isomerisierung:	ABC^*	$\longrightarrow$	ABC'
(8)	H-Abstraktion:	$\text{ABC}^* + \text{R-H}$	$\longrightarrow$	$\text{ABC-H} + \text{R}^\cdot$
(9)	Dimerisierung:	ABC^*	$\longrightarrow$	$(\text{ABC})_2$
(10)	Anregungsübertragung:	$\text{ABC}^* + \text{D}$	$\longrightarrow$	$\text{ABC} + \text{D}^*$

*) Im folgenden sind einige eigene Abbildungen und Tabellen in Englisch verfaßt, da sie im Rahmen anderer Publikationen verwendet werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Anorganische Stoffe

Tab.5: Zusammensetzung und Korngröße der eingesetzten Mineralien.

DUNIT/Aheim	84-91% Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Norwegen	5-11% Orthopyroxene	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
	1,7-2,2% Chlorite	$(\text{Mg,Fe})_5(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0,1-0,4% Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	1,0-1,5% Serpentin	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
	0,5% Spinelle	$(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_4$
	Korngröße	$< 5\mu\text{m}$
CHINA CLAY	$> 90\%$ Kaolinit	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
Supreme	(Polymorph)	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Cornwall	Korngröße	$< 2\mu\text{m}$
ASB-BENTONIT	93% Montmorillonit	$(1/2\text{Ca,Na})_{2/3}(\text{Al,Mg})[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	3% Feldspat	$\text{K/NaAlSi}_3\text{O}_8$
	2% Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$
	1% Cristoballit	SiO_2
	Korngröße	$< 35\mu\text{m}$

Die Mineralien wurden vom Institut für Planetologie der Universität Münster zur Verfügung gestellt.

Die Dichte beträgt für DUNIT: $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,
für CHINA CLAY Supreme: $1.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,
für ASB-BENTONIT: $1.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Das als Standardsubstanz verwendete Magnesiumoxid war p.a. (97 %) von Fa. Merck mit Korngrößen $< 2 \mu\text{m}$.

Organische Stoffe

Tab.6: Organische Probesubstanzen.

SUBSTANZ	HERSTELLER bzw. HERKUNFT	TYP	KORNGRÖSSE μm	DICHTE g cm^{-3}
POLYMETHYLEN	ROW-Köln	LUPOLEN HD 6080 M	50 - 500	0,48
POLYETHYLEN	ROW-Köln	LUPOLEN LD 1800 S P 15	50 - 500	0,49
PARA - FORMALDEHYD	MERCK	p.a. (>95%)	1 - 10	1,05
KEROGEN	Messel, BRD Ölschiefer (erh.v. ICH5 JÜL)	HCl u. HF ausgewaschen	<10	0,46
ADENIN	MERCK	p.a. (>98%)	1 - 10	0,82
TRIAZIN	MERCK	p.a. (98 %)	<50	1,12
GUANIDIN-HCl	FLUKA AG	p.a. (>99%)	<20	0,84

Wegen der sich stark unterscheidenden Korngrößen wurde die Dichte der pulverigen Proben bestimmt. Die Substanzen wurden in einer Matriz mit bekanntem Durchmesser ausgewogen und mit einem Stempel gepreßt. Zur Bestimmung des Probenvolumens konnte die Stempellänge mit einer Mikrometerschraube gemessen werden.

3.2 Vakuum-UV-Quelle

Für die VUV-Bestrahlung bei den Laborexperimenten und in der großen Simulationskammer wurde das Modell L1835 der Firma Hamamatsu verwendet. Die Erzeugung der VUV-Photonen erfolgt durch kontinuierliche Bogenentladung zwischen Kathode und Anode an D_2 -Molekülen in einer Niederdruckkammer. Ein MgF_2 -Fenster ermöglicht den Strahlaustritt für Wellenlängen $> 110 \text{ nm}$. Zur

Fokussierung des divergenten VUV-Strahls wurde eine konvexe MgF_2 -Linse (Fa. Korth, Kiel) mit einer Brennweite $f = 101.3 \text{ mm}$ vorgeschaltet. Zum Betrieb der Lampe ist der Anschluß an einen Kühlkreislauf erforderlich. Die zum Starten der Quelle notwendige Spannungsversorgung stammt ebenfalls von der Fa. Hamamatsu (Typ C1316).

Betriebsparameter der L1835:

Leistung:	200 W,
Anodenspannung:	270 V (Aufheizphase), 130 V (Dauerbetrieb),
Anodenstrom:	1.0 A,
Filamentspannung:	8 V (Aufheizphase), 5 V (Dauerbetrieb),
Kühlmitteldurchfluß:	$1.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Abb.12 zeigt das Spektrum der L1835 im Bereich 100 bis 300 nm. Neben der schwachen Lyman α -Linie des Deuteriumatoms bei 128 nm zeigt das Spektrum zwei intensive Moleküllinien bei 161 und 163 nm und das bei 165 nm beginnende Kontinuum mit seinen Maxima bei 180 und 240 nm [44]. Zum Ausblenden des Wellenlängenbereiches $< 170 \text{ nm}$ wird eine 2 mm dicke Quarzscheibe (Suprasil) vor die Quelle gelegt, welche die hochenergetischen Photonen bis zu dieser Schwelle absorbiert (Zur Dosimetrie s. Abschn.3.7).

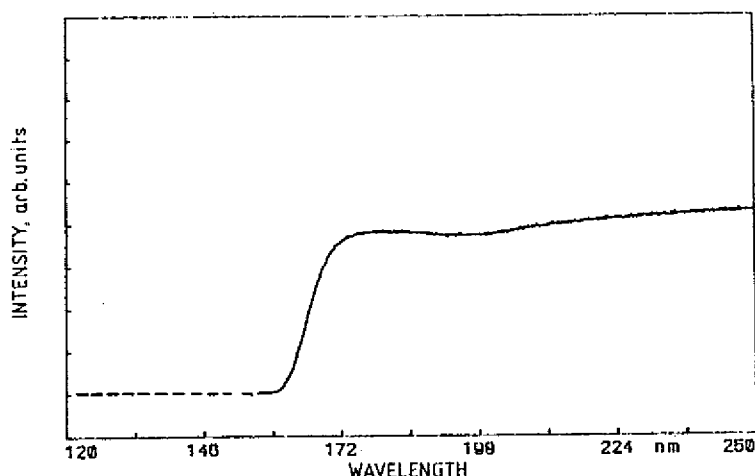


Abb.11: Durchlässigkeit der 2mm Quarzscheibe (Suprasil).

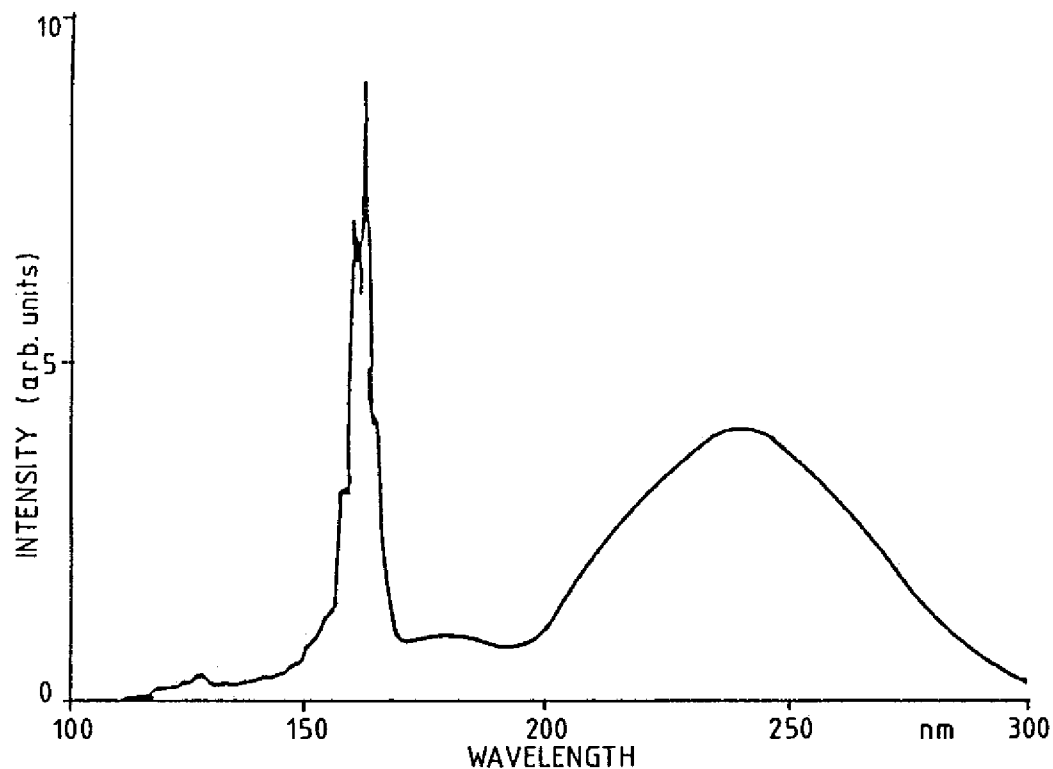


Abb.12: Emissionsspektrum der L1835.

3.3 Vakuumapparatur zur VUV-Bestrahlung

Zur Durchführung der Bestrahlungsexperimente mußte eine Vakuumkammer aufgebaut werden, die folgende Möglichkeiten bietet:

- Herstellung eines Vakuums ($p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar),
- LN_2 -Probenkühlung,
- kontinuierliche Analyse der Gasphase mittels Quadrupolmassenspektrometrie,
- Optimierung der optischen Geometrie,
- Kontrolle von Druck und Temperatur während des Kammerbetriebs,
- visuelle Inspektion der Probenoberfläche.

Aufbau

Die Vakuumkammer (Abb.13 u 14) besteht aus einem Edelstahlzylinder ($\emptyset = 25 \text{ cm}$, $h = 26 \text{ cm}$), der mit Boden- und Deckelflansch verschließbar ist. Entlang des Umfangs sind mittig die Anschlußflansche für Pumpsystem, Massenspektrometer und Glasfenster angeschweißt. Das Pumpsystem besteht aus einer vorgeschalteten LN_2 -Kühlfalle (Fa. Leybold), einer Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold, Typ: Turbovac 360CSV), einer zweiten LN_2 -Kühlfalle (Fa. Leybold) und einer Ölrotationsvorpumpe (Fa. Welch, Typ: 1402). Zwischen der ersten Kühlfalle und der Vakuumkammer ist ein Zugschieber (shutter) geschaltet, der die Trennung von Pumpsystem und Kammer gestattet. Die Belüftung der Apparatur erfolgt durch einen Gasanschluß an der Turbomolekularpumpe. Belüftet wurde mit N_2 (99.9995%, Fa. Linde), um Wandkontaminationen durch H_2O , CO_2 und O_2 zu verhindern.

Am gegenüberliegenden Anschluß ist das Massenspektrometer installiert. Die Ionenquelle des Spektrometers ragt ca. 5 cm in das Kammerinnere.

Probenhalter und Probenkühlung sind miteinander an der Bodenplatte montiert. Ein als Probenhalter dienender Kupferblock ($\emptyset = 30 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$) ist fest mit einer Zweifach-Cu-Rohrdurchführung verlötet. Das Innere des Cu-Blocks ist so ausgebohrt, daß ein vakuumdichter Durchfluß über die Rohrleitungen möglich ist. Diese Probenhalterung ragt in die Mitte der Kammer hinein und ist von außen an einen Flansch mit Cu-Dichtring angeschraubt. Die Position der Probenhalterung ist so gewählt, daß die Probenoberflächen während der Bestrahlungen von außen beobachtet werden können. Zur Messung der Probenhaltertemperatur ist ein Platinwiderstand (Meßbereich: 77 - 220 K, Fa. Leybold) in eine Bohrung des Cu-Blocks eingeklebt. Als Klebstoff wurde das Zweikomponenten-Epoxidharz STYCAST verwendet. Diese Harze sind vakuumdicht, elektrisch isolierend und haben eine gute Wärmeleitfähigkeit. Cu-Leitungen verbinden den Pt-Widerstand über eine vakuumdichte Meßstromdurchführung mit einem Ohmmeter. Außerdem ist an der Bodenplatte eine Vakuumsonde angeflanscht, die mit einem Druckmeßgerät verbunden ist.

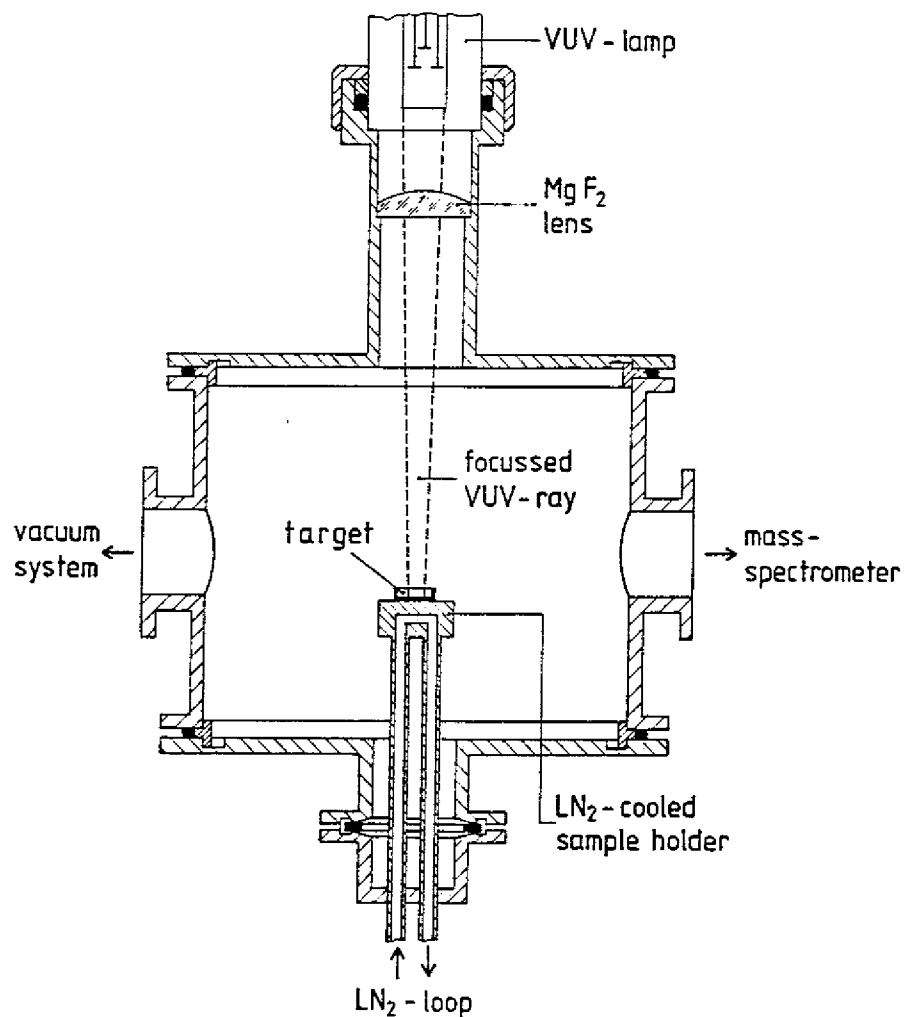


Abb.13: Schnitt durch die Vakuumkammer.

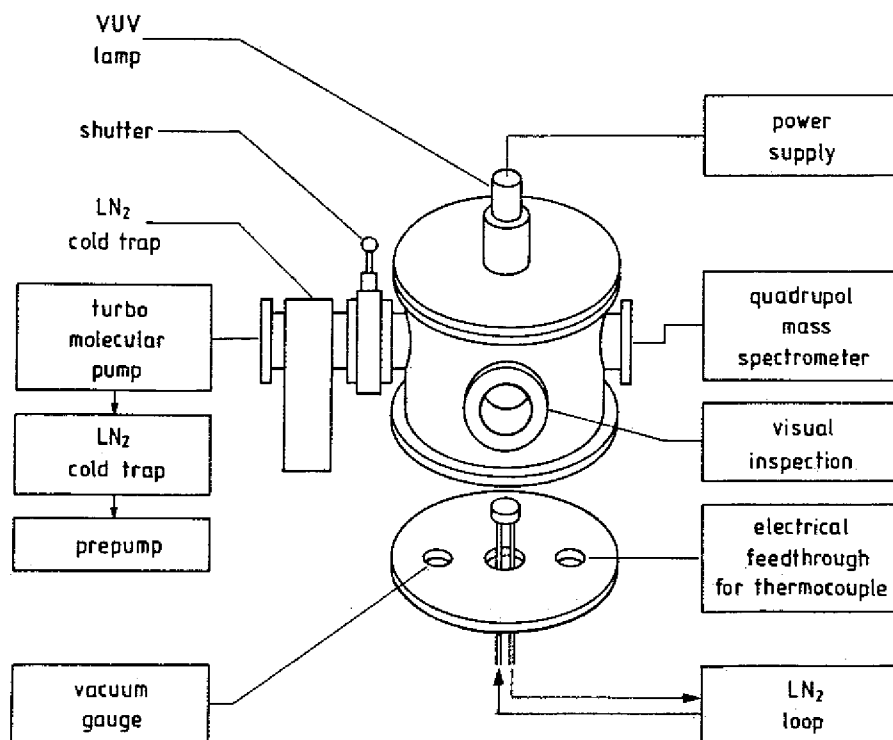


Abb.14: Peripherie der Vakuumkammer.

Der Kühlmittelzulauf ist von außen über ein thermisch isoliertes Stahlrohr mit einem LN_2 -Dewargefäß (100 l) verbunden. Am Hebelsystem der Kanne ist ein Ventil befestigt, welches im geschlossenen Zustand den Druckausgleich mit der Umgebung verhindert. Der sich langsam aufbauende Innendruck (ca. 1.1 bar) reicht aus, um das LN_2 durch die Probenhalterung zu drücken. Ist der Kühlmitteldurchfluß konstant, kann durch Öffnen des Ventils der Volumenstrom (ca. 5 l/h) reguliert werden. Überschüssiges LN_2 wird am Ende der Abflußleitung aufgefangen und zum Nachfüllen der Kühlfallen verwendet.

Vergoldete Cu-Schalen (Innendurchmesser = 12mm, Höhe = 3mm) dienten zur Aufnahme der Analogsubstanzen. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs wurden die Probenschalen mit einer Leitsilberdispersion (Fa. Emetron) auf dem Probenhalter befestigt.

Die Lampenhalterung für die VUV-Quelle ist am Deckelflansch angeschweißt. Bei der Auslegung war darauf zu achten, daß die Positionierung von Quelle und MgF_2 -Linse zu einer optimalen Strahlausnutzung auf den Probenoberflächen ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) führen sollte. Unter den geometrischen Bedingungen der Kammer konnte der VUV-Strahl zu einem Fokus von 8 mm Durchmesser gebündelt werden. In einem Vorversuch wurden auf einer optischen Bank durch Variation der Abstände zwischen Quelle und Linse die jeweiligen Entfernungen zum abgebildeten Fokus bestimmt. Als optimal erwies sich folgende Anordnung:

VUV-Quelle $\longleftrightarrow$ 40 mm $\longrightarrow$ Linse $\longleftrightarrow$ 320 mm $\longrightarrow$ Fokus .

Bei der Herstellung der Lampenhalterung war auf die Umsetzung dieser optischen Geometrie zu achten. Ein Edelstahlrohr wurde von innen so ausgedreht, daß die Auflageflächen für Quelle und Linse 40 mm auseinanderlagen. Die Rohrlänge war durch den Abstand Linse - Probenhalterung bestimmt. Mit einer Überwurfmutter, Gummidichtung und Spannring läßt sich die Quelle vakuumdicht installieren.

Alle Vakuumbauteile der Bestrahlungskammer stammen von der Firma Leybold. Die Flanschanschlüsse werden jeweils über Zentrierring und Fluor-Kautschuk-Ring abgedichtet.

3.4 Durchführung der Bestrahlungsexperimente

Die pulverförmigen Proben wurden mit einem Stahlstempel in die Probenschalen gepreßt, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten (Schichtdicke: ca. 0.2 - 2 mm). Auf diese Weise läßt sich das Reflektionsverhalten der IR-spektrometrisch untersuchten Probenoberflächen verbessern. Die Probenschalen wurden durch die geöffnete Kammer eingeführt und auf dem Probenhalter positioniert.

Nach einer Pumpzeit von ca. 12 Stunden konnte die Kammer bei gefüllten Kühlfallen auf einen Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert werden. Vor Beginn der Bestrahlungsexperimente wurden bei diesem Arbeitsdruck Blindversuche ohne Probesubstanzen durchgeführt, um den durch die Restgase verursachten Untergrund massenspektrometrisch zu bestimmen. Zusätzlich mußten Blindversuche mit den Probesubstanzen ohne Bestrahlung durchgeführt werden, um eventuelle Effekte des reinen Kammerbetriebs, z.B. Adsorption und Sublimation flüchtiger Stoffe, zu bestimmen.

Einige Proben wurden bei Raumtemperatur ($T = 293\text{K}$) bestrahlt. Diese Bestrahlung erfolgte so lange, bis die Intensitäten der Massenpeaks konstant blieben (ca. 15 min). Danach wurde der Strahl abgeschaltet, der Probenhalter auf 80 K heruntergekühlt und die Bestrahlung fortgesetzt. Die meisten Proben wurden allerdings nur in der Kaltphase bestrahlt. Zu jedem Zeitpunkt der Experimente konnten Massenspektren aufgenommen werden. Nach Abschalten der VUV-Quelle und Unterbrechen der Kühlung erfolgte die kontinuierliche Aufnahme der Massenspektren während der Aufwärmphase (ca. 1 Stunde). Bei Raumtemperatur wurden die Pumpen ausgeschaltet, die Kammer mit Stickstoff belüftet und geöffnet. Die entnommene Probe wurde in einem Vakuumexsikkator bis zur weiteren analytischen Untersuchung aufbewahrt.

3.5 Analysenmethoden und Geräteparameter

3.5.1 Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)

Das verwendete Quadrupolmassenspektrometer der Firma Balzers ist aus drei Einheiten aufgebaut:

- Steuereinheit QMG 420:

Massenbereich:	0 - 200 u,
Auflösung:	5 s pro Masseneinheit,
Nachweisgrenze:	$p = 10^{-11}$ mbar,

- Massenfilter QME 112,

- Analysator QMA 120 mit Axial-Ionenquelle und Faraday-Detektor:

Elektronenenergie: 70 eV.

Da die Ionenquelle ins Kammerinnere reichen sollte, konnte ihr kein eigenes Vakuumsystem vorgeschaltet werden.

Die Massenbereiche wurden substanzabhängig variiert. Da der Partialdruck der Kondensate temperaturabhängig ist, war es von Vorteil, zu Beginn der Aufwärmphase den Massenbereich der kleinen Massenwerte zu beobachten und diesen Bereich mit steigender Temperatur den sublimierenden Teilchen anzupassen. Die Peakhöhen geben relative Teilchenintensitäten wieder.

3.5.2 Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)

Bei einer Eindringtiefe der VUV-Photonen von ca. 1 μm konnten die Bestrahlungseffekte in den Rückständen nur an den Oberflächen nachgewiesen werden. Bei der hier angewandten Methode handelt es sich um die Messung der von der Probenoberfläche diffus reflektierten IR-Strahlung (diffuse reflectance). Der

IR-Strahl wird über ein Spiegelsystem ("Praying Mantis", Fa. Harrick, Abb.15) auf die Probenoberfläche geleitet. Die reflektierten Strahlen werden von zwei Hohlspiegeln gesammelt und in das FT-IR-Gerät zurückgeleitet.

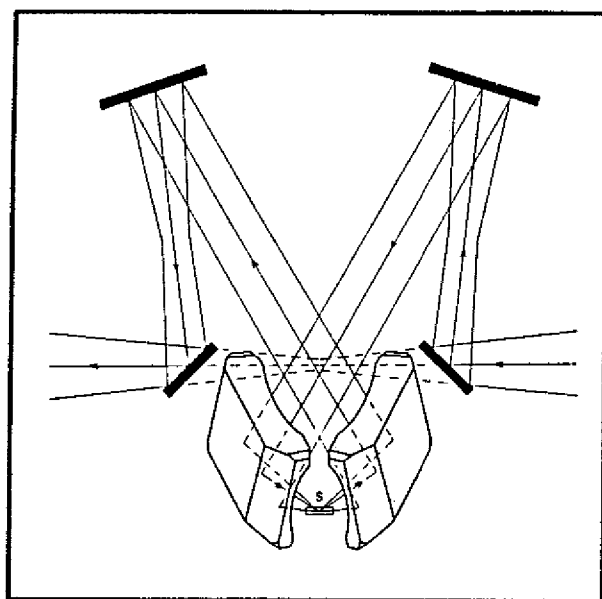


Abb.15: "Praying Mantis" - Einheit zur Messung der diffusen Reflektion.

Die Probenschalen waren so gearbeitet, daß sie genau in den Probenhalter der Spiegeleinheit passten. So war es möglich, die Spektrenaufnahmen der bestrahlten Proben an unveränderten Oberflächen durchzuführen. Zusätzlich wurde versucht, Oberflächenbereiche mit einer Pinzette abzutragen, und aus diesen Proben KBr-Pellets zur Transmissionsmessung herzustellen. Die Tatsache, daß die Spektren der bestrahlten und unbestrahlten Proben bei dieser Methode keine Unterschiede zeigten, läßt auf einen Verdünnungseffekt schließen. Der Anteil der unveränderten Moleküle schien trotz vorsichtiger Oberflächenabtragung in den Pellets stark zu überwiegen.

Die Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ DX300, aufgenommen.

Geräteparameter:

Anzahl der akkumulierten scans pro Spektrum:	20,
Aufnahmezeit pro scan:	2 s,
Auflösung:	2 cm^{-1} ,
Detektorverstärkung:	32 - 128 fach.

3.5.3 Gaschromatographie

Die bestrahlten Substanzen wurden nach der IR-Untersuchung in einem abgedichteten Pyrex-Glasrohr ca. 45 minutenlang bei 150°C ausgeheizt, eine Gasprobe über ein Septum mit einer Spritze entnommen und injiziert.

Der verwendete Gaschromatograph der Firma Shimadzu, Typ GC-9A, ist mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einer programmierbaren Temperaturregelung ausgerüstet.

Trennparameter:	Säulenmaterial:	Glas,
	Füllmaterial:	Poropak Q, 50 - 80 mesh,
	Säulendurchmesser:	D = 6 mm, d = 3 mm,
	Säulenlänge:	3 m,
	Injektionsvolumen:	250 μl ,
	Trägergas:	He, 40 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$,
	Anfangstemperatur:	10°C (CO ₂ -Kühlung),
	Endtemperatur:	150°C,
	Temperaturgradient:	10K $\cdot\text{min}^{-1}$.

Eine vorher durchgeführte Eichung unter diesen Bedingungen, ergab für organische Substanzen mit steigender C-Anzahl die folgenden Retentionsbereiche.

Tab.7: Retentionszeiten organischer Substanzen mit steigender C-Anzahl.

C-Anzahl pro Molekül	Retentionszeiten (min)
3	16 - 22
4	22 - 26
5,6	26 - 36
7,8,9	36 - 60

Da die genaue Struktur der eventuell auftretenden Produkte nicht vorhersehbar, und deshalb eine substanzspezifische Eichung nicht möglich war, konnten Aussagen über Kettenlängen und Produktverteilungen gemacht werden.

3.6 Installation der VUV-Quelle in der Weltraumsimulationskammer der DLR-Köln.

Um die VUV-Bestrahlung in der Simulationskammer (s.Abschn.2.3) durchzuführen, mußte ein System entwickelt werden, das eine optimale Strom- und Kühlmittelversorgung der Lampe von außen gewährleistet, ohne das Vakuum während des Kammerbetriebs zu beeinträchtigen. Zum anderen mußte die Quelle nahe genug an der Probe installiert werden, weil der VUV-Strahl trotz Fokussierung mit einer MgF_2 -Linse über größere Distanzen stark divergiert. Abb.16 zeigt die Anordnung im Inneren der Kammer. Die Quelle befindet sich vakuumdicht in einem Stahlbehälter (Abb.17). Dieses Containment ist im Inneren der Kammer an einem Rahmensystem oberhalb der "Sonnennormalen" verschraubt. Die Distanz zwischen Quelle und Probenoberfläche beträgt 1.2 bis 1.5 m. Ein kreisrunder Spot ($\varnothing = 6$ cm) konnte unter diesen Bedingungen auf der Probe abgebildet werden. Die Versorgungsleitungen für Strom und Kühlmittel befinden sich in einen 6 m langen biegsamen Stahlschlauch, der vakuumdicht am Kühlmantel der Kammer vorbei durch den Deckelflansch geführt wird. Abb.18 zeigt die Strom- und Schlauchdurchführung.

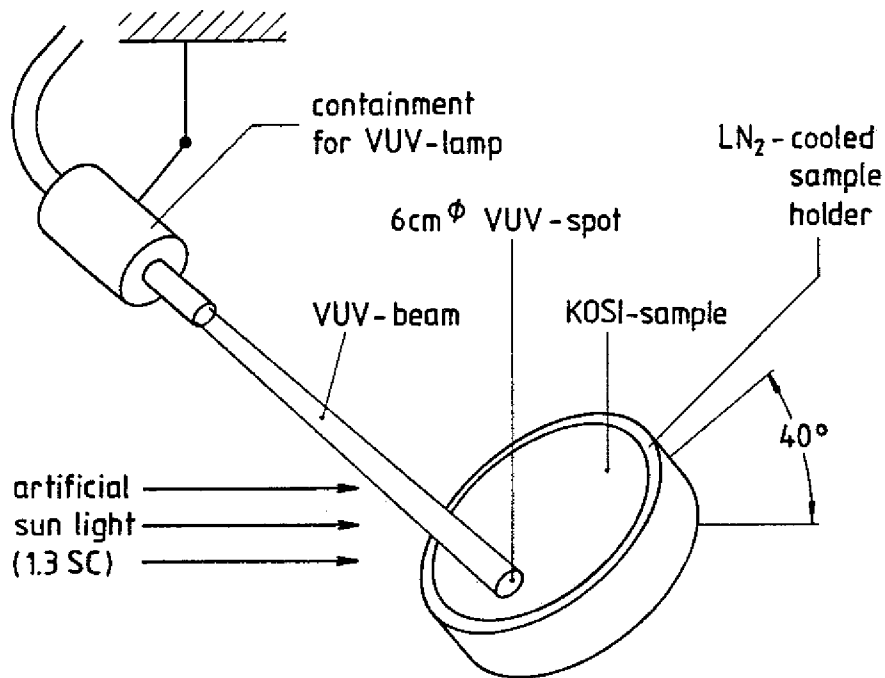


Abb.16: Schematische Anordnung zur VUV-Bestrahlung.

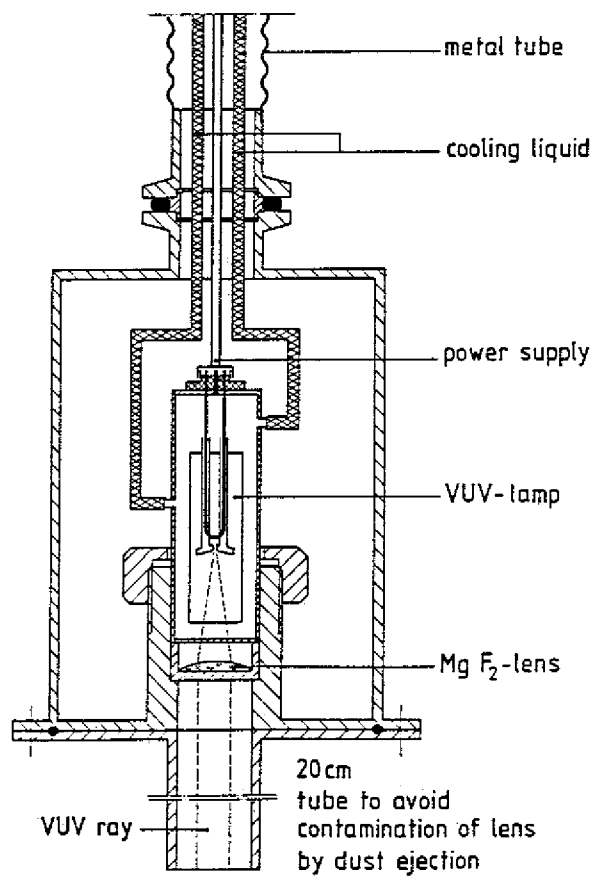


Abb.17: Edelstahl-Containment der VUV-Quelle.

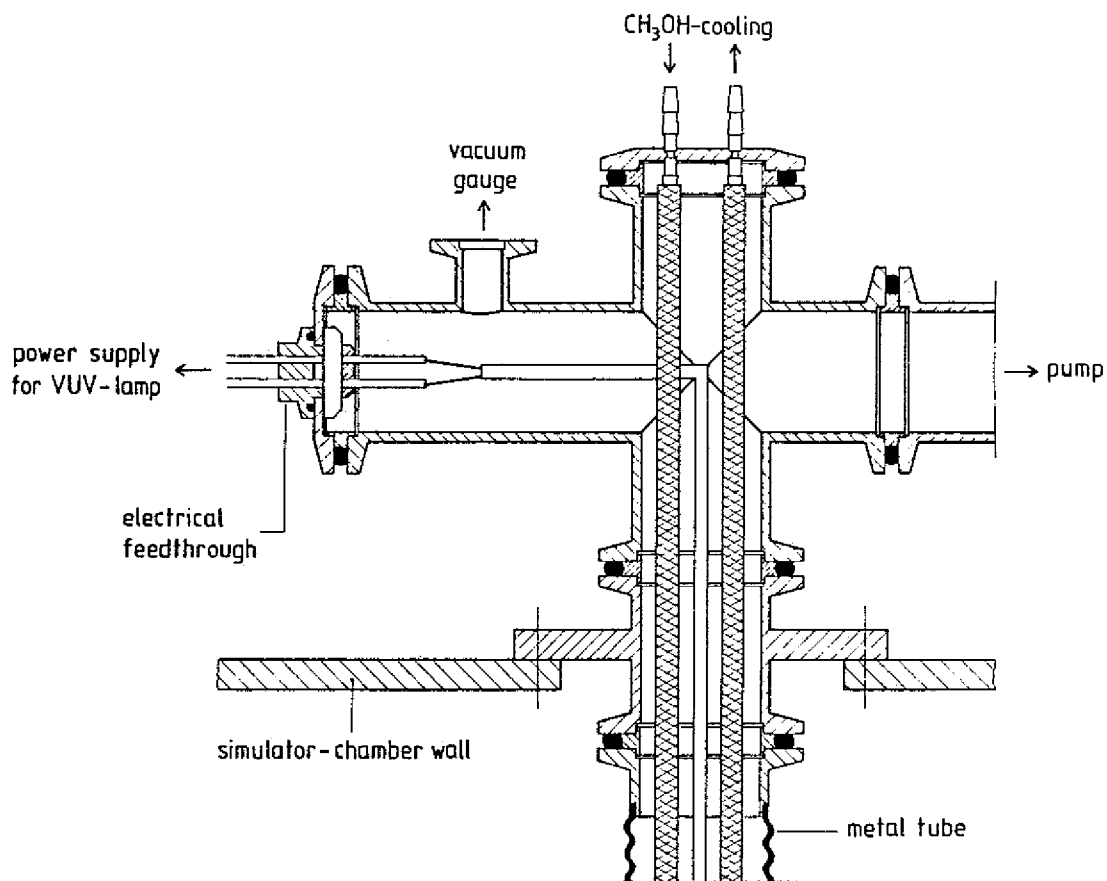


Abb.18: Strom- und Kühlmittelausführung der VUV-Quelle in der Raumsimulationskammer.

Eine angeschlossene Pumpe ist in der Lage, den gesamten Innenraum von Schlauch und Containment auf Vorvakuum ($p = 10^{-2}$ mbar) zu evakuieren. Damit soll ein Zufrieren des Kühlsystems während des Kammerbetriebs ($T = 80$ K) verhindert werden. Als Kühlmittel wurde Methanol (FP = 176 K) verwendet. Der Umlaufkühler (Typ: Lauda UKT 600P) hält die Kühlmitteltemperatur konstant bei 10°C .

Die Vakuumbauteile stammen von der Firma Leybold. Die Dichtungen bestehen aus einem Zentrierstück mit Fluor-Kautschuk-Ringen.

3.7 Dosisberechnung

3.7.1 Intensitätsbestimmung der VUV-Quelle

Die integrale Intensität der Quelle wurde mit einer phosphordotierten GaAs-Photodiode (Fa. Schottky) ermittelt. Die Diode wurde auf dem Probenhalter positioniert und über eine Meßdurchführung mit einer Spannungsquelle und einem Amperemeter verbunden. Bei einer konstanten Stromversorgung von 10 V werden die intensitätsabhängig erzeugten Ladungen an einem Kondensator gesammelt und über einen hochohmigen Widerstand (1 M Ω) abgeführt. Die dabei gemessene Stromstärke ist proportional der flächenbezogenen Photonenzahl. Die ermittelten Werte gelten nur für diese Meßgeometrie, da die Stromstärke jeweils eine Funktion der Distanz zwischen Quelle und Diode ist.

Das in Abb.12 dargestellte Lampenspektrum wurde in Wellenlängenintervalle von 20 nm (von 110 - 300 nm) aufgeteilt. Das Produkt aus der gemessenen Stromstärke und den prozentualen Anteilen der Intervallflächen ergab die Stromstärke für den jeweiligen Wellenlängenbereich. Durch Multiplikation mit einer Dosiskonstante (Abb.19) konnten die entsprechenden Intensitäten bestimmt werden (s. Beispiel).

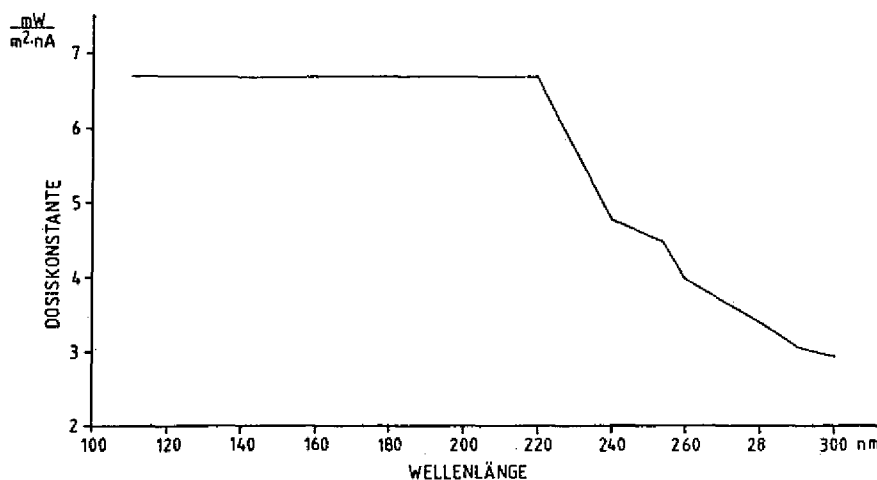


Abb.19: Eichdiagramm der GaAs-Diode: Dosiskonstante als Funktion der Wellenlänge.

Berechnungsbeispiel für den Wellenlängenbereich 130 - 150 nm:

gemessene Stromstärke: 3580 nA,

Flächenanteil: 2.2 %,

Stromstärke (130 - 150 nm): 78.8 nA,

Dosiskonstante (130 - 150 nm): $6.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nA}^{-1}$,

Intensität (130 - 150 nm): $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Die Tab.8 und 9 zeigen die errechneten Intensitäten für die einzelnen Wellenlängenbereiche und die Gesamtintensitäten in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ und die Photonenflußdichte in $\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Zur Bestimmung der Photonenzahl wurde jeweils mit der mittleren Photonenenergie der Wellenlängenbereiche gerechnet.

Tab.8: Intensitätsverteilung der L1835 im Wellenlängenbereich 110 - 300 nm und 170 - 300 nm.

$\Delta \lambda$ nm	intensity		photon flux	rel. intensity	
	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	$\frac{\text{eV} \cdot 10^{19}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$	$\frac{10^{18}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$	%	
				110-300nm	170-300nm
110 - 130	0.3	0.2	0.2	1.4	
- 150	0.5	0.3	0.4	2.6	
- 170	4.4	2.7	3.5	22.1	
- 190	1.3	8.4	1.2	6.7	9.1
- 210	1.8	1.1	1.8	9.0	12.2
- 230	4.0	2.5	4.4	20.2	27.3
- 250	4.1	2.6	5.0	20.7	28.0
- 270	2.4	1.5	3.1	12.1	16.3
- 290	0.9	0.6	1.3	4.5	6.1
- 300	0.2	0.1	0.2	0.7	1.0

Tab.9: Gesamtintensitäten der L1835.

$\Delta\lambda$ nm	intensity		photon flux
	$\frac{W}{m^2}$	$\frac{eV}{s \cdot m^2} \cdot 10^{19}$	$\frac{10^{18}}{s \cdot m^2}$
110-170	5.2	3.2	4.1
170-300	14.7	9.2	17.0
110-300	19.9	12.4	21.1

In der Weltraumsimulationskammer ergibt sich wegen der um Faktor 57 größeren bestrahlten Probenoberfläche und der veränderten Geometrie eine maximale Intensität I von:

$$(11) \quad I = 2.17 \cdot 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad .$$

Photodiode und Eichdiagramm wurden freundlicherweise von Frau Dr. C. Lindberg, Inst. f. Flugmedizin (DLR-KÖLN), zur Verfügung gestellt.

3.7.2 Berechnung der teilchenbezogenen Dosis

Bei einer Eindringtiefe der VUV-Photonen von 1 μm , ergibt sich bei einem abgebildeten Fokusbereich von 8 mm ein bestrahlter Probenbereich in einem Volumen V von:

$$(12) \quad V = 5.03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \quad .$$

Um für die bestrahlten Substanzen vergleichbare Dosen zu erhalten, wurde die absorbierte Energie pro Si- und C- Atom bzw. pro Polymerketteneinheit im bestrahlten Probenbereich berechnet. Diese Atom- und Ketteneinheiten sind im folgenden als Teilchen (T) bezeichnet. Die Anzahl N dieser Teilchen im bestrahlten Bereich (V) ergibt sich nach:

$$(13) \quad N(T)_V = \rho * V * N_A * N(T)_{\text{pro Formeleinheit}} * M^{-1},$$

mit: ρ = Dichte,
 N_A = Avogadro-Konstante,
 M = molare Masse,

bzw. für die Polymere:

$$(14) \quad N(T)_V = \rho * V / m(T),$$

mit: $m(T)$ = Masse der Polymereinheiten .

Die zur Berechnung nötigen Werte sind in Tab.10 aufgeführt (Dichtewerte s.Abschn.3.1).

Tab.10: Werte zur Berechnung der Teilchenanzahl im bestrahlten Probenbereich (V).

Substanz	Formeleinheit	$\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	T	$\frac{N(T)}{\text{pro Formeleinheit}}$	$\frac{m(T)}{\text{g}}$
OLIVIN	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	2524	Si	1	/
MONTMORILLONIT	$(1/2\text{Ca,Na})_{2/3}(\text{Al,Mg})[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6924	Si	8	/
KAOLINIT	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	516.3	Si	4	/
PM	$\text{H}-\text{[CH}_2\text{]}_n-\text{H}$	/	CH_2	/	$2.33 \cdot 10^{-23}$
PE	$\text{H}-\text{[CH}_2\text{]}_n-\text{H}$	/	CH_2	/	$2.33 \cdot 10^{-23}$
POM	$\text{HO}-\text{[CH}_2\text{O]}_n-\text{H}$	/	CH_2O	/	$4.99 \cdot 10^{-23}$
KEROGEN	s. 2.4	20000	C	1500	/
ADENIN		135.1	C	5	/
TRIAZIN		81.1	C	3	/
GUANIDIN · HCl	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH} \cdot \text{HCl}$	95.5	C	1	/

Die Intensität I für den bestrahlten Bereich der Probenoberfläche A ($\emptyset = 8 \text{ mm}$) ergibt sich dann zu:

$$(15) \quad I = I_{\text{ges}} \cdot A \quad ,$$

mit: $I_{\text{ges}} = 12.4 \cdot 10^{19} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{s.Tab.9}) \quad ,$

bzw. für den Wellenlängenbereich der niederenergetischen Photonen (170 - 300 nm):

$$I_{\text{ges}} = 9.2 \cdot 10^{19} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{s.Tab.9}) \quad .$$

Die absorbierte Energie $E(\text{abs.})$ über einen bestimmten Bestrahlungszeitraum t berechnet sich nach:

$$(16) \quad E(\text{abs.}) = I \cdot t \quad .$$

Die Energie ist auf eine totale Absorption bezogen, die aber wegen teilweiser Reflektion der Photonen nicht gewährleistet ist. Das Reflektionsverhalten bei den hier angewandten Bestrahlungsbedingungen ist nicht bekannt.

Die teilchenbezogene Dosis D^* ergibt sich nach:

$$(17) \quad D^* = E(\text{abs.})_t / N(T)_V \quad .$$

Tab.11 zeigt die errechneten Dosen und die Anzahl der Teilchen $N(T)_V$ im bestrahlten Probenbereich. Die Zahlen in Klammern geben die Dosen nach Ausblenden des Wellenlängenbereiches $< 170 \text{ nm}$ an.

Tab.11: Teilchenbezogene Dosis der Analogsubstanzen.

Substanz	T	$N(T)_V$	$\frac{D^*}{eV}$		
			nach 0.5 h	2.0 h	6.0 h Bestrahlung
OLIVIN	Si	$2.02 \cdot 10^{17}$	55.6	222.3	666.8
MONTMORILLONIT	Si	$4.32 \cdot 10^{17}$	26.0	103.9	311.8
KAOLINIT	Si	$2.13 \cdot 10^{17}$	52.7	210.8	632.4
PM	CH ₂	$1.04 \cdot 10^{18}$	10.8	43.2 (32.0)	129.5
PE	CH ₂	$1.05 \cdot 10^{18}$	10.7	42.8	128.3
POM	CH ₂ O	$1.06 \cdot 10^{18}$	10.6	42.4	127.1 (94.3)
KEROGEN	C	$1.04 \cdot 10^{18}$	10.8	43.2 (32.0)	129.5
ADENIN	C	$9.20 \cdot 10^{17}$	12.2	48.8	146.4
TRIAZIN	C	$1.25 \cdot 10^{18}$	9.4	37.4	112.2
GUANIDIN · HCl	C	$2.65 \cdot 10^{17}$	42.4	169.5	508.3

4. Ergebnisse

4.1 Laborversuche in der Vakuumkammer

4.1.1 Substanzunabhängige Untergrundbestimmung

Bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und zweitgrößter Empfindlichkeitsstufe des Massenspektrometers, konnte in der Vakuumkammer der Restgasanteil bestimmt werden. Diese Restgase bestanden aus N_2 , H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 und den trotz Einsatz von zwei Kühlfallen noch nachweisbaren Pumpenölen.

In Blindversuchen bei Raum- bzw. LN_2 -Temperatur zeigte sich während der Bestrahlungen ein reproduzierbarer Anstieg der CO_2 - und Wasserstoff- Intensitäten. Die CO_2 -Bildung kann durch oxidative oder radikalische Reaktion des O_2 mit den Pumpenölen erklärt werden. Der Wasserstoff entsteht u.a. durch photolytische H-Abstraktion in den Kohlenwasserstoffen der Pumpenöle. Da die Wasserstoffpeaks den Meßbereich des Massenspektrometers überschritten, wurden die Massenspektren jeweils erst bei dem m/z-Wert 12 gestartet.

Während der Aufwärmphasen sublimieren die in den Kaltphasen am Probenhalter (80 K) kondensierten Substanzen. Abb.20 zeigt die temperaturabhängigen Druckänderungen, verursacht durch die Sublimation der in den Aufwärmphasen massenspektrometrisch nachgewiesenen Moleküle.

Diese Aufwärmphasen waren bei gleichen Kammerbedingungen und Bestrahlungszeiten nicht exakt reproduzierbar. So zeigte sich z.B., daß die atmosphärische Luftfeuchtigkeit Einfluß auf den Wassergehalt in der Kammer hatte. Bei der Auswertung der Massenspektren, insbes. in den Bereichen der Kohlenwasserstofffragmente, mußte deshalb die Untergrundschwankung ($\pm 5\%$ bezogen auf die Peakintensitäten) berücksichtigt werden.

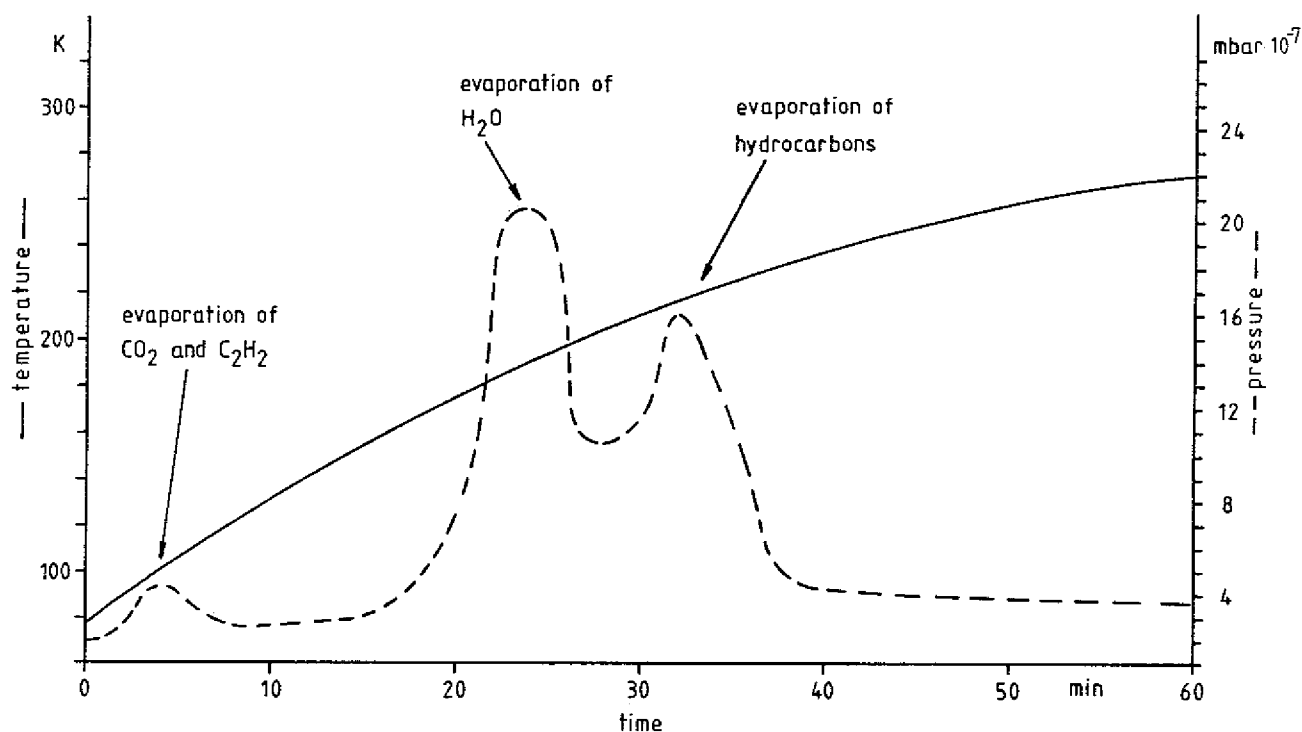


Abb.20: Temperatur- und Druck- Verlauf einer Aufwärmphase nach zweistündiger Blindbestrahlung.

4.1.2 Übersicht über die durchgeführten Analysenmethoden

Tab.12: Angewandte Analysenmethoden (o: durchgeführt, /: nicht durchgeführt, +: Veränderung, -: keine Veränderung beobachtet.

Substanzen	vis. Inspektion	QMS	FT-IR	GC/FID
Olivin	o -	o -	o -	o -
Montmorillonit	o +	o -	o +	o +
Kaolinit	o +	o -	o +	o +
Polymethylen	o +	o -	o +	o +
Polyethylen	o +	o +	o +	o +
Polyoxymethylen	o +	o +	o +	/
Kerogen	o -	o -	o -	o +
Adenin	o -	o -	o -	o -
Triazin	o -	o +	o -	/
Guanidinhydrochlorid	o -	o +	o -	/

4.1.3 Bestrahlungsverhalten der Analogmaterialien

Die Bestrahlungsexperimente mit dem ungefilterten VUV-Licht (110 - 300 nm) wurden an allen Analogmaterialien durchgeführt. Auf Grund der dabei erzielten Ergebnisse erfolgten die Bestrahlungen mit ausgeblendetem Hochenergiebereich (110 - 170 nm) an den ausgewählten Substanzen Polymethylen, Polyoxymethylen und Kerogen.

Mineralien

Bei den eingesetzten Mineralien konnten keine bestrahlungsabhängigen Veränderungen festgestellt werden. Bei den Schichtsilikaten Kaolinit und Montmorillonit zeigten sich jedoch (neben einer Dunkelfärbung der Oberflächen) neue typische organische IR-Banden und eine Abnahme der OH-Valenzschwingungsintensität (Abb.21). Dieses Verhalten wurde auch nach einem Kammeraufenthalt ohne Bestrahlung festgestellt.

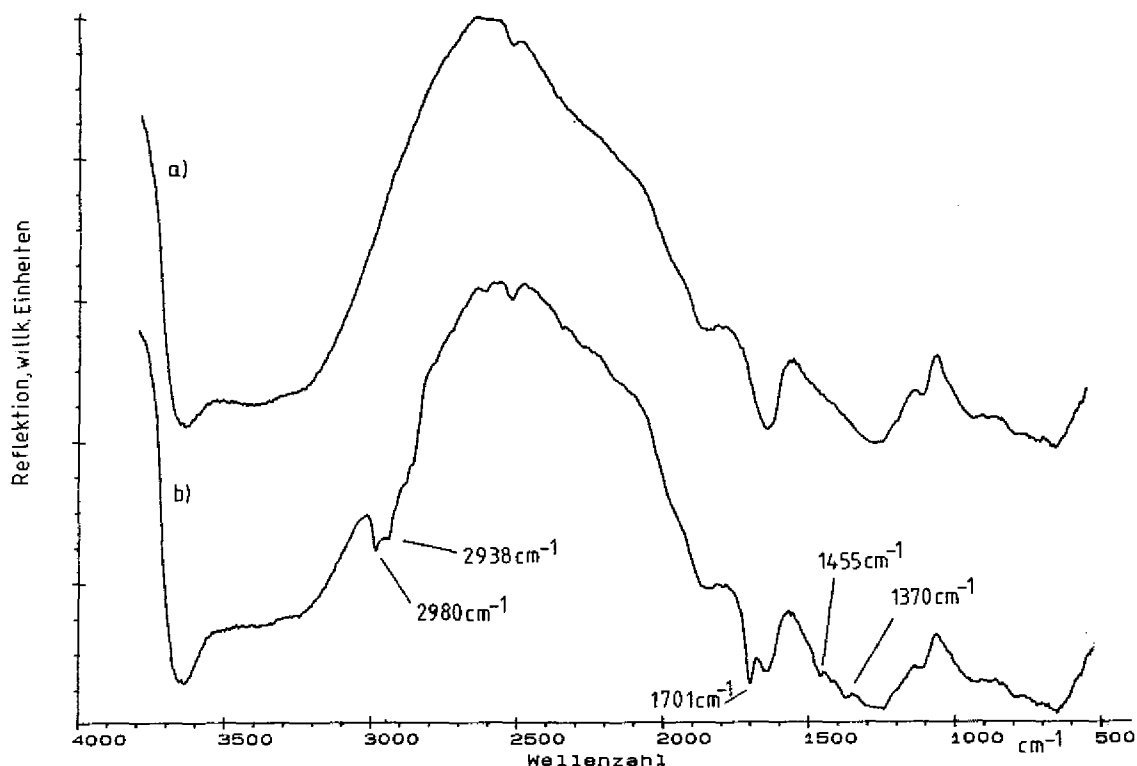


Abb.21: IR-Spektrum des Montmorillonit a) vor und b) nach einem Kammeraufenthalt (6 h bei 80 K).

Tab.13: Zuordnung der neuen Banden im IR-Spektrum des Montmorillonit

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3500 - 3200	$\nu(\text{OH})_{\text{H-Brücke}}$
2980	$\nu(\text{CH}_3)$ asymmetrisch
2938	$\nu(\text{CH}_2)$ asymmetrisch
1701	$\nu(\text{C=O})_{\text{Keton}}$
1455	$\delta(\text{CH}_3)$ asymmetrisch od. $\delta(\text{CH}_2)$ Spreizschwingung
1370	$\delta(\text{CH}_3)$ symmetrisch

In den Gaschromatogrammen konnten Substanzen mit einer Kohlenstoffanzahl von C_5 - C_9 nachgewiesen werden (Abb.22). Olivin zeigte diese Veränderungen nicht.

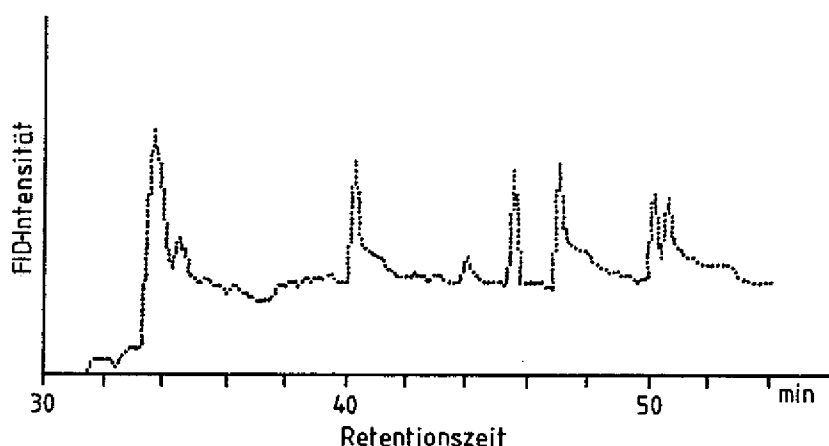


Abb.22: Gaschromatogramm des Montmorillonit nach dem Ausheizen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Schichtsilikaten legten die Vermutung nahe, dass während des Kammerbetriebs eine grundsätzliche Adsorption der organischen Restgase an den Probenoberflächen stattfindet. Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens wurde Magnesiumoxid als Standardsubstanz eingesetzt. Es zeigten sich jedoch für bestrahlte und unbestrahlte MgO -Proben bei den angewandten analytischen Methoden keine Anzeichen einer Adsorption.

Polymere

Polymethylen und Polyethylen

Die Bestrahlungen bei Raum (RT)- und LN_2 - Temperatur zeigten keine Veränderungen in der Gasphase. Während der gesamten Aufwärmphase des Polyethylens ließen sich größere Peakintensitäten in den m/z -Bereichen der Kohlenwasserstoff-Fragmente feststellen. In Abb.23 ist ein während der Aufwärmphase (nach ca. 40 min, $p = 7 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 230$ K) aufgenommenes Massenspektrum dargestellt. Man sieht die Verteilung der Intensitäten auf die einzelnen Fragmentbereiche von C_1 bis C_5 , mit einem Maximum bei C_2 . Die m/z -Werte 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ und 44 $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ konnten nicht abgebildet werden, da sie von Restgasintensitäten des N_2 und CO_2 überlagert wurden.

Die Verteilung der Peakintensitäten ist typisch für langkettige Kohlenwasserstoffe (KW). Die Molekülpeaks der kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe einschließlich C_5 ($m/z = 16, 30, 44, 58, 72$) sind nicht belegt, daraus läßt sich schließen, daß die nachgewiesenen Ionen durch Fragmentation aus länger-kettigen aliphatischen KW entstanden sind, oder von Olefinen stammen. Da für länger-kettige KW keine Molekülpeaks nachweisbar waren, müssen die durch Photolyse entstandenen Moleküle unterschiedliche Kettenlängen aufweisen. Ohne eine genaue Analyse dieser Produktverteilung lassen sich aus den Massenspektren Strukturmerkmale wie Kettenverzweigungen oder Seitenkettenlängen nicht bestimmen. Ein typisches Fragment einer Carbonylverbindung ist das Carbonylion $[\text{H}-\text{C}=\text{O}]^+$ mit $m/z = 29$. So deutet die hohe Peakintensität dieses m/z -Wertes auf Produkte dieser Substanzklasse hin. IR-spektrometrisch konnten jedoch keine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen in den Rückständen nachgewiesen werden, so daß nur ein hoher Anteil an C_2 -Seitenketten die große Intensität erklärt. Mit steigender Bestrahlungsdauer nahmen die Peakintensitäten in den Aufwärmphasen zu. Die Intensitätsverteilung blieb aber gleich.

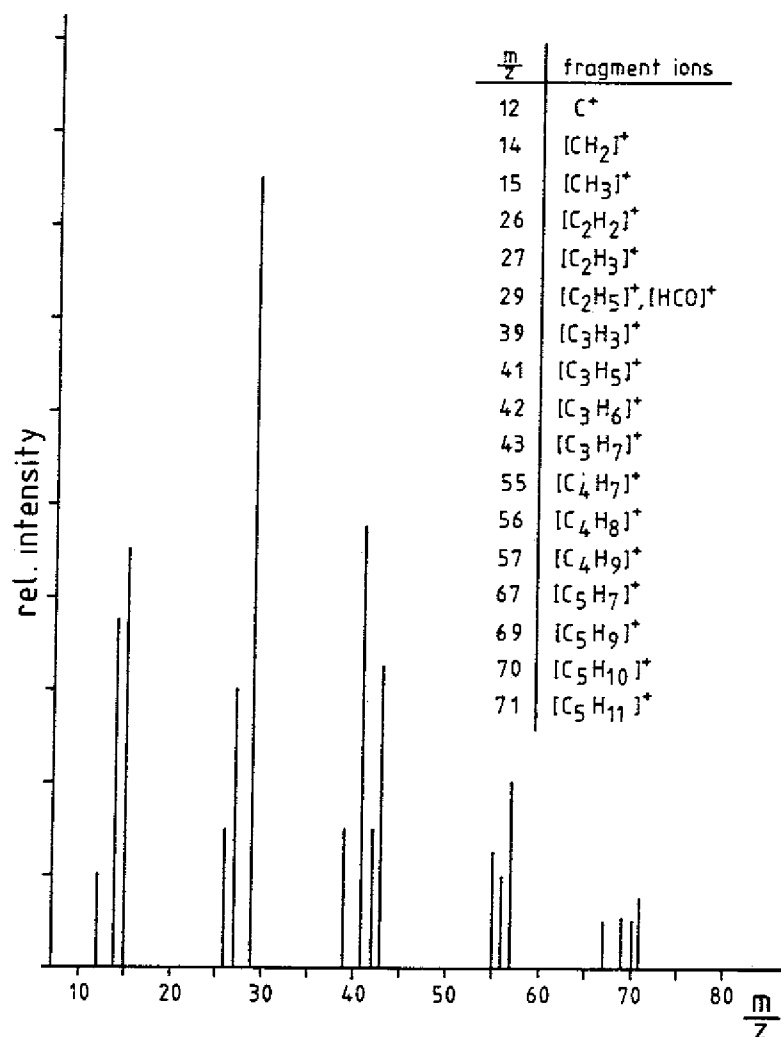
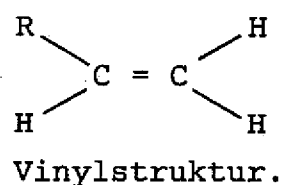
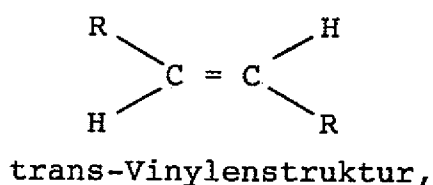


Abb.23: Massenspektrum von Polyethylen während der Aufwärmphase (6 h Bestrahlung ohne Ausblendung, 80 K).

Die IR-Spektren des Polymethylens (Abb.24) zeigten nach den Bestrahlungen eine neue Bande bei 966 cm^{-1} unter gleichzeitiger Abnahme der Bande bei 908 cm^{-1} . Polyethylen wies nur eine Zunahme der auch im unbestrahlten Zustand erkennbaren Bande bei 966 cm^{-1} auf (Abb.25). Die Bandenintensitäten sind proportional der Anzahl der Schwingungszustände bzw. der Konzentration eines bestimmten Strukturelements der Probenmoleküle. Für die genannten IR-Banden sind folgende Strukturen verantwortlich:



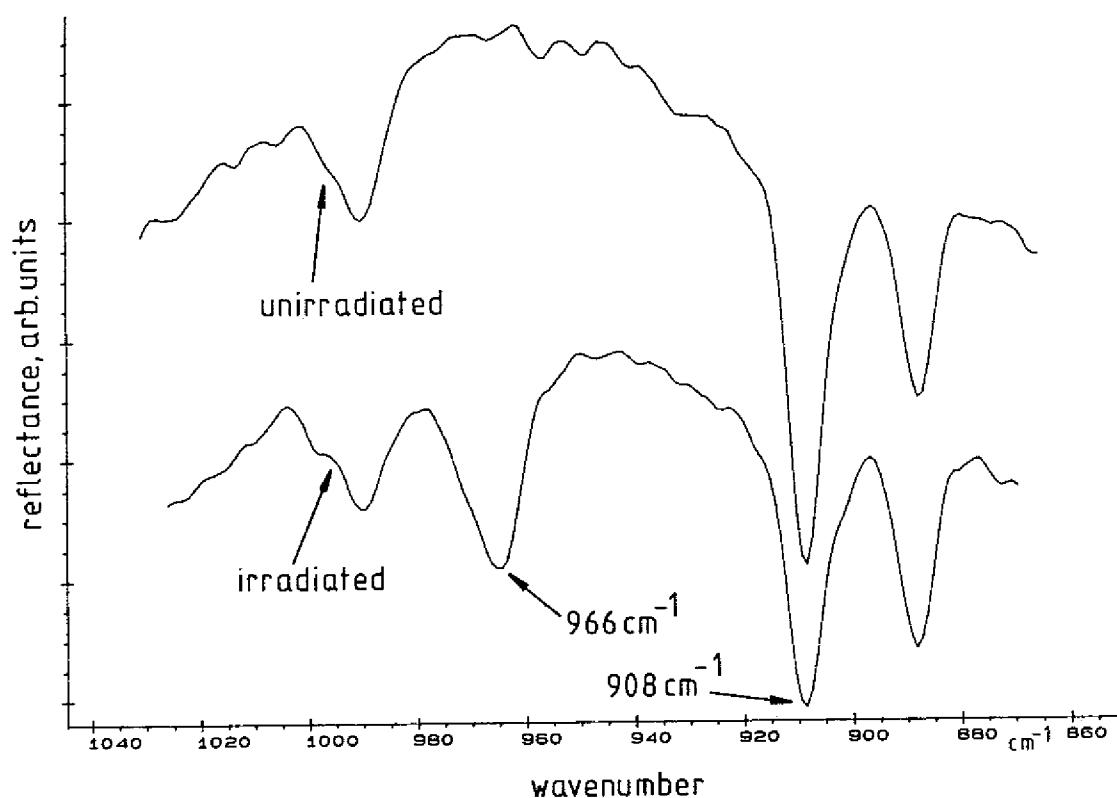


Abb.24: IR-Spektrum von Polymethylen (6 h Bestr. ohne Ausblendung, 80 K).

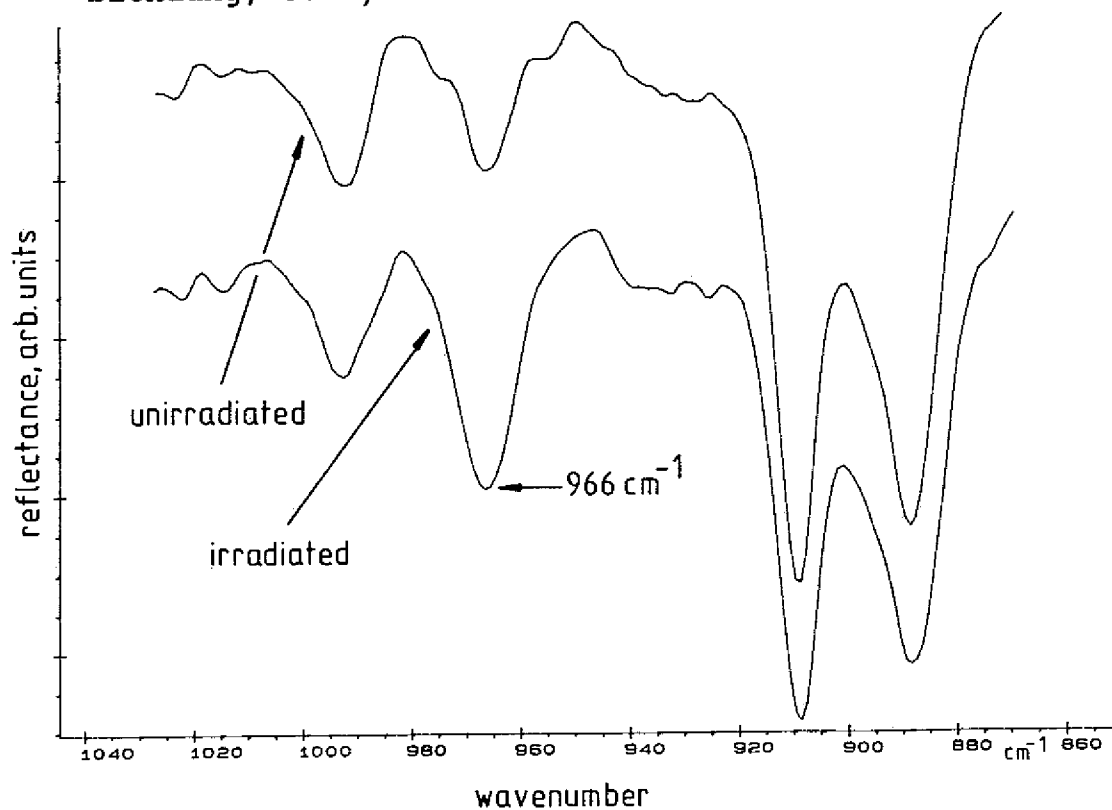


Abb.25: IR-Spektrum von Polyethylen (6 h Bestr. ohne Ausblendung, 80 K).

Tab.14: Zuordnung der IR-Banden von Polymethylen und Polyethylen.

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
966	$\omega(\text{CH})$ trans-Vinylen
908	$\omega(\text{CH}_2)$ Vinyl

Von Bestrahlungsexperimenten mit verschiedenen Polyethylenen ist bekannt, daß sich innerhalb der Polymerketten konjugierte Doppelbindungssysteme bilden, die äußerlich durch eine Gelbfärbung erkennbar sind [45]. Die bestrahlten Proben zeigten diese Färbung auch. Dies korreliert sehr gut mit der Zunahme der trans-Vinylenbande (s.Abschn.5.2.2). Für die Zu- und Abnahme der Bandenintensitäten konnte eine Dosisabhängigkeit nachgewiesen werden (s.Abschn.5.2.2).

Die Bestrahlung des Polymethylens bei ausgeblendetem Wellenlängenbereich (110 - 170 nm) zeigte eine geringere Zunahme der trans-Vinylen-Intensität bei gleicher Bestrahlungsdauer. Die Vinylbande nahm nach einer 2 stündigen Bestrahlung stärker ab als nach einer 6 stündigen Bestrahlung mit dem ungefilterten VUV-Licht (Abb.35, s.Abschn.5.2.2).

In Abb.26 sind die Gaschromatogramme des Polymethylens, mit und ohne vorgelegter Quarzscheibe, und des Polymethylens zu sehen. Polymethylen zeigt eine relative Gleichverteilung für die C_4 - C_9 -Komponenten mit Maxima bei C_4 , C_6 und C_8 (a). Nach Ausblenden der hochenergetischen Photonen ($\lambda < 170 \text{ nm}$) ändert sich diese Produktverteilung (b). Nur der Peak einer C_5 - oder C_6 -Substanz erreicht eine mit (a) vergleichbare Intensität. Im Gaschromatogramm des Polyethylen sind insgesamt geringere Intensitäten im Bereich C_5 - C_8 erkennbar.

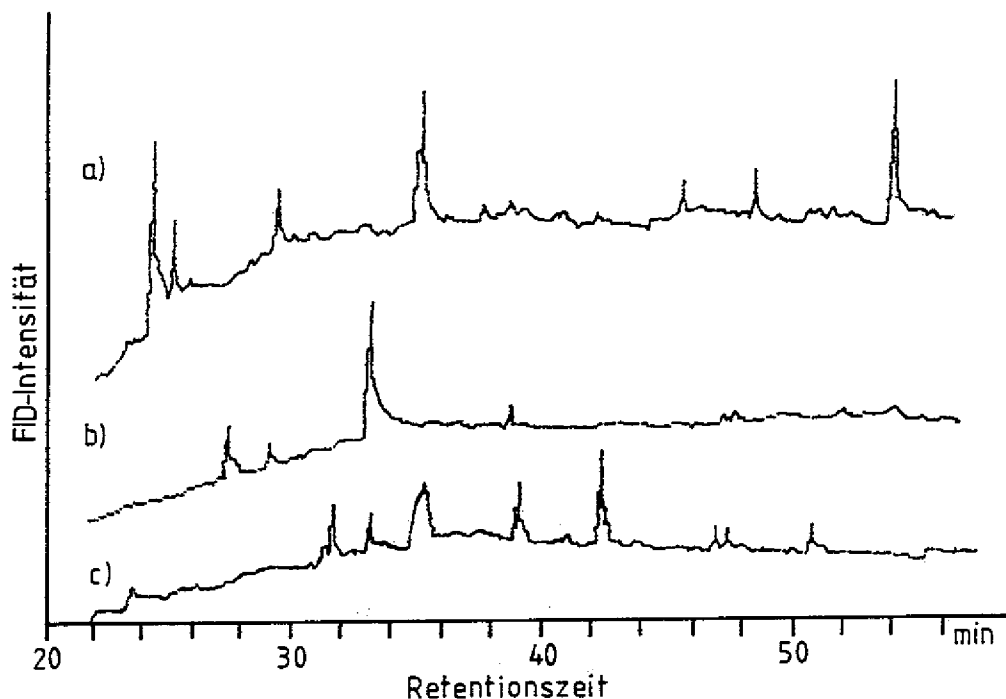


Abb.26: Gaschromatogramme von Polymethylen a) ohne b) mit Ausblendung und c) Polyethylen ohne Ausblendung (2 h Bestr., 80 K).

Polyoxymethylen

In der Gasphase der unbestrahlten Proben waren bei Raumtemperatur starke Intensitäten für die m/z -Werte 28, 29, 30 und deren Fragmentationsprodukte $m/z = 12, 13, 14, 15, 16$ zu erkennen (Abb.27a). Diese Peaks sind auf die Sublimation kurzkettiger Polyoxymethylenmoleküle zurückzuführen. Die beiden nachweisbaren Fragmente waren $[\text{HOCH}_2\text{O}]^+$ und $[\text{HOCH}_2\text{OCH}_2]^+$. Die großen Intensitäten der m/z -Werte 28, 29, 30 sind nicht mit Formaldehydresten der Proben zu erklären. Diese müßten nach 12 Stunden unter Vakuum vollständig ausgegast sein. Der Anteil an terminalen $-\text{CHO}$ Gruppen in den Polymeren ist verschwindend gering, da bei der Polymerisierung die Carbonylgruppe nicht erhalten bleibt.

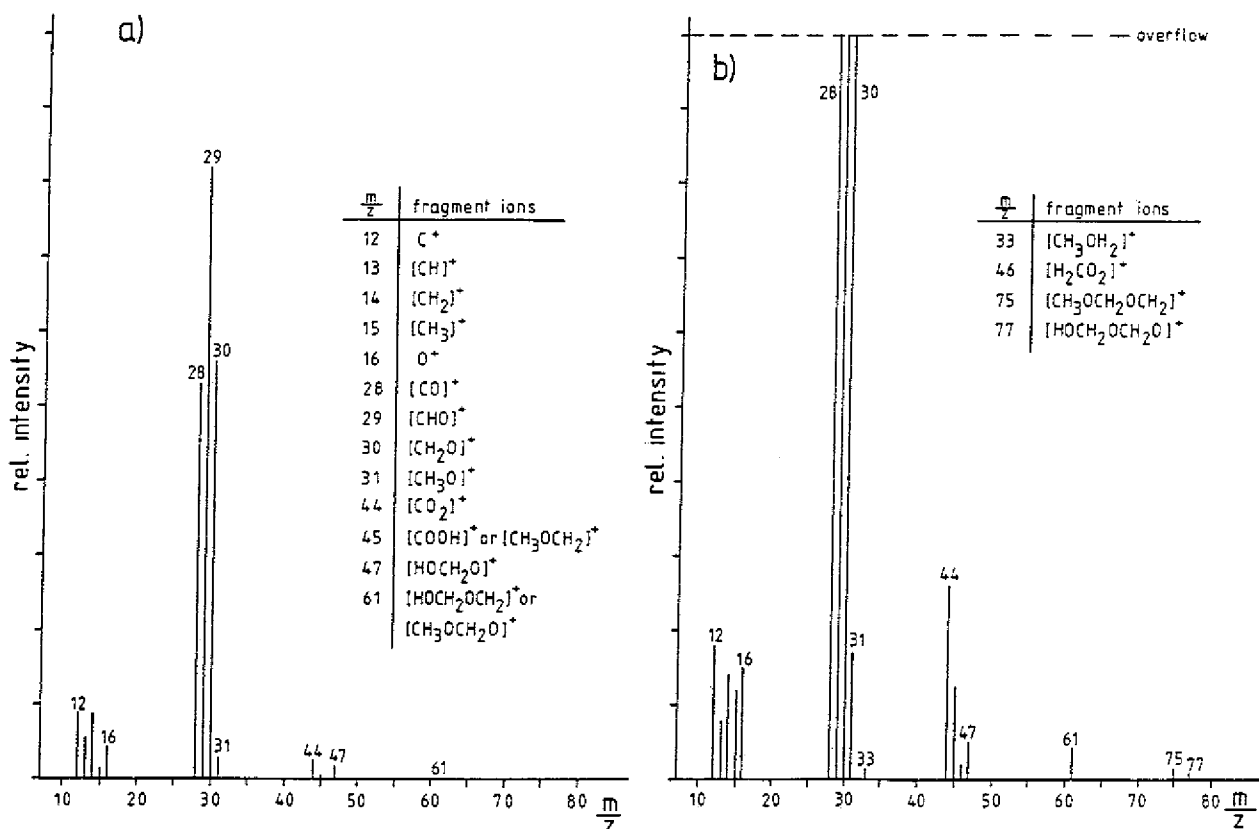


Abb.27: Massenspektren des Polyoxymethylen a) ohne Bestrahlung
b) während der Bestrahlung (RT, ohne Ausblendung).

Die Bestrahlung bei Raumtemperatur mit eingeschränktem Wellenlängenbereich (170 - 300 nm) führte zu einer ca. 50 %igen Intensitätssteigerung der m/z -Werte 28, 29, 30. Die restlichen Peaks veränderten sich nicht. Der Druck stieg von $4 \cdot 10^{-7}$ auf $7 \cdot 10^{-7}$ mbar an. Bei der RT-Bestrahlung ohne Ausblendung stieg der Druck auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Peaks $m/z = 28, 29, 30$ überstiegen den Meßbereich des Massenspektrometers. Neue Massenpeaks mit den m/z -Werten 33, 46, 75, 77 wurden sichtbar (Abb.27b). Außerdem änderten sich die Intensitätsverhältnisse ($m/z = 15, 16, 44, 47, 61$) zueinander. Die Bestrahlung in der Kaltphase zeigte bei ausgeblendetem Wellenlängenbereich eine minimale Steigerung für $m/z = 28, 29$ (Abb.28), ohne meßbare Drucksteigerung gegenüber den Blindproben ($p = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar). Bei voller Quellenintensität stiegen diese Peakintensitäten um das zweifache an ($p = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar). Die m/z -Werte > 30 waren nicht mehr nachweisbar.

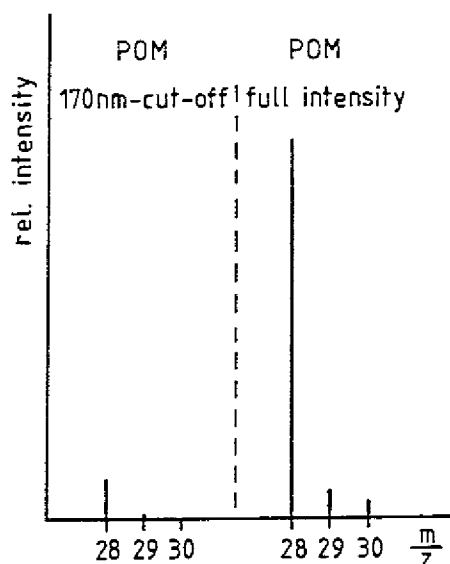


Abb.28: Vergleich der Peakintensitäten $m/z = 28, 29, 30$ aus den Kaltphasen des Polyoxymethylens.

Nach einer Bestrahlung ohne Wellenlängenausblendung kam es in der Aufwärmphase schon bei 90 K zu Intensitätsanstiegen der m/z -Werte 28, 29, 30 und 44 über den Meßbereich hinaus, die bis zum Schluß der Aufwärmphase anhielten. Die Massenpeaks der m/z -Werte > 30 waren zu Beginn dieser Phase nicht nachweisbar. Im weiteren Verlauf stieg auch die Intensität für $m/z = 31$, und die m/z -Werte 33, 45, 46, 47, 61, 75, 77 wurden ab 160 K sichtbar (Abb.29a). Der Druck erreichte ein Maximum von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Mit vorgelegter Quarzscheibe zeigte sich ebenfalls ein Anstieg für die m/z -Werte 28, 29, 30. Ab 210 K lag die Intensität des Peaks $m/z = 30$ wieder innerhalb des Meßbereiches. Der Druck stieg bis auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die m/z -Werte 31, 44, 47, 61 erreichten nicht die Intensitäten der Bestrahlungen ohne Ausblendung. Die Ionen mit $m/z = 46, 75, 77$ waren nicht nachweisbar; bei $m/z = 33$ trat nur ein sehr schwaches Signal auf (Abb.29b).

Die IR-Spektren der leicht gelblichen Residuen ergaben nach Bestrahlungen mit und ohne hochenergetischen Photonenanteil eine unterschiedlich starke Zunahme der Bande bei 1738 cm^{-1} , die in den unbestrahlten Proben nur als Ansatz zu erkennen war (Abb.30). Diese Bande wurde als $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung einer Estergruppe identifiziert (s.Abschn.5.2.2). Die " $\nu(\text{C-O})$ "-Esterbanden ($1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) waren wegen Überlagerung durch die Etherschwingungen nicht erkennbar. Die für Aldehyde typische $\nu(\text{CH})$ -Schwingung ($2800 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) war nicht nachweisbar.

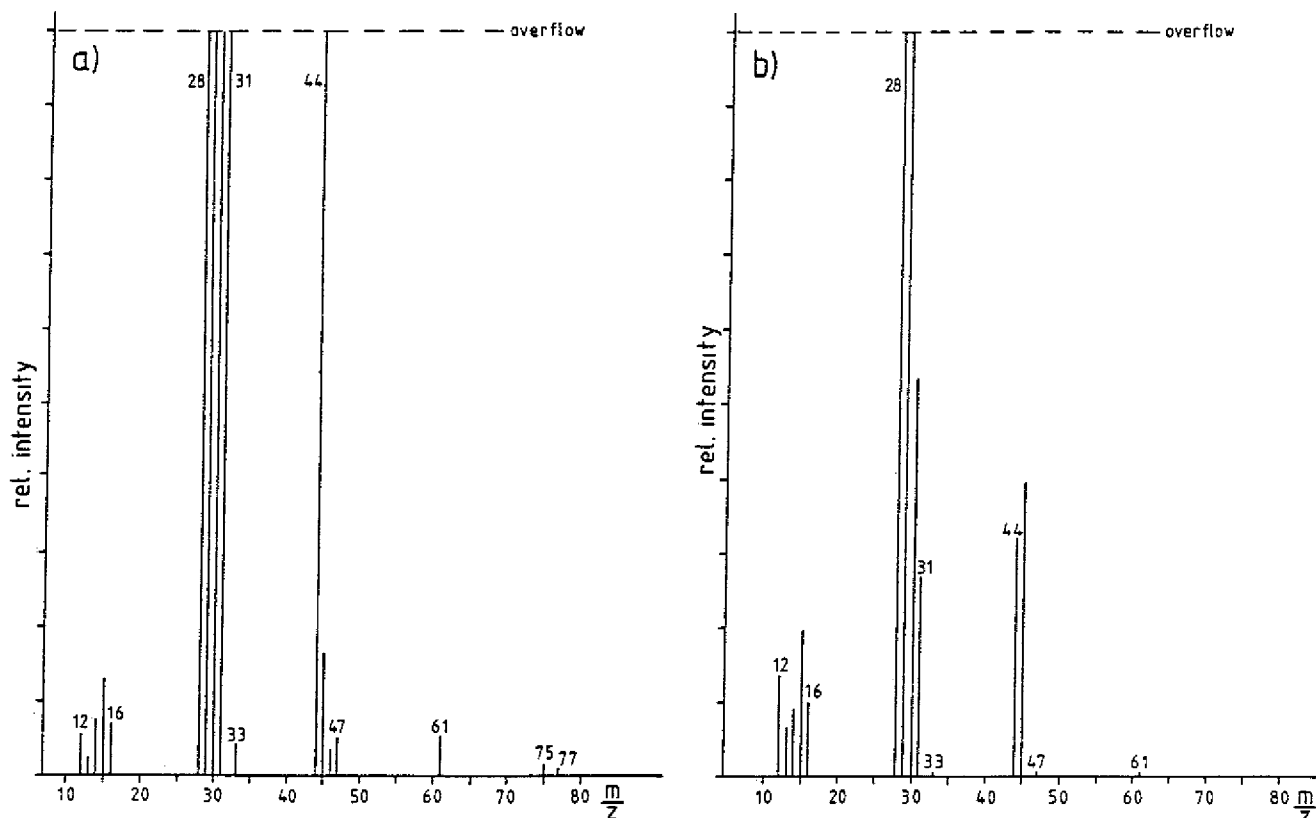


Abb.29: Massenspektren der Aufwärmphase a) ohne Ausblendung ($T = 250$ K, $p = 8 \cdot 10^{-7}$ mbar), b) mit Ausblendung ($T = 250$ K, $p = 7 \cdot 10^{-7}$ mbar) nach 6 h Bestr. bei 80 K.

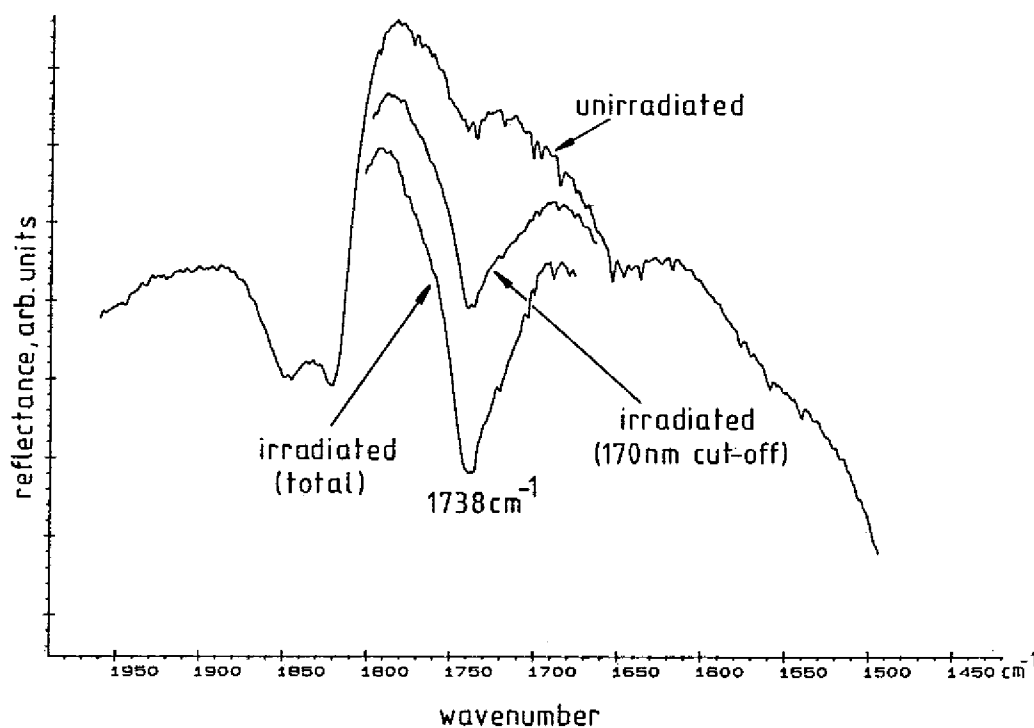


Abb.30: Bandenvergrößerung der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung ohne und mit Wellenlängenausblendung nach 6 h Bestrahlung bei 80 K.

Die gaschromatographische Analyse wurde nicht durchgeführt, da Polyoxymethylen sich ab 160°C zersetzt. Außerdem konnten keine Kohlenwasserstoffe als Produkte erwartet werden.

Kerogen

Die Gasphasenuntersuchung, sowie die IR-Messung der Rückstände zeigten keine Veränderungen.

In den Chromatogrammen der ausgeheizten Festphase (Abb.31), nach einer Bestrahlung ohne Wellenlängenausblendung, waren die größten Peakintensitäten und die breiteste Produktverteilung aller untersuchten Substanzen zu erkennen. Für C₃ bis C₉-Produkte sind alle Chromatogrammpeaks sichtbar. Der Peak mit der größten Intensität nach 32 min Retentionszeit ist einem C₆-Produkt zuzuordnen. Die über den ganzen Retentionsbereich verteilten Peaks kleinerer Intensitäten deuten auf verzweigte, ungesättigte oder cyklische Verbindungen der jeweiligen Stammsubstanz ihres Retentionsbereiches hin. Nach Ausblenden der hochenergetischen Photonen waren keine Peaks nachweisbar.

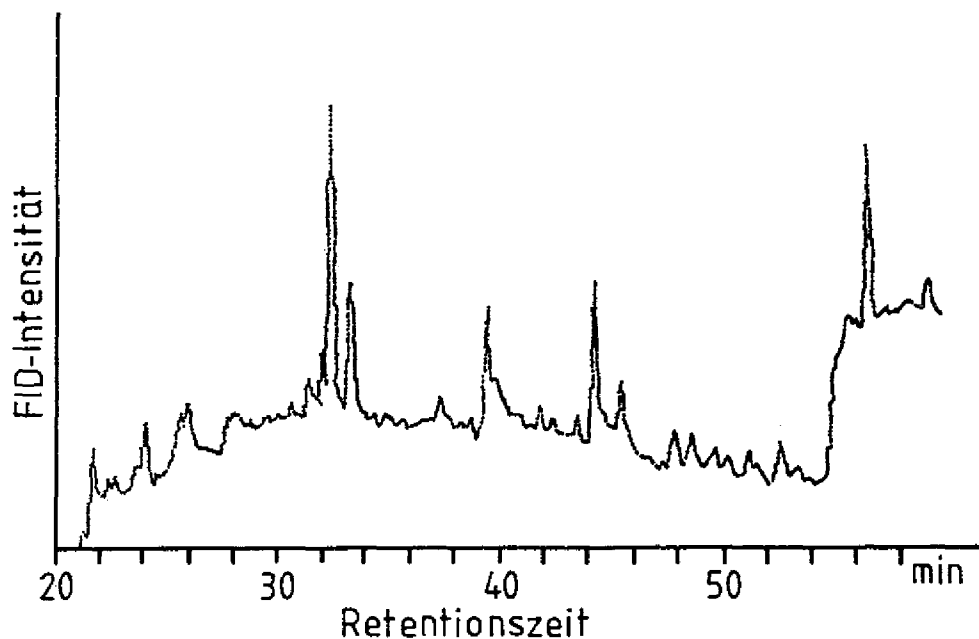


Abb.31: Gaschromatogramm des Kerogens nach 2 h Bestr. bei 80 ohne Ausblendung.

Adenin

Bei allen drei angewandten analytischen Methoden zeigten sich keine nachweisbaren Effekte. Eine Veränderung der Probenoberfläche wurde nicht beobachtet.

Triazin

Die Proben mußten bei gekühltem Probenhalter in die Kammer eingebracht werden, um eine vollständige Sublimation der leichtflüchtigen Substanz (FP = 78 - 81°C) zu verhindern. Die Massenspektren zeigten aber selbst bei 80 K den Molekülpeak $m/z = 81$ $[\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3]^+$ und die Fragmentpeaks $m/z = 54$ $[\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2]^+$ und $m/z = 27$ $[\text{HCN}]^+$, die auch während der Bestrahlung ihre Intensitäten nicht änderten. Neue Peaks oder veränderte Peakintensitäten wurden nicht festgestellt. Die Aufwärmphase konnte nicht auswertbar detektiert werden, da bereits bei 100 K sämtliche Massenpeaks auf Grund der verstärkten Sublimation außerhalb des Meßbereiches lagen. Wegen der hohen Sublimationsrate waren IR- und gaschromatographische Messungen nicht möglich.

Guanidinhydrochlorid

In der Gasphase der unbestrahlten Substanz (FP = 181 - 183°C) waren bei Raumtemperatur die Molekülpeaks $m/z = 95$ und $m/z = 97$ sowie die Fragmentationen $[\text{H}_2\text{NCNHNH}_2]^+$ ($m/z = 59$), $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ ($m/z = 43$) und $[\text{NH}]^+$ ($m/z = 15$) mit sehr kleinen Intensitäten nachweisbar. Während der Bestrahlung bei RT stiegen diese Peakintensitäten leicht an, blieben aber im Bereich der in den Blindproben festgestellten Untergrunderhöhung. Die Massenspektren der Kaltphase zeigten keine Veränderung. In den Aufwärmphasen nach den Bestrahlungen wurden bei $m/z = 15$ $[\text{NH}]^+$, 16 $[\text{NH}_2]^+$, 26 $[\text{CN}]^+$, 27 $[\text{HCN}]^+$, 45 $[\text{HCOO}]^+$, 46 $[\text{HCOOH}]^+$ vergrößerte Peakintensitäten festgestellt (Abb.32). Der Vergleich

mit einem zum gleichen Zeitpunkt aufgenommenen Spektrum einer Aufwärmphase des Guanidinhydrochlorid ohne vorherige Bestrahlung zeigte diese Signale nicht. Die Molekül- und Fragmentpeaks der reinen Substanz in diesen Spektren hatten aber vergleichbare Intensitäten. In Abb.32 sind beide Spektren nebeneinander gestellt. Deutlich erkennbar ist die fast gleiche Intensität des Fragmentpeaks $m/z = 43$. Der CO_2 -Peak ist bei $m/z = 44$ zu sehen.

Die IR-Spektren zeigten keine Veränderung. Eine gaschromatographische Analyse wurde nicht durchgeführt.

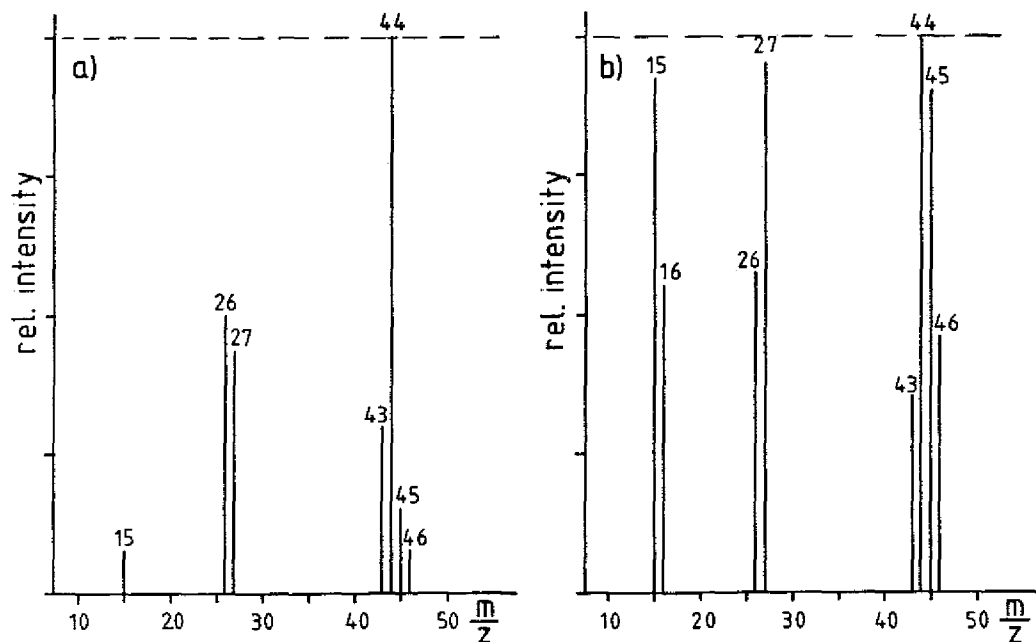


Abb.32: Massenspektren einer Aufwärmphase des Guanidinhydrochlorid ($T = 165 \text{ K}$, $p = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) a) ohne Bestrahlung, b) nach Bestrahlung ohne Ausblendung (2 h, 80 K).

4.2 VUV-Bestrahlung in der Weltraumsimulationskammer

In einem Vortest zum KOSI-7-Experiment (Dez.90) wurde eine reine H_2O -Eis-Probe, die zwecks Messung des Reflektionsvermögens (Albedo) mit 0.08 % Ruß vermischt war, ca. 3 Stunden bei 1.3 SC bestrahlt. Dabei zeigte sich, daß durch die starken

Eis- Staub- Emissionen des Probenkörpers, die MgF_2 -Linse der VUV-Quelle zu fast 70 % mit Rußpartikeln bedeckt war. Zur besseren Abschirmung wurde daher das in Abb.16 und 17 schon dargestellte 20 cm lange Stahlrohr vorgeschaltet.

Beim KOSI-7-Versuch (Jan.91) wurde der Analogkörper (s.Tab.2) über eine Zeit von 35 Stunden mit maximal 1.3 SC bestrahlt. Es war geplant, die auf Grund der thermischen Dynamik zu Beginn der Insolation stattfindende Erodierung der Probenoberfläche abzuwarten und mit der VUV-Bestrahlung nach Ausbildung einer stabilen Oberfläche zu beginnen. Die über den ganzen Zeitraum unverändert starke Probenemission machte es jedoch unmöglich einen definierten Teil der Oberfläche zu bestrahlen. Es wurde daher auf eine zusätzliche VUV-Bestrahlung verzichtet. Abb.33 zeigt in einer Schnittdarstellung des Probenkörpers die neu gebildete Oberfläche nach Beendigung des Experiments.

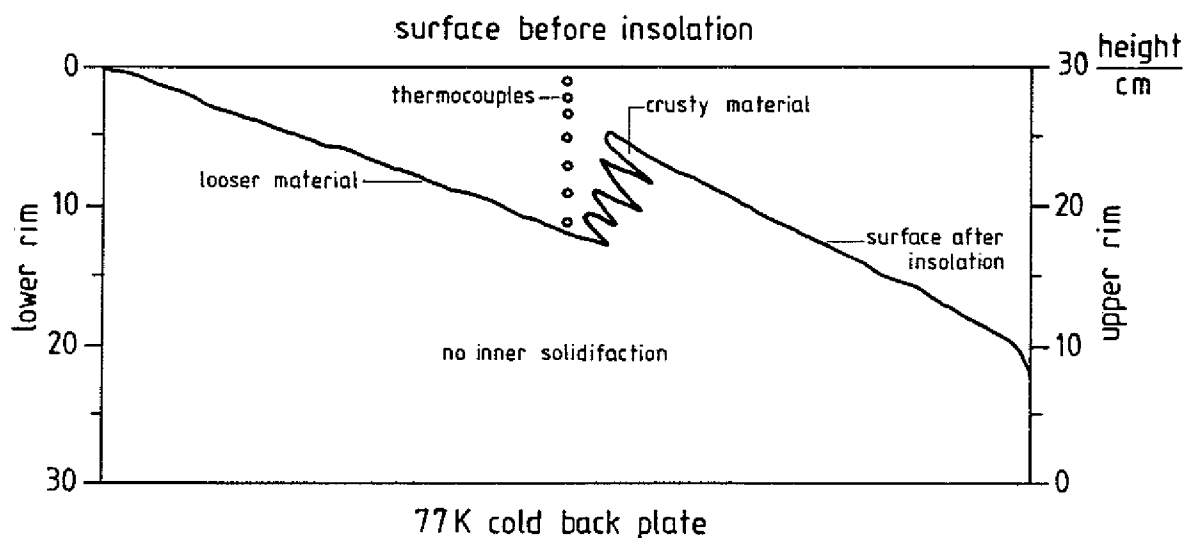


Abb.33: Schnitt durch den Analogkörper mit Blick auf die Thermoelemente des Probenhalters [27].

Die MgF_2 -Linse war zum Ende nur noch zu ca. 3 % mit Staubpartikeln bedeckt, so daß ein ausreichender Schutz durch das angeschweißte Rohr, vor allem bei Verwendung weniger aktiver Proben gewährleistet ist.

Für zukünftige Experimente mit der VUV-Quelle ist die Ausbildung einer statischen Oberfläche wichtig. Dies ist bei der

Zusammensetzung der Probenkörper zu beachten. So wäre es z.B. möglich, den Anteil der festen Analogmaterialien (insbes. der Mineralien) zu erhöhen. Ein weiterer Aspekt ist die zusätzliche Verwendung von ausgesuchten organischen Feststoffen (z.B. Polyoxymethylen) in einem derzeit diskutierten "dedizierten Chemieexperiment", um das Spektrum der möglichen chemischen, insbes. photochemischen, Reaktionen zu erweitern.

5. Diskussion

5.1 Quellen- und Kammercharakteristik

5.1.1 Intensität der VUV-Quelle

Ein Vergleich der Photonenflußdichte der Sonne bei 1 A.U. [46] und der L1835 zeigt (Tab.15), daß sich beide Flußdichten im Niederenergiebereich nicht wesentlich unterscheiden. Im Bereich der Hochenergiephotonen (110 - 170 nm) ist die Laborquelle um zwei Größenordnungen intensiver. Mit der VUV-Quelle lassen sich deshalb Strahlungsdosen, die sonnennahe Himmelskörper über kosmische Zeiträume hinweg erreichen nicht simulieren. Messungen sind daher auf Momentaufnahmen von Gleichgewichtsreaktionen beschränkt.

Tab.15: Vergleich der Photonenflußdichten der Sonne in 1 A.U. [46] und der L1835.

$\frac{\Delta \lambda}{\text{nm}}$	sun(1a.u.)	L 1835
	photon flux	
	$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
110 - 170	$2.8 \cdot 10^{16}$	$4.1 \cdot 10^{18}$
170 - 300	$22.9 \cdot 10^{18}$	$17.0 \cdot 10^{18}$

5.1.2 Sublimationsverhalten der Proben im Vakuum

Es zeigte sich, daß einige der verwendeten Analogmaterialien unter Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur (Polyoxymethylen, Guanidinhydrochlorid) und auch bei 80 K (Triazin) nachweisbar sublimierten. In einem Vorversuch wurde als PAH-Komponente Naphthalin untersucht. Die ungewöhnlich starke Sublimation

fürhte zu einer extremen Kontamination der Kammer und des Pumpsystems, so daß auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz verzichtet wurde.

Die Sublimation führte zu veränderten Peakintensitäten in den Massenspektren, und zu unterschiedlich starken Druckanstiegen. Durch diese Veränderungen der durch die Blindversuche festgelegten experimentellen Bedingungen war der direkte Vergleich mit den Blindspektren erschwert. Zur Bestimmung des Sublimationsverhaltens der reinen Substanzen mußten Blindversuche ohne Probenbestrahlung durchgeführt werden.

Sind auch die durch die Bestrahlung veränderten Moleküle von der Sublimation betroffen, wird die IR-spektrometrische Analyse der Probenoberfläche durch diese Verluste erschwert oder unmöglich gemacht. Ein weiteres Problem bei den leichtflüchtigen Substanzen ist eine mögliche Aufschmelzung der Probenoberflächen durch den IR-Strahl.

5.1.3 Beurteilung der Kammerexperimente und mögliche Veränderungen

Für Messungen an Substanzen mit deutlichen Bestrahlungseffekten (POM, PE, PM, Guanidinhydrochlorid) erwies sich das hier verwendete Kammer-System als erfolgreich. Es konnte über die Dauer der Experimente problemlos betrieben werden. Die Blindversuche und die Bestrahlungen der hochsiedenden Komponenten konnten bei einem relativ konstanten Druck ($p = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar) durchgeführt werden; die Temperatur blieb reproduzierbar bei 80 K. Von besonderem Vorteil war bei der IR-Spektrometrie die Messung der diffusen Reflektion, die im Gegensatz zur Transmissionsmessung die Analyse der Oberflächen ermöglichte.

Zur Reduzierung des Restgasuntergrundes bietet sich ein Umbau der Kammer zu einem UHV-System ($p \leq 10^{-10}$ mbar) mit einer zusätzlichen Adsorptionsfalle an. Zu diesem Zweck müßten alle Kammeranschlüsse durch ein Flanschsystem mit Cu-Dichtringen ausgetauscht werden.

Durch Anbringen der Ionenquelle des Massenspektrometers in unmittelbarer Probennähe könnte ein größerer Anteil der Proben-sublimate nachgewiesen werden. Sublimieren nur bestrahlungsbedingte Produkte mit niedrigen Sublimationsraten von den Oberflächen (s. CO-Produktion aus Polyoxymethylen), könnte auf diese Weise die Nachweisempfindlichkeit erhöht werden.

Ein Weg zur Untersuchung zeitabhängiger Vorgänge auf den Probenoberflächen während der Bestrahlungen wäre die IR-spektrometrische on-line Analyse mit einer Strahlführung durch das Innere der Kammer.

Weitere Bestrahlungen von leichtflüchtigen Substanzen sind bei noch tieferen Temperaturen oder in geschlossenen Targets mit MgF_2 -Fenstern möglich. Die Analyse der Photolyseprodukte kann chromatographisch erfolgen. Ein Vorteil dieser Methode wäre der sinkende Anspruch an die Vakuumbedingungen, da ab 10^{-3} mbar die Intensität der VUV-Strahlung durch Absorption an den Restgasen nicht mehr nennenswert gemindert wird.

5.2 Radiolyse der verschiedenen Feststoffe

5.2.1 Mineralien

Die untersuchten Mineralien erwiesen sich als beständig gegenüber den VUV-Bestrahlungen. Weder die Gasphasenanalyse noch die IR-Oberflächenanalyse lieferten einen Hinweis auf Fragmentierungen der Mineraloberflächen.

Beobachtet wurde jedoch eine bestrahlungsunabhängige Veränderung in den IR-Spektren (s. Abschn. 4.1.3). Für die Abnahme der breiten $\nu(\text{OH})$ -Bande und das Erscheinen von typischen organischen IR-Banden könnte eine Einlagerung in die Silikatschichten verantwortlich sein. Die in den Silikatstrukturen (Abb. 34) über H-Brücken gebundenen H_2O -Moleküle (vgl. Tab. 4) können im Vakuum unter Auflösung dieser Bindung gegen die in der Restgasatmosphäre enthaltenen Pumpenöle ersetzt werden. Ein solches Adsorptionsvermögen ist von den mit den Schichtsilikaten verwandten Molekularsieben z.B. den Zeolithen bekannt.

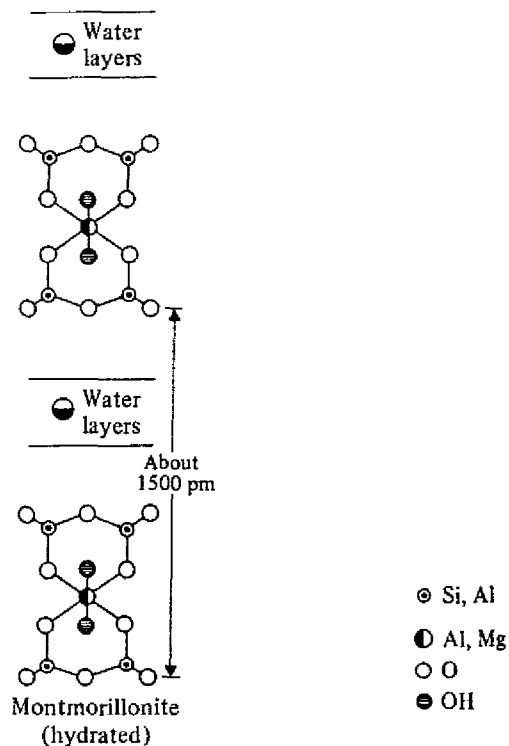


Abb.34: Schichtstruktur des Montmorillonit [47].

Dieses Verhalten der Schichtsilikate ist bei den weiteren KOSI-Versuchen mit mineralischem und organischem Probenanteil zu beachten, obwohl der H_2O -Partialdruck bei großem Wassereis-Anteil diese Austauschreaktionen erschweren sollte.

5.2.2 Polymere

Polymethylen und Polyethylen

Die Bestrahlungen des Polymethylens ohne Wellenlängenausblendung ergaben eine dosisabhängige Veränderung der trans-Vinyl- und Vinylbanden in den IR-Spektren (s.Abb.24). In Abb. 35 ist durch Auftragen von $\log I_0/I$ gegen die Bestrahlungsdauer die Zu- bzw Abnahme der Konzentration der beiden Strukturelemente dargestellt.

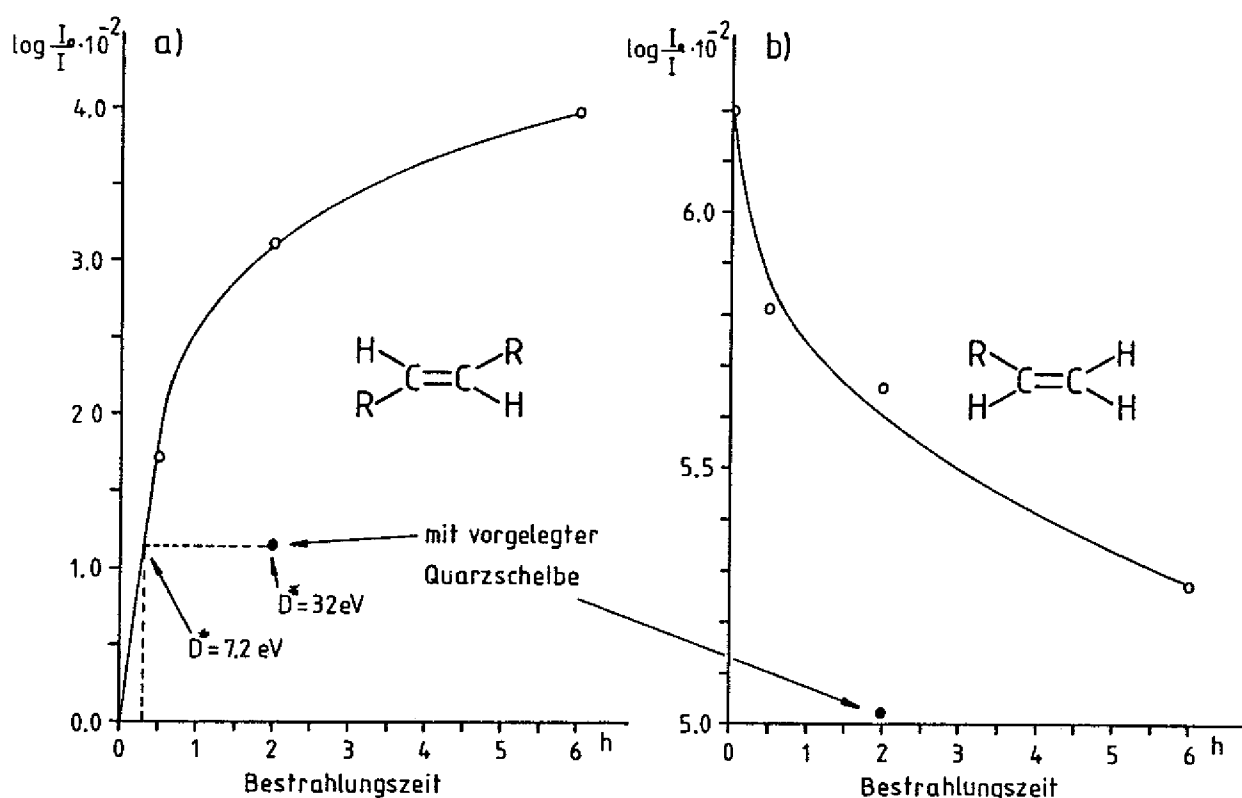
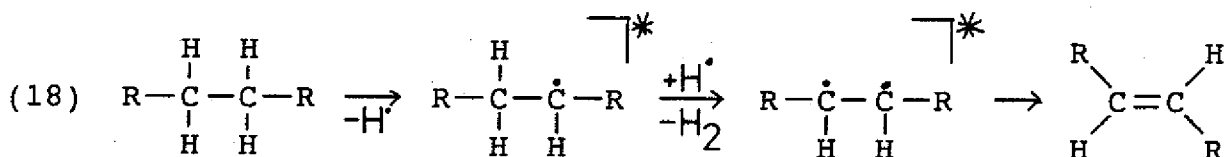


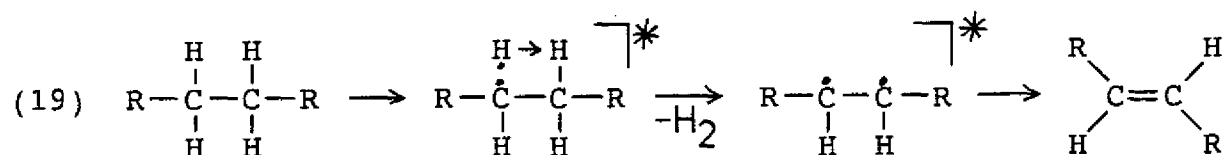
Abb.35: IR-Intensitätsänderung der trans-Vinyl- und Vinylbanden mit steigender Bestrahlungsdauer.

Diese Verläufe stimmen tendenziell mit Ergebnissen überein, die nach einer an Polymethylen durchgeführten γ -Bestrahlung erhalten wurden [48]. Die Bildung der trans-Vinylengruppe kann über verschiedene Reaktionen ablaufen. Sowohl photolytische als auch radiolytische Prozesse können zu einer Elimination und /oder Abstraktion von Wasserstoff an benachbarten C-Atomen führen. Die entstandenen Radikale lagern sich unter Ausbildung einer Doppelbindung in die energieärmeren trans-Isomere um. Es werden zwei verschiedene Reaktionswege diskutiert [45,48]:

1. Intermolekulare H-Abstraktion aus einem Radikal:



2. Intramolekulare H-Abstraktion durch heiße Wasserstoffatome aus direkter Nachbarschaft:



Im Idealfall kommt es zur Bildung eines Konjugationssystems. Der Abbau der Vinylgruppen ist noch nicht ganz geklärt [45,48,49]. Man vermutet, daß diese endständigen Gruppen, die zu ca. 90 % auf den Kristall- und Faltstrukturen der Polymere lokalisiert sind [50], durch ihre große Beweglichkeit unter Aufhebung der Doppelbindung mit freien Radikalen reagieren. Obengenannte Mechanismen sind prinzipiell auch für die strahleninduzierten Veränderungen im Polymethylen verantwortlich.

Vergleicht man die benötigten Dosen (Abb.35a) nach 2 stündiger Bestrahlung ohne und mit Wellenlängenausblendung für den gleichen $\log I_0/I$ -Wert, ergibt sich bei 25 %iger Intensitätsminderung, bedingt durch die Ausblendung, eine um 350 % erhöhte Dosis. Dieser Vergleich läßt vermuten, daß die Geschwindigkeit der trans-Vinylen-Bildung auch energieabhängig ist. Dieser Effekt kann aber nicht durch eine zunehmende kinetische Energie der heißen Wasserstoffatome erklärt werden. Theoretische Berechnungen ergaben, daß mit steigender Energie der H-Atome der Reaktionsquerschnitt nach Erreichen eines Maximums wieder sinkt [9] (Abb.36). Die mittlere kinetische Energie eines durch Photodissoziation entstandenen heißen H-Atoms beträgt 1.75 eV [9], und hat damit den dem größtmöglichen Reaktionsquerschnitt entsprechenden Wert schon überschritten.

Eine andere Erklärung für den trans-Vinylen-Aufbau ist die stärkere Anregung der Polymerketten durch die hochenergetischen Photonen. Brechen die C-C-Bindungen ($E_B(\text{aliph.}) = 3.6 \text{ eV}$) auseinander, können sich die Radikale durch Rekombination oder H-Elimination unter Ausbildung der trans-Vinylen-Gruppe, wieder stabilisieren. Die Bildung einer Vinylgruppe durch H-Elimina-

tion nach einem Kettenbruch könnte auch die Ursache für die unterschiedlich starke Abnahme der Vinyl-Intensitäten sein (Abb.35b). Der schwächere Vinyl-Abbau bei der Bestrahlung ohne Wellenlängenausblendung wäre dann so zu erklären, daß der Vinyl-Elimination durch niederenergetische Photonen eine durch den hochenergetischen Quantenanteil induzierte Produktion dieses Strukturelements entgegenwirkt.

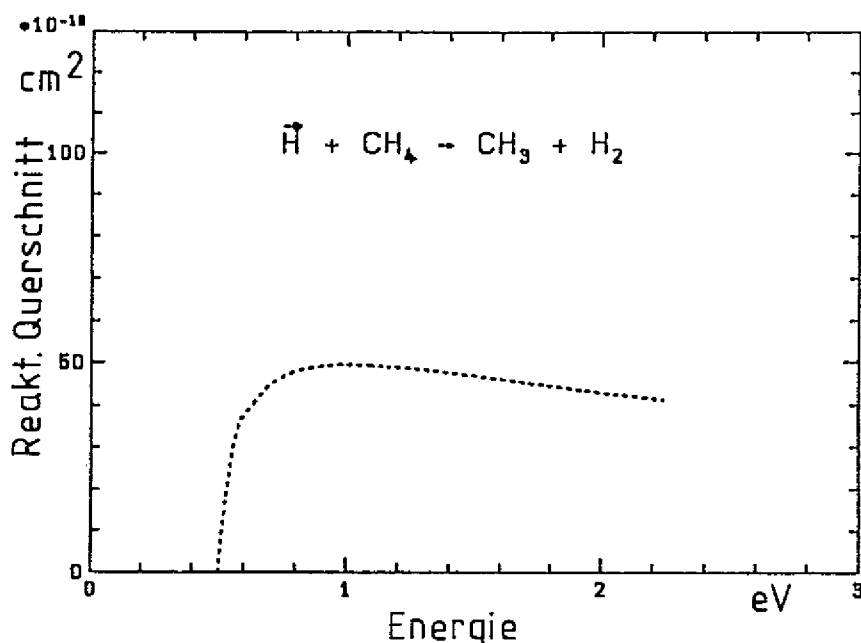
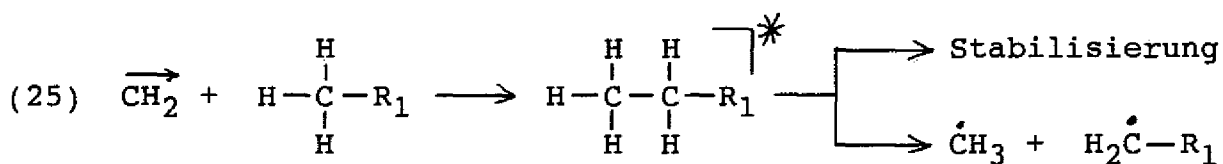
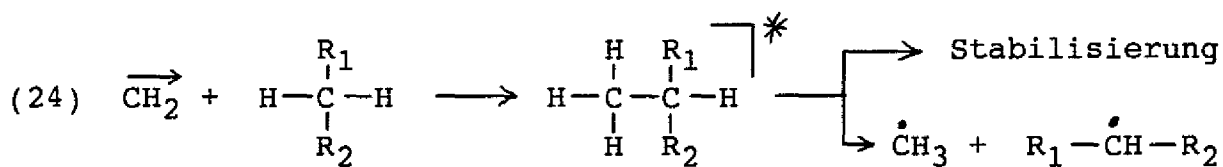
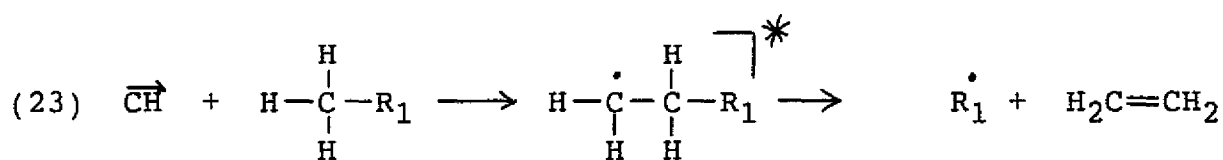
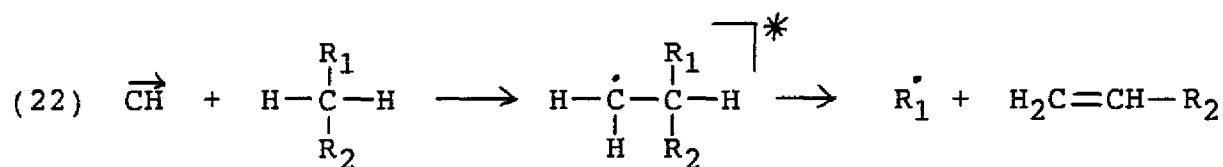
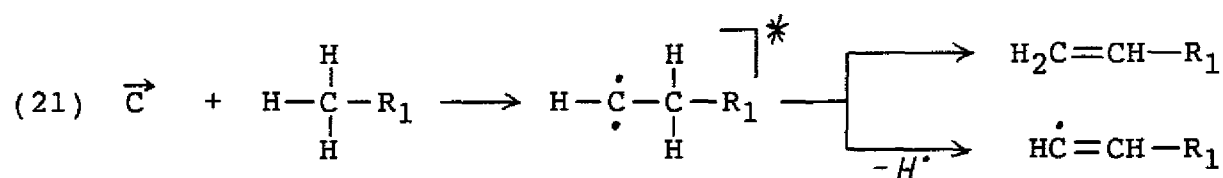
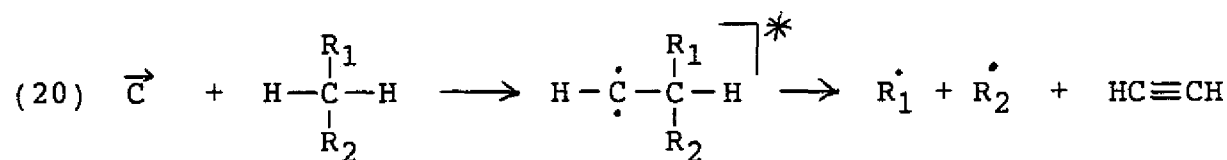


Abb.36: Reaktionsquerschnitt als Funktion der kinetischen Energie für das Beispiel: $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$.

Geht man davon aus, daß sich durch die Fragmentationen während der Bestrahlungen C-, CH- und CH_2 - Fragmente bilden, so ergibt sich nach Abzug der Bindungsenergien und bei vollständiger Absorption eines 10 eV-Photons eine Überschußenergie von 4.8 eV ($E_B(\text{C-C})_{\text{aliph.}} = 3.6 \text{ eV}$, $E_B(\text{C-H})_{\text{aliph.}} = 4.2 \text{ eV}$). Wegen der großen Masse der Polymerketten, kann dieser Überschuß fast vollständig von den Fragmenten in kinetische Energie umgesetzt werden. Unter diesen Bedingungen wären in den Polymeren Reaktionen heißer Kohlenstoffatome durch VUV-Bestrahlung möglich. Auf Grund der energetischen Verhältnisse ist wahrscheinlich nur

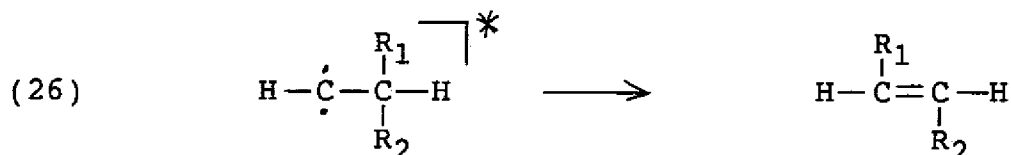
eine Insertion in benachbarte C-H-Bindungen denkbar. Die Reaktionsmöglichkeiten mit den CH₃- und CH₂-Gruppen der Polymere sind [37]:



Die Einschubreaktionen in olefinische Bindungen sind hier nicht erwähnt, da die Reaktionsprodukte (Alkine und Allene) in den IR-Spektren nicht nachgewiesen wurden und der Anteil der Doppelbindungen in den Polymeren verschwindend gering ist.

Nach Gleichung (21) und (22) ist demnach der Aufbau von Vinylgruppen durch Insertion in eine C-H-Bindung möglich. Der direkte Aufbau der trans-Vinylen-Struktur ist ohne Formulierung eines C-C-Einschubes nicht möglich. Die indirekte Bildung wäre aber auf folgenden Reaktionswegen möglich:

Umlagerung des angeregten Komplexes aus (20):



Rekombination des Vinyl-Radikals aus (21):



H-Elimination des Radikals aus (24):



Ein erster Hinweis auf Reaktionen heißer C-Atome liefert das Massenspektrum des Polyethylen (Abb.23) während der Aufwärmphase. Die Peakintensitäten zeigen die wahrscheinlich bevorzugt an Kettenverzweigungen durch Fragmentation und anschließender Rekombination bzw. H-Elimination entstandenen Kohlenwasserstoffe an. Die relativ große Peakintensität für $m/z = 26$ ist dem Acetylen zuzuordnen. Die Bildung von Acetylen durch thermische Prozesse, oder durch Fragmentation der KW in der Ionenquelle des Massenspektrometers ist sehr unwahrscheinlich. Die Produktion durch eine heiße Reaktion ist jedoch möglich (s.(20)). Erreichen die auf den Polymeroberflächen kondensierten KW ihren Sublimationspunkt, geht das bis dahin festgehaltene Acetylen mit in die Gasphase über.

Polymethylen rief keine KW-Signale in den Massenspektren hervor. Auf Grund der extrem linearen Struktur, und der damit verbundenen hohen Kristallinität werden im Polymethylen bevorzugt Doppelbindungen aufgebaut [45,49]. Die dennoch entstehenden Radiolyseprodukte bleiben in den Kristallen eingeschlossen. Die Aufschmelzung der Polymeroberflächen (FP ca. 130°C) während der Ausheizphase (150°C, s.Abschn.3.5.3) läßt die KW entweichen, so daß sie gaschromatographisch nachgewiesen werden können (Abb.26).

Die Chromatogramme des Polymethylen (Abb.26) zeigen eine Reduzierung der Peakintensitäten für die KW nach Bestrahlung mit Wellenlängenausblendung. Das kann daran liegen, daß die Fragmentierungsmöglichkeit in den Polymerketten durch eine geringere Anregungsenergie eingeschränkt ist. Die größere Anzahl der verschiedenen Peakintensitäten der Kohlenwasserstoffe könnte aber auch auf eine für heiße Reaktionen typische "wilde" Produktverteilung hindeuten.

Die oben angeführten Überlegungen sollen Reaktionsmöglichkeiten für heiße Kohlenstoffatome in Polymeren aufzeigen. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse lassen zumindest eine Diskussion der Chemie heißer Kohlenstoffatome zu.

Polyoxymethylen

Das Massenspektrum (Abb.27a) der unbestrahlten Substanz bei Raumtemperatur zeigt, daß kurzkettige POM-Moleküle in die Gasphase übergehen. Die Peakintensitäten $m/z = 47$ und 61 sind Fragmente des Moleküls $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$. Größere Kettenlängen waren nicht nachweisbar. Die mit kleinen Intensitäten detektierten Fragmentationen $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ und $[\text{CH}_3\text{OCH}_2]^+$ deuten auf terminale CH_3O -Gruppen hin. Es ist aber fast auszuschließen, daß während der Produktion des Paraformaldehyds Nebenprodukte mit diesen Endgruppen entstehen. Wahrscheinlicher ist, daß diese Fragmente nach der Ionisierung im Massenspektrometer durch Sekundärreaktionen entstehen.

Die RT-Bestrahlung mit den niederenergetischen Photonen zeigte verstärkte Peakintensitäten für die Ionen $[\text{CO}]^+$, $[\text{HCO}]^+$ und $[\text{H}_2\text{CO}]^+$. Die Intensitäten der längerkettigen POM-Einheiten änderten sich nicht (s.Abschn.4.1.3).

Die Raumtemperaturbestrahlung mit dem gesamten Quellenspektrum führt zu insgesamt vergrößerten Massenpeaks, mit der stärksten Zunahme der $[\text{CO}]^+$ -, $[\text{HCO}]^+$ - und $[\text{H}_2\text{CO}]^+$ -Intensitäten (Abb.27b). Neue Peaks der Massenzahlen 75 und 77 wurden sichtbar und den Ionen $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2]^+$ und $[\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}]^+$ zugeordnet [51]. Die

Bestrahlung mit den Hochenergiephotonen führt demnach zu einer verstärkten Herauslösung kurzkettiger POM-Einheiten aus der Probenoberfläche. Die starken Anstiege der Fragmente $[\text{CH}_3]^+$ und $[\text{CH}_3\text{O}]^+$, der bei $m/z = 75$ neu detektierte Peak und die im Verhältnis zu $m/z = 47$ $[\text{HOCH}_2\text{O}]^+$ stark gestiegene Intensität des m/z -Wertes 61 $[\text{HOCH}_2\text{OCH}_2]^+$ bzw. $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}]^+$ können nur durch den Aufbau von CH_3O -Gruppen erklärt werden. Die wahrscheinliche Bildung des CH_3OH ($m/z = 32$) konnte wegen Überlagerung durch die O_2 -Signale allerdings nicht sicher nachgewiesen werden. So liegt der Schluß nahe, daß die $\cdot\text{CH}_2\text{O}$ -Kettenenden des dissoziativ gespaltenen POM ($E_B(\text{C-O}) = 3.8 \text{ eV}$) mit den ebenfalls durch die Photolyse entstandenen H-Atomen reagieren. Eine grundsätzlich ebenfalls mögliche H-Addition an die sicherlich vorhandenen $\cdot\text{OCH}_2$ -Kettenenden war aus den Massenspektren nicht abzuleiten. Diese CH_3O -Radiolyseprodukte ($[\text{CH}_3]^+$, $[\text{CH}_3\text{O}]^+$, $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$, $[\text{CH}_3\text{OCH}_2]^+$ konnten nach Bestrahlungen mit Wellenlängenausblendung erst in der Aufwärmphase nachgewiesen werden (Abb.29). Dies ist so zu erklären, daß in der Kaltphase die Bewegungsmöglichkeit der "eingefrorenen" Radikale stark herabgesetzt ist, und der selbst bei tiefsten Temperaturen noch bewegliche Wasserstoff reagieren kann. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die hochenergetischen Photonen eine spontane Addition von H-Atomen an die $\cdot\text{CH}_2\text{O}$ -Kettenenden ermöglichen. Eine Ursache für dieses Verhalten könnte die durch die Hochenergiephotonen bedingte Konzentrationssteigerung der freien H-Atome und eine damit verbundene erhöhte Reaktionswahrscheinlichkeit sein.

Für die Bildung der $[\text{CO}]^+-$, $[\text{HCO}]^+-$ und $[\text{H}_2\text{CO}]^+-$ Ionen muß eine weitere Reaktion verantwortlich sein. Diese starken Peakintensitäten zu Beginn der Aufwärmphasen nach Bestrahlungen mit beiden Wellenlängenbereichen können nur durch die Sublimation von H_2CO erklärt werden, da die längerkettigen Moleküle in dieser Phase (90 K, s.Abschn.4.1.3) noch kondensiert sind. Die während der Bestrahlung ohne Wellenlängenausblendung detektierte hohe Intensität des m/z -Wertes 28 (Abb.28) kann nur durch eine CO-Produktion in der Probe verursacht werden, so daß

auch CO ein Radiolyseprodukt sein muß. Die geringere Peakintensität bei Bestrahlungen mit den Niederenergiephotonen weist auf eine energieabhängige CO-Bildung hin (Abb.28).

Zur Erklärung der CO- und H₂CO-Bildung könnte der in Abb.37 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus dienen. Nach der Ketten-spaltung kann es in den $\cdot\text{CH}_2\text{O}$ -Kettenenden zu einer β -Spaltung kommen. Das gebildete Fragment stabilisiert sich dann zum Formaldehyd. Diese Reaktion kann sich im verbleibenden Radikal wiederholen oder durch eine H-Addition gestoppt werden.

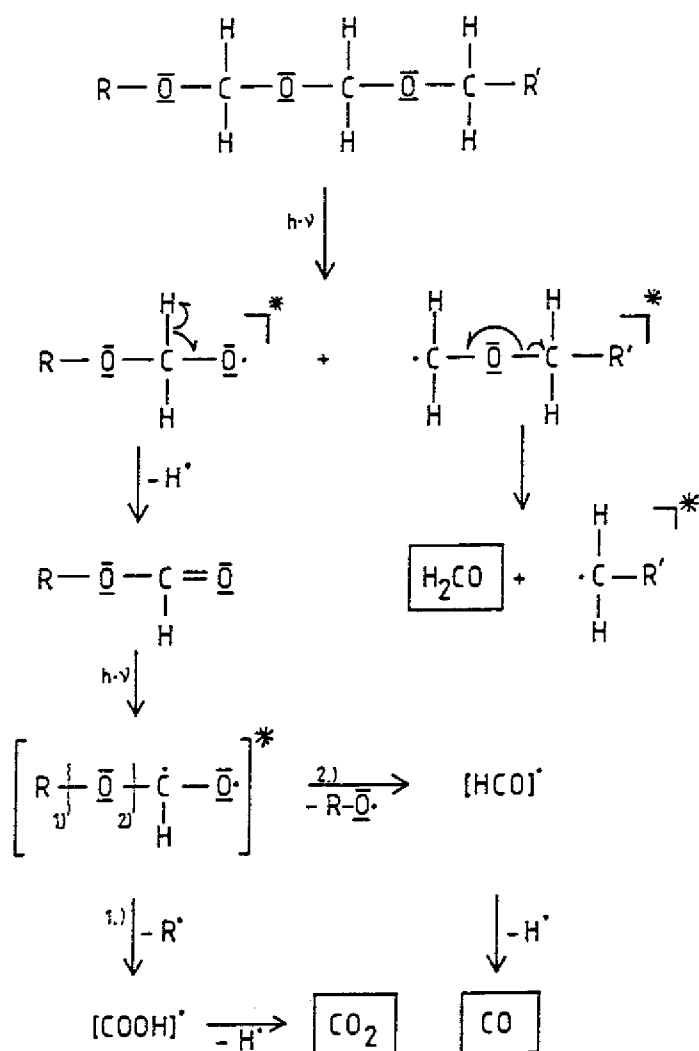


Abb.37: Möglicher Reaktionsmechanismus zur radiolytischen Bildung von CO, CO₂ und H₂CO im POM.

Die $\cdot\text{OCH}_2\text{O}$ -Endgruppen der POM-Radikale lagern sich durch H-Elimination in einen stabilen Ester um (s.Abschn.4.1.3). Die zu seiner Spaltung führenden Reaktionen können mit den aus der Photochemie bekannten Norrish 1 und 2 Reaktionen verglichen werden. Die α -Spaltung führt nach H-Elimination bzw. H-Abstraktion des $[\text{HCO}]$ -Radikals zum CO (Reaktion 2, Abb.37). Prinzipiell sollte auch die Bildung von Formaldehyd durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms in das $[\text{HCO}]$ -Radikal möglich sein. Die Unterscheidung der Reaktionswege zur Formaldehydbildung war nicht möglich. Dieser Mechanismus erklärt auch die CO_2 -Bildung während der Bestrahlung mit den hochenergetischen Photonen (s.Abschn.4.1.3), die an den großen Intensitäten des m/z-Wertes 44 bei RT-Bestrahlung und während der Aufwärmphasen zu erkennen war. Die β -Spaltung (Reaktion 1, Abb.37) führt nach Verlust des H-Atoms zum CO_2 . Die ebenfalls mögliche Bildung der Ameisensäure konnte wegen Überlagerung durch andere Fragmentationen des gleichen m/z-Wertes nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die hier diskutierten Reaktionen, mit Ausnahme der CO_2 -Bildung, sowohl ohne als auch mit Wellenlängenausblendung ablaufen. Die Produktionsraten liegen bei Bestrahlungen mit voller Quellenintensität höher. Dies ist wahrscheinlich auf eine größere Anzahl gebildeter Radikale zurückzuführen. Da die Estergruppe in den Rückständen bestimmt wurde (s.Abschn.4.1.3), muß der Aufbau des Esters gegenüber dem gleichzeitigen photolytischen Abbau überwiegen. Die Bildung von CO_2 und die verstärkte CO-Produktion durch die Hochenergiephotonen können auch auf Reaktionen heißer Kohlenstoffatome mit den benachbarten Sauerstoffatomen zurückzuführen sein. Produkte, die sich nach einem C-Einschub in eine C-O-Bindung bilden könnten, ließen sich nicht nachweisen. Unter den energetischen Bedingungen der VUV-Bestrahlung kann ein heißes Kohlenstoffatom wahrscheinlich nur in seiner allernächsten Nachbarschaft reagieren.

5.2.3 Kerogen

Sowohl massenspektrometrisch als auch IR-spektrometrisch konnten keine Veränderungen festgestellt werden. Die Stabilität gegenüber den VUV-Photonen läßt sich durch den hohen Anteil an Doppelbindungen und aromatischen Ringsystemen erklären. Die Ergebnisse der Polymeruntersuchungen haben gezeigt, daß gerade die Bildung von Doppelbindungen ein wichtiger Bestrahlungseffekt ist. Da nur nach den Bestrahlungen ohne Wellenlängenausblendung gaschromatographisch Radiolyseprodukte nachweisbar waren (Abb.31), läßt sich auch hier ein Energieeffekt vermuten. Wahrscheinlich ist die Fragmentation innerhalb der Moleküle erst ab einer gewissen Anregungsenergie möglich. Wird diese Energie überschritten, können die Molekülketten aufbrechen, und die gebildeten Fragmente stabilisieren sich durch Addition bzw. Elimination von Wasserstoffatomen oder Umlagerung zu den Radiolyseprodukten. Nicht auszuschließen ist auch die Bildung heißer Kohlenstoffatome, die durch Insertionen in benachbarte C-H-Bindungen (s.Reakt.(20)-(25)) reagieren können. Auch hier ist in den Chromatogrammen die für heiße Reaktionen typische Produktverteilung zu erkennen.

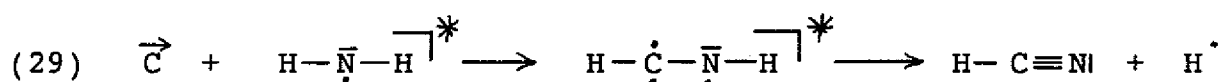
5.2.4 Adenin, Triazin

Beide Substanzen zeigten sich als sehr resistent gegenüber den VUV-Bestrahlungen. Ähnlich wie im Fall des Kerogens ist hier die Aromatizität für die hohe Beständigkeit verantwortlich. Bis auf eine C-N-Bindung des Adenins bieten beide Moleküle keine Möglichkeit zur Spaltung einer Einfachbindung. Auf Grund der Sublimation des Triazins während der Experimente war es allerdings nicht möglich, eine konstante Probenoberfläche zu bestrahlen. Es lassen sich deshalb dosisabhängige Bestrahlungseffekte nicht ausschließen.

5.2.5 Guanidinhydrochlorid

Während der Aufwärmphase, nach Bestrahlung ohne Wellenlängen-
ausblendung, zeigten sich in den Massenspektren einige Peak-
intensitäten (s. Abschn. 4.1.3), die dem Guanidinhydrochlorid
nicht zuzuordnen waren. Die im Vergleich zu den Blindspektren
ungewöhnlich hohen Intensitäten der m/z -Werte 15, 16, 45, 46
könnten auf die Fragmentionen $[\text{NH}]^+$, $[\text{NH}_2]^+$, $[\text{COOH}]^+$ und
 $[\text{HCOOH}]^+$ zurückzuführen sein (Abb. 32). Diese Ionen könnten nach
einer HCN-Hydrolyse unter Bildung von NH_3 und HCOOH entstanden
sein. Die gleichzeitig detektierten hohen Intensitäten der
 m/z -Werte 26 $[\text{CN}]^+$ und 27 $[\text{HCN}]^+$ deuten auf die Bildung des HCN
während der Bestrahlung hin. Die nötigen H_2O -Moleküle für eine
Hydrolyse sind durch die Sublimation des Wasserkondensates
(s. Abschn. 4.1.1) im Überschuß vorhanden.

Mit den klassischen photochemischen Reaktionen ist die Bildung
des HCN aus dem Guanidin-Kation nur schwer zu erklären. Die
Bildung würde in diesem Fall nur über teils ionische, teils
radikalische Reaktionen mit anschließenden Umlagerungen inner-
halb des Salzes gelingen. Einfacher zu formulieren ist der
Einschub eines heißen C-Atoms ($E_B(\text{C-N}) = 3.1 \text{ eV}$) in eine N-H-
Bindung ($E_B(\text{N-H}) = 4.0 \text{ eV}$) einer radikalischen Amingruppe und
anschließende Umlagerung zum HCN:



Diese Reaktion wird sicherlich noch zu diskutieren sein. Die
Bildung eines leichter zu hydrolyisierenden Isocyanids ist eben-
falls nicht auszuschließen. Für eine Hydrolyse des HCN spricht
die hohe Intensität des m/z -Wertes 45 (Abb. 32), die durch das
 $[\text{COOH}]^+$ -Ion und durch das als Zwischenprodukt auftretende Form-
amid $[\text{HCONH}_2]$ zustande kommen könnte.

5.3 Bedeutung der Ergebnisse für die Kometensimulation und die kosmische Chemie

Ausgehend von der zum Teil erfolgten bzw. geplanten Verwendung der oben besprochenen Feststoffe als Analogmaterialien in Kometensimulationsexperimenten, lassen sich diese Substanzen in zwei Klassen einteilen: erstens, die relativ VUV-resistenten Verbindungen, wie z.B. die Mineralien, Substanzen mit hohem Doppelbindungsanteil und aromatische Systeme (Kerogen, Adenin) und zweitens, die sich dosisabhängig verändernden Komponenten. Die Stoffe der ersten Gruppe dürften an den strahlenchemischen Prozessen nur geringfügig beteiligt sein, und vom chemischen Standpunkt in den Simulationsexperimenten eine Art "Ballast" darstellen. Ihre Bedeutung liegt mehr in der Beteiligung an physikalischen Prozessen. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß diese Substanzklasse, insbesondere in Verbindung mit Eismischungen (z.B. H_2O , CO_2 , CH_3OH), erhebliche katalytische Wirkungen zeigt.

Die zweite Klasse umfaßt die Polymere (PM, PE, POM) und Moleküle mit einfach gebundenen Heteroatomen (z.B. Guanidinhydrochlorid). Bei diesen Substanzen traten radiolytische Effekte auf, die sowohl in der Gasphase als auch in den festen Rückständen nachweisbar waren. Erstaunlich ist, daß diese ansonst stabilen Kohlenwasserstoff-Polymere bestrahlungsabhängige Veränderungen zeigten. Es wurden Hinweise gefunden, die sowohl auf dosisabhängige Effekte als auch auf ein energieabhängiges Verhalten schließen lassen.

So ist es sinnvoll, bei zukünftigen Kometensimulationsexperimenten auch die Bestrahlung mit hochenergetischen Photonen einzusetzen. Zum anderen wird zu untersuchen sein, in welchem Umfang die hier gefundenen Ergebnisse durch die Bestrahlung mit den Xenon-Lampen ($\lambda \geq 250 \text{ nm}$) des Raumsimulators reproduzierbar sind. Als neue Probenkomponente in diesen Experimenten bietet sich insbesondere das Polyoxymethylen an. Es zeigte neben den klassischen photochemischen Fragmentierungsreaktionen auch den Aufbau von CH_3O -Gruppen. Die hier verwendeten technischen

Polymere (PM, PE) sollten in dieser Form nicht eingesetzt werden. Ihr sehr strukturierter Aufbau ließ nur partielle Veränderungen (Bildung von Doppelbindungen) zu, die im Zusammenwirken mit anderen Probenkomponenten keine große Rolle spielen werden. Die Untersuchungen haben aber gezeigt, daß der Verzweigungsgrad einen Einfluß auf die Bildung flüchtiger Stoffe (Kohlenwasserstoffe) hat. Es könnten daher stark verzweigte KW oder chemische Polymere mit einem großen Anteil an funktionellen Gruppen in Betracht gezogen werden.

In parallelen Untersuchungen [52] an einigen der oben genannten Substanzen wurde zur Simulation der kosmischen Höhenstrahlung der Beschuß mit 17- bis 20 MeV-Zyklotronionen ($^3\text{He}^{2+}$, p) durchgeführt. Es zeigte sich, daß durch diese Bestrahlungen nicht nur Bindungen gespalten und typische Fragmente gebildet wurden. In großen Ausbeuten konnten auch Syntheseprodukte gefunden werden, die vor allem durch Reaktionen heißer Kohlenstoffatome zu erklären sind. Es handelt sich hierbei um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch eine Mehrzentrenreaktion in Stoßkaskaden mit hoher C-Atom-Dichte gebildet werden [13-15]. Diese Effekte fehlen bei der VUV-Bestrahlung. Durch die energetischen Verhältnisse können hier nur kurze Reichweiten der heißen Teilchen erwartet werden, so daß die heiße Chemie eine mehr lokale Funktion hat und zu Produkten geringerer Komplexität führt.

Überträgt man die vorliegenden Ergebnisse auf die Verhältnisse im Kosmos, so werden die durch VUV-Photonen in Festkörpern hervorgerufenen Veränderungen eher zum Aufbau einfacher Moleküle führen. Dies steht im Gegensatz zu den Effekten in der Gasphase, in der relativ komplexe Moleküle gebildet werden können. Ein erstaunliches Ergebnis ist die hohe Resistenz cyclischer und heterocyclischer C-N-Verbindungen, die unverändert konserviert bleiben und als Vorläufer von Biomolekülen zu komplexeren Strukturen weiter reagieren können.

Die Untersuchungen am Polyoxymethylen stellen eine erste experimentelle Vertiefung der von Huebner et al. [10] gefor-

derten Festkörperphotolyse der Staubejecta der Kometen dar. Die Bestrahlungen führten zu der vermuteten CO-Bildung aus dem Polyoxymethylen. Es ließen sich zusätzlich auch relativ große Mengen H_2CO und in geringerem Umfang CO_2 , CH_3OH , sowie kurz-kettige (bis zu drei $-\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten) und teilweise CH_3O -tragende POM-Moleküle nachweisen. Diese Produkte können mit zunehmender Temperatur aus den Körnern des POM herausdiffundieren. Durch die Bildung eines Esters ist die Einführung einer funktionellen Gruppe möglich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit schließen den Kreislauf des in Bestrahlungsexperimenten nachgewiesenen Ab- und Aufbaues des Formaldehyds [40,53,54] (Abb.38). Die Formaldehyd-Synthese ist durch Reaktion heißer C-Atome in H_2O möglich; eine bestrahlungsbedingte Polymerisation führt zum Polyoxymethylen. Die Photolyse und Radiolyse des POM erzeugt Produkte, die als Edukte wieder an den oben genannten Reaktionen teilnehmen können. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß unter Einfluß der Sonnen- bzw. Sternstrahlung kosmische Moleküle einem ständigen Ab- und Aufbau unterliegen, so daß für die chemischen Vorgänge im Kosmos ein dynamisches Gleichgewicht diskutiert werden muß.

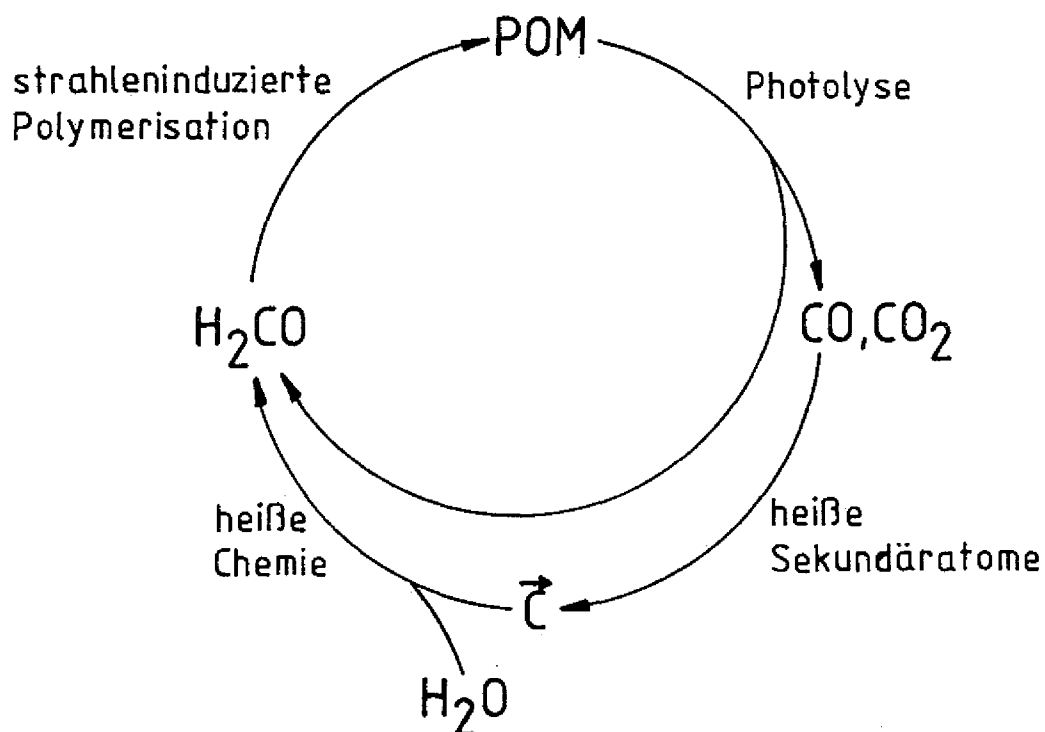


Abb.38: Experimentell geschlossener Formaldehyd-Kreislauf.

6. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Verhaltens der in Kometensimulations-experimenten verwendeten festen Analogmaterialien gegenüber VUV-Photonen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vakuumkammer aufgebaut, die es ermöglichte, diese Substanzen bei tiefen Temperaturen zu bestrahlen. Als Analogmaterialien wurden verschiedene Mineralien (Olivin, Montmorillonit, Kaolinit), Polymere (PE, PM, POM), eine hochsiedende organische Substanz (Kerogen) und stickstoffhaltige Verbindungen (Adenin, Triazin Guanidinhydrochlorid) eingesetzt. Parallel dazu wurde in der Raumsimulationskammer der DLR-Köln eine VUV-Quelle zur zusätzlichen Probenbestrahlung der KOSI-Analogkörper installiert.

Die Vakuumkammer konnte bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar mit der Möglichkeit zur LN_2 -Probenkühlung betrieben werden. Die eingebaute VUV-Lampe besitzt im Wellenlängenbereich 110 - 300 nm eine Strahlintensität von $12.4 \cdot 10^{19} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Die Untersuchung der Gasphase erfolgte durch Massenspektrometrie. Die festen Rückstände wurden IR-spektrometrisch und die beim Ausheizen auf 150°C entweichenden Produkte gaschromatographisch untersucht. Zur Bestimmung des Einflusses der hochenergetischen Photonen konnte in den Vakuumkammerexperimenten durch Vorlegen einer Quarzscheibe der Wellenlängenbereich < 170 nm ausgefiltert werden. Bei einer maximalen Bestrahlungsdauer von 6 Stunden ergaben sich Dosen bis max. 670 eV pro C- bzw. Si-Atom der Targets.

Die Mineralien, das Kerogen und die cyclischen bzw. heterocyclischen C-N-Verbindungen (Triazin, Adenin) erwiesen sich als sehr resistent gegenüber den VUV-Photonen. Polymethylen und Polyethylen zeigten nur lokale Bestrahlungseffekte (Bildung von Doppelbindungen, Freisetzung flüchtiger Kohlenwasserstoffe). Am Polyoxymethylen konnten die klassischen Fragmentierungen festgestellt werden. Zudem kam es zur Bildung von CO , CO_2 , H_2CO , CH_3O -Gruppen und einem Ester. Bei der Stickstoffkomponente Guanidinhydrochlorid trat eine bestrahlungsbedingte HCN-Bildung auf. Neben den dosisabhängigen Effekten fanden sich Hinweise auf ein energieabhängiges Verhalten, so daß photo-

neninduzierte Reaktionen heißer Wasserstoff- und Kohlenstoffatome diskutiert werden konnten. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß mit steigender Photonenenergie die Bildung heißer C-Atome wahrscheinlicher wird. Zusammenfassend und im Hinblick auf die Verhältnisse im Weltall läßt sich sagen, daß die photolytische Zerstörung von Bindungen den gleichzeitigen Aufbau zu komplexeren Systemen in Festkörpern weit überwiegt. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann für zukünftige Kometensimulationsexperimente die Auswahl zusätzlicher fester Probenkomponenten getroffen werden. Neben dem Polyoxymethylen bieten sich hier vor allem Stoffe mit stark verzweigten Molekülen und großem Anteil an Einfachbindungen an.

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Geiss, *Astron. Astrophys.*, 187 (1987) 859-866.
- [2] J. Kissel, F.R. Krueger, *Nature*, 326 (1987) 755-760.
- [3] D.E. Brownlee, *An Atlas of Extraterrestrial Particles collected with NASA U-2*, NASA TMX 73 (1976) 152.
- [4] J.O. Oort, *Bull. Astron. Inst. Netherland*, 11 (1950) 91-110.
- [5] P. Eberhardt, D. Krankowsky, W. Schulte et al., *Astron. Astrophys.*, 187 (1987) 481-484.
- [6] K. Roessler, in *Solid State Astrophysics*, E. Bussoletti, G. Strazzulla, Hrsg., North Holland, Amsterdam 1991, 197-266.
- [7] R.L. Newburn Jr., M. Neugebauer, J. Rahe, Hrsg., *Comets in the Post-Halley Era*, Kluwer, Dordrecht 1991, Vol. 1 u. 2.
- [8] B. Battrich, E.J. Rolfe, R. Reinhard, Hrsg., *ESA SP-250* (1986) Vol. 1-3.
- [9] M. Heyl, *Report Jül-2409* (1990).
- [10] W.F. Huebner, D.C. Boice, C.M. Sharp, *Astrophys. J.*, 320 (1987) 149-152.
- [11] J.M. Greenberg, C.E.P.M. van de Bult, L.J. Allamandola, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 4243-4260.
- [12] J.W. Schutte, *Dissertation, Universität Leiden* (1988).
- [13] R.I. Kaiser, *Diplomarbeit, Universität Münster* (März 1991) *Report Jül-2492* (Juli 1991).
- [14] K. Roessler, G. Eich, A. Patnaik, E. Zádor, *Lun. Plan. Sci. Conf. XXI* (1990) 1035-1036.
- [15] K. Roessler, in *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, A. Lèger et al., Hrsg., Reidel, Dordrecht 1987, 173-176.
- [16] A. Patnaik, K. Roessler, E. Zádor, *Radiochim. Acta*, 50 (1990) 75-85.
- [17] B. Nebeling, *Report Jül-2245* (1988).
- [18] M.H. Moore, *Icarus*, 59 (1984) 114-128.
- [19] L. Calcagno, G. Foti, G. Strazzulla, *Rad. Eff.*, 91 (1985) 79-88.

- [20] W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, *Astrophys. J.*, 313 (1987) 910-919.
- [21] B.N. Khare, C. Sagan, W.R. Thompson et al., *Icarus*, 79 (1989) 350-361.
- [22] E.A. Kajmakov, V.I. Sharkov, *Komety i Meteory* (Dushanbe) 15 (1967) 16-20.
- [23] O.V. Dobrovolsky, K.I. Ibadinov, S. Aliev, S.I. Gerasimenko, *ESA SP-250* (1986) 2, 389-394.
- [24] B. Donn, H.C. Urey, *Astrophys. J.*, 123 (1956) 339-342.
- [25] A.H. Delsemme, in *Ices in the Solar System*, J. Klinger, D. Benest et al., Hrsg., Reidel, Dordrecht 1985 367-387.
- [26] R.S. Saunders, F.P. Fanale, T.J. Parker et al., *Icarus*, 66 (1986) 94-104.
- [27] K. Roessler, Report Jül-2446 (1991).
- [28] E. Grün, H. Kochan, K. Roessler, D. Stöffler, in *Diversity and Similarity of Comets*, ESA SP-278 (1987) 501-508.
- [29] H. Kochan, E. Grün, D. Stöffler, K. Roessler et al., *Adv. Space Res.*, 9 (3) (1989) 113-122.
- [30] E. Grün, A. Bar-Nun, K. Roessler et al., in *Comets in the Post-Halley Era*, R.L. Newburn Jr., Hrsg., Kluwer, Dordrecht 1991, (1) 227-297.
- [31] J.L. Linsky, B.M. Haisch, *Astrophys. J.*, 229 (1979) L27.
- [32] B. Durand, Hrsg., *Kerogen*, Editions Technip, Paris 1980, 13-32.
- [33] J. Rullkötter, W. Michaelis, *Org. Geochem.*, (1990) MS599.
- [34] B.N. Khare, W.R. Thompson, C. Sagan et al., Report-CRSR 947, Cornell University, Ithaca, USA, Center for Radiophysics and Space Research (1990).
- [35] A. Lèger, L. d'Hendecourt, N. Boccara, Hrsg., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, Reidel, Dordrecht 1987.
- [36] E. Biel, K. Roessler, unveröffentlichte Ergebnisse (1991).
- [37] G. Stöcklin, *Chemie heißer Atome*, Verlag Chemie, Darmstadt 1969.
- [38] F.S. Rowland, Hrsg., *Hot Atom Status Report*, IAEA, Wien 1975.

- [39] T. Tominaga, E. Tachikawa, *Modern Hot Atom Chemistry and its Applications*, Springer, Frankfurt 1981.
- [40] K. Roessler, *Rad. Eff.*, 99 (1986) 21-70.
- [41] K. Roessler, unveröffentlichte Ergebnisse (1991).
- [42] W.F. Huebner, C.W. Carpenter, LA-8085-MS, Inf. Report (1979).
- [43] W.F. Huebner, *Physics and Chemistry of Comets*, Springer, Berlin 1990.
- [44] J.A.R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York 1962, 412-415.
- [45] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley, New York 1962.
- [46] M.J. McEwan, L.F. Phillips, *Chemistry of the Atmosphere*, Edward Arnold, London 1975.
- [47] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984.
- [48] E.J. Lawton, J.S. Balwit, R.S. Powell, *J. Polym. Sci.*, 32 (1958) 257-275.
- [49] G. Ungar, *J. Mat. Sci.*, 16 (1981) 2635-2656.
- [50] A. Keller, D.J. Priest, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2 (1968) 479.
- [51] G. Möller, W.M. Jackson, *Icarus*, 86 (1990) 189-197.
- [52] R.M. Mahfouz, R.I. Kaiser, K. Roessler, M. Sauer, *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B* (1991) im Druck.
- [53] V. Pirronello, W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, E.H. Simmons, *Astrophys. J.*, 262 (1982) 636.
- [54] V.L. Goldanskii, M.D. Frank-Kamenezskii, I.M. Barkalov, *Sience*, 182 (1973) 1344.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin, ICH-1 für hilfreiche Diskussion und M. Sauer insbesondere für ein Stipendium zur Durchführung der Arbeit. Herr Prof. Dr. W. Kullbach von der Fachhochschule Aachen/Jülich sei für die kritische Durchsicht des Manuskriptes gedankt. Dank ebenso den Herren Dr. J. Bénit, G. Eich, Dipl.Chem. R.I. Kaiser, Dr. E. Langenscheidt, Dr. R.M. Mahfouz und L. Rütten sowie Frau B. Frauenhoff für technische und experimentelle Hilfestellungen.

Jül-2562
Dezember 1991
ISSN 0366-0885