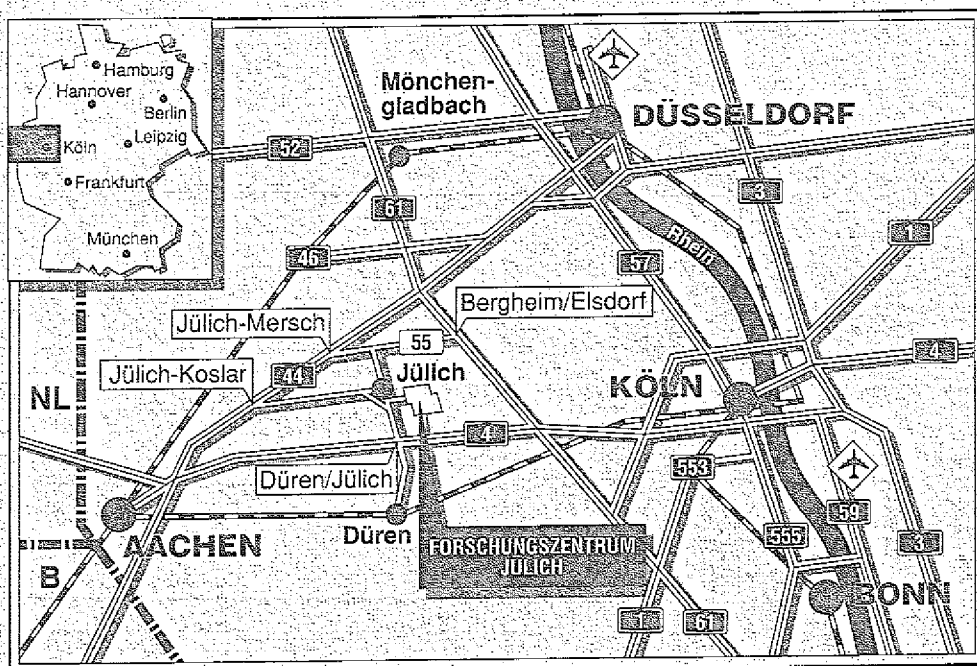


Institut für Nuklearchemie

MeV-Ionen induzierte chemische Reaktionen in festem Methan, Ethen und Ethin

**Theoretische und experimentelle Studien
zur Wechselwirkung kosmischer Strahlung
mit extraterrestrischen Eiskörpern**

Ralf-Ingo Kaiser



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2856

ISSN 0944-2952

Institut für Nuklearchemie Jülich-2856

D 6 (Diss. Universität Münster)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 024 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

**MeV-Ionen induzierte chemische
Reaktionen in festem Methan, Ethen
und Ethin**

**Theoretische und experimentelle Studien
zur Wechselwirkung kosmischer Strahlung
mit extraterrestrischen Eiskörpern**

Ralf-Ingo Kaiser

colloquialisms and idioms that are
not usually found in formal writing
style.

The following examples are taken from
a collection of informal writing style
examples.

The following examples are taken from
a collection of informal writing style
examples.

ABSTRACT

The interaction of the low energetic particle component of cosmic radiation (1-10 MeV) with extraterrestrial icy bodies at 10 K was simulated in the laboratory in order to study the mechanisms of complexation of simple, primordial organic molecules. Model substances: methane, ethene and ethine were condensed in 3 μm layers on a silver single crystal plate at 10 K and were irradiated with 7.3 MeV protons and 9 MeV α -particles from the Jülich compact cyclotron CV 28. The differentiation between thermal and suprathreshold components of the reaction mechanisms was achieved by varying the following parameters: linear energy transfer LET (4-50 $\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$), H:C ratio of target substances (4 to 1), temperature (10-50-293 K), dose (up to 150 eV per target molecule), and isotopic substitution (H, D, ^{12}C , ^{13}C). Theoretical studies on the collision cascades induced by the MeV particles were carried out with the computer simulation programs MARLOWE and TRIM.

The UHV-irradiation apparatus (CRS, Cosmic Ray Simulator) allows for a gas condensation free of any contamination and a temperature control of the condensate within ± 0.5 K. Detailed information on the mechanisms of chemical reactions at the critical temperature of 10 K in space and particular in the interstellar medium or the early solar system, could be obtained. Suprathreshold C, CH, and CH_2 species are formed by knock-on processes or Coulomb interactions and react in insertion and abstraction reactions to more complex compounds such as the methyl carbene radical $\text{CH}-\text{CH}_3$ which is the source of C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , etc.

An important feature of this work is the role of radiolytically produced H-radicals whose diffusion in CH_4 starts at the critical temperature range of 10-15 K. Their recombination with organic radicals at lowest temperatures hinders the build-up of more complex structures. When their concentration exceeds 6 ± 3 %, i.e. at He^{2+} doses > 120 eV per CH_4 molecule, they recombine spontaneously to H_2 , thus, exploding the target.

Linear energy transfer by nuclear collisions $> 13 \pm 2$ $\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$ generates carbon atoms with energies up to 10 keV, which themselves generate 40-70 suprathreshold secondary carbon atoms. On the average 10-20 of those are concentrated in defined volumes from 6×10^3 to 5×10^4 $\text{\AA}^3$. The interaction of suprathreshold atoms and their products with the radicals of the general radiation damage in a collisionally excited part of the lattice leads to the formation of complex compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons in a concerted process, the so called multi center reaction.

The overlap of individual reaction zones in a multibody interaction is of importance for the formation of heterocyclic compounds and other CHON species in mixed ice-mineral systems upon cosmic or solar radiation such as expected for comets.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	3
2.1. Kosmische Eiskörper	3
2.1.1. Eiskörper im interstellaren Raum	3
2.1.2. Eiskörper im Sonnensystem	5
2.2. Extraterrestrische Hochenergie-Komponenten	6
2.3. Suprathermische Chemie	8
2.4. Laborsimulationen zur Synthese organischer Materie im Kosmos	10
2.5. Physikochemische Eigenschaften der bestrahlten Festkörper	17
2.5.1. ^{12}C -Methan, ^{13}C -Methan	17
2.5.2. D_4 -Methan	18
2.5.3. Ethen und Ethin	18
3. THEORETISCHE ANSÄTZE	20
3.1. Basismodelle der Computersimulation	20
3.2. Das MARLOWE-Programm	21
3.3. Parameter der MARLOWE-Berechnungen	23
3.4. Anpassung des MARLOWE-Programms an experimentelle Bedingungen	24
3.4.1. Relativistische Beschränkungen	24
3.4.2. Quantenmechanische Beschränkungen	25
3.4.3. Ladungskorrekturen	26
4. EXPERIMENTELLER TEIL	28
4.1. Materialien	28
4.2. Bestrahlungsapparatur	29
4.2.1. Aufbau des Rezipienten	29
4.2.2. Aufbau der Gasmischkammer	34
4.3. Durchführung der Bestrahlungen	37
4.4. Analytik der Proben	40
4.4.1. Quadrupol-Massenspektrometrie	40
4.4.2. FTIR-Spektroskopie	47
4.4.3. GC-FID und GC-MS	49
4.5. Bestimmung des Temperatur-Meßfehlers	50
4.6. Bestimmung der Target-Aufheizung	50
4.7. Berechnung des linearen Energie-Transfers (LET) der Implantate	51
4.8. Berechnung der Dosis	52
4.9. Zusammenstellung der Bestrahlungsbedingungen	53
5. ERGEBNISSE	55
5.1. MARLOWE-Computer-Simulation	55
5.1.1. Reichweiten	55
5.1.2. Elastische Wechselwirkungen	56
5.1.3. Inelastische Wechselwirkungen	61
5.1.4. Coulomb-Wechselwirkung in der primären Ionisationsspur	64

5.2.	Experimentelle Ergebnisse	66
5.2.1.	Visuelle Inspektion der Silber-Einkristallscheiben	66
5.2.2.	GC-FID und GC-MS	67
5.2.3.	Quadrupol-Massenspektrometrie	68
5.2.3.1.	Total-Ionenstrom (TIC) und Scan-Bargraph-Spektren (SCB)	68
5.2.3.2.	Molekularer Wasserstoff	71
5.2.3.3.	Qualitative Analyse der höhermolekularen Produkte	76
5.2.3.4.	Quantitative Analyse der höhermolekularen Produkte	79
5.2.4.	FTIR-Spektroskopie	83
5.2.4.1.	Qualitative Auswertung der FTIR-Spektren	83
5.2.4.2.	Quantitative Auswertung der FTIR-Spektren	102
6.	DISKUSSION	114
6.1.	Synthese-Mechanismen niedermolekularer Produkte mit bis zu einem C-Atom	114
6.2.	Synthese-Mechanismen niedermolekularer Produkte mit zwei C-Atomen	115
6.3.	Synthese-Mechanismen der PAHs	119
6.4.	Synthese-Mechanismen der Alkane	123
6.5.	Astrophysikalische Anwendungen	125
7.	ZUSAMMENFASSUNG	128
8.	ANHANG	130
9.	LITERATURVERZEICHNIS	138

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Das Weltall ist durchsetzt von hochenergetischen Partikeln und Photonen der solaren und galaktischen kosmischen Strahlung, T Tauri-Winden, stellaren Jets, Partikelemissionen aus Kohlenstoff-Sternen, energetischen Partikeln der Planeten-Magnetosphären und Photodissoziations-Produkten. Diese Spezies induzieren chemische Veränderungen sowohl der primordialen als auch der schon entwickelten Materie der Planeten, von deren Monden und Ringen, Asteroiden, Kometen und der interstellaren Staubkörner mittels suprathemischer Chemie, Photolyse und Radiolyse. Zusätzlich tragen der Zerfall eingebetteter radioaktiver Isotope, Einschlagprozesse, Katalyse-Mechanismen auf interstellaren Staubkörnern und möglicherweise die Chemie in wässrigen Medien sich aufheizenden Kometen und Meteoriten zur Modifizierung der Materie bei (Strecker-Synthese, CP-, CS- und HCN-Polymerisat-Hydrolyse). Eine Fischer-Tropsch-Synthese in der Akkretionsscheibe des Sonnensystems, Gas-Entladungen (Millersche Ursynthese) und irdische Pyrit-Katalysen werden ebenfalls als Mechanismen zur Komplexierung primordialer Materie diskutiert.

Die abiotische Bildung komplexer organischer Moleküle ist hierbei von zentraler Bedeutung für die Evolution im Kosmos, da diese als Vorläufer von Biomolekülen auftreten können. Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Synthese polyzyklischer organischer Moleküle in Festkörpern aus einfachen Bausteinen wie Methan, Ammoniak und Wasser stellt der von Roessler et al. 1989-91 postulierte Multi-Zentren-Mechanismus dar. Hochenergetische Kohlenstoff-Atome mit kinetischen Energien im keV-Bereich schaffen durch Stöße eine Vielzahl sekundärer Partikel, die am Ende ihrer Spur individuelle Reaktionszonen bilden. Durch Überlappung solcher Zonen sollten in der Relaxationsphase komplexe Moleküle wie die detektierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) entstehen. Dem hochenergetischen Kohlenstoff kommt hierbei eine Schlüsselrolle in der Synthese der Vorläufer evolutionsrelevanter Moleküle zu.

Die vorliegende Arbeit setzt die früheren mechanistischen Untersuchungen fort und simuliert die Wechselwirkung der galaktischen kosmischen Strahlung mit Eisschichten auf interstellaren Staubkörnern und Kometen in der Oort'schen Wolke. Die einfachsten Vertreter der Alkane, Alkene und Alkine - Methan, Ethen und Ethin - dienen als Modellsubstanzen zur Komplexierung primitiver organischer Materie.

Für die Simulationsexperimente soll eine UHV-Bestrahlungsapparatur mit programmierbarem Helium-Refrigerator bis 9K für Langzeit-Bestrahlungen und reproduzierbare Kondensationsraten der Eiskörper auf Silber-(111)-Einkristallscheiben konstruiert werden. Die Ultrahochvakua garantieren erstmals eine kontaminationsfreie Kondensation der Gase; der Helium-Refrigerator und die Silber-Einkristalle gewährleisten eine optimale Wärmeableitung der durch den Ionenstrom eingekoppelten Wärmeenergie, so daß Target-Aufheizungen während der Bestrahlungen und die damit verbundene Radikal-Diffusion möglichst verhindert werden. Eine quantitative Analyse geschieht on-line und in-situ mittels Absorptions-Reflexions-FTIR-Spektroskopie im Bereich von $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ und Quadrupol-Massenspektrometrie. Eventuell bei Raumtemperatur zurückbleibende Residuen werden inspiert und per GC-FID und GC-MS analysiert.

Der Reaktionsmechanismus der Mehrzentrenwechselwirkung wird durch systematische Variation des linearen Energie-Transfers (LET) auf die Targetmoleküle in zwei Blöcken durch Protonenbestrahlungen von CH_4 ($\text{LET} \approx 4.0\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$) bzw. α -Partikel-Implantationen in CH_4 , $^{13}\text{CH}_4$ und CD_4 ($\text{LET} \approx 40\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$) mit maximalen Dosen $D^* \approx 150\text{eV}$ untersucht. Mit Hilfe der Isotopensubstitutionen $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ und $\text{H} \rightarrow \text{D}$ sollen die Zuordnung der IR-Banden abgesichert und mögliche Isotopieeffekte der thermischen Komponenten der Reaktionsmechanismen analysiert werden. Die dabei signifikante Stellung des atomaren Wasserstoffs wird durch Vergleich der α/CH_4 -Ergebnisse mit Systemen unterschiedlicher H:C-Verhältnisse, $\alpha/\text{C}_2\text{H}_4$ bzw. $\alpha/\text{C}_2\text{H}_2$, und mit den gemischten Systemen

$\alpha/\text{CD}_4/\text{CH}_4$, $\alpha/\text{CD}_4/\text{O}_2$ und $\alpha/\text{CH}_4/\text{O}_2$ analysiert. O_2 dient in diesen Targets als H-Fänger. Die Untersuchung des Einflusses der CH -, CH_2 - und CH_3 -Radikale auf den Reaktionsmechanismus erfolgt durch Aufheizung des Eiskörpers während der Bestrahlung auf 50K und einer damit initiierten Radikal-Diffusion. Mögliche Abweichungen der Ergebnisse früherer Simulationsexperimente der Jülicher Gruppe und anderer Arbeitskreise, die Versuche mit keV-MeV-Partikeln, UV-Photonen, ^{60}Co - γ -Quanten, RF-Entladungen und Elektronen-Strahlen durchführten, werden diskutiert.

Parallel zu den Experimenten werden die während der Bestrahlung im CH_4 -Festkörper ablaufenden Prozesse durch das Stoßkaskaden-Simulationsprogramm MARLOWE theoretisch berechnet. Da MARLOWE ursprünglich für Energien der Implantate bis zu 100keVamu^{-1} konzipiert wurde, müssen Ladungs-, quantenmechanische und relativistische Korrekturen eingeführt werden. Im Verlauf der Computer-Simulationen folgt eine Differenzierung zwischen elastischen und inelastischen Energieverlusten und ihren Folgeerscheinungen wie Stoßkaskaden, Ionisation, Coulomb-Wechselwirkungen und Effekte der δ -Strahlen hinsichtlich des Multi-Zentren-Mechanismus'. Die Kombination der experimentellen Befunde mit den MARLOWE-Rechnungen soll zum Verständnis der Mechanismen der strahlungsinduzierten Komplexierung primordialer Materie im interstellaren Raum beitragen.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Kosmische Eiskörper

2.1.1. Eiskörper im interstellaren Raum

Das ca. 10% der Masse unserer Galaxie ($M_{\text{Galaxie}} = 2 \cdot 10^{11} M_{\odot} = 4 \cdot 10^{41} \text{ kg}$; $M_{\odot}$ = Sonnenmasse) enthaltene interstellare Medium (ISM) besteht aus einer heterogen zwischen den Sternen verteilten Gas- und Staubkomponente im Verhältnis 99:1 und birgt die Materie für die Geburt der Sterne und der Planetensysteme [2.1-2.2] (Tab. 2.1). 3% des Gases liegen in ionisierter Form vor, 97% existieren als Atome oder Moleküle mit bis zu 13 linear angeordneten Atomen (Tab. 2.2). Der Wasserstoff stellt mit 93.38% neben Helium (6.49%) das dominierende Element des ISM dar; es folgen O, C, N mit insgesamt 0.11% (1:0.54:0.17) und die übrigen Elemente des Periodensystems mit 0.02% [2.3].

Tab.2.1: Materieansammlungen, Dichteverteilungen und Temperaturen des ISM [2.1,2.4].

Materie	Dichte, $\text{H} \cdot \text{cm}^{-3}$	Gas-Temperatur, K	Masseanteil, %
heißes ISM	$3 \cdot 10^{-3}$	10^6	0.1
kaltes ISM	$10^{-1} - 10^1$	$10^4 - 10^2$	5
diffuse Wolken	> 10	10^2	45-50
Dunkelwolken	$10^2 - 10^4$	10^1	22-25
Molekülwolken	$10^3 - 10^6$	$4 \cdot 10^1$	22-25

Tab. 2.2: Im interstellaren Raum nachgewiesene Moleküle, Ionen und Radikale [2.5].

Gruppe	Spezies
Radikale	OH, CH, C_2H , CH_2 (?), C_nH ($1 \leq n \leq 6$), CN, C_3N , H_2CCN , $\text{HCCN}^{(1)}$, $\text{CP}^{(1)}$, HCO, NO, SO, NS, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{S}$, C_2O , $\text{SiC}^{(1)}$, $\text{SiN}^{(1)}$
Ionen	CH^+ , HCO^+ , HCNH^+ , H_3O^+ , HOC^+ , SO^+ , HOCO^+ , HCS^+ , HN_2^+
zyklische Spezies	C_3H_2 , $\text{SiC}_2^{(1)}$, C_3H
einfache Hydride, Oxide, Sulfide, Nitride, Halogenide und ähnliche Verbindungen	H_2 , $\text{SiH}_4^{(1)}$, PN, CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2S , SiS, CS, CO, SiO, SO_2 , OCS, HNO, HCl, $\text{NaCl}^{(1)}$, $\text{AlCl}^{(1)}$, $\text{KCl}^{(1)}$, $\text{AlF}^{(1)}$
Nitrile, Ethin-Derivate und ähnliche Verbindungen	CC, $\text{CCC}^{(1)}$, $\text{CCCC}^{(1)}$, CCCO , CCCS , $\text{C}_4\text{Si}^{(1)}$, HCN, $\text{HC} \equiv \text{C} - (\text{C} \equiv \text{C})_n \text{CN}$ ($0 \leq n \leq 4$), $\text{HC} \equiv \text{CCHO}$, CH_3NC , CH_3CN , $\text{CH}_3(\text{C} \equiv \text{C})\text{CN}$, $\text{CH}_3(\text{C} \equiv \text{C})\text{H}$, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CN}$ (?), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CN}$, HNC, HCCNC , CCCNH , C_2H_4 , C_2H_2 , $\text{HN} = \text{C} = \text{O}$, $\text{HN} = \text{C} = \text{S}$, $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{C}$, $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C}$
Ether, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Amide und ähnliche Verbindungen	H_2CO , H_2CS , $\text{H}_3\text{C} - \text{CHO}$, $\text{H}_2\text{N} - \text{CHO}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (?), HCOOH , CH_3COOH , HCOOCH_3 , CH_3OCH_3 , $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$, H_2CNH , CH_3NH_2 , H_2NCN

¹⁾ nur in Hüllen um Rote-Riesen-Sterne; (?) Zuordnung nicht sicher.

Die interstellaren Dunkel- und Molekülwolken sind mit ihren tiefen Temperaturen klassische Wirkungsgebiete der Gasphasen-Ion-Molekül-Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-9} bis $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Startreaktion ist die Ionisation des molekularen Wasserstoffs durch die galaktische kosmische Strahlung GCR und weitere Umsetzung des gebildeten H_2^+ mit einem zweiten Wasserstoffmolekül zu H_3^+ (2.1-2.2):



H_3^+ reagiert entweder mit zweiatomigen Spezies nach (2.3) oder Atomen des ISM nach (2.4) zu:



Es entstehen so die Kationen HCO^+ , HC_2^+ , HN_2^+ ($\text{AB} = \text{CO}$, C_2 , bzw. N_2), CH^+ , OH^+ und NH^+ ($\text{A} = \text{C}$, O bzw. N). Aus den letzten drei Ionen können sich Methan, Wasser und Ammoniak bilden. Diese mehratomigen Moleküle initiieren in weiteren Ion-Molekül-Reaktionen Kettenverlängerungen und reagieren in Molekül- und Dunkelwolken stufenweise zu komplexen, linearen organischen Molekülen. Abbildung 2.1 zeigt dieses Reaktionsmodell am Beispiel der interstellaren Kohlenwasserstoff-Chemie in der Gasphase [2.2, 2.6].

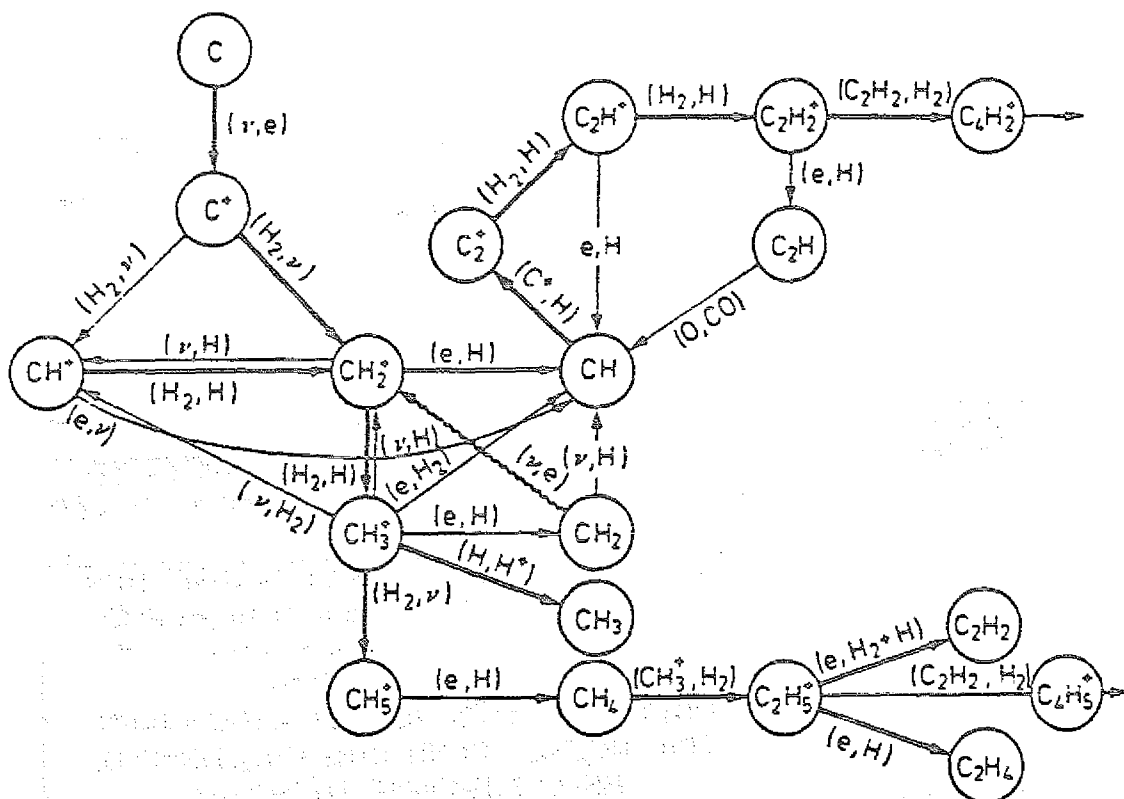


Abb. 2.1: Reaktionsschema zum Kettenaufbau der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase mittels Ion-Molekül-Reaktionen. ν = Absorption eines hochenergetischen Teilchens der GCR; dicke Pfeile: Hauptreaktionen; dünne Pfeile: Nebenreaktionen [2.2].

Die innerhalb der Dunkel- und Molekülwolken synthetisierten Moleküle treten mit der Staubkomponente in Wechselwirkung und kondensieren so auf den interstellaren Staubkörnern zu ca. $0.1\mu\text{m}$ dicken Eisschichten (Ausnahme: H_2 , Tab. 2.3). Die Staubkörner bestehen aus Silikat-, Kohlenstoff und/oder Metall-Kernen mit $0.1\text{-}0.2\mu\text{m}$ Durchmesser und besitzen eine Temperatur von ca. 10K [2.6-2.11].

Tab. 2.3: Auf interstellaren Staubkörnern nachgewiesene Moleküle und deren abgeschätzte Häufigkeiten im Eismantel relativ zu H_2O [2.12].

H_2O (100)	CO (5-25)	CH_3OH (7-50)	XCN (4)
NH_3 (<5)	H_2S (0.3)	CH_4 (1-2)	H_2CO (<0.2)
OCS (0.05 (?))	HCONH_2	OCN- (?)	HCOOH (?)

(?): keine gesicherte Quantifizierung; X bezeichnet den nicht identifizierten Träger der Cyano-Gruppe.

In ihrer weiteren Entwicklung werden die Eiskörper durch Partikel- oder Photonenbestrahlung unter Bildung funktioneller Gruppen, deren Träger als "CHON"-Partikel bezeichnet werden, chemisch modifiziert (vgl. Kapitel 2.2/2.3). Berechnungen auf Basis der kinetischen Gastheorie zeigen, daß innerhalb von $\approx 5 \cdot 10^5 \text{a}$ alle Moleküle einer Dunkelwolke auf den interstellaren Staubkörnern kondensieren sollten [2.13-14]. Die mittlere Lebensdauer dieser Wolken beträgt jedoch $(3 \pm 1) \cdot 10^7 \text{a}$. Es muß daher ein Mechanismus existieren, der die Moleküle zurück in die Gasphase transferiert. Léger, Hollenbach et al. postulierten daher durch Staubkorn-Staubkorn-Kollisionen oder Wechselwirkung eines interstellaren Staubkorns mit einem GCR-Partikel thermisch initiierte Rekombinationen der akkumulierten Radikale und eine sich anschließende Sublimation der Moleküle [2.13, 2.15]. Schutte konnte erstmals experimentell durch rasches Aufheizen photolysierter $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ -Targets die für diese Radikal-Rekombination benötigte Temperatur zu $T=27\text{K}$ bestimmen [2.11].

Aufgrund der höheren Dichte der Reaktionszentren im Festkörper ist in diesen Eiskörpern eine Voraussetzung zur Bildung komplexer, polyzyklischer Moleküle durch den Multi-Zentren-Mechanismus gegeben. Die von Léger und Puget zur Erklärung der *nicht identifizierten IR-Emissionen* bei 3030, 2915, 2832, 1612, 1300, 1150 und 885cm^{-1} postulierten PAHs könnten auf diesem Wege in der Umgebung der Proto- oder Kohlenstoff-Sterne entstanden sein [2.15]. Da die Peakflächen charakteristischer IR-Absorptionen der im Labor untersuchten PAHs jedoch nicht mit den extraterrestrischen Spektren übereinstimmen, können auch andere Substanzklassen wie amorpher Kohlenstoff [2.16], elektronisch und vibronisch angeregte PAHs [2.17] oder PAH-Kationen in Betracht kommen [2.18-2.20].

2.1.2. Eiskörper im Sonnensystem

Die heutige Verteilung der Eiskörper im Sonnensystem ist das Resultat der fraktionierten Kondensation der Materie aus der solaren Akkretionsscheibe. Methan-Eiskörper existieren infolgedessen nur ab der Uranus-Bahn bei $20\text{AU}^{1)}$ im äußeren Sonnensystem (Triton, Uranus- und Neptun-Ringe, Pluto, Kometen, Oort'sche Kometen-Wolke). Da die Albedo der Uranus- und Neptunringe jedoch bis zu 60% unterhalb der des reinen Methans liegt, vermuteten Lanzerotti und Brown eine schon fortgeschrittene chemische Evolution des primordialen Methans zu Polymerisaten [2.21]. Gleiche Effekte werden auch für die schwarze Hälfte des Saturnmondes Iapetus diskutiert. Neben den Planeten, Ringsystemen, Eismonden und Asteroiden kommen die Kometen als Quelle primordialer Eismischungen in Frage. Die Missionen VEGA 1-2 und GIOTTO zum Halleyschen Kometen konnten u.a. die primordialen Moleküle Wasser, Methan und Ammoniak detektieren [2.22]. Tabelle 2.4 stellt die im Sonnensystem nachgewiesenen Eiskörper zusammen [2.3, 2.23]. Vollständigkeitshalber sei das Vor-

¹⁾ $1\text{AU}=1$ astronomische Einheit= $1.5 \cdot 10^{11}\text{m}$

kommen des Methans in den oberen Atmosphärenschichten des Jupiters, Saturns, Titans [2.24], Uranus', Neptuns und Tritons [2.25] erwähnt.

Tab. 2.4: Im Sonnensystem nachgewiesene Eiskörper; (I,II,A) bezeichnen die H₂O-Eis-Modifikation.

Spezies	Vorkommen
CH ₄	Uranus-Ringe/Monde ¹⁾ , Neptun-Ringe ¹⁾ , Triton, Pluto, Charon, Halley (1-2%)
CH ₄ -Clathrate	Erde (Sibirien, Permafrostböden); Uranus, Neptun, Jupiter- und Saturn-Satelliten (Druck <10-14kbar (?))
NH ₃	Uranus, Neptun, Kometen (z.B. Halley)
NH ₃ -Clathrate	Enceladus(?), Tethys(?), Dione(?), Rhea(?)
H ₂ O	Erde (I), Mars(I), Ceres(A), Trojaner(A), Europa(I), Ganymed(I, II), Callisto(I, II), Saturn-Ringe(A), Mimas(I), Enceladus(I), Tethys(I), Dione(I), Rhea(I,II), Titan(I,II), Hyperion(I), Iapetus(I), innere kleinere Saturnmonde (A(?)), Miranda(I), Ariel(I), Umbriel(I), Titania(I), Oberon(I), Kometen
CO ₂	Mars, Kometen,
CO ₂ -Clathrate	Mars(?), Kometen(?)
SO ₂	Io, Europa ²⁾
O ₂ /N ₂ -Clathrate	Erde (Antarktis)

¹⁾ kein reines CH₄; durch hochenergetische Strahlung geschwärzt; ²⁾ S⁺-Implantationen aus Jupiter-Schwefel-Torus in Nordpol-Kappe; (?) nicht eindeutig.

2.2. Extraterrestrische Hochenergie-Komponenten

Die von Hess 1910 entdeckte kosmische Strahlung besteht aus einer Photonen und Partikel-Komponente begrenzt den hochfrequenten Bereich des elektromagnetischen Spektrums und besitzt je nach Quelle und Energieverteilung zwei Haupt-Komponenten: die solare kosmische Strahlung (SCR) und die galaktische kosmische Strahlung (GCR), (Tab. 2.5).

Die Partikel-Komponente der SCR strömt sphärisch von der Sonnenkorona in den interplanetaren Raum und emittiert ein Plasma von 98% Hadronen und 2% Elektronen mit Hauptenergien von 1 bis einigen 10keV und einem zu r^{-2} (r =Sonnenabstand) proportionalen Fluß $\Phi=(2-3)*10^8\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bei 1AU (mittlere Geschwindigkeit: 400kms⁻¹; durchschnittliche Energie: 1keVamu⁻¹). Für die Hochenergie-Komponente der SCR gilt im Bereich von 0.5 bis 25MeV das differentielle Fluß-Gesetz $d\Phi/dE=1.4*10^2E^{-3}$ mit der Energie E in MeV. Der konstante Materieausfluß der Sonne wird durchschnittlich einmal pro Jahr von Sonneneruptionen mit Partikel-Energien bis zu 10¹⁰MeV und einem integralen Fluß von 10¹⁰cm⁻² überlagert. Diese solaren MeV-Partikel tragen mit $\Phi=6*10^2\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ jedoch nur in untergeordnetem Maße zum Gesamtfluß bei.

Im Vergleich zur SCR besteht die Teilchen-Komponente der großräumig isotropen GCR im Energiebereich von 1-10MeV aus 97-98% Protonen und 2-3% α -Partikeln ($\Phi=10\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$); energieärmere Partikel treten kaum auf. Flüsse höherenergetischer Teilchen können mit $\Phi=10^{-12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ebenfalls vernachlässigt werden. Die chemische Zusammensetzung der GCR ist bis zu $\approx 10^{10}\text{eV}$ konstant, jedoch steigt der Anteil schwererer Kerne mit zunehmender Energie stark an, da leichtere Teilchen ihre Bindung an die Milchstraße verlieren (Zusammensetzung für z.B. 10¹⁴eV: p: 40%, α : 40%, C, N, O: zusammen 10%, Fe-Gruppe ($Z>25$):10%).

Weitere Quellen hochenergetischer Partikel stellen die T Tauri Winde dar, die während der Prä-Hauptreihenphase Materie von 10⁻⁷-10⁻⁸M_☉a⁻¹ emittieren. Ferner tragen Kohlenstoff-Sterne, stella-

re Jets und planetare Nebel zum Partikelfluß bei. Neben diesen Primärquellen können geladene Teilchen durch pick-up Prozesse von Magnetfeldern wie denen der äußeren Gasplaneten des Sonnensystems aufgenommen werden und auch deren Monde bzw. Ring-Materie modifizieren.

Tab. 2.5: Hochenergetische Partikel im Kosmos.

Quelle	Spezies	Energie	Fluß. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (1AU)	Dauer, a	Literatur
solare kosmische Strahlung (SCR)	95.4%p, 4.5% α	1-30keV ¹⁾	$(2-3) \cdot 10^8$	$4.6 \cdot 10^9$	[2.26-2.31]
	$\approx 95\%p$, 5% α	>20MeV	$3 \cdot 10^2$	$4.6 \cdot 10^9$	
	UV-Photonen	4-7eV	$2 \cdot 10^{15}$	$4.6 \cdot 10^9$	
	VUV-Photonen	7-11eV	$2 \cdot 10^{12}$	$4.6 \cdot 10^9$	
Sonnen-eruptionen	<95%p, 5% α ca. $10^{-3}\%$	10keV-50MeV 10^{10}MeV	$3 \cdot 10^2$	$4.6 \cdot 10^9$	[2.32-2.34]
planetare Nebel	99%p	1-100keV	10^8-10^{11}	unregelmäßig	[2.35]
T Tauri Winde	p, α	1-10MeV >10MeV	$10^{10}-10^{12}$ 10^8	10^6 10^6	[2.36]
Kohlenstoff-Sterne	C-Partikel	10-300eV	unregelmäßig	unregelmäßig	[2.32]
stellare Jets	unregelmäßig. haupts. p, α	ca. 200eV	unregelmäßig	unregelmäßig	[2.32]
galaktische kosmische Strahlung (GCR)	$\approx 98\%p$, 2% α	1MeV	0.3	$4.6 \cdot 10^9$	[2.36-2.38]
	$\approx 97\%p$, 3% α	1-10MeV	10	$4.6 \cdot 10^9$	
	variabel	>10MeV-1PeV	10^{-12}	$4.6 \cdot 10^9$	
	Photonen	>6eV	10^8	$4.6 \cdot 10^9$	
interstellare Schockwellen	- HII - Supernovae	1keV-1MeV	unregelmäßig	unregelmäßig	[2.39-2.40]
Jupiter Magnetosphäre	Elektronen	1MeV	Io: $2 \cdot 10^6$ Europa: $3 \cdot 10^7$ Ganymed: $3 \cdot 10^6$ Callisto: $6 \cdot 10^4$	$4.6 \cdot 10^9$ $4.6 \cdot 10^9$ $4.6 \cdot 10^9$ $4.6 \cdot 10^9$	[2.36]
Saturn Magnetosphäre	S ⁺ p, O ⁺	20-30keV 20-100keV		? ?	[2.41-2.42]

¹⁾ häufigste Energie $\approx 1\text{keVamu}^{-1}$; die restlichen 0.1% setzen sich aus ca. 0.05% Oⁿ⁺ (n= 1:<0.2%, 2:<0.9%, 3:<1.5%, 4:<1.0%, 5:1.5%, 6:67%, 7:24%, 8:9%), 0.034% Cⁿ⁺ (n=1:<0.2%, 2:<3%, 3:<0.7%, 4:6%, 5:31%, 6:63%), 0.024% Neⁿ⁺, 0.005% Feⁿ⁺ und 0.001% restlichen Ionen zusammen.

Interessant ist ein Vergleich der Flüsse und der Eindringtiefen der Spezies der kosmischen Strahlung (Tab. 2.5 und 2.6). Die in der SCR dominierende 1keVamu^{-1} Partikel-Komponente besitzt zwar bei 1AU einen um sieben Potenzen höheren Fluß $((2-3) \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bzw. $10 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) als die zu 99% dominierende Nieder-Energie-Komponente der GCR (ca. 1-10MeV), jedoch liegt deren Eindringtiefe bei $0.02-0.03\mu\text{m}$ um 4-5 Dekaden niedriger als die der 10MeV-Partikel ($100-2000\mu\text{m}$). Chemische Veränderungen durch die SCR bleiben folglich auf die ersten ca. 100 Monolagen des Targets beschränkt. Die Reichweite der solaren UV-Photonen liegt um $0.1-0.3\mu\text{m}$, so daß in diesem Bereich synergistische Effekte zwischen der Photonen- und Partikel-Komponente zu erwarten sind. Für sinnvolle Simulationsexperimente der SCR sind daher nur simultane UV- und 1keVamu^{-1} -Partikel-Bestrahlungen realistisch. Da der Fluß der SCR jedoch mit r^{-2} abnimmt, werden innerhalb $5 \cdot 10^3 \text{AU}$ die Eiskörper sowohl durch die GCR als auch durch die SCR modifiziert. In einer Entfernung von 10^4AU liegt der Partikelfluß der SCR noch bei ca. 25% der GCR. Die in der Oort'schen Wolke befindlichen Kometenkerne ($4 \cdot 10^4 \text{AU}$) werden nur von der GCR modifiziert.

Tab. 2.6: Vergleich der Eindringtiefen der Hauptkomponenten der solaren und galaktischen kosmischen Strahlung; die Berechnung der Eindringtiefe der p/α-Teilchen erfolgte mit dem Programm TRIM [2.43].

Spezies	Energie	Eindringtiefe in CH _{4(s)} (ρ=0.55gcm ⁻³)	Eindringtiefe in H ₂ O _(s) (ρ=1.0gcm ⁻³)
UV	>6eV	<0.5μm	
	1keV	0.034μm	0.03μm
p	10keV	0.3μm	0.24μm
p	1MeV	32μm	23μm
p	10MeV	1.8mm	1.2mm
α	1keV	0.02μm	0.018μm
α	10keV	0.2μm	0.19μm
α	1MeV	6.4μm	5.1μm
α	10MeV	153μm	107μm

2.3. Suprathermische Chemie

Die suprathermische Chemie untersucht die durch Ionen oder Atome im Energiebereich von 1eV bis ca. 10eV induzierten chemischen Reaktionen [2.44-2.53]. Oberhalb dieser Energieschwelle sind chemische Bindungen instabil, so daß ein mit Materie wechselwirkendes höherenergetisches Teilchen seine kinetische Energie an das Target abgeben muß. Dieses geschieht durch inelastische Wechselwirkung mit den Targetelektronen, S_e , und elastische Energie-Überträge an die Atomkerne, S_n . Sinkt die Energie des Implantats unterhalb einer projektilspezifischen Schwellenenergie (z.B. 1MeV bei Protonen), so müssen Korrekturterme für die chemischen Bindungen des Targets berücksichtigt werden, S_{Bragg} . Die "stopping-power" S definiert den Energieverlust dE eines Implantats auf einer Strecke dx im Target zu:

$$(2.5) \quad S = -\left(\frac{dE}{dx}\right) = S_e + S_{Bragg} + S_n.$$

Elastische Wechselwirkungen tragen bei höherenergetischen Projektilen ($E > 200\text{keVamu}^{-1}$) nur zu <1% zum Energieverlust der Implantate bei. Ist die Energie des Projektils in keVamu^{-1} größer als sein Gewicht in atomaren Masseneinheiten, so gilt näherungsweise für schwerere Implantate als Deuterium $S_e \geq S_n$ [2.52].

Die auf 1 bis ca. 10eV moderierten Partikel können nun an einer suprathermischen Reaktion teilnehmen. In fast jeder chemischen Reaktion muß eine reaktionsspezifische Aktivierungsenergie E_A überwunden werden (Abb.2.2). Die suprathermischen Spezies befinden sich jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung und können ihre kinetische Energie in den aktivierten Komplex miteinbringen. Ist diese Energie größer als E_A , so benötigen suprathermische Reaktionen keine Aktivierungsenergien. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten folgen unmittelbar aus der analytischen Darstellung (2.6) [2.51]:

$$(2.6) \quad k = \iint f_a(\vec{v}_a, t) * f_b(\vec{v}_b, t) * \sigma(E) * |\vec{v}_a - \vec{v}_b| d\vec{v}_a d\vec{v}_b$$

mit den zeitabhängigen Geschwindigkeitsverteilungen der Reaktionspartner a, $f(\vec{v}_a, t)$, bzw. b, $f(\vec{v}_b, t)$, und dem energieabhängigen Reaktionsquerschnitt $\sigma(E)$. Eine Reaktion kann folglich nur mit dem Bruchteil der Partikel verlaufen, deren Geschwindigkeitsverteilung mit dem Reaktionsquerschnitt überlappt (Abb. 2.3). Thermische Reaktanden besitzen eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung

und folglich eine geringere Überlappung mit $\sigma(E)$ und um mehrere Dekaden reduzierte Geschwindigkeitskonstanten; eine suprathemische Energieverteilung mit effektiverer Überlappung liefert jedoch größere k -Werte mit $k \approx 10^{-10}$ - $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

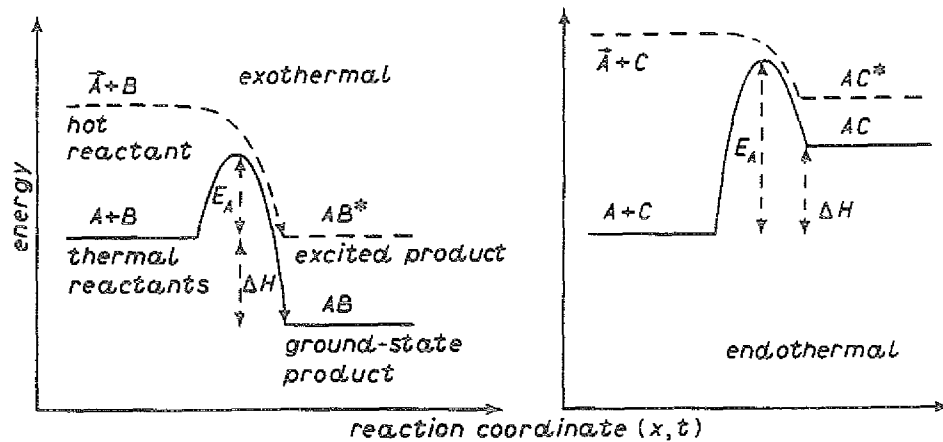


Abb. 2.2: Schematische Energiediagramme thermischer und suprathemischer exothermer bzw. endothermer Reaktionen mit der Aktivierungsenergie E_A und Reaktionsenthalpie ΔH ; " $\rightarrow$ " definiert suprathemische, "*" angeregte Spezies [2.53].

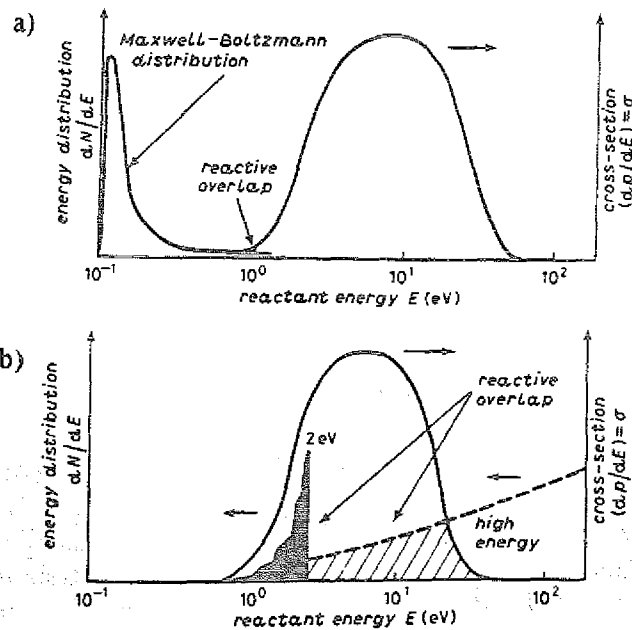


Abb. 2.3: a) Überlappung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit dem Reaktionsquerschnitt, b) Überlappung (schraffiert) der Geschwindigkeitsverteilung hochenergetischer Partikel (gestrichelt) und der Photodissoziationsprodukte (schwarz) mit dem Reaktionsquerschnitt [2.53].

In den Targets kommt es zu den klassischen suprathermischen Reaktionsmechanismen der *Insertion* in kovalente Bindungen, *Abstraktion* von Atomen der Targetmoleküle und *Additionsreaktionen* an ein oder mehrere Moleküle. Abbildung 2.4 stellt die klassischen Reaktionsmechanismen exemplarisch am System $\bar{C}/H_2O(s)$ zusammen [2.52]. Im Gegensatz zu thermischen Reaktionen befindet sich das Produkt jedoch im angeregten Zustand (Abb. 2.2) und muß seine Energie an die Umgebung abgeben. In Festkörpern geschieht dieses durch Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen; in der Gasphase ist jedoch ein dritter Stoßpartner zur Deaktivierung notwendig, so daß in verdünnten Medien die angeregten Zwischenprodukte meist fragmentieren und die Anregungsenergie den Fragmenten übertragen wird. Aufgrund der Stabilisierung des angeregten Zwischenproduktes ist im Festkörper eine größere Produktpalette als in der Gasphase anzutreffen: während sich in der Gasphase CO als Fragment des Additionskomplexes $[C-H_2O]$ oder des trans-Hydroxymethylens bildet, werden im Festkörper CH_4 , CH_3OH , H_2CO , CO , $HCOOH$ und CO_2 detektiert.

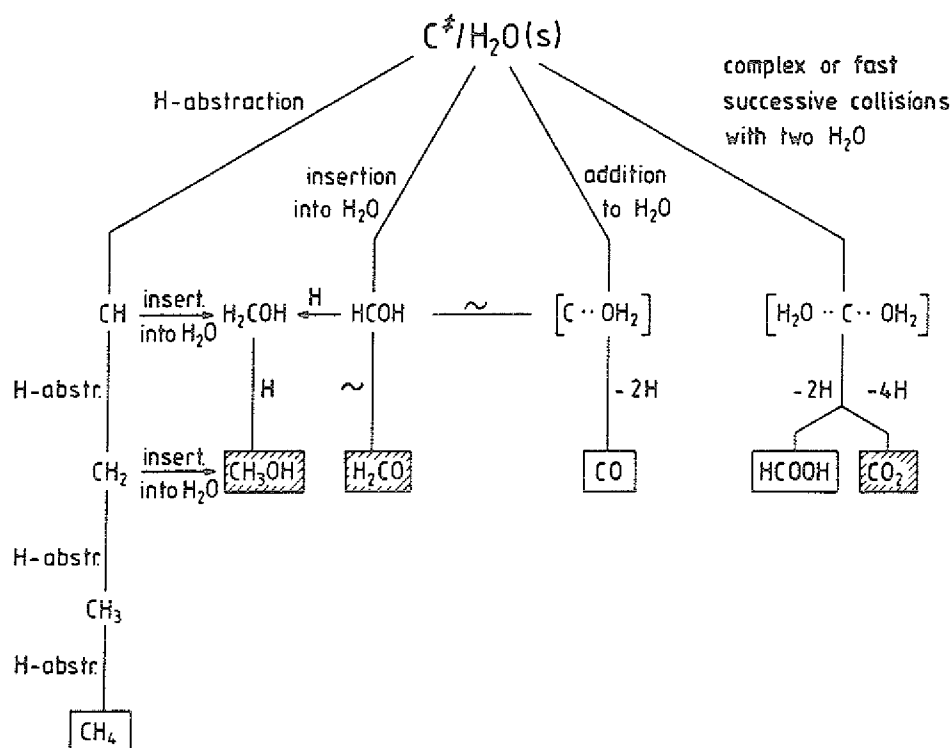


Abb. 2.4: Schematische Reaktionen suprathermischer Kohlenstoffatome mit dem Wassermolekül im Eis bei 77K [2.53].

2.4. Laborsimulationen zur Synthese organischer Materie im Kosmos

Die abiotische, extraterrestrische Synthese biologisch relevanter Moleküle (Aminosäuren, Heterozyklen und Basen der DNA, etc.) durch Wechselwirkung hochenergetischer Partikel und Photonen mit primordialer Materie wird seit 1953 diskutiert. Miller führte Gasentladungen in H_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 -Mischungen zur Simulation der frühen Erdatmosphäre durch und analysierte Aminosäuren bzw. deren Vorläufer [2.54]. Heute erfolgt die Simulation der kosmischen Parameter in sogenannten Simulationskammern und erfordert den kosmischen Reaktionsbedingungen analoge Temperaturen, Drücke und Hochenergie-Komponenten. Die benötigten Target-Temperaturen bis zu 10K werden durch Abkühlung eines im Vakuum befindlichen Kaltfingers über Kryostaten-Einheiten oder elektrisch betriebene Helium-Refrigeratoren erzeugt. Da die Kaltfinger als Kühlfälle für die im Restgas befindlichen Gase wirken (Ausnahme: H_2 , He bzw. Ne) und während der Gaskondensation Kontami-

nationen kokondensieren, sind in der Simulationskammer UHV-Bedingungen, d.h. Drücke $<10^{-9}$ mbar, zwingend notwendig. Nach Erzeugung des geforderten Vakuums und der Temperaturen wird die Bestrahlung der Kondensate im Kosmos durch Ionen-Implantationen, Kern-Rückstoß-Reaktionen wie z.B. $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$, UV-Photonen, Elektronen-Strahlen, ^{60}Co - γ -Quanten oder RF-Entladungen simuliert. Die Untersuchung der in diesen Eiskondensaten ablaufenden Prozesse trägt zum Verständnis der Wechselwirkung der kosmischen Hochenergie-Komponente mit den auf Staubpartikeln, Ringmaterie, Kometen- und Eismond-Oberflächen kondensierten Eiskörpern bei. Durch Einschluß der Kondensate in Glas- oder Metall-Küvetten können Targets Molekül-Aggregationen wie z.B. im Kometeninneren simulieren. Mechanistische Untersuchungen zur Komplexierung primordialer Materie und der Synthese biologisch relevanter Moleküle erfolgen an sogenannte Modell-Substanzen. Methan stellt unter kosmischen Gleichgewichtsbedingungen die thermodynamisch stabilste Form des Kohlenstoffs dar und wird mit seinen vier äquivalenten σ -Bindungen oft als Modell-Verbindung zur Synthese höhermolekularer organischer Verbindungen aus einfachen, primordialen Bausteinen eingesetzt.

Tabelle 2.7 faßt die Arbeitsgruppen zusammen, die auf dem Gebiet der Wechselwirkung kosmischer Hochenergie-Partikel mit Eiskörpern tätig sind. Die Simulationsexperimente über Ionen-Implantationen und die Reaktionsbedingungen der Rückstoß-Kohlenstoff-Atome sind in Tabelle 2.8 zusammengestellt. Die Spalten 2-3 charakterisieren die Eis-Kondensate und deren Schichtdicke, die Spalten 4-8 die Implantate, deren Energien, Flüsse, Strahlströme und über die Bestrahlungszeit integrierten Flüsse. Die in der 9. Spalte aufgeführte Dosis definiert die pro Target-Struktureinheit aufgenommene Energie (vgl. Kap. 4.8). Die Reichweiten und die linearen Energie-Überträge in den vom Implantat durchdrungenen ersten $0.01\mu\text{m}$ des Targets (Spalten 10-12, vgl. Kap. 3 und 4.7) wurden mittels TRIM [2.43] berechnet. Die Bestimmung der Drücke (Spalte 13) und Temperaturen (Spalte 14) erfolgte in den zum Vakuum offenen Targets unmittelbar vor der Gaskondensation; Messungen der **Oberflächentemperatur** der Eisschichten während der Bestrahlungen liegen nicht vor. Die eingeklammerten Temperaturwerte bezeichnen die **Temperatur des Kaltfingers** während der Bestrahlungsphase.

Die in Tabelle 2.8 zusammengestellten Temperaturmessungen der Kaltfinger während der " 10K "- CH_4 -Bestrahlungen zeigen eindeutig eine Aufheizung um $16\text{-}39\text{ K}$ (Nr. 1-2, 22-23). Da CH_4 -Bestrahlungen 5-12 und 20-21 mit höheren Strahlströmen durchgeführt wurden, sind hier ähnliche Aufheiztemperaturen des Kaltfingers zu erwarten. Die Analyse der bestrahlten Eiskörper erfolgte sowohl von Strazzulla et al. [2.38, 2.61, 2.63] als auch Bénit et al. [2.70] durch on-line FTIR-Spektroskopie in Transmission. Da die auf dem Cu- und Al-Kaltfinger montierten IR-Transmissionskomponenten (Si-(111)-Einkristallscheiben bzw. KBr und CsJ-Fenster) und die kondensierten Eisschichten mit Wärmeleitfähigkeiten von $\lambda=0.1\text{-}0.01\text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ thermische Isolatoren darstellen, muß die Temperatur der Kondensate im Lauf der Experimente oberhalb des Wertes der Kaltfinger liegen. Während der Bestrahlungsphase sollten die Kondensate und niedermolekulare Spezies folglich sublimieren. Dieser Sublimationsverlauf wird in den von Brown et al. mit $1.5\text{ MeV H}^+/\text{He}^+$ durchgeführten Bestrahlungen isotopensubstituierter Methan-Festkörper deutlich [2.41], da während der Experimente massenspektrometrisch $^{13}\text{C}_2\text{D}_6$ - und $^{13}\text{CD}_4$ -Moleküle detektiert wurden. Analoge massenspektrometrisch belegte Sublimationen der C_2H_6 -, C_2H_4 - bzw. C_2H_2 -Spezies und korrespondierende Druckanstiege $10^{-7}\text{ mbar} \rightarrow 10^{-5}\text{ mbar}$ konnten während der Methan-Experimente 22-23/30 festgestellt werden. **Die Sublimation der Edukte/Produkte und eventuell einsetzende Diffusion der bei tiefen Temperaturen immobilisierten Radikale verfälschen jedoch den Reaktionsmechanismus.**

Tab. 2.7: Auf dem Forschungsgebiet der Simulation der Wechselwirkung kosmischer Hochenergiepartikel mit Eiskörpern aktive Arbeitsgruppen.

Arbeitsgruppe	Labor	Methodik
Brown, Lanzerotti, Pirronello*	Murray Hill (USA), *Rende (I)	Ionen-Implantationen
Johnson	Charlottesville (USA)	Ionen-Implantationen
Moore, Khanna	Maryland (USA)	Ionen-Implantationen
Donn	NASA Goddard (USA)	Ionen-Implantationen
Ferris	Troy (USA)	Ionen-Implantationen
Sagan, Khare, Chyba	Ithaca (USA)	RF-Entladungen
Strazzulla, Foti, Baratta	Catania (Italien)	Ionen-Implantationen
Borghesi, Bussoletti, Colangeli	Lecce (Italien)	Ionen-Implantationen
Allamandola, Sandford, Tielens	NASA Moffett Field (USA)	UV
Greenberg, Schutte	Leiden (Niederlande)	UV
Haring, Pedrys, de Vries	Amsterdam (Niederlande)	Ionen-Implantationen
Bénit, Bibring, Rocard	Orsay (Frankreich)	Ionen-Implantationen
Roessler, Kaiser, Nebeling, Patnaik, Zádor	Jülich (Deutschland)	Ionen-Implantationen

Ferner limitieren die Hochvakua im Rezipienten die Gültigkeit der alten Versuche, da nur UHV-Bedingungen die Kokondensation der Restgase verhindern. Bis auf die Experimente 21, 32 und 33 ($p=10^{-9}$ mbar) liegen jedoch nur Vakua von 10^{-8} - 10^{-6} mbar vor. **Diese Druck-Bedingungen gewährleisten keine kontaminationsfreie Kondensation der Gase und können somit den Reaktionsmechanismus verfälschen, da z.B. molekularer Sauerstoff intermediär erzeugte H-Radikale abfängt.** Bénit et al. und Strazzulla et al. führten die Gas-Kondensationen bei 10^{-5} mbar durch, so daß bis zu 1% Restgase kokondensierten. Erwartungsgemäß treten in den Tieftemperatur-FTIR-Spektren nach der Bestrahlung $\nu(\text{OH})$ (3450cm^{-1}) und $\nu(\text{CO})$ (1710cm^{-1})-Absorptionen auf, deren Einflüsse auf die Ergebnisse jedoch nicht diskutiert wurden (vgl. Tab. 2.8).

Das Hauptprodukt der Methan-Festkörper stellt der während der Bestrahlungsphase massenspektrometrisch detektierte molekulare Wasserstoff (H_2 , D_2) dar. Die Entfernung des Wasserstoffs aus dem System resultiert in einer Anreicherung des Kohlenstoffs und führt folglich zu einem sinkenden H:C-Verhältnis der bestrahlten Proben. Johnson et al. bewiesen bei der Bestrahlung von festem Methan mit 1.5 MeV Protonen (Experiment Nr. 8, Tab. 2.8) eine Änderung des H:C-Verhältnisses der Tieftemperatur-Festkörper von 4:1 ($D^*=0\text{eV}$) über 3:1 ($D^*=100\text{eV}$) und 2:1 ($D^*=250\text{eV}$) zu 1:1.5 ($D^*=500\text{eV}$). Nach der Aufheizung der Targets auf Raumtemperatur blieben bis zu 85% des Kohlenstoffs des eingesetzten Methans als gelbe ($D^*=100\text{eV}$, H:C=1:1), bräunliche ($D^*=250\text{eV}$, H:C=0.7) bis schwarze ($D^*=500\text{eV}$, H:C=0.5) Residuen auf den Substraten zurück [2.21, 2.28, 2.32-34, 2.37, 2.41-42]. Die IR-spektroskopische Analyse der Raumtemperatur-Residuen zeigt neben der Bildung aliphatischer, olefinischer und azetylenischer Gruppen die auch in den Tieftemperatur-Spektren aus den Sauerstoff-Kontaminationen resultierenden Absorptionen. Aromatische $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Roessler, Kaiser et al. [2.75-78, 2.80-84] ermittelten nach $^3\text{He}^{2+}$ -Bestrahlungen (Versuche 25, 23) die H:C-Verhältnisse der zurückbleibenden Residuen zu 2:1 ($D^*=15\text{eV}$) bzw. 1.4:1 ($D^*=40\text{eV}$).

Die bei 10^{-9} mbar und 15K mit 60 MeV Ar^+ -Partikeln durchgeführten Bestrahlungen des festen Methans, Ethans und Ethins (Versuche 21, 32 und 33) zeigen signifikante Abweichungen gegenüber den erläuterten Methan-Bestrahlungen. Das vor der Kondensation der Eiskörper erzeugte Vakuum schließt Kokondensation der Restgas-Komponenten aus. Ferner wurden die Bestrahlungen mit 1.3pAcm^{-2} durchgeführt, so daß Aufheizungseffekte der Targetoberflächen zu vernachlässigen sind. Unter gleichen Bedingungen durchgeführte CH_4 -, C_2H_6 - und C_2H_2 -Experimente resultieren nur in den Ethin-Bestrahlungen in einer Bildung fester, bei Raumtemperatur stabiler Residuen [2.95-96].

Tab. 2.8: Literaturzusammenstellung der Ionen-Bestrahlungen der Kohlenwasserstoff-Systeme und Reaktionen der ^{11}C -Rückstoßatome.

Nr.	Target*	Dicke, μm	Ion	Energie, MeV	Fluß, $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Strom, μAcm^{-2}	integraler Fluß, cm^{-2}	Dosis, eV	Reichweite, μm	LET _e , keV μm^{-1}	LET _n , keV μm^{-1}	Druck, mbar	Temperatur, K	Literatur
1	$^{13}\text{CD}_4$	0.07-3	H^+	1.5	6E13	10	3.5E16	285	63.3	14	0.01	1E-8	12(28)	[2.41,2.55]
2	$^{13}\text{CD}_4$	0.07-3	He^+	1.5	6E13	10	3.5E16	285	9.5	145	1.4E-1	1E-8	12(28)	[2.41,2.55]
3	CD_4	0.07	H^+	0.06	(3-6)E14	50-100	?	?	1.2	66	1.7E-1	1E-8	15	[2.41,2.55]
4	CH_4	?	H^+	0.1	(3-6)E14	50-100	1E15	?	1.7	69	1.7E-1	1E-7	10	[2.56-58]
5	CH_4	?	H^+	1	(3-6)E14	50-100	1E15	?	32.3	19	1.5E-2	1E-7	10	[2.56-58]
6	CH_4	?	H^+	1.5	(3-6)E14	50-100	1E15	?	63.3	14	1.0E-2	1E-7	10	[2.57-58]
7	CH_4	0.1-2	He^+	1	(3-6)E14	50-100	1E15	85	6.4	176	2.0E-1	1E-7	10	[2.60]
8	CH_4	?	H^+	1.5	5E12	0.8	7E16	500	63.6	14	1.0E-2	1E-8	10(27)	[2.61-62]
9	CH_4	0.4-15	H^+	1.5	3E12	0.5	5E16	340	63.3	14	1.0E-2	1E-7	10	[2.63-64]
10	CH_4	10	H^+	1.5	3E12	0.5	1E17	680	63.3	14	1.0E-2	1E-7	10	[2.65-66]
11	CH_4	18	H^+	1.5	3E12	0.5	1E17	250	63.3	14	1.0E-2	1E-7	10	[2.65-67]
12	CH_4	?	H^+	1	5E12	0.8	4E16	?	32.3	19	1.5E-2	1E-7	10	[2.67]
13	CH_4	?	He^+	0.2	5E12	0.8	4E16	?	2	150	7.8E-1	1E-7	10	[2.67]
14	CH_4	?	Ar^+	0.05-0.2	5E12	0.8	4E16	?	0.12-0.44	<287	<290	1E-7	10	[2.68]
15	CH_4	?	H^+	0.06	(3-6)E14	50-100	?	?	1.2	66	1.7E-1	1E-7	15	[2.68]
16	CH_4	?	H^+	0.06-0.08	6E13	10	?	?	1.2-1.7	66-80	1.7E-1-2.5E-1	1E-7	20	[2.69]
17	CH_4	?	He^+	0.06-0.08	6E13	10	?	?	0.9-1.1	92-103	2.0-1.6	1E-7	20	[2.69]
18	CH_4	?	Ar^+	0.06-0.08	6E13	10	?	?	0.14-0.18	170-190	277-254	1E-7	20	[2.70-71]
19	CH_4	1	H_2^+	0.04	?	?	1E17	?	1	49	4.4E-1	1E-7	35	[2.72]
20	CH_4	18	H^+	1.5	(3-5)E12	0.5-0.8	2E16	140	63.6	14	1.0E-2	1E-6	15	[2.65]
21	CH_4	?	Ar^{13+}	60	8E6	1.3E-6	?	?	32	1956	2.6	1E-9	15	[2.74]
22	CH_4	11	H^+	17.6	(1-2)E12	0.25-0.5	(0.2-5)E15	<6.3	5230	1.9	1.2E-3	1E-7	11(<50)	[2.75-78]
23	CH_4	11	$^3\text{He}^{2+}$	7.3	(1-2)E15	0.25-0.5	(4-8)E11	40-70	102	41	2.7E-2	1E-7	11(<46)	[2.75-78]

* ohne Index: fest; l: flüssig, g: gasförmig

Tab. 2.8 (Fortsetzung) : Literaturzusammenstellung der Ionen-Bestrahlungen der Kohlenwasserstoff-Systeme und Reaktionen der ^{11}C -Rückstoßatome.

Nr.	Target*	Dicke, μm	Ion	Energie, MeV	Fluß, $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Strom, μAcm^{-2}	integraler Fluß, cm^{-2}	Dosis, eV	Reich- weite, μm	LET _e , keV μm^{-1}	LET _n , keV μm^{-1}	Druck, mbar	Tempera- tur, K	Literatur
24	CH_4	?	^{11}C	1.1	-	-	-	-	-	-	-	1)	77	[2.79]
25	CH_4	1000	$^3\text{He}^{2+}$	16	<6E12	0.02	1	<15.6	428	21	1.3E-2	1)	77(>100)	[2.80-85]
26	CH_4	1000	H^+	17.4	3E12	0.5	1E13- 1E16	1E-2- 1E1	5190	1.9	1.1E-3	1)	77	[2.75]
27	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	0.01	-	-	-	1013	293	[2.86-87, 2.106]
28	$\text{CH}_{4(\text{p})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	1E-3	-	-	-	1013	293	[2.79]
29	$\text{CH}_{4(\text{p})}$	?	H^+	6.5	?	?	?	7	4E6	1E-2	6E-6	1013	293	[2.88]
30	$\text{CH}_4/\text{Ar}12:1$	10	H^+	17.6	1.6E12	0.25	(2-12)E15	0.07- 0.36	5.8	1.5	9E-4	1E-7	11(>50)	[2.75]
31	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 31:22:1	1	H^+	1	1.2E11	0.02	?	?	24.1	25	2E-2	1E-8	20	[2.89-94]
32	C_2H_2	?	Ar^{13+}	60	8E6	1.3E-6	?	?	29	2235	2.9	1E-9	15	[2.95-96]
33	C_2H_2	10-20	$\text{Ar}^{12/14+}$	50	6.2E6	1E-6	?	?	24	2316	3.3	1E-9	77	[2.95-96]
34	C_2H_2	200-300	He^+	1	1E12	0.16	2E14	?	6	184	2.0E-1	8E-9	77	[2.97-98]
35	C_2H_2	1000	$^3\text{He}^{2+}$									1)	77	[2.99]
36	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	-	-	-	-	1013	293	[2.100]
37	C_2H_4	?	^{11}C	1.1	-	-	-	-	-	-	-	1)	143	[2.101-102]
38	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{p})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	-	-	-	-	100	293	[2.101-104]
39	C_2H_6	?	H^+	0.100	1E13	1.6	5.0E15	?	1.5	82	1.3E-1	1E-7	77	[2.105]
40	C_2H_6	18	He^+	1.5	?	?	?	?	7.9	175	1.7E-1	1E-6	77	[2.72]
41	C_2H_6	10-20	Ar^{13+}	60	8E6	1.3E-6	?	?	23.5	2670	3.5	1E-9	15	[2.95-96]
42	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{b})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	1E-3	-	-	-	1)	106	[2.87,2.107]
43	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	1E-3	-	-	-	1013	293	[2.87,2.107]
44	C_3H_8	?	^{11}C	1.1	-	-	-	1E-3	-	-	-	1)	107	[2.87,2.107]
45	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{l})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	1E-3	-	-	-	1)	195	[2.87,2.107]
46	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{p})}$	?	^{11}C	1.1	-	-	-	-	1E-3	-	-	1013	293	[2.87,2.107]

* ohne Index: fest; l: flüssig; g: gasförmig

Tab. 2.8 (Fortsetzung) : Literaturzusammenstellung der Ionen-Bestrahlungen der Kohlenwasserstoff-Systeme und Reaktionen der ^{11}C -Rückstoßatome.

Nr.	Target	Dicke, μm	Ion	Energie, MeV	Fluß, $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Strom, μAcm^{-2}	integraler Fluß, cm^{-2}	Dosis, eV	Reich- weite, μm	LET _e , keV μm^{-1}	LET _n , keV μm^{-1}	Druck, mbar	Tempera- tur, K	Literatur
47	iC_4H_{10}	?	He^+	0.003	6E12- 6E13	1-10	4E14	10	0.5	28	20	1E-7	77	[2.105]
48	C_6H_6	?	H^+	0.100	1E13	1.6	5E15	?	1.5	77	1.2E-1	1E-7	77	[2.105]
49	C_6H_6	1-2	Ar^+	0.080 0.100	6E12- 6E13	1-10	4E11	100	0.15 0.18	235 257	308 285	1E-7	77	[2.109-111, 113-114,119]
50	C_6H_6	1-2 1-2	He^+	0.080 0.028	0.9E13 0.9E13	1.5	7E14	100	0.9 0.4	117 76	1.8 4	1E-7	77	[2.115-116]
51	C_6H_6	1-2 1-2 1-2	Ne^+	0.100 0.028 0.003	0.9E13 0.9E13 0.9E13	1.5 1.5 1.5	7E14 8E14 6E14	100 100 80	0.3 0.1 0.01	200 120 49	84 152 209	1E-7	77	[2.111, 113] [2.117-118]
52	C_6H_6	1-2	Kr^+	0.028	0.9E13	1.5	2E14	100	0.04	127	745	1E-7	77	[2.119]
53	C_6H_6	1-2	Xe^+	0.028	0.9E13	1.5	2E14	100	0.03	337	927	1E-7	77	[2.120]
54	C_6H_6	?	^{11}C	1.1	-	-	-	0.08				1)	77	[2.121]
55	cC_6H_{12}	?	H^+	0.100	1E13	1.6	5E15	?	1.5	79	1.2E-1	1E-7	77	[2.105]
56	cC_6H_{12}	?	He^+	0.080	0.9E13	1.5	?	?	0.9	120	19	1E-7	77	[2.108]
57	cC_6H_{12}	?	Ar^+	0.200	0.9E13	1.5	?	?	0.4	341	211	1E-7	77	[2.119-120]
58	$(\text{CH}_2)_n$	?	Ar^+	1	6E11	0.1	?	?	1.3	844	96	1E-8		[2.122]
59	$\text{C}_{\text{(Granit)}}$	?	$^{161}\text{Dy}^{22+}$	13 amu $^{-1}$	?	?	6E12	?	2600	5126	1.6	1)	300	[2.123-124]
60	$\text{C}_{\text{(Granit)}}$	?	H_2^+, D D_2^+, D	0.005	6E15	1E3	?	?	0.027 0.030	69 58	3.1 6.0	1E-7	500-1500	[2.125-126]

* ohne Index: fest; l: flüssig, g: gasförmig

Tab. 2.9: Literaturzusammenstellung der RF-, UV-, Elektronen- und ^{60}Co - γ -Bestrahlungen von Methan.

Nr.	Target*	Quelle der Partikel	Partikel-Energie, eV	aufgenommene Energie des Targets	Druck, mbar	Temperatur, K	Literatur
1	$\text{CH}_4(\text{g})$	RF-Entladung	?	20-160 W	0.1-1	293	[2.127]
2	$\text{CH}_4/\text{H}_2(\text{g})$	RF-Entladung	?	1 W	1	393-1293 (Si-Wafer)	[2.128]
3	$\text{CH}_4/\text{H}_2(\text{g})$	RF-Entladung	?	300 W	10-50	393-1142	[2.129-32]
4	$\text{CH}_4(\text{g})$	UV	21.2	?	1013	293	[2.133]
5	$\text{CH}_4(\text{g})$	UV	10-21.2	?	6-799	293	[2.134-135]
6	CH_4	UV	10	?	1)	20, 77	[2.136]
7	$(\text{CH}_2)_n$	UV	4.2-7.3 7.3-11.3	$D < 130\text{eV}$	$1\text{E}-7$	80	[2.85, 2.1137-38]
8	CH_4	^{60}Co - γ	1332; 1173	$D=3\text{E}-3\text{eV}$	1)	20, 77	[2.139-141]
9	$\text{CH}_4(\text{l})$	^{60}Co - γ	332; 1173	?	1)	91	[2.142]
10	$\text{CH}_4(\text{g})$	^{60}Co - γ	332; 1173	?	1013	Gas: 293 Al_2O_3 : 853	[2.143]
11	$\text{CH}_4(\text{g})$	e^-	0.6E6	$D=0.25\text{eV}$	1013	293	[2.144-145]

?: keine Angaben; 1) unter eigenem Dampfdruck; * ohne Index: fest; l: flüssig, g: gasförmig

Ca. 50% der in Metall-Küvetten bei 77K mit 20MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikeln (Versuch 35) bestrahlten Ethin-Targets explodierten bei $D^* \approx 0.1\text{eV}$. Die in den Küvetten-Innenräumen befindlichen gelben bis schwarzen Rückstände der nicht explodierten Proben zeigen im IR-Spektrum aliphatische, olefinische und azetylenische CH-Valenzschwingungen [2.99].

Im Vergleich zu den Ionen-Bestrahlungen erzeugen ^{60}Co - γ -Bestrahlungen der festen Methan-Targets ein aliphatisches Polymerisat der idealen Summenformel $(\text{CH}_2)_{20}$ [2.139-143], Tab. 2.9. UV-Bestrahlungen der Methan-Festkörper mit 10eV Photonen bauen jedoch keine festen Residuen auf [2.137]. Erwähnenswert ist die Synthese eines löslichen, aliphatischen Rückstandes bei der RF-Entladung einer Methan-Gasphase bei 0.1-1mbar mit der mittleren Summenformel CH_x ($x=0.7-2$) [2.127]. Analog zu den festen Residuen unterscheiden sich die niedermolekularen Produkte, die entweder in der Aufheizphase des Kaltfingers sublimieren (massenspektrometrische Detektion, offene Targets) oder mittels GC-FID analysiert werden (in Küvetten abgeschlossene Targets). Tabelle 2.10 stellt die Produkte der wichtigsten ^{11}C -Rückstoß-Markierungen zusammen.

Tab. 2.10: Produktverteilung der ^{11}C -Rückstoß-Markierungen in Methan und Ethen-Systemen.

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	höher-molekulare	Dosis, eV	Literatur
$\text{CH}_4(\text{g})$	14	24	12	18	32	$4 \cdot 10^{-4}$	[2.86-87]
$\text{CH}_4(\text{s})$	5	11	28	28	30	$5 \cdot 10^{-4}$	[2.79]
$\text{CH}_4(\text{l})$	3	12	5	29	51	$1 \cdot 10^{-3}$	[2.80-84]
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	1		1	39	59	?	[2.101-4]
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{l})$	1		2	18	79	?	[2.101-4]
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{s})$	2		2	20	76	?	[2.101-4]

Die PAHs, die von von Roessler, Kaiser et al. in den mit 17-20MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikeln bestrahlten Methan-Targets detektierten wurden, konnten durch die klassischen suprathermischen Reaktionsmechanismen nicht erklärt werden [2.75-85, 2.112]. Anhand der experimentellen Daten und einfachen Stoßkaskadenberechnungen mit dem Computer-Programm MARLOWE (siehe Kap.3) für 1keV Kohlenstoff-Implantate in festem Methan wurde das Konzept des 'Multi-Zentren-Mechanismus' postuliert [2.75, 2.83-84, 2.86]. Jedes 1keV Kohlenstoffatom schafft durch Stöße eine Vielzahl sekundärer, auch elektronisch angeregter Partikel, die am Ende ihrer Spur individuelle Reaktionszonen mit mittleren Radien von $10\text{\AA}$ bilden. Durch Überlappung solcher Zonen sollten in der Relaxationsphase des Festkörpers komplexe Moleküle wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) entstehen. Als Quelle der für diesen Mechanismus benötigten keV Kohlenstoff-Spezies waren bis dahin knock-on-Prozesse, d.h. die Erzeugung von sekundären suprathermischen Kohlenstoffatomen durch Stöße angenommen worden.

2.5. Physikochemische Eigenschaften der bestrahlten Eiskörper

2.5.1. ^{12}C -Methan, ^{13}C -Methan

Festes ^{12}C -Methan existiert in acht kristallinen Modifikationen (6 Hochdruckphasen) und einer amorphen Phase [2.146-148]. Kristallisationsraten um $10\mu\text{m h}^{-1}$ aus der Gasphase auf einem Kaltfinger ergeben unterhalb von 20.4K die kubische Phase II. Die Kohlenstoffatome als Schwerpunkte des CH_4 -Tetraeders bilden je Oktant eine kubisch dichte Packung ($z=4$) mit insgesamt 32 Molekülen pro Elementarzelle, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$. Die Wasserstoffatome der Methan-Moleküle auf den Kantenmitten der Oktanten sind in ihrer Lage fixiert und besitzen die Punktsymmetrie $42m$; die Moleküle in den Oktant-Zentren ($m\bar{3}m$) stellen einen gehinderten Rotator dar [2.149]. Eine Tempera-

turerhöhung führt bei 20.4K zu einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang (displazive Phasenumwandlung erster Ordnung). Es entsteht Phase I mit 4 Molekülen pro Elementarzelle und Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Abb. 2.5). Alle Moleküle besitzen drei Rotationsfreiheitsgrade; Fernkopplungen bezüglich der Orientierung der Methan-Moleküle sind aufgehoben. Neben der Kondensation aus der Gasphase ist Phase I durch Kristallisation des flüssigen Methans ($T_m=91K$) darstellbar. Die amorphe Phase entsteht bei kleineren Gas-Kondensationsgeschwindigkeiten von ca. $1\mu m h^{-1}$ und ist durch 30min Tempern auf 35K und anschließender Abkühlung ($1/6Kmin^{-1}$) in Phase I oder II überführbar (vgl. Kap. 4.3). Modifikationen III-VIII existieren nur bei hohen Drücken. Die tetragonale Phase III mit der Raumgruppe $P4_2/mbc$ entsteht bei 18K z.B. bei Drücken oberhalb 90MPa; die Rotationen aller Moleküle sind unterbunden (vgl. Phase III, CD_4). Phase IV und VII besitzen höchstwahrscheinlich hexagonale Strukturen. Einkristalle des ^{13}C -Methan sind nicht untersucht.

2.5.2. D_4 -Methan

Festes CD_4 existiert in 3 kristallinen Modifikationen [2.150-151]. Die tetragonale Phase III ($z=32$, Raumgruppe $P4_2/mbc$; $a=b=11.54\text{\AA}$, $c=11.7\text{\AA}$) ist unterhalb 22K stabil und zeigt analog zur Hochdruck-Modifikation III des CH_4 eine vollständige Ordnung der CD_4 -Moleküle mit deren Punktsymmetrien 222 und $\bar{4}$ (je 8 Moleküle) und m (16 Moleküle). Oberhalb von 22K erfolgt eine rekonstruktive Phasenumwandlung zur bis 27.2K stabilen kubischen Phase II ($z=32$, Raumgruppe $Fm\bar{3}c$, $a=11.68\text{\AA}$). Die Punktsymmetrien der bei $T>27.2K$ stabilen kubischen Phase I ($z=4$, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, $a=5.86\text{\AA}$) und Phase II sind mit denen der $^{12}CH_4$ -Phasen identisch. Hochdruck-Modifikationen des CD_4 sind nicht eindeutig zugeordnet.

2.5.3. Ethen und Ethin

Ethen und Ethin existieren in drei bzw. zwei kristallinen Modifikationen. Die monokline Phase I ($z=2$, $a=4.626\text{\AA}$, $b=6.620\text{\AA}$, $c=4.067\text{\AA}$, $\beta=94.39^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$) des Ethens entsteht durch Abkühlen der flüssigen Phase und Kristallisation unterhalb von 104K. Wird gasförmiges Ethen bei Raumtemperatur und Drücken $>4.68\cdot 10^4Pa$ ausgesetzt, so bildet sich eine kubische Hochdruck-Modifikation ($z=2$, $a=4.068\text{\AA}$, Raumgruppe $Im\bar{3}m$) [2.152]. Die kubische Phase I des Ethins ($z=4$, $a=6.091\text{\AA}$, Raumgruppe $Pa\bar{3}$) entsteht durch Kristallisation aus der flüssigen Phase ($T_m=192K$) und Drücken oberhalb 10^5Pa . Bei Abkühlung unter 133K setzt eine rekonstruktive Phasenumwandlung zur orthorhombischen Phase II ($z=4$, $a=6.21\text{\AA}$, $b=6.01\text{\AA}$, $c=5.6\text{\AA}$, Raumgruppe $Acam$) ein.

Tab. 2.11 : Gitterkonstanten und Dichten ausgewählter Eiskörper.

Eiskörper und Phase	Temperatur, K	Gitterkonstante, $\text{\AA}$	Dichte, gcm^{-3}	Literatur
$^{12}CH_4$ (II)	13.9	5.84 ¹⁾	0.53	[2.148]
$^{12}CH_4$ (II)	17.0	5.76 ¹⁾	0.55	[2.148]
$^{12}CH_4$ (I)	22-40	5.85-5.92	0.53-0.52	[2.148]
CD_4 (III)	6	$a=b=5.77^1)$, $c=5.85^1)$	0.69	[2.150-151]
CD_4 (II)	24.4	5.84 ¹⁾	0.674	[2.150-151]
CD_4 (I)	40	5.86	0.670	[2.150-151]
C_2H_4 (I)	105	$a=4.626$, $b=6.620$, $c=4.067$, $\beta=94.39^\circ$	0.750	[2.151-152]
C_2H_4 (II)	20	?	0.81	[2.151-152]
C_2H_2 (I)	193	$a=6.091$	0.765	[2.152]
C_2H_2 (II)	135	$a=6.21$, $b=6.01$, $c=5.6$	0.826	[2.152]

¹⁾ Gitterkonstante eines Oktanten

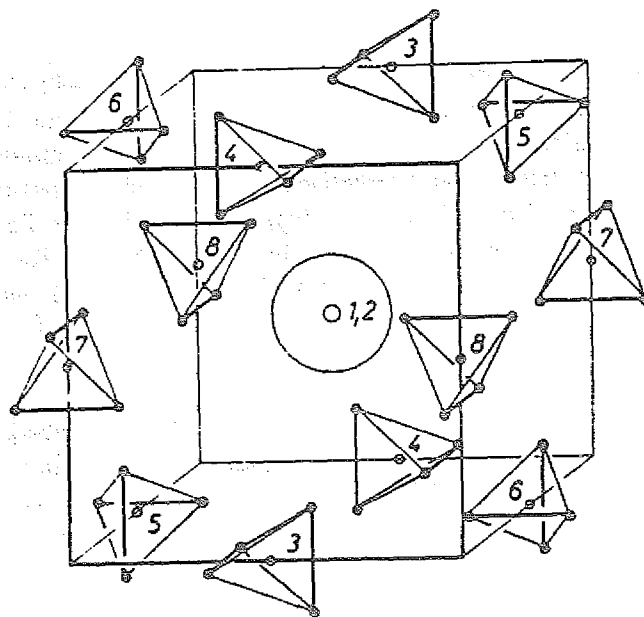


Abb. 2.5: Oktant einer Methan-Elementarzelle, Phase II. Der Kreis stellt das frei rotierenden CH_4 -Molekül dar.

3. THEORETISCHE ANSÄTZE

3.1 Basismodelle der Computersimulation

Die 1957-60 entwickelten Algorithmen des klassischen dynamischen Modells (Molecular Dynamics, MD) [3.1] und der binären Kollisions-Näherung (Binary Collision, BC; eine Unterart der Monte-Carlo-Rechnungen) [3.2-3.3] bilden die fundamentalen Grundlagen aller modernen Computerprogramme zur Simulation der Wechselwirkung energetischer Partikel mit Festkörpern. Das MD-Modell beschreibt die Bewegung eines Projektils im Festkörper als Funktion der Zeit mittels Integration der gekoppelten Newtonschen Differentialgleichungen. Die so ermittelten Raum-Zeit-Koordinaten ermöglichen unter Anwendung des Energie- und Impulserhaltungssatzes eine Berechnung der momentanen kinetischen Energie des dynamischen Teilchens und den auf die einzelnen Gitterbausteine übertragenen Energiebetrag [3.4].

Die BC-Näherung hingegen behandelt die Bewegung eines Teilchens im Festkörper als Serie von sukzessiven, binären Kollisionen unter Energie- und Impulserhaltung (klassisches Billiardkugel-Modell) [3.5]. Ist M_1 die Masse des mobilen Teilchens, E_0 dessen Anfangsenergie, M_2 die Masse des Targetatoms, E_1 bzw. E_2 die Energien der Teilchen mit den Massen M_1 bzw. M_2 nach der Kollision und Q der inelastische Energieverlust, so berechnet sich der Energie-Transfer bei einem als ruhend vorausgesetzten Targetatom im nicht relativistischen Schwerpunkt-Koordinatensystem (Schwerpunkt Partikel M_1 - Partikel M_2) zu:

$$(3.1) \quad T = T_m \left(f \sin^2 \frac{\bar{\vartheta}}{2} + \frac{(1-f)^2}{4} \right),$$

mit der maximal übertragbaren kinetischen Energie T_m ($\bar{\vartheta} = 0, Q = 0$):

$$(3.2) \quad T_m = \frac{4 M_2 / M_1}{(1 + M_2 / M_1)^2} E_0,$$

dem inelastischen Parameter f :

$$(3.3) \quad f = \sqrt{1 - \frac{1 + M_2 / M_1}{M_2 / M_1} \frac{Q}{E_0}},$$

und dem Massenschwerpunkt-Streuwinkel $\bar{\vartheta}$:

$$(3.4) \quad \bar{\vartheta} = \pi - 2p \int_{R(p)}^{\infty} \left[r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{p^2}{r^2}} \right]^{-1} dr.$$

Die Größe p definiert den Impakt Parameter, $r(t)$ den zeitabhängigen Abstand, $R(p)$ den Minimalabstand (Apsis) Schwerpunkt - Ursprung des Schwerpunkt-Koordinatensystems während der Kollision, $V(r)$ das elastische Wechselwirkungspotential und E_r die kinetische Energie des Massenschwerpunkts mit:

$$(3.5) \quad E_r = \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} v_0^2.$$

Abb. 3.1 stellt die erläuterten Zusammenhänge im Schwerpunkt-Koordinatensystem zusammen.

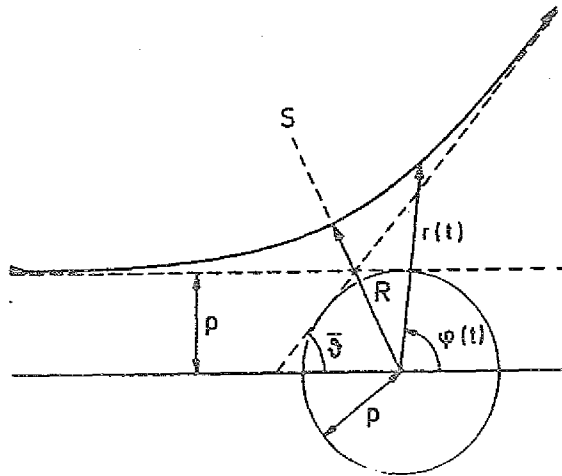


Abb. 3.1: Definition des Impaktparameters p , Apsis R und Streuwinkel $\bar{\vartheta}$ mit den Koordinaten des Schwerpunkts S , $\varphi(t)$ und $r(t)$, im Massenschwerpunkt-Koordinatensystem [3.4].

3.2 Das MARLOWE-Programm

Der auf der BC-Näherung basierende MARLOWE-Code wurde 1963 von Robinson, Oen und Torrens zur Analyse der Wechselwirkung energetischer Implantate (maximale Energie ca. 100 keV) mit Metallen entwickelt [3.5-3.9] und durch Einbeziehung spezifischer Bindungsenergien (Übergang zum Molekulkristall; [3.10]), symmetrifizierter Gitter [3.11] und Ladungszustände (Implantate mit $Z > 16$; [3.12]) modifiziert. In der vorliegenden Arbeit dient die im Institut für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich zugängliche Version MARLOWE 11 als Grundlage der Berechnungen.

Das Programm erlaubt eine frei definierbare Kristallstruktur des Target-Gitters in kartesischen Koordinaten: das Gitteratom höchster Symmetrie bildet den Ursprung des Systems, um den Sphären der ersten bis n -ten Nachbarn in Einheiten der Gitterkonstanten definiert werden (Erzeugung der Translationssymmetrie). Jedem nicht-symmetrieäquivalenten Gitteratom wird eine Masse, Ordnungszahl und Verlagerungsenergie zugeordnet. Durch Kippen der [001]-Achse und folglich aller Atome bis zur n -ten Sphäre kann Polykristallinität simuliert werden. Die Wahl einer amorphen Kristallstruktur ist über einen Zufallszahlengenerator gesteuerte Änderung der Richtung des Implantats nach jedem Stoß möglich. Desweiteren ist die makroskopische Gestalt des Festkörpers zwischen einem Target mit zwei parallelen Flächen in einem definierten Abstand (Schichten), Target mit Front- oder Rückseite oder einem unendlich ausgedehnten Festkörper variierbar. Der Festkörper kann durch Definition von Leerstellen oder Zwischengitteratomen verfeinert werden. Da die Gitterbausteine im Vergleich zu MeV Projektilen langsame Bewegungen durchführen, wird deren Position im Gitter während der binären Kollision quasi "eingefroren". Typische Werte der Gitterschwingungsperioden liegen um 10^{-13} s. Die momentanen Koordinaten der im Gitter schwingenden Bausteine können durch eine sphärische Gauss-Verteilung angenähert werden (ungekoppelte Schwingungen aller Gitterbausteine). Dieses Verfahren führt jedoch aufgrund der Atom-Entkopplung zu einer Überbewertung der Schwingungsamplituden und folglich zu einer zu stark behinderten Fortbewegung der energetischen Teilchen.

Bindungen werden im Kristall durch Definition der Verlagerungsschwelle E_D der Atome dargestellt und enthalten in isotroper Näherung kovalente, ionische und van der Waals Kräfte. Die Wahl sogenannter cut-off Energien E_C definiert den Abbruch der Rechnungen und damit die Thermalisation, d.h. den Eintritt in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die "binding loss" E_B ist die beim Bindungsbruch irreversibel an das Gitter verlorene Energie, die von den der Kaskade beitretenen Pro-

jektile subtrahiert werden muß. Das hochenergetische Teilchen wird entweder im Kristall erzeugt oder extern implantiert initiiert als Resultat einer Serie sukzessiver, binärer Kollisionen eine Stoßkaskade. Eine zeitliche Entwicklung der Kaskade wird durch prioritäre Berechnung des jeweils schnellsten Kaskaden-Partikels simuliert.

Die Berechnung des elastischen Energie-Transfers verlangt die Wahl eines elastischen Wechselwirkungspotentials $V(r)$. Ein Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Reichweiten liefert für das Thomas-Fermi-Molière-Potential gute Übereinstimmungen [3.13]:

$$(3.6) \quad V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi\left(\frac{r}{a}\right)$$

mit Z_1 =Kernladungszahl des Projektils, Z_2 =Kernladungszahl des Targetkernes, $e^2=14.4\text{eVÅ}$ und $\chi\left(\frac{r}{a}\right)$ die aus der Elektronenhülle resultierende Abschirmungsfunktion des Coulomb-Potentials:

$$(3.7) \quad \chi\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{7}{20} e^{-0.3 r/a} + \frac{11}{20} e^{-1.2 r/a} + \frac{2}{20} e^{-6 r/a}$$

mit der Abschirmungslänge:

$$(3.8) \quad a = \left(9\pi^2/128\right)^{1/3} a_H (z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3},$$

wobei z_1 und z_2 die Elektronenzahl des Projektils bzw. Targets und a_H den Bohrschen Radius ($a_H=0.529\text{Å}$) darstellen. Für $r \rightarrow 0$ (nahe elastische Wechselwirkungen) oder $a \rightarrow \infty$ ($z_1=0$, $z_2=0$, d.h. vollständig ionisierte Spezies) geht Gleichung (3.6) in das klassische Coulomb-Potential über und es gilt:

$$(3.9) \quad \lim_{r/a \rightarrow 0} \chi\left(\frac{r}{a}\right) = 1.$$

Die frühen Berechnungen des inelastischen Energie-Transfers Q nach dem Firsov-Modell [3.14-17] mußten korrigiert werden, da leichte Implantate (H, D, α) zu wenig Elektronen besitzen um der statistischen Behandlung gerecht zu werden. Robinson und Oen optimierten den inelastischen Energieverlust Q empirisch zu:

$$(3.10) \quad Q(p, E) = \frac{0.045 S_e}{\pi a^2} e^{-\frac{0.3 R(E, p)}{a^2}}$$

mit der Apsis R , dem Impakt-Parameter p , der Abschirmungslänge a , und dem inelastischen "electronic stopping cross section" S_e nach [3.18]:

$$(3.11) \quad S_e = K \sqrt{E}$$

mit der Konstanten K :

$$(3.12) \quad K = 1.21 \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \sqrt{\frac{1}{M_1}}$$

3.3 Parameter der MARLOWE-Berechnungen

Die MARLOWE-Berechnungen wurden mit Hilfe eines *symmetrifizierten* Methan-Gitters durchgeführt [3.11]: Roessler zeigte, daß unter Beibehaltung der Dichte einer Elementarzelle, der chemischen Zusammensetzung des Targets und der Punktsymmetrie der kovalenten Struktureinheiten in der Gasphase die inelastischen und elastischen Energie-Überträge und die Stoßkaskadenentwicklung invariant bezüglich der Raumgruppe des Gitters sind [3.11]. Die MARLOWE-Berechnungen werden mit einem kubisch innenzentrierten Methan-Modell durchgeführt. Das auf $1/2, 1/2, 1/2$ sitzende C-Atom bildet den Ursprung des im orthorhombischen Koordinatensystem definierten C-Subgitters. Jedes C-Atom ist analog zum Realkristall tetraedisch von 4 H-Atomen umgeben; für das zentrale C-Atom wurden C- und H-Nachbarn definiert. Die Gitterkonstante des Modellgitters mit zwei Formeleinheiten CH_4 wurde mit $4.69\text{\AA}$ so berechnet, daß die Anzahl der Formeleinheiten Z pro Volumeneinheit dem realen CH_4 -Gitter ($a_0=5.90\text{\AA}$) entspricht:

$$(3.13) \quad \frac{Z_{\text{kubisch dichte Packung}}}{5.90^3} = \frac{Z_{\text{kubisch innenzentrierte Struktur}}}{4.69^3}.$$

Die Berechnungen der Kaskaden im polykristallinen Modus trägt der Tatsache Rechnung, daß alle (Phase I) bzw. ein Teil (Phase II) der Methan-Moleküle eine freie und/oder behinderte Rotation zeigen. Zumal liegen deren Rotationsfrequenzen mit 10^{13}Hz 2-3 Zehnerpotenzen unterhalb der Stoßfrequenz des Projektils, so daß das hochenergetische Projektil ein in der Rotation statistisch eingefrorenes H-Subgitter während des Energieaustausches vorfindet. Desweiteren eliminiert der polykristalline Modus bei den Berechnungen auftretende Gittereffekte wie Channelling-Prozesse.

Die im Experiment kondensierten μm -dicken CH_4 -Schichten und die Zyklotronbestrahlungen werden durch Wahl des externen Bestrahlungsmodus mit statistischem Einschlag der Implantate auf eine Parallelogrammfläche ($a_0=[1/2 \ 1/2 \ 0]$; $b_0=[-1/2 \ 1/2 \ 0]$) eines $5\mu\text{m}$ dicken Targets simuliert. Da jedoch der Bindungszustand eines elektronisch angeregten bzw. eines ionisierten Moleküls von dem im thermodynamischen Gleichgewicht des Kristalls abweicht und MARLOWE den elektronischen Zustand des Kristalls nicht berücksichtigt, wird die Verlagerungsenergie in drei verschiedenen Parametersätzen variiert und somit der Einfluß auf Schwankungen der Bindungsenergie simuliert. Die Parametersätze lauten: Satz 1: $E_D(\text{C})=16.4\text{eV}$, $E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$ (elektronischer Grundzustand, Gasphase), Satz 2: $E_D(\text{C})=12.0\text{eV}$, $E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$, Satz 3: $E_D(\text{C})=8.0\text{eV}$, $E_D(\text{H})=3.0\text{eV}$. Desweiteren können die reduzierten Sätze 2 und 3 die Bindungsenergien der während der Implantation intermediär erzeugten Radikale CH_3 , CH_2 und CH darstellen. Tabelle 3.1 stellt die Dissoziationsenergien der diskutierten Spezies zusammen. Die cut-off-Energien der mobilen Spezies wurden zu 0.5eV gewählt.

Die MARLOWE-Berechnungen erfolgen mit Projektil-Energien von 33eV , 66eV , 100eV , 330eV , 660eV , 1keV , 3.3keV , 10keV , 100keV , 1MeV und 10MeV (p und α) bzw. 33eV , 66eV , 100eV , 330eV , 660eV , 1keV , 3.3keV und 10keV der im Target initiierten Kohlenstoffatome. Die im definierten CH_4 -Festkörper berechnete Energieabsorption ist für 1MeV und 10MeV Protonen bzw. 10MeV α -Partikel geringer als deren kinetische Energie, so daß die Projektile aus der Rückseite des Festkörpers austreten. Die Austrittsenergie berechnet sich aus der kinetischen Energie abzüglich der im Target absorbierten Energie (Tab. 3.2).

Tabelle 3.1: Dissoziationsenergien selektierter Spezies [3.19].

Spezies	C-H-Dissoziationsenergie, eV
CH_4	4.42 ± 0.03
CH_3	3.75 ± 0.3
CH_2	3.99 ± 0.3
CH	3.47 ± 0.3
CH_4^+	1.34 ± 0.1
CH_3^+	5.54 ± 0.2
CH_2^+	3.37 ± 0.2
CH^+	3.60 ± 0.2

Tab.3.2: Austrittsenergien der MeV-Implantate aus dem 5µm Methan-Target, berechnet mit TRIM.

Implantat/Energie, MeV	1	10
H	0.9 ± 0.01	9.982 ± 0.002
α	0.1 ± 0.05	9.83 ± 0.04

3.4. Anpassung des MARLOWE-Programms an experimentelle Bedingungen

Da das MARLOWE-Programm nur für Projektil-Energien von bis zu 100keV konzipiert ist, die CH_4 -Bestrahlungen jedoch mit 9MeV α -Teilchen und 7.3MeV Protonen durchgeführt wurden, mußte das Programm entsprechend den experimentellen Erfordernissen relativistisch, quantenmechanisch und bezüglich der Ladungszustände der Implantate modifiziert werden.

3.4.1. Relativistische Beschränkungen

Die Gültigkeit des MARLOWE-Programms unterliegt einem relativistischen Limit, da die eingesetzten Potentiale für eine klassische Newtonsche, nicht relativistische Mechanik konzipiert sind. Ist die Geschwindigkeit v des hochenergetischen Teilchens unterhalb ca. 10% der Lichtgeschwindigkeit, so sind relativistische Effekte zu vernachlässigen [3.20-21]. v berechnet sich aus:

$$(3.14) \quad E = \frac{m_0 c^2}{1 - (v/c)^2} = m_0 c^2 + E_{kin}$$

zu:

$$(3.15) \quad (v/c) = \sqrt{1 - \frac{1}{[E_{kin}/(m_0 c^2)] + 1}}$$

mit der Ruhemasse des Projektils m_0 . Tabelle 3.3 zeigt einige nach Gleichung (3.15) berechnete v/c -Werte. Relativistische Korrekturen sind demnach nur für MeV-Protonen nötig.

Tabelle 3.3: Nach Gleichung (3.15) berechnete v/c - Werte.

Projektil/Energie	10keV	100keV	1MeV	10MeV	100MeV
H	0.003	0.010	0.033	0.103	0.310
α	0.002	0.005	0.016	0.052	0.163
C	0.001	0.003	0.009	0.030	0.094

3.4.2. Quantenmechanische Beschränkungen

Die klassische Mechanik fordert, daß die linearen Dimensionen des Wellenpakets eines Projektils klein im Vergleich zur kleinsten Annäherung zwischen Projektil und Targetatom, der Apsis $R(p)$, sein müssen. Nach Heisenberg resultiert aus einer Ortsschärfe eine Unschärfe des Impulses, die nur kleiner als der klassisch übertragene Impuls sein darf. Leibfried [3.22-23] berechnete die Gültigkeitsbereiche ($\bar{\vartheta}$ =Massenschwerpunkt-Streuwinkel) zu:

$$(3.16) \quad 2 \frac{R(p)}{\lambda} \sin \frac{\bar{\vartheta}}{2} \gg 1.$$

Die nieder- und hochenergetischen Grenzen der klassischen Behandlung sind in Abbildung 3.2 in $(2R(0) / \lambda)$ -Vielfachen, aufgetragen gegen die reduzierte Energie ε mit:

$$(3.17) \quad \varepsilon = E_r / \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)$$

für head-on-Kollisionen ($p=0$) dargestellt.

Die unteren Grenzbereiche liegen für Projektile mit Massenzahlen zwischen 1amu(H) und 12amu(C) bei ca. 0.1eV. Da die cut-off-Energie zu 0.5eV gewählt wurde, unterliegt MARLOWE folglich nur der hochenergetischen quantenmechanischen Beschränkung mit der maximalen Geschwindigkeit v des Projektils:

$$(3.18) \quad v \approx Z_1^{2/3} * v_0$$

mit der Kernladungszahl des Projektils Z_1 und der Bohrschen Geschwindigkeit $v_0 = e^2 / \hbar = 2.18 * 10^6 \text{ms}^{-1}$. Tabelle 3.4 faßt die hochenergetischen quantenmechanischen Beschränkungen der Projektile zusammen ($c=2.998 * 10^8 \text{ms}^{-1}$).

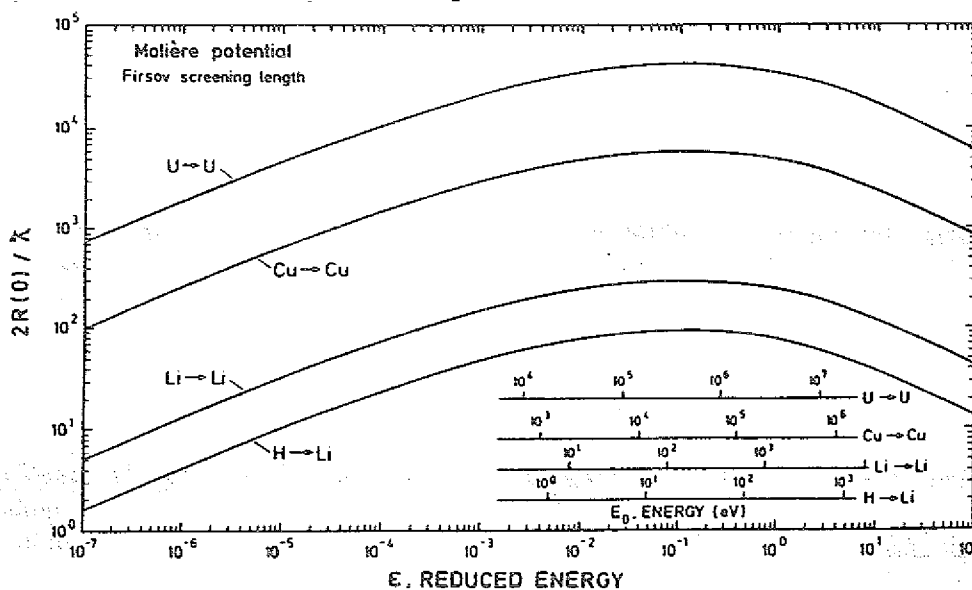


Abb. 3.2: Quantenmechanische Begrenzungen der klassischen Stoßmechanik [3.4].

Tab. 3.4: Gültigkeit des klassischen Modells hinsichtlich quantenmechanischer Beschränkungen.

Projektil	max. Geschwindigkeit, v/c
H	0.007
α	0.011
C	0.024

Ein Vergleich der Tabellen 3.3 und 3.4 zeigt, daß quantenmechanische Korrekturen für Implantat-Energien mit $E > 0.1 \text{ MeV}$ (Protonen) und $E > 1 \text{ MeV}$ (α -Teilchen) nötig sind. Die relativistische und quantenmechanische Behandlung des Problems ist durch Ersatz der v -proportionalen LSS "electronic stopping" (Gleichung (3.11)) durch die Bethe-Bloch-Gleichung möglich [3.4]:

$$(3.19) \quad S_e = \frac{4 \pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e M_2 v^2} * \left[\ln(2 m_e v^2 / I) - \ln(1 - (v/c)^2) - (v/c)^2 \right],$$

mit der Kernladungszahl des Projektils Z_1 , der Kernladungszahl des Targetatoms Z_2 , der Masse des Elektrons m_e , der Masse des Targetatoms M_2 , der Geschwindigkeit des Projektils v , der Lichtgeschwindigkeit c und $e^2 = 14.4 \text{ eVÅ}$. Die mittlere Anregungsenergie I eines als Thomas-Fermi-Dirac-Atom angenäherten Target-Atoms wurde für Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen zu 77-80 bzw. 15-18 eV bestimmt [3.24]. Die in den MARLOWE-Rechnungen einbezogenen Werte lauten 78.5 bzw. 16.5 eV. Die näherungsweise v^{-2} -proportionale S_e reduziert daher im Vergleich zur LSS-Theorie die pro binärer Wechselwirkung ausgetauschte inelastische Energie und führt zu einer Erhöhung der Reichweite.

3.4.3. Ladungskorrekturen

Die Elektronenzahl des Projektils und des Targetatoms, z_1 und z_2 , beeinflusst die in Gleichung (3.8) definierte Abschirmungslänge a und somit den elastischen und inelastischen Energie-Transfer. Die mittlere Gleichgewichtsladung eines Projektils mit der Geschwindigkeit v_1 und der Kernladungszahl Z_1 berechnet sich nach Fleischer [3.25] zu:

$$(3.20) \quad z^* = Z_1 \left[1 - e^{-130 v_1 / (c z_1^{2/3})} \right].$$

Die von Kitagawa semiempirisch ermittelten Werte weichen um $\pm 5-10\%$ gegenüber Fleischers Ergebnissen ab [3.26]. Der Einfluß der Ionisationsstufe des Projektils auf die Abschirmungslänge ist in Abbildung 3.3 unter halblogarithmischer Auftragung der reduzierten Abschirmungslänge a_r :

$$(3.21) \quad a_r = a / \left[(9 \pi^2 / 128)^{1/3} * a_H \right]$$

gegen $\lg(E/E_0)$ mit der kinetischen Energie des Projektils E und der Einheitsenergie $E_0 = 1 \text{ keV}$ dargestellt. Für Projektil-Energien $E > 10 \text{ MeV}$ ist die Abschirmungslänge der Projektil-Target-Kombinationen vom Projektil unabhängig. Die mittleren Gleichgewichtsladungen einiger Projektilen sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

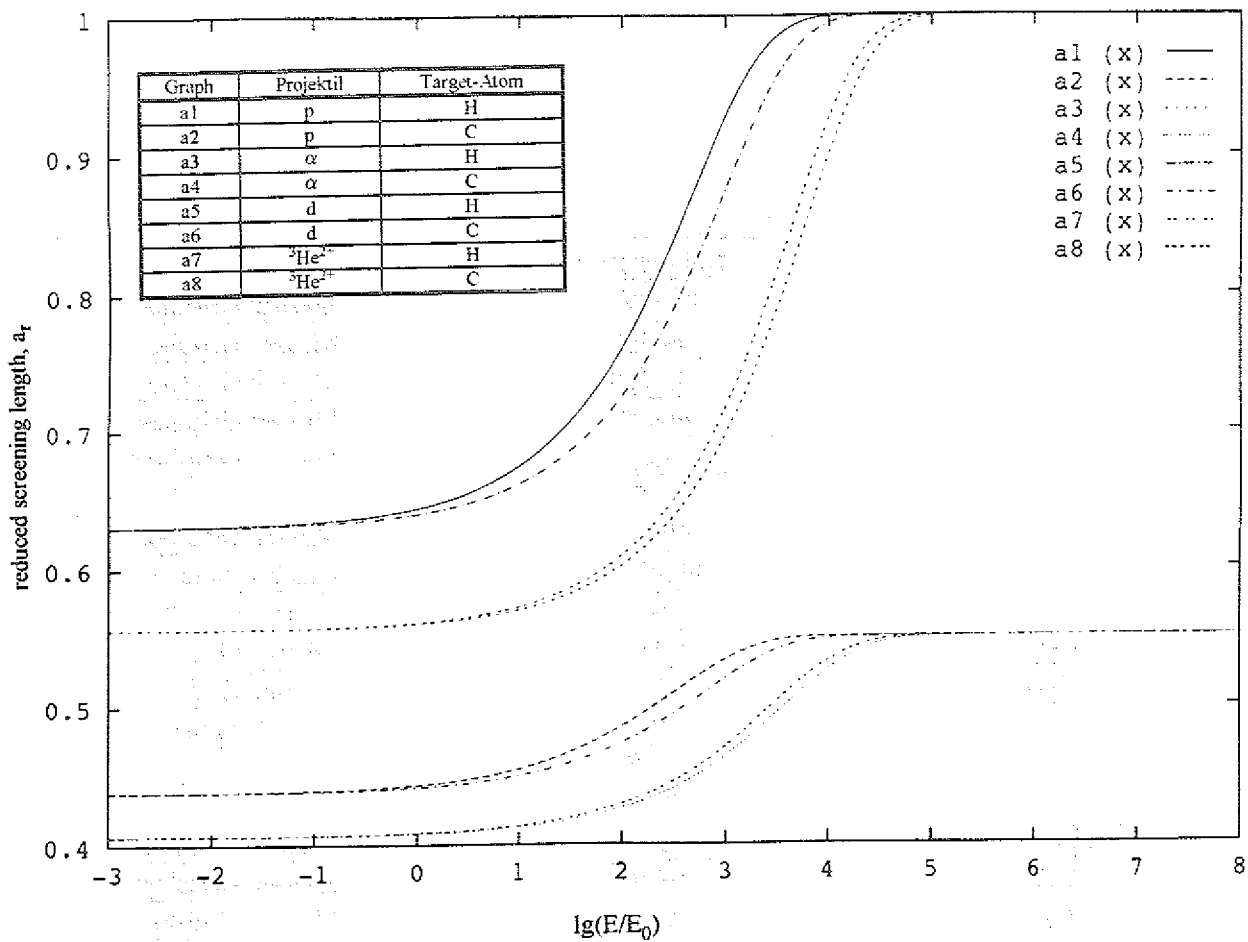


Abb. 3.3: Abhängigkeit der reduzierten Abschirmungslänge a_r von der Projektil-Energie definierter Projektil-Target-Kombinationen.

Tab. 3.5: Gleichgewichtsladungen selektierter Projektil-Energie-Werte.

Energie/ Projektil	0.1keV	1keV	10keV	0.1MeV	1MeV	10MeV
H	0	0.09	0.32	0.72	0.98	1
α	0	0	0.25	0.67	1.50	1.97
C	0	0	0.23	-	-	-

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Materialien

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Chemikalien sind in den Tabellen 4.1-4.3 aufgeführt.

Tab. 4.1: Gase.

Gas	Reinheitsgrad	Lieferant
He	99.9999%	Messer-Griesheim
N ₂	99.998%	Messer-Griesheim
O ₂	99.998%	Messer-Griesheim
Ar	99.9999%	Messer-Griesheim
CO ₂	99.995%	Messer-Griesheim
Xe	99.9997%	Messer-Griesheim
H ₂	99.999%	Messer-Griesheim
CH ₄	99.9% ¹² C	Campro Scientific
C ₂ H ₂	99.6%	Messer-Griesheim
C ₂ H ₄	99.95%	Messer-Griesheim
C ₂ H ₆	99.95%	Messer-Griesheim
C ₃ H ₄ (Propin)	95%	Alphagaz
C ₃ H ₄ (Allen)	99%	AGA-Edelgase
C ₃ H ₆ (Propen)	99.98%	Messer-Griesheim
C ₃ H ₆ (Zyklopropan)	99.98%	Messer-Griesheim
C ₃ H ₈	99.95%	Messer-Griesheim
n-C ₄ H ₁₀	99.5%	Messer-Griesheim
i-C ₄ H ₁₀	99.5%	Messer-Griesheim
i-C ₅ H ₁₂	99%	AGA
C ₅ H ₁₂ (2,2-Dimethyl-Propan)	99%	Linde
D ₂	99.9% D	Messer-Griesheim
CD ₄	99.9% D	IC Chemikalien
C ₂ D ₂	99.9% D	IC Chemikalien
C ₂ D ₄	99.9% D	IC Chemikalien
C ₂ D ₆	99.9% D	Campro Scientific
¹³ CH ₄	99.9% ¹³ C	Campro Scientific
¹³ C ₂ H ₂	99.9% ¹³ C	IC Chemikalien
¹³ C ₂ H ₄	99.9% ¹³ C	Campro Scientific
¹³ C ₂ H ₆	99.9% ¹³ C	Campro Scientific

Tab. 4.2: Festkörper.

Festkörper	Reinheitsgrad	Lieferant
α-Androstan	99.9999%	Merck
Silber-Granulat	99.9999%	Degussa
Indium-Folie	99.9999%	L.K. Geilenkirchen

Tab. 4.3: Flüssigkeiten.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Lieferant
CHCl_3	Uvasol	Merck
CH_2Cl_2	Uvasol	Merck
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	Uvasol	Merck
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	Uvasol	Merck
CH_3OH	Uvasol	Merck
C_6H_6	Uvasol	Merck
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	Uvasol	Merck
H_2O	Uvasol	Merck
BSTFA-TMCS (Silyl 991)	99.999% je Komponente	Macherey und Nagel

4.2. Bestrahlungsapparatur

4.2.1. Aufbau des Rezipienten

Das Zentralstück der Bestrahlungsapparatur bildet ein zentrosymmetrisch mit neun 35 CF-Flanschen und einem 63 CF-Flansch versehener Rotationszylinder ($\varnothing=400\text{mm}$), der in 210mm Höhe von einem 400 CF-Flansch abgeschlossen wird (Abb. 4.1 und 4.2). Die auf dem Kammerdeckel zentrierte differentiell gepumpte Drehdurchführung DPR 90 (VG-Instruments) ermöglicht horizontal eine 360° -Rotation des angeflanschten CP1020-Kaltkopfs (Cryophysics). Der an diesem befestigte Kaltfinger besteht zwecks optimaler Wärmeleitfähigkeit aus einem Silber-Einkristall (99.9999%) und ist über eine 0.1mm dicke Indiumfolie (99.9999%) in Sandwichbauweise mit der 10K-Stufe des Kaltkopfs verschraubt (Abb. 4.3). Der Kristall wird zur Verminderung des Temperaturgradienten Außentemperatur $\rightarrow$ 10K-Stufe von einem 30-40 K kalten Strahlungsschutzschild umgeben, welches auf der zweiten Stufe des Kaltkopfs montiert ist. Auf dem Kaltfinger befinden sich acht M2 Gewindestifte mit Muttern, die eine $(3.0 \times 3.0)\text{cm}^2$ polierte (111)-Silber-Einkristallscheibe über eine 0.1mm dicke Indiumfolie auf den Kaltfinger pressen. Es steht so eine Fläche von $(2.5 \times 2.5)\text{cm}^2$ zur Gaskondensation zu Verfügung. Die Temperatur des Kaltfingers wird mit einer in einer 4-Punkte-Schaltung eingesetzten Si-Diode Typ DT-470-CO ($R \approx 10^5 \Omega$, $I = 10 \mu\text{A}$) (Lake Shore) gemessen. Ein im Kaltfinger integrierter 50 Ω Patronenheizer ermöglicht sowohl eine freie Temperaturwahl zwischen 10K und 350K als auch über den Controller 93-CA (Lake Shore) programmierbare Temperaturzyklen. Die Zuleitungsdrähte des Patronenheizers und der Diode sind zwecks Senkung der Wärmeübertragung zwischen der Stromdurchführung und dem Kaltfinger mit je fünf Wicklungen um beide Kaltstufen gewickelt. Die Befestigung erfolgt mit dem UHV kompatiblen Epoxid-Kleber Torr Seal (Varian).

Die Eiskörper werden auf einer kreisrunden ($\varnothing=2\text{cm}$) Fläche der Silber-Einkristallscheibe mittels Gaskondensationseinheit erzeugt (Abb. 4.4), die an einem linearen Transfer-Mechanismus befestigt ist. Die aus der Gasmischkammer strömenden Gase passieren das thermomechanische Regelventil UDV 235 T (Balzers) und gelangen in eine Edelstahlkapillare. Die Kondensation erfolgt nach dem Austritt der Gase durch einen Glass-Capillary-Array (Spectroscopy Instruments). Da die Kapillarporengröße auf $10 \mu\text{m}$ beschränkt ist und das Verhältnis (Array-Fläche)/(Summe der Kapillaröffnungsfläche) bei 0.5 liegt, ist eine homogene, feine Kondensation gewährleistet. Eine reproduzierbare Gas-Flow-Regelung erfolgt mit dem Regelgerät RVG 050A: ein Analogsignal der Druckskala von 10^{-12} - 10^{-4} mbar wird in den Regler eingespeist und der Ventil-Teller über einen Heizdraht soweit gespannt/entspannt, bis sich der gewünschte Kondensationsdruck einstellt (PI-Kopplung).

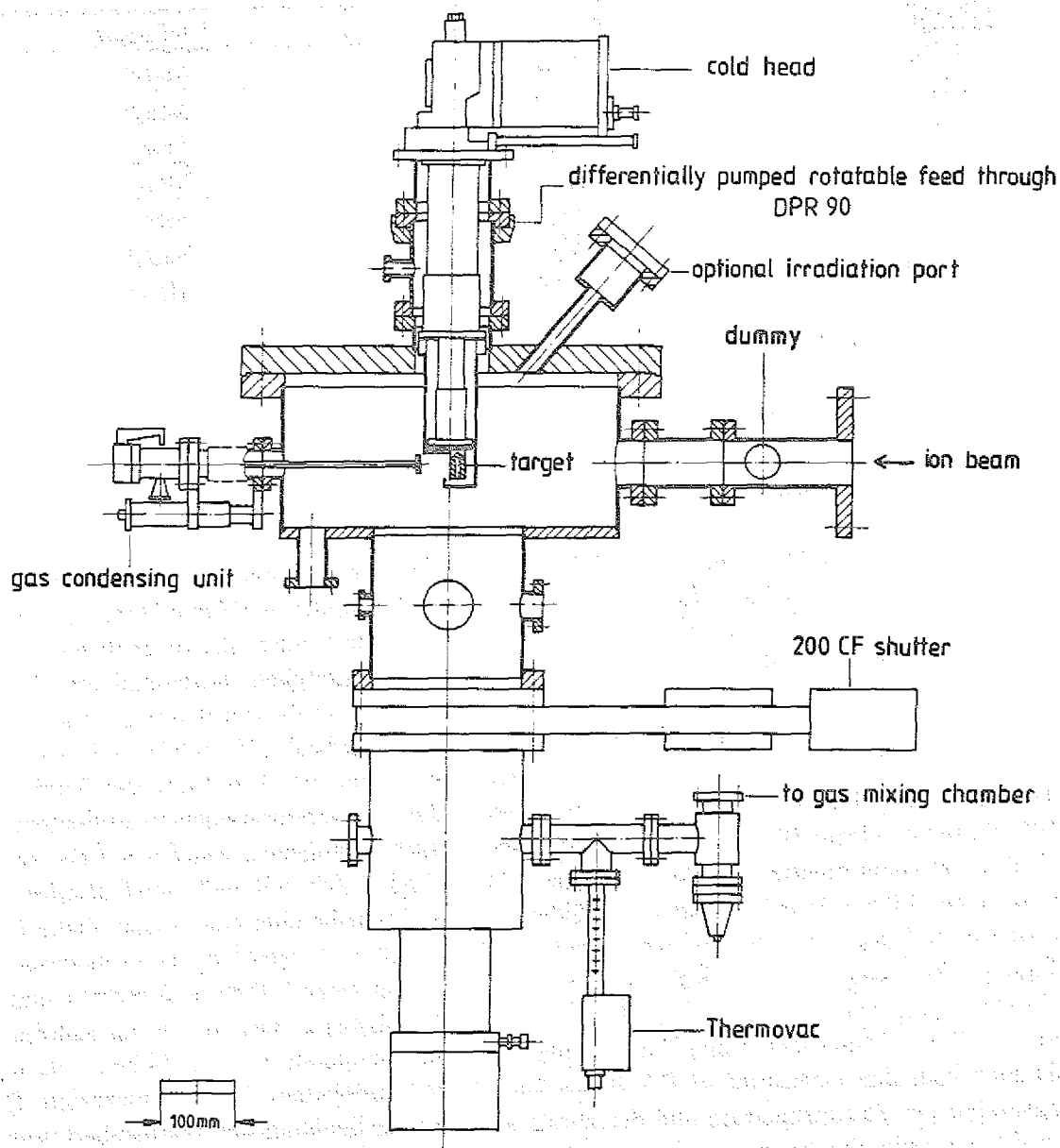


Abb. 4.1: Seitenansicht der Bestrahlungsapparatur.

Die an einem 63 CF-Flansch befestigte Faraday-Cup-Einheit (Dummy-Einheit) bildet das Interface zwischen dem Rezipienten und dem Strahlrohr. Ein integrierter Kupfer-Degrader ($d=0.1\text{mm}$) trennt das UHV System der Kammer von dem Vorvakuumssystem des Zyklotrons ab. Die Justage des Strahlstroms der Zyklotron-Ionen wird mit einem elektrisch isolierten Faraday-Cup durchgeführt. Dieser absorbiert den Strahl und leitet die auftreffenden Ionen zum Stromintegrator der Zyklotronwarte. Die bei der Justage entstehende Wärme wird über einen abgeschlossenen Kühlkreislauf mit destilliertem Wasser abgeführt. Während der Bestrahlung wird der Dummy vertikal abgesenkt und der Ionenstrom mittels eines zwischen Kupfer-Degrader und Target platzierten Faden kreuzes (Ni-Draht, Fläche (Fadenkreuz/Ionenstrahl)= 0.015) kontrolliert. Letzteres ist an einer UHV geeigneten Glaskeramik (MACOR) fixiert und mit einem Nano-Amperemeter der Zyklotronwarte verbunden.

Die an dem Rezipienten befindlichen 35 CF-Blind-Flansche können optional für weitere Bestrahlungsquellen (VUV-Photonen, Laser-Impulse) oder zusätzliche on-line und in-situ Analysen dienen. Am Kammerboden befindet sich eine über einen 200 CF-Shutter abkapselbare Kryopumpe KM 212 (Saugleistung $S=1500\text{ls}^{-1}$, Balzers). Diese ist über zwei Ventile mit der Gasmischkammer (siehe Kap. 4.2.2.) und dem aus einer Membranpumpe MD-4 ($3.6\text{m}^3\text{h}^{-1}$, Endvakuum ca. 2mbar, ALCATEL) und Spiropumpe (DRYTEL25, $27\text{m}^3\text{h}^{-1}$, Vakuum $\approx 10^{-5}\text{mbar}$) bestehenden, ölfreien Vorvakuum-Pumpstand verbunden. Diese Pumpenanordnung gewährleistet sowohl kohlenwasserstofffreie Vor- als auch Ultrahochvakua (Eliminierung organischer Kontaminationen). Letzterer erzeugt ebenfalls das Vorvakuum des Rezipienten und der DPR 90 (Druckgradient $10^3\text{mbar} \rightarrow 10^{-5}\text{mbar} \rightarrow 10^{-10}\text{mbar}$). Der Druckbereich von 10^3 - 10^{-3}mbar wird über eine THERMOVAC-Meßsonde kontrolliert; Drücke im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-12}mbar werden mittels IONIVAC-Meßsystem (Extraktor-Bauweise) gemessen.

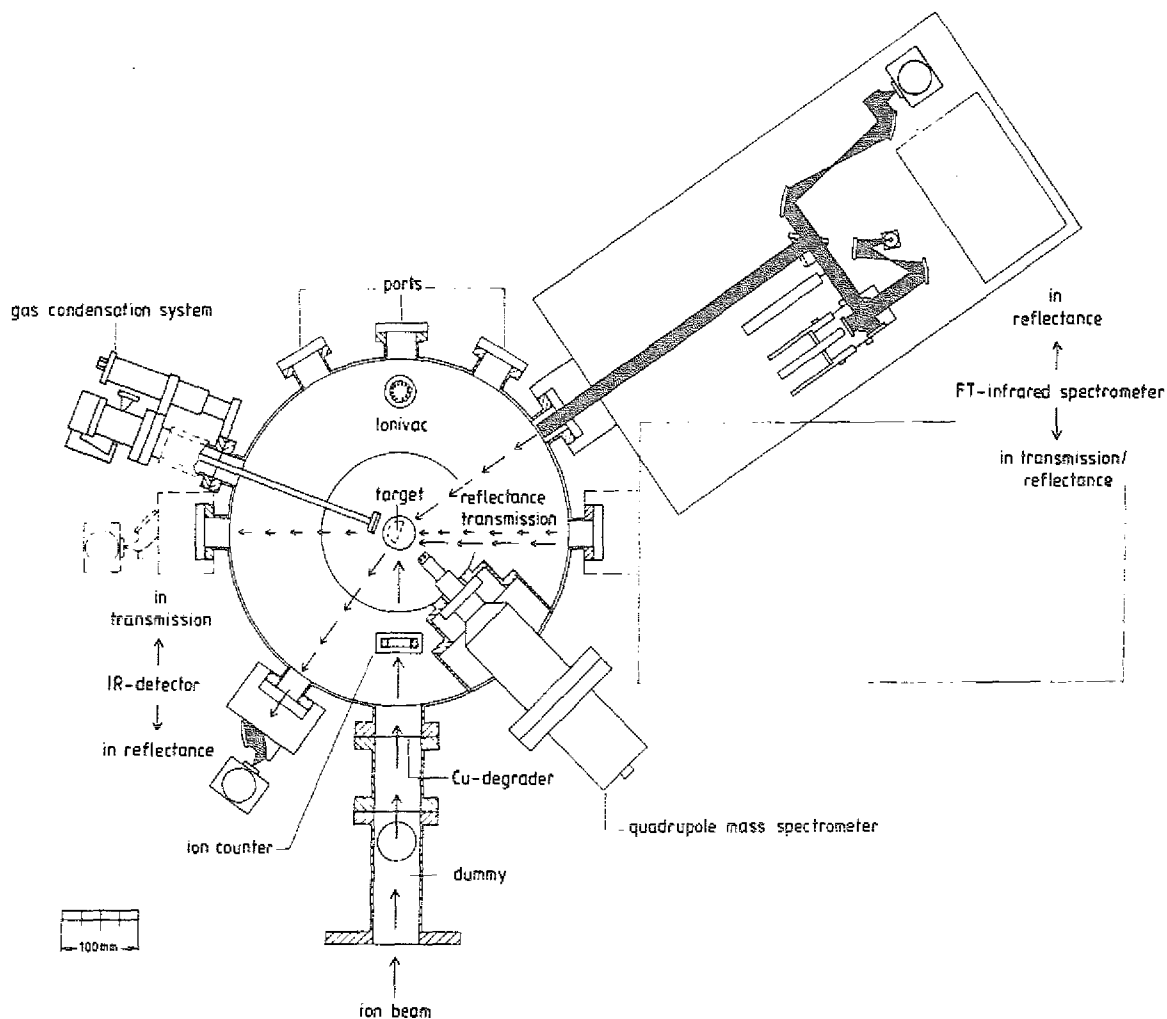


Abb. 4.2: Kopfansicht der Bestrahlungsapparatur.

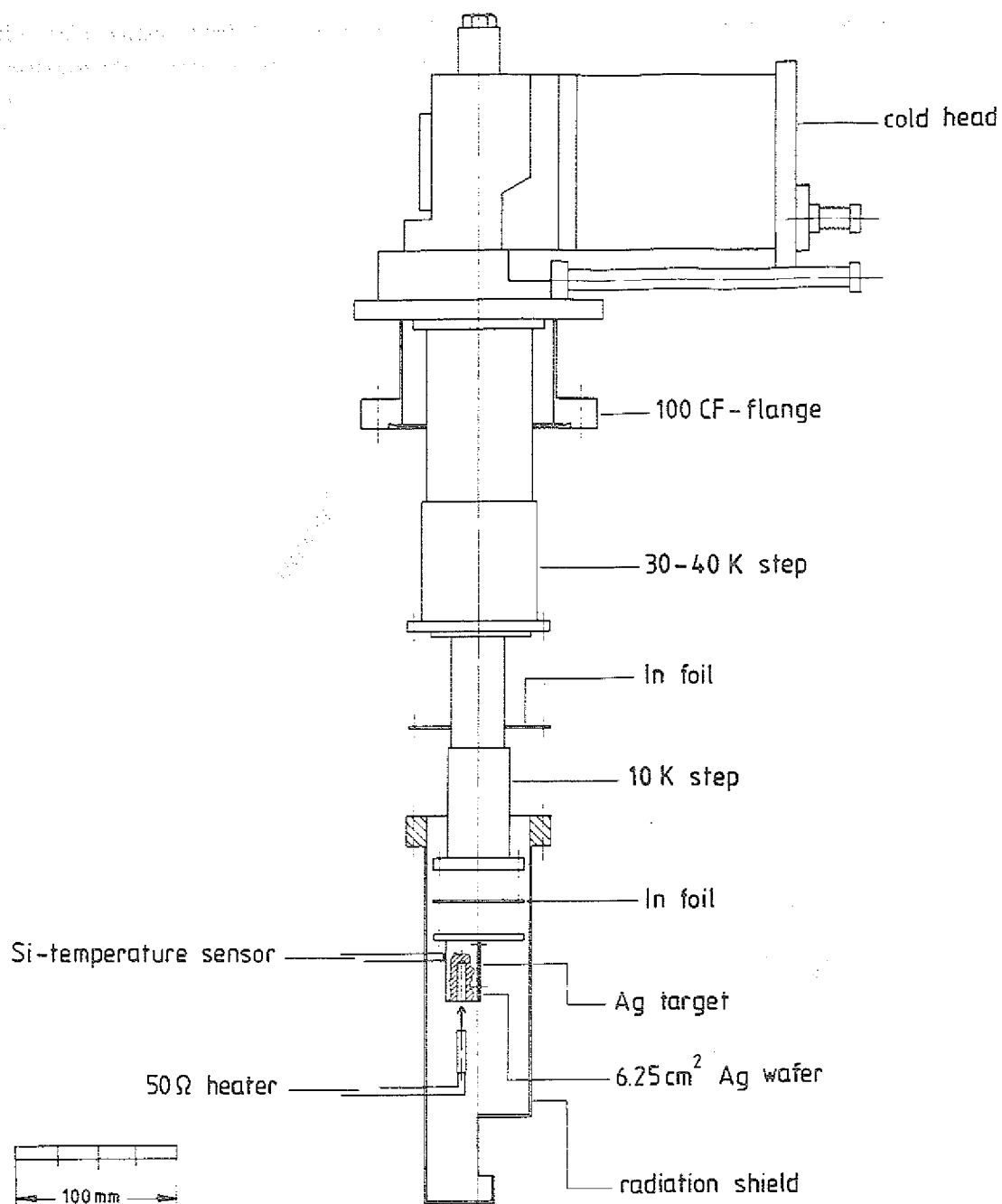


Abb. 4.3: Kaltkopf mit Target und Sensorik (Explosionszeichnung).

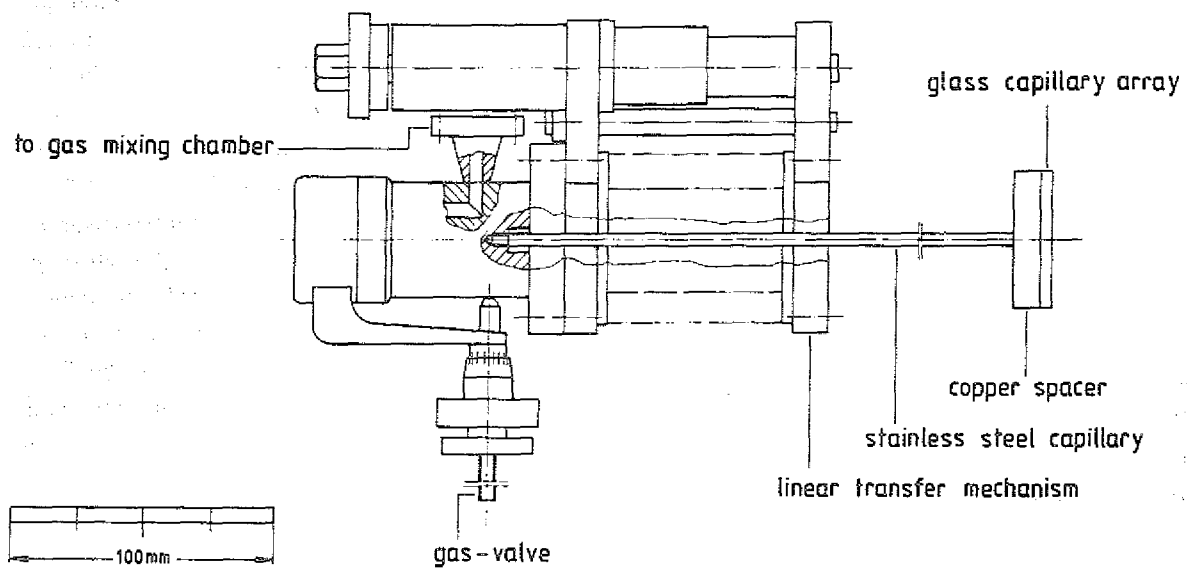


Abb. 4.4: Seitenansicht der Gaskondensationseinheit.

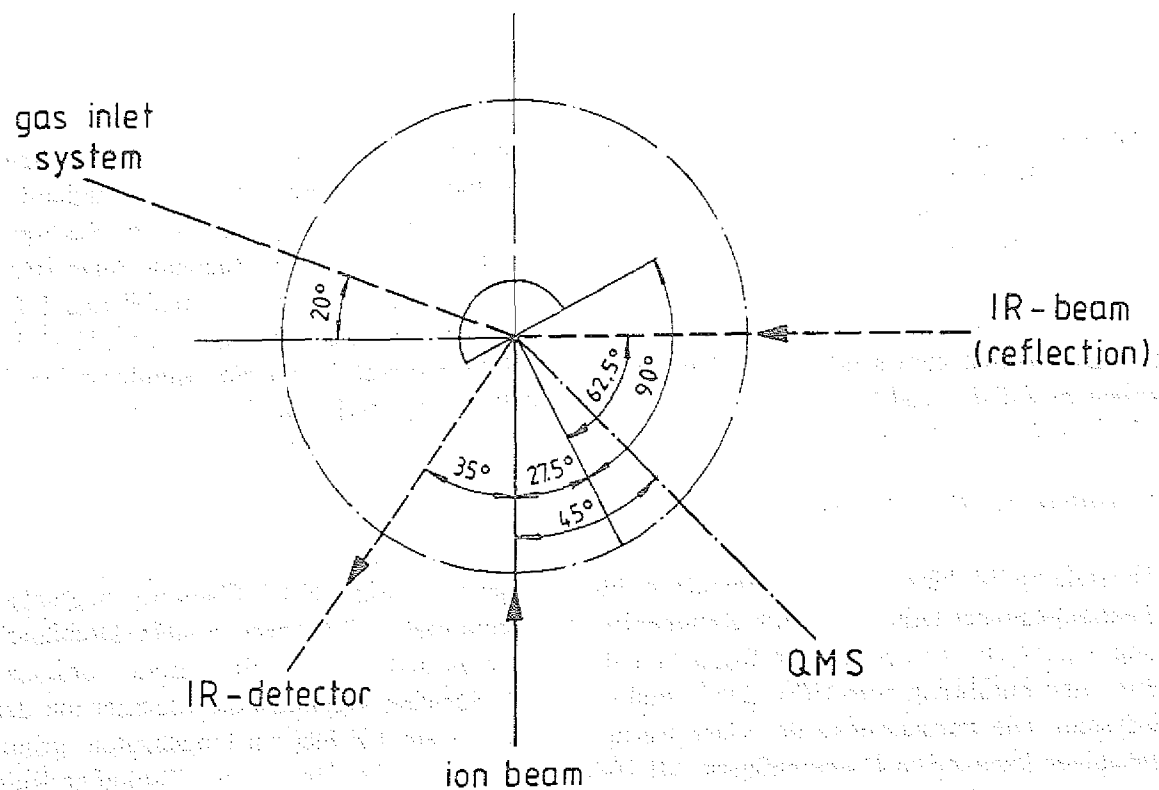


Abb. 4.5.: Geometrie der FTIR-Absorptions-Reflexions-Messungen.

Veränderungen in den Eis-Kondensaten während der Bestrahlung und in der kontrollierten Aufheizphase (siehe Kap. 4.3.) werden über ein FTIR-Spektrometer (Typ 510 DX, NICOLET) on-line und in-situ analysiert. Hierzu wird der IR-Strahl ($\varnothing=3.0\text{cm}$) durch einen Mirror-Flipper ausgekoppelt und nach dem Passieren einer Blende eloxierten Aluminiums ($\varnothing=2.5\text{cm}$) durch ein KBr-Fenster in den Rezipienten geleitet. Nach diffuser Reflexion des IR-Strahls an der Grenzschicht Vakuum-Eiskörper erfolgt eine Absorption im Target und anschließend eine gerichtete Reflexion an einer hochpolierten Silber-Einkristallscheibe (Reflexionswinkel $\alpha=(62.5\pm0.1)^\circ$). Der reflektierte Strahl wird erneut im Kondensat absorbiert, ehe er ein zweites KBr-Fenster durchtritt und auf den um 35° von der Dummy-Einheit versetzten externen MCTB-Detektor des Spektrometers trifft (Abb. 4.5). Der Detektor wird mit flüssig Stickstoff gekühlt. Der auf der Silber-Einkristallscheibe ellipsoidisch abgebildete Strahl erfaßt durch diese geometrische Anordnung die gesamte Eisschicht. Die Messung in Reflexion bietet gegenüber der Transmissions-Methodik den Vorteil, daß die optische Schichtdicke der Eisschicht um $(2/\cos \alpha)$ erhöht wird (maximaler theoretischer Wert; in der Berechnung ist die diffus reflektierte Komponente nicht berücksichtigt). Desweiteren kann eine Aufheizung des Targets durch die per MeV-Ionen in das System eingekoppelte Energie reduziert werden, da die eingesetzten Silber-Einkristalle eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die für die IR-Transmissions-Messungen benötigten Fenstermaterialien wie z.B. KBr, CsJ und Silizium besitzen. Die Spülung des FTIRs und des Detektors erfolgt durch in einem Adsorber von Öl, Kohlendioxid und Wasserdämpfen befreite Preßluft (ZANDER, Typ KE60418-TEI).

Die während der Bestrahlung und in der Aufheizphase entweichenden Spezies werden mit einem 45° zur Dummy-Einheit plazierten Quadrupol-Massenspektrometer QMG 420 (Balzers) detektiert (Winkel Flächennormale Target - Feldachse QMS $\varphi=17.5^\circ$). Als Analysator dient ein QMA 120 mit Axial-Beam-Quelle, Rhenium-Katode und SEV (Massenbereich bis 200amu , kleinster nachweisbarer Partialdruck ca. $2 \cdot 10^{-13}\text{mbar}$). Die Erzeugung der HF-Spannung erfolgt mit der Elektronik QME 112.

Die Apparatur und Gasmischkammer sind zwecks Ausheizens (Desorption der zumeist aus Wasser bestehenden Adsorbate an den Kammerwänden) mit Heizbändern umwickelt und mit Aluminiumfolie verkleidet. Pt 100 Widerstände und JULABO-Laborheizer regeln die Temperaturen der Sektionen. Der CP1020- Kalkkopf darf Temperaturen oberhalb 80° nicht erfahren, so daß folgende Ausheiztemperaturen eingestellt werden: DPR 90: 75°C , Kammerdeckel: 70°C , Kammermittelteil und LTM: 65°C , Kammerunterteil und 200 CF-Shutter: 60°C , Kryopumpe 55°C , Gasmischkammer 100°C . Der Temperaturgradient vom Kalkkopf zur Kryopumpe ($80^\circ\rightarrow 55^\circ$) gewährleistet eine Kondensation der Desorbenten auf den Kaltflächen der Kryopumpe. Abbildung 4.6 stellt die Bestrahlungsapparatur, Peripheriegeräte und Analytik-Instrumente in einem Blockschaltbild zusammen.

4.2.2. Aufbau der Gasmischkammer

Die Herstellung der binären Gasmischungen erfolgt in einer von zwei 100 CF-Flanschen begrenzten 2 l Gasmischkammer (Abb. 4.7). Am Kammerdeckel ist eine motorieell betriebene UHV-Drehdurchführung angebracht, an der sich ein Rotor befindet. Vier evakuierbare Gaseinlaßsysteme (drei Gasbehälter, eine Zuführung zum UDV 235T) und ein 35 CF-Schieber verbinden die Kammer mit dem Pumpsystem. Die Partialdrücke der Gase werden mit einem auf CF-Flansch umgebauten, gasart-unabhängigen kapazitiven Druckmeßgerät MI 2000 (Leybold) durchgeführt. Eine einstündige Kammerheizung auf 100°C und Rotoreinsatz erzeugen Konvektionsströmungen und eine schnellere Durchmischung der Gase als ein reiner Diffusionsprozess.

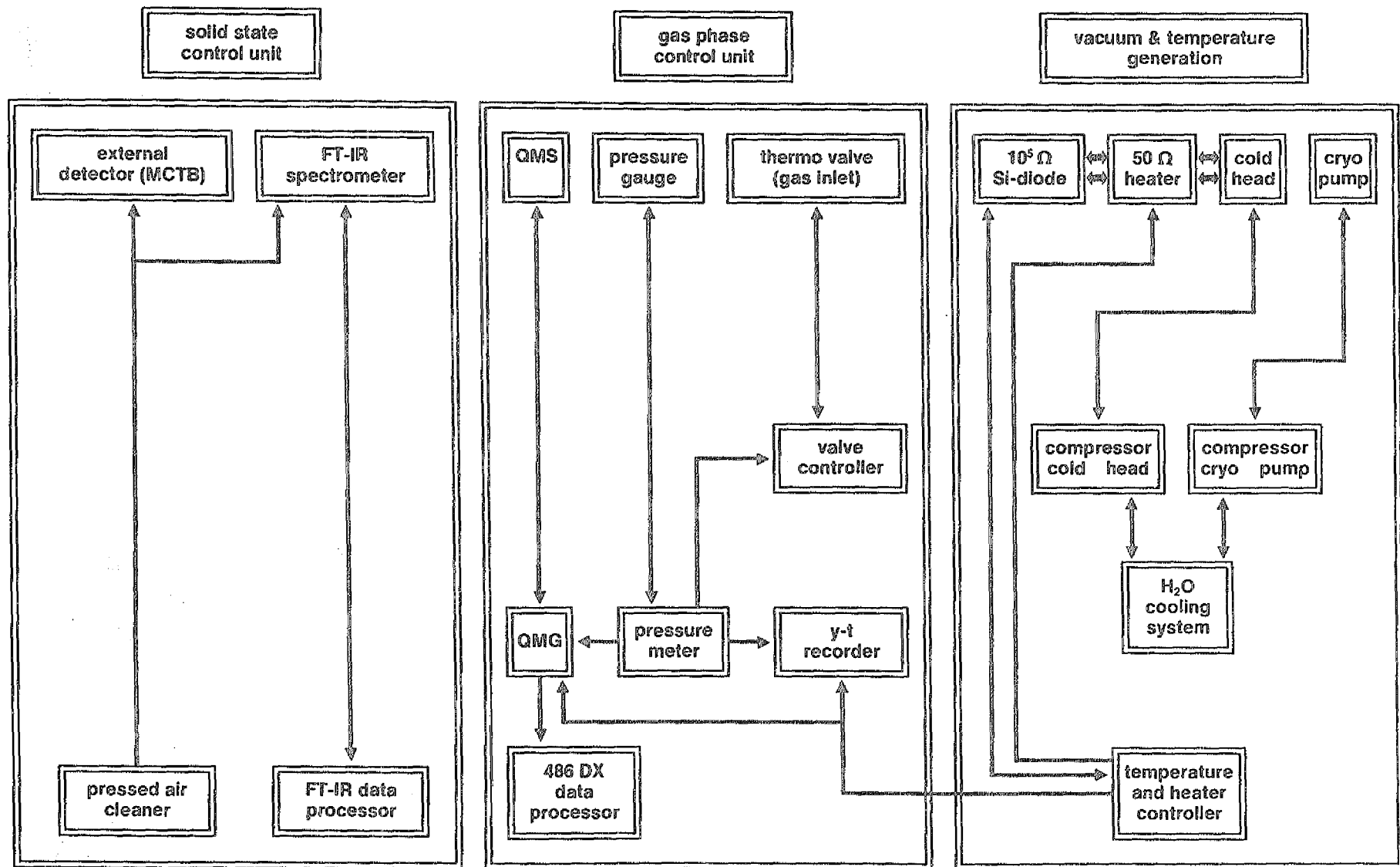


Abb. 4.6: Blockschaltbild der Bestrahlungsapparatur und Peripheriegeräte.

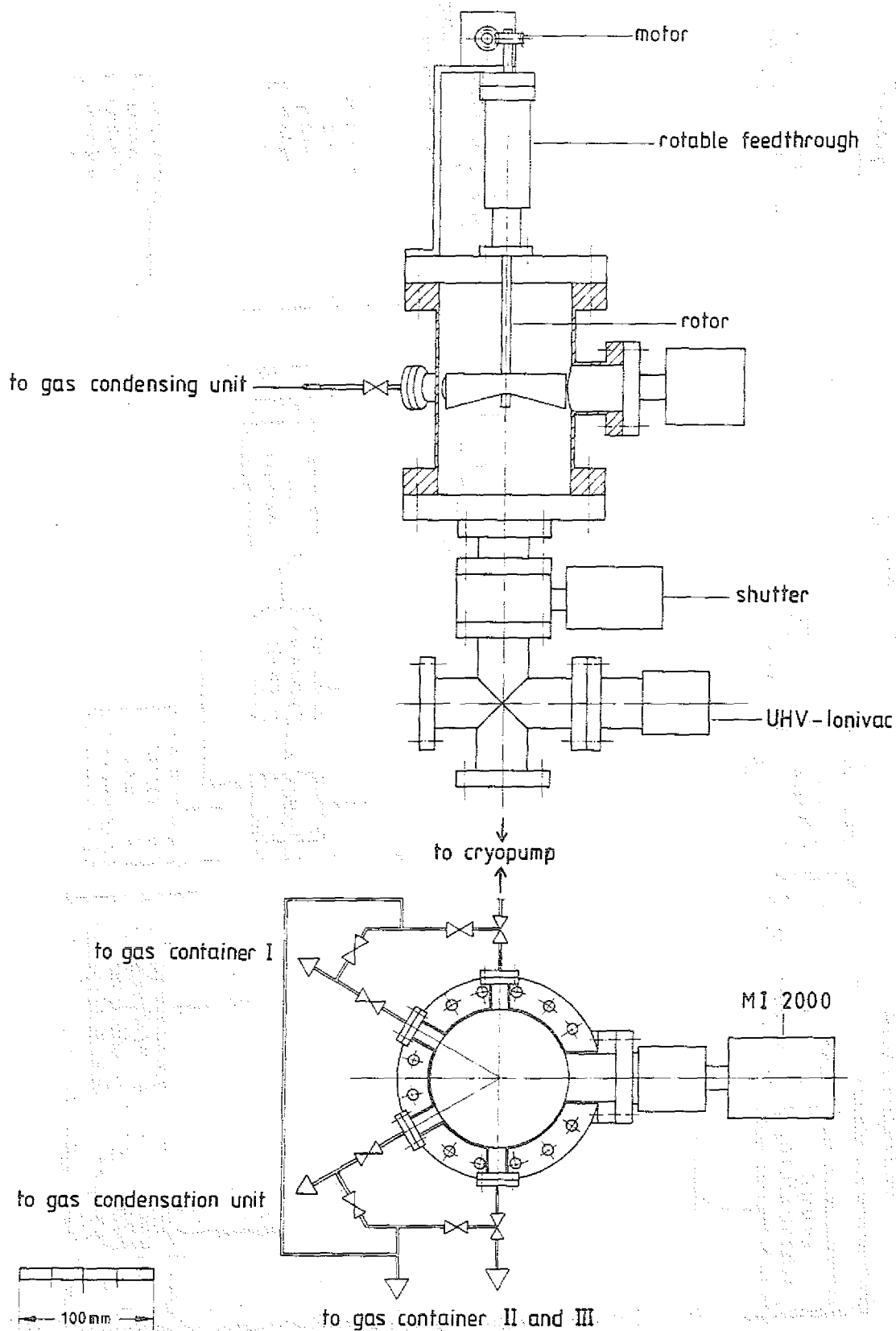


Abb. 4.7: Seiten- und Kopfansicht der Gasmischkammer.

4.3. Durchführung der Bestrahlungen

Im Vorfeld des Experiments wird die Kryopumpe aktiviert. Hierzu wird sie von dem Rezipienten und der Gasmischkammer durch den 200 CF-Shutter und über zwei 35 CF-Ventile abgetrennt und in ca. 30min mittels Membranpumpe auf $\approx 10\text{mbar}$ evakuiert. Die daraufhin zugeschaltete Spiromolekularpumpe reduziert das Vakuum in 4-5h auf $\approx 4 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$, ehe der Kompressor der Kryopumpe anläuft, das Ventil zum Vorvakuum-Pumpstand schließt und die Kaltflächen der Kryopumpe in ca. 2 h auf 12-13 K abkühlen. Nach 24stündigem Pumpen stellt sich ein Druck von $2-3 \cdot 10^{-11}\text{mbar}$ N_2 -Äquivalenten in der Kryopumpe ein. Die bei den Experimenten freigesetzten Gase kondensieren entweder auf den Kaltflächen der Pumpe oder werden von auf diesen befindlichen Aktivkohle-Körnern adsorbiert (D_2 , H_2). Da die Aufnahmekapazität der Aktivkohle und der Kaltflächen jedoch durch die freie Oberfläche limitiert ist, muß je nach Gasanfall in unregelmäßigen Abständen eine Regeneration der Kryopumpe stattfinden. Hierzu wird die Kompressoreinheit unter geschlossenem 200 CF-Shutter abgeschaltet; die Kaltflächen erwärmen sich anschließend in 6-8 h auf Raumtemperatur, ehe die Kryopumpe erneut auf $(4-6) \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ evakuiert wird und zur Kühlung der Kaltflächen einsatzbereit ist.

Im folgenden wird die auf $(4-6) \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ vorevakuierte Gasmischkammer durch die Kryopumpe auf ca. 10^{-8}mbar evakuiert, 2 h bei 100°C ausgeheizt und das (die) Target-Gas(e) eingelassen. Der Verbindungsschlauch Gasmischkammer-Kryopumpe wird zur Senkung des Druckgradienten Mischkammer-Kryopumpe (ca. $100\text{mbar} \rightarrow 10^{-11}\text{mbar}$) analog zur DPR differentiell auf $(4-6) \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ evakuiert, so daß eine Diffusion der Gase aus der Gasmischkammer durch die Dichtungsmaterialien der 35 CF-Shutter in die Kryopumpe reduziert wird. Das UDV 235 T wird anschließend mechanisch soweit geöffnet, bis sich im auf UHV evakuierten Rezipienten ein Druck von ca. $5 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ einstellt. Abschließend folgt eine Regelung des Heizstroms, so daß sich der vor der UDV Öffnung gemessene Druck wieder einstellt. Der Sollwert des RVG050A beträgt 6V ($=10^{-6}\text{mbar}$ Kondensationsdruck).

In der weiteren Vorbereitungsphase wird der Rezipient und der Verbindungsschlauch Vorvakuum-Pumpstand-DPR 90 auf ca. $5 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ evakuiert und der CP1020-Kaltkopf in die Kondensationsposition planparallel zur Fritte gedreht. Anschließend wird der lineare Transfer-Mechanismus bis auf 5mm auf die Silber-Einkristallscheibe zubewegt. Nachdem die Kryopumpe ihre erforderliche Betriebstemperatur erreicht hat, schließt das Vorvakuum-Ventil zum Rezipienten, ehe der 200 CF-Shutter geöffnet und die IONIVAC-Druckmeßsonde eingeschaltet wird. Die Meßsonde wird nach einstündiger Äquilibrationsphase ausgeheizt und anschließend nach 0.5h ein zweiter Nullpunktsabgleich durchgeführt. Nach 1h ist ein Vakuum von ca. 10^{-8}mbar erreicht. Die Apparatur wird nun 24h ausgeheizt und die Emission des Massenspektrometers eingeschaltet. Anschließend kühlt sich die Kammer auf Raumtemperatur ab. Drei Stunden vor der Gaskondensation schaltet sich der 8500 Kompressor des CP1020-Kaltkopfs ein. Da bei einem normalen Abkühlvorgang zuerst die 10K-Stufe abkühlt und somit noch im Restgas befindliche Gase auf der Silber-Einkristallscheibe kondensieren würden, wird die erste Stufe noch bis 2h nach Anlaufen des Kaltkopfs auf 313K gehalten, so daß während der Abkühlung der zweiten Stufe die Kondensationen der Gase dort stattfindet. Nach insgesamt 3h erreicht der Kaltkopf eine Betriebstemperatur von 9-10K; im Rezipienten stellt sich ein Druck von $(3-6) \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ N_2 -Äquivalenten ein. Abbildung 4.8 zeigt ein typisches Massenspektrum des Restgases mit $m/z=1$ (H^+), 2 (H_2^+), 12 (C^+), 14(N^+ , N_2^{2+}), 16(O^+), 17(OH^+), 18 (H_2O^+), 28 (N_2^+), 44 (CO_2^+), 61.67/62.33 ($^{185/187}\text{Re}^{3+}$), 92.5/93.5 ($^{185/187}\text{Re}^{2+}$) und 185/187 ($^{185/187}\text{Re}^+$) bei $3.5 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$.

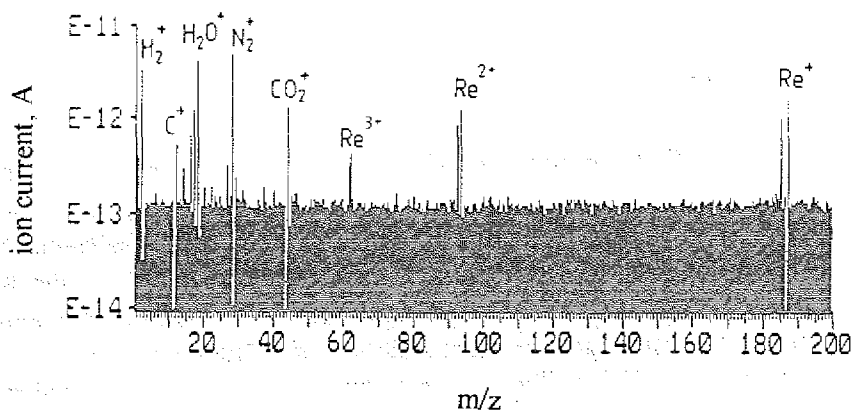


Abb. 4.8: Zusammensetzung des Restgases im Rezipienten bei einem Druck von $3.5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Nach Erzeugung der UHV-Bedingungen und 10K werden die Gase 30min ($^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_4$, CD_4 und O_2 -Mischungen) bzw. 2min (C_2H_2 , C_2H_4) bei einem Druck von 10^{-6} mbar N_2 -Äquivalenten unter massenspektrometrischer Kontrolle kondensiert. Abbildung 4.9 zeigt während einer $^{12}\text{CH}_4$ -Kondensation typische Ionenströme der m/z-Werte 17 ($^{13}\text{CH}_4^+$), 16 ($^{13}\text{CH}_3^+/\text{CH}_4^+$), 15 ($^{13}\text{CH}_2^+/\text{CH}_3^+$), 14 ($^{13}\text{CH}/\text{CH}_2^+$), 13 ($^{13}\text{C}^+/\text{CH}^+$), 12 (C^+) und 2 (H_2^+).

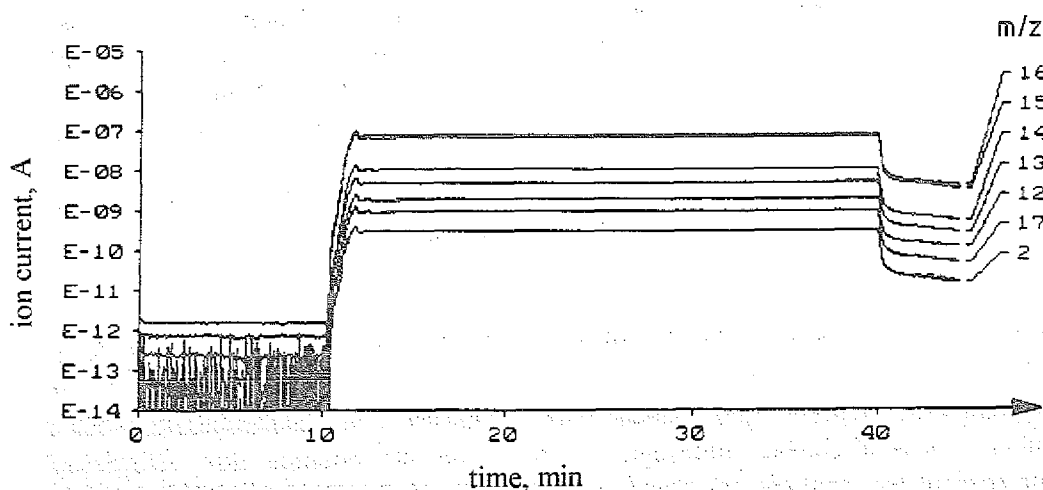


Abb. 4.9: Ionenströme der m/z-Werte 17 ($^{13}\text{CH}_4^+$), 16 ($^{13}\text{CH}_3^+/\text{CH}_4^+$), 15 ($^{13}\text{CH}_2^+/\text{CH}_3^+$), 14 ($^{13}\text{CH}/\text{CH}_2^+$), 13 ($^{13}\text{C}^+/\text{CH}^+$), 12 (C^+) und 2 (H_2^+) vor, während und nach der CH_4 -Kondensation aufgetragen gegen die Zeit.

Anschließend werden der lineare Transfer-Mechanismus und die DPR in ihre Ausgangslagen überführt und der Reflexionswinkel von 62.5° mit Hilfe des ALIGN-Modus der FTIR-Software optimiert. Da die Gasmoleküle nicht im thermodynamischen Gleichgewicht auf den Einkristallscheiben kondensierten und sich folglich eine eingefrorene Hochtemperaturphase und möglicherweise amorphe Regionen bilden, wird mit Hilfe des Controllers 93-CA eine Modifikationsumwandlung durchgeführt. Hierzu läuft folgendes Temperaturprogramm: 10K: 1h; $10\text{K} \rightarrow 35\text{K}$ mit 0.005Ks^{-1} ; 35K: 1h; $35\text{K} \rightarrow 10\text{K}$ mit 0.005Ks^{-1} . Im Falle des CH_4 wandelt sich die eingefrorene Hochtemperaturphase I unter IR-spektroskopischer Kontrolle in die Tieftemperaturphase II um (vgl. Kap. 2.5).

In der letzten Vorbereitungsphase wird der Strahlstrom der im Kompaktzyklotron CV28 im IFF des Forschungszentrums Jülich generierten (10 ± 0.5) MeV Protonen bzw. (26.4 ± 0.1) MeV α -Partikel auf den Dummy einjustiert. Eine magnetische Vier-Sektoren-Blende (1 cm Abstand je Blende vom Strahlrohrzentrum) limitiert die Abmessungen des Strahls und erlaubt die Homogenisierung des Ionenstroms auf $\pi \text{ cm}^2$ ($\varnothing = 2 \text{ cm}$) durch Wobbeln des Strahls und Abgleich des horizontalen mit dem vertikalen Profil über einen Scanner. Während des Experiments werden eventuelle Abweichungen des Ionenstroms mit dem Ni-Fadenkreuz nachjustiert, so daß ein konstanter Strahlstrom gewährleistet ist. Der maximale Fehler von $\pm 10\%$ liegt im Rahmen der Regelgenauigkeit der 8 nA (α -Partikel) bzw. 7 nA (Protonen) am Ni-Fadenkreuz. Eine höhere Fadenfläche erhöht zwar den Meßstrom und verringert somit den Meßfehler, beeinträchtigt jedoch die Homogenität des Strahls. Vorversuche optimierten die Ionenströme der 9 MeV α -Partikel und 7.3 MeV Protonen zu $400 \text{ nA} \pi^{-1} \text{ cm}^{-2} = 127 \text{ nA cm}^{-2}$ ($\phi = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bzw. $350 \text{ nA} \pi^{-1} \text{ cm}^{-2} = 111 \text{ nA cm}^{-2}$ ($\phi = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und garantieren somit eine Temperaturerhöhung der Target-Oberflächen während der Bestrahlungen um höchstens 5 K (Kap. 4.5). Die Bestrahlungen wurden entweder isotherm bei 10 K oder mit dem Temperaturprogramm 10 K-50 K-10 K (Strahl ein; 6 min 10 K; Aufheizung in 20 min mit 2 K min^{-1} auf 50 K; 34 min: 50 K, Strahl aus; in 1 min mit -40 K min^{-1} auf 10 K) durchgeführt.

Nach Ende der Bestrahlung schließen sich eine 90 min Äquilibrationsphase des Eiskörpers bei 10 K, eine über den 93-CA Controller gesteuerte Aufheizung um $1/6 \text{ K min}^{-1}$ auf 70 K und mit 1 K min^{-1} auf 298 K und eine abschließende einstündige isothermen Phase bei 298 K an. Höhere Aufheizraten sind aufgrund der thermischen Trägheit des Systems zu vermeiden. Die Belüftung der Apparatur erfolgt mit Argon-Gas.

Die während der Bestrahlung und in der Aufheizphase sublimierenden Spezies werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Software: Quadstar, Quadstar-Plus) im MID-Modus (monitored ion detection; Zeitabhängigkeit der Ionenströme selektierter m/z -Werte) analysiert. Die m/z -Werte wurden so gewählt, daß eine quantitative Bestimmung der Spezies durch Matrix-Berechnung mittels Intervall-Arithmetik möglich ist (Kap. 4.4.1.). Die gemessenen Ionenströme sind jedoch fehlerbehaftet, da der Emissionsstrom in der Bestrahlungsphase um bis zu 0.5% schwankt. Desweiteren kann ein Bruchteil von bis zu 0.3% der in der Aufheizphase von der Probe sublimierenden Teilchen auf direktem Wege, d.h. ohne Wandstöße ("Restgas"), in den Ionisationsraum des QMG420 gelangen und so einen höheren Partialdruck vortäuschen. Die Bestimmung dieses Fehlers erfolgte durch Variation des Winkels φ zwischen 0° und 360° , Messung des Ionenstroms des von einer auf 35 K aufgeheizten Methan-Probe mit einer konstanten Rate sublimierenden Methan-Gases und anschließendem Fit $I \propto \cos \varphi$. Neben den MID-Graphen wurde alle 10 min ein Übersichtsspektrum mit $m/z \in [1; 200]$ im SCB-Modus (scan bargraph) aufgenommen und mit dem integrierten Total-Ionenstrom (TIC, total ion current) abgespeichert. Tabelle 4.4 stellt die Parameter der Messungen zusammen.

Die IR-Spektren werden über programmierte Makros aufgenommen. Die Scanzeit in der Bestrahlungs- und Aufheizphase wurde zu 6 min pro Spektrum (315 Scans) mit 2 cm^{-1} Auflösung optimiert. Die Interferogramme werden abgespeichert und erst nach dem Experiment Fourier transformiert, so daß eine höhere zeitliche Auflösung gewonnen wird. Da die Silber-Einkristallscheibe einen temperaturabhängigen IR-Absorptionsbeitrag darstellt, wurden von 10-293 K je 10 K ein Background-Spektrum aufgenommen. Zusätzlich erfolgt eine reflexionsspektroskopische off-line Analyse (80° , 1024 Scans, 2 cm^{-1} Auflösung) der bei Raumtemperatur auf den Silber-Einkristallscheiben stabilen Residuen.

Tab. 4.4: Zusammenstellung der Meßparameter des QMG 420, QMA 120 und EP 112.

Parameter	Einstellung
Anodenpotential	150 V
Kathodenpotential	60 V
Elektronenenergie	90 eV
Feldachsenspannung	5.25 V
SEV-Spannung	1400 V
Emissionsstrom	0.8 mA
Auto Range Mode	DOWN
Scangeschwindigkeit	1 samu ⁻¹ (MID) 0.5 samu ⁻¹ (SCB)
Zero Mass	m/z=5.5
Range	10 ⁻¹¹ A
Pause-Parameter	15 Units

4.4. Analytik der Proben

4.4.1. Quadrupol-Massenspektrometrie

Der Ionenstrom des i-ten m/z-Wertes des j-ten Spezies, $I_{i,j}$, ist im Bereich von 10⁻⁴-10⁻¹⁴A linear zum Partialdruck p_j des Gases [4.1]:

$$(4.1) \quad I_{i,j} = p_j * I_e * \lambda_e * \eta * \sigma_{i,j} * a = f_{i,j} * p_j$$

mit dem Elektronen-Emissionsstrom I_e , der mittleren freien Weglänge der Elektronen λ_e , dem Ionisations-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{i,j}$, dem SEV-Verstärkungsfaktor η und einer systembedingten Konstante a . Ist $f_{i,j}$ bekannt, ist nach (4.1) der Partialdruck der j-ten Komponente kalkulierbar. Da die in der Literatur angegebenen Konstanten je nach Meßparameter um bis zu 100% differieren [4.2-4.3], muß eine experimentelle Bestimmung der $f_{i,j}$ -Werte erfolgen. Hierzu werden in der Gasmischkammer binäre Gasmischungen (ca. 200mbar) des zu quantifizierenden Gases j mit internem Xenon-Standard nach 4.2.2. homogenisiert und anschließend bei 10⁻⁶mbar N₂-Äquivalenten in den Rezipienten eingelassen. Für m/z=132 des Xenons gilt analog zu (4.1):

$$(4.2) \quad I_{132,Xe} = f_{132,Xe} * p_{Xe},$$

so daß aus (4.1-4.2) folgt:

$$(4.3) \quad F_{i,j} = f_{i,j} / f_{Xe,132} = I_{i,j} / I_{132,Xe} * p_{Xe} / p_j.$$

Da das Verhältnis der Partialdrücke der Gase in der Mischkammer bekannt ist und ein entmischungs-freier Einlaß (Fehler max. ±0.5%) in den Rezipienten vorliegt, sind die $F_{i,j}$ -Faktoren durch Messung der Ionenströme berechenbar. Für jede zu quantifizierende Gaskomponente werden 3 verschiedene Mischungsverhältnisse mit Xenon angesetzt und die $F_{i,j}$ -Werte aus den Mittelwerten der pro Experiment ermittelten 20 Meßwerte berechnet. Die $F_{i,j}$ -Konstanten erlauben somit eine Kalkulation relativer Partialdrücke bezüglich Xenon mit $f_{132,Xe}=1$ (Tab. 4.5-4.7).

Tab 4.5: Eichfaktoren und deren relative Fehler der ^{12}C - Eichgase und Atmosphären-Restgase.

m/z- Wert	C_3H_4 Allen	C_3H_4 Propin	O_2	C_2H_6	C_2H_4	N_2	C_2H_2	H_2O	CH_4	H_2
72										
71										
58										
57										
44										
43										
42										
41										
40	1.76±2	2.01±1								
39	1.73±2	1.84±1								
38	0.70±1	0.72±1								
32			4.64±1							
30				1.87±1						
28	0.12±2	0.11±3		7.80±1	5.86±1	8.33±1				
27	0.06±1	0.04±1		2.37±1	3.59±1					
26	0.10±1	0.22±1		1.70±1	3.45±1		4.10±3			
18								0.03±5		
16			0.57±1					1.3*10 ⁻³	7.75±1	
2	0.25±10	0.24±3		0.18±1	0.90±1		0.34±8	0.01±10	0.07±2	11±1

m/z- Wert	nC_5H_{12}	iC_5H_{12} Isopentan	iC_5H_{12} 3,3- Dimethyl- propan	nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	C_3H_8	CO_2	$\text{c-C}_3\text{H}_6$	$\text{n-C}_3\text{H}_6$
72	0.20±1	0.10±2	7.8*10 ⁻⁴						
71	0.02±5	0.03±5	6.5*10 ⁻⁴						
58	0.02±1	0.04±3	0.14±1	0.36±1	0.10±1				
57	0.31±5	0.96±2	3.20±1	0.06±1	0.09±1				
44	0.23±1	0.13±3	0.10±1	0.20±1	0.21±1	0.85±1	2.85±1		
43	3.60±1	2.40±3	0.21±1	3.46±1	3.71±1	0.78±1			
42	2.30±1	2.14±3	0.16±1	0.52±1	1.35±1	0.12±1		1.50±2	1.67±1
41	1.96±1	2.20±2	2.38±1	1.15±1	1.74±1	0.37±1		1.54±2	2.68±1
40	0.08±1	0.10±1	0.08±1	0.06±1	0.09±1	0.06±1		0.47±2	0.68±1
39	0.58±1	0.62±1	0.68±1	0.41±1	0.59±1	0.44±1		1.10±2	1.94±1
38	0.08±1	0.09±1	0.09±1	0.07±1	0.11±1	0.15±1		0.23±2	0.49±1
32									
30				0.04±1	0.01±1	0.07±2			
28	0.30±1	0.22±1	0.15±1	1.50±1	0.14±1	2.06±1	0.10±1	0.07±2	0.43±1
27	1.54±1	1.24±1	0.80±1	1.45±1	1.19±1	1.24±1		0.68±2	1.17±6
26	0.18±1	0.15±1	0.09±1	0.25±1	0.11±1	0.27±1		0.26±2	0.36±1
18									
16							0.41±1		
2	0.24±1	0.15±1	0.10±1	0.18±1	0.16±1	0.10±1		0.11±5	0.30±1

Tab. 4.6: Eichfaktoren und deren relative Fehler der D-markierten Eichgase.

m/z-Wert	Gas				
	C ₂ D ₆	C ₂ D ₄	C ₂ D ₂	CD ₄	D ₂
36	0.55±1				
32	3.10±1	2.01±2			
30	0.80±1	1.20±2			
28	0.66±1	1.40±2	3.10±1		
26	0.10±1	0.20±1	0.64±1		
20				5.52±1	
4	0.03±1	0.20±5	0.04±1	0.04±1	5.48±1

Tab. 4.7: Eichfaktoren und deren relative Fehler der ¹³C-markierten Eichgase.

m/z-Wert	Gas			
	¹³ C ₂ H ₆	¹³ C ₂ H ₄	¹³ C ₂ H ₂	¹³ CH ₄
32	1.60±1			
30	7.40±1	4.99±1		
28	0.07±1	3.58±1	2.80±2	
26				
17				6.77±1
14	0.07±1	0.19±3	0.20±3	0.34±2
2	0.18±1	0.79±1	0.15±3	0.06±1

Kalibrierungen höhermolekularer D- und ¹³C-substituierter Spezies konnten aus Kostengründen nicht durchgeführt werden. Ein Vergleich der $F_{i,j}$ -Werte gleicher Fragmentationen der ¹²C mit ¹³C- und D-Eichgase zeigen eine Reduzierung der $^{13}F_{i,j}$ -Werte um ca. 5-15% (Ausnahme: Ethin, ca. 50%) und der $D_{F_{i,j}}$ -Werte um 30-70%. Für die relative Partialdruckbestimmung wurde daher $^{13}F_{i,j} = (0.9 \cdot ^{12}F_{i,j}) \pm 10\%$ und $D_{F_{i,j}} = (0.5 \cdot ^{12}F_{i,j}) \pm 25\%$ angesetzt. Kalibrierfaktoren höhermolekularer Alkane, Naphthalin/Azulen und Anthrazen/Phenanthren konnten nicht bestimmt werden, da die Dampfdrücke dieser Substanzen für das eingesetzte Eichverfahren zu gering sind. Ihre Eichfaktoren wurden aus [4.2-4.3] entnommen und der Fehler wurde zu $\pm 90\%$ angesetzt. Da die Molekularionen der hochmolekularen Alkane sich bis auf wenige Ausnahmen mit anderen Substanzklassen nicht überlagern (Tab. 4.8), können jedoch deren auf die Schichtdicke der bestrahlten Probe normierten Ionenströme verglichen werden. Es muß jedoch beachtet werden, daß einige isomere Alkane stark unterschiedliche Intensitäten der Molekularionen zeigen. Kalibrierfaktoren für Zyklopropan sind nicht bekannt. Desweiteren wurden die m/z-Werte für mono(teils di)substituierte Benzole, Naphthalin und Anthrazene/Phenanthrene im MID-Modus berücksichtigt (Tab. 4.8).

Tab. 4.8: Im MID-Modus programmierte m/z-Werte nicht geeichter ^{12}C -, ^{13}C - und D-haltiger Alkane, monosubstituierter Benzol-, Naphthalin- und Anthrazen-/Phenanthren-Derivate; (-): m/z>200.

Substanzklasse	m/z-Ion (C-H-Spezies)	m/z-Ion (^{13}C -H-Spezies)	m/z-Ion (C-D-Spezies)
Mono(di)alkyl-Benzole	89(C_7H_5^+)	96($^{13}\text{C}_7\text{H}_5^+$)	94(C_7D_5^+)
Mono(di)alkyl-Benzole	91(C_7H_7^+)	98($^{13}\text{C}_7\text{H}_7^+$)	98(C_7D_7^+)
Naphthalin/Azulen	128($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$)	138($^{13}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$)	136($\text{C}_{10}\text{D}_8^+$)
Mono(di)alkyl-Naphthaline	141($\text{C}_{11}\text{H}_9^+$)	152($^{13}\text{C}_{11}\text{H}_9^+$)	150($\text{C}_{11}\text{D}_9^+$)
Anthrazen/ Phenanthren	178($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$)	192($^{13}\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$)	188($\text{C}_{14}\text{D}_{10}^+$)
	177($\text{C}_{14}\text{H}_9^+$)	191($^{13}\text{C}_{14}\text{H}_9^+$)	186($\text{C}_{14}\text{D}_9^+$)
	176($\text{C}_{14}\text{H}_8^+$)	190($^{13}\text{C}_{14}\text{H}_8^+$)	184($\text{C}_{14}\text{D}_8^+$)
1- oder 2-Mono(di)alkyl- Anthrazen/ Phenanthren	191($\text{C}_{15}\text{H}_{11}^+$)	-	-
	189($\text{C}_{15}\text{H}_9^+$)	-	-
Propan/ Propen/Zyklopropen/ Propin/Allen	- -/- -/-	47($^{13}\text{C}_3\text{H}_8^+$)/ 45($^{13}\text{C}_3\text{H}_6^+$)/ 43($^{13}\text{C}_3\text{H}_4^+$)	52(C_3D_8^+) 48(C_3D_6^+) 44(C_3D_4^+)
Butan-Isomere	-	62($^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}^+$)	68($\text{C}_4\text{D}_{10}^+$)
Pentan-Isomere	72($\text{C}_5\text{H}_{12}^+$)	77($^{13}\text{C}_5\text{H}_{12}^+$)	84($\text{C}_5\text{D}_{12}^+$)
Hexan-Isomere	86($\text{C}_6\text{H}_{14}^+$)	92($^{13}\text{C}_6\text{H}_{14}^+$)	100($\text{C}_6\text{D}_{14}^+$)
Heptan-Isomere	100($\text{C}_7\text{H}_{16}^+$)	107($^{13}\text{C}_7\text{H}_{16}^+$)	116($\text{C}_7\text{D}_{16}^+$)
Oktan-Isomere	114($\text{C}_8\text{H}_{18}^+$)	122($^{13}\text{C}_8\text{H}_{18}^+$)	132($\text{C}_8\text{D}_{18}^+$)
Nonan-Isomere	128($\text{C}_9\text{H}_{20}^+$)/ 127($\text{C}_9\text{H}_{19}^+$)	137($^{13}\text{C}_9\text{H}_{20}^+$)	148($\text{C}_9\text{D}_{20}^+$)
Dekan-Isomere	142($\text{C}_{10}\text{H}_{22}^+$)/ 141($\text{C}_{10}\text{H}_{21}^+$)	152($^{13}\text{C}_{10}\text{H}_{22}^+$)	164($\text{C}_{10}\text{D}_{22}^+$)
Undekan-Isomere	156($\text{C}_{11}\text{H}_{24}^+$)	167($^{13}\text{C}_{11}\text{H}_{24}^+$)	180($\text{C}_{11}\text{D}_{24}^+$)
Dodekan-Isomere	170($\text{C}_{12}\text{H}_{26}^+$)	182($^{13}\text{C}_{12}\text{H}_{26}^+$)	196($\text{C}_{12}\text{D}_{26}^+$)
Tricosan-Isomere	184($\text{C}_{13}\text{H}_{28}^+$)	197($^{13}\text{C}_{13}\text{H}_{28}^+$)	-
Tetracosan-Isomere	198($\text{C}_{14}\text{H}_{30}^+$)	-	-

Der gemessene Ionenstrom des i-ten m/z-Wertes, I_i , setzt sich jedoch aus den Ionenströmen dieses Fragments aller zum Zeitpunkt t im Restgas mit dem Partialdruck p_j befindlichen Spezies zusammen. Für den Ionenstrom des i-ten m/z-Wertes I_i gilt mit dem relativ zu Xenon bestimmten Partialdruck der j-ten Komponente p_j' folglich:

$$(4.4) \quad I_i = \sum_j I_{i,j} = \sum_j F_{i,j} * p_j'.$$

Die $F_{i,j}$ -Werte werden so gewählt, daß mit $i=j$ aus (4.4) ein inhomogenes Gleichungssystem j-ter Ordnung mit j p_j' Unbekannten resultiert. Da jedoch sowohl die $F_{i,j}$ -Faktoren als auch die I_i -Glieder fehlerbehaftet sind, müssen zu jedem Zeitpunkt t die quadratischen $i \times j$ -Matrizen per Intervall-Arithmetik berechnet werden, so daß fehlerbehaftete p_j' -Werte resultieren. Die "IBM High-Accuracy Arithmetic Subroutine Library, Version 1, released 3" diente als Grundlage der Berechnungen. Die Analyse der Subtraktionsspektren der integralen Background-Massenspektren vor der Gaskondensation und während bzw. nach der Aufheizphase der Residuen ergibt, daß maximal $(0.8 \pm 0.1)\%$ der sublimierenden Spezies m/z > 200 besitzen und sich somit der Massenbereich des Analysators für das Meßproblem eignet (Abb. 4.10).

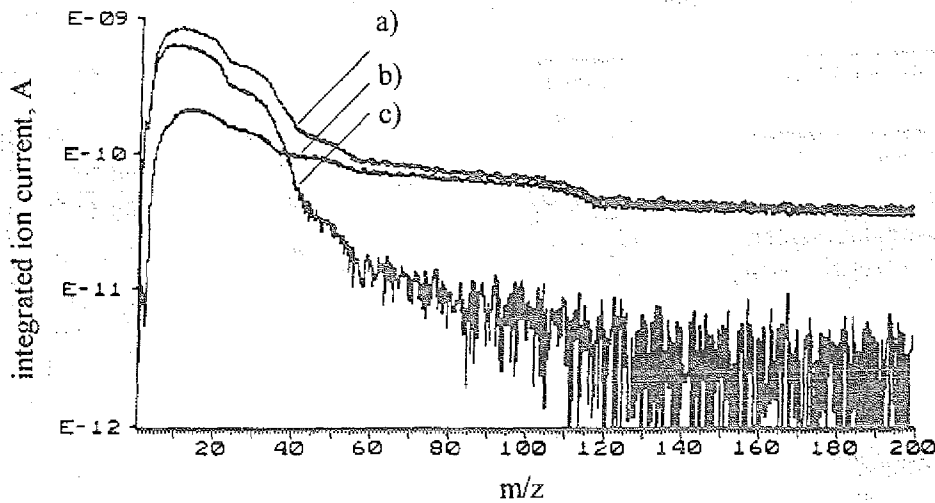


Abb. 4.10: Exemplarisches integrales Massenspektrum höhermolekularer Spezies: a) Background, b) während der Aufheizphase, c) Differenz b)-a).

Die Quantifizierung der synthetisierten Spezies ist durch den berechneten p_j^r -t-Verlauf möglich. Hierzu wird das sublimierende Target als Leck mit der Leckrate Q_j in mbar l s⁻¹ betrachtet. Zwischen dem Partialdruck der j-ten Komponente p_j in mbar, der Leckrate Q_j und dem effektiven Saugvermögen $S_{eff,j}$ der Pumpe für die j-te Komponente in l s⁻¹ gilt die Beziehung [4.4]:

$$(4.5) \quad p_j * S_{eff,i} = Q_j$$

Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ist das effektive Saugvermögen während des Experiments konstant. Nach Integration über die Versuchsdauer t und Anwendung des idealen Gasgesetzes folgt für die Molzahl der synthetisierten j-ten Spezies n_j mit der Wandtemperatur des Rezipienten T , der allgemeinen molaren Gaskonstanten R und $const=9.9 \cdot 10^{-2}$ l mbar J⁻¹:

$$(4.6) \quad n_j = \frac{\int_0^t Q_j dt}{RT} const = \frac{S_{eff,j} \int_0^t p_j dt}{RT} const$$

Aus (4.1)-(4.3) und (4.6) folgt (4.7) und schließlich (4.8):

$$(4.7) \quad p_j = \frac{p_j^r}{f_{132,Xe}}$$

$$(4.8) \quad n_j = \frac{S_{eff,j} \int_0^t p_j^r dt}{f_{132,Xe} RT} const$$

Das effektive Saugvermögen S_{eff} einer Vakuumpumpe stimmt jedoch nur dann mit dem herstellermäßig angegebenen Saugvermögen S überein, wenn die Pumpe direkt an den Rezipienten angeflanscht ist. Das im vorliegenden Aufbau experimentell bedingte Interface mit dem Innendurchmesser $d=20\text{cm}$ und der Länge $l=20\text{cm}$ (vgl. Abb. 4.1) stellt einen Strömungswiderstand $W=1/L$ (L =Leitwert des Interfaces) dar, so daß das effektive Saugvermögen kleiner als das der eingesetzten Kryopumpe ist. S_{eff} berechnet sich nach [4.4] zu:

$$(4.9) \quad \frac{1}{S_{\text{eff}}} = \frac{1}{S} + \frac{1}{L}$$

Die Leitwerte der Verbindungsstücke stellen allerdings gasart-, druck- und geometrieabhängige Größen dar und fordern daher eine Analyse der Gasströmung. Im Verlauf der Experimente liegt - wie im folgenden gezeigt wird - eine Molekularströmung vor.

Die mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens $\bar{l}$ berechnet sich mit dem Stoßquerschnitt $\sigma=\pi r_{12}$ zu:

$$(4.10) \quad \bar{l} = \frac{k T}{\sqrt{2} \sigma \left(1 + \frac{C}{T}\right)},$$

wobei k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur der Gasteilchen, C die Sutherland-Konstante und $r_{12}=r_1 + r_2$ die Summe der Radien der im Idealfall als sphärisch angesehenen wechselwirkenden Teilchen darstellen. Die Sutherland-Konstanten der während der Experimente entstehenden Gase liegen zwischen 76 K für H_2 und 600K für H_2O [4.5], die Gasdrücke zwischen 10^{-10} und 10^{-6}mbar . Selbst bei einer hypothetischen Zusammensetzung der Gasphase von 100% n-Heptadecan als geometrisch längstes massenspektrometrisch detektierbares Molekül mit angenommenen $r_1=r_2$ folgt bei maximalem Druck von 10^{-6}mbar und größter Sutherland-Konstante von 600K für H_2O eine mittlere freie Weglänge von $\bar{l}=1.3\text{m}$. Die Knudsenzahl $\text{Kn}=\bar{l}/s$ berechnet sich mit der maximalen Rezipientenabmessung $s=1.2\text{m}$ zu $\text{Kn}>1.1$. Der für eine Molekularströmung geforderte Grenzwert $\text{Kn}>0.5$ wird demzufolge erreicht.

In der Praxis werden für den Fall einer Rohrleitung ($l>10d$) und einer dünnen Blende ($l<<d$) im Gebiet der Molekularströmung die Näherungen der Knudsen-(4.11) bzw. Prandtl-Formel (4.12) angesetzt zu:

$$(4.11) \quad L_{\text{mol,Kn}} = 12.1 \frac{d^3}{l} \sqrt{\frac{28.8}{M_{\text{Gas}}}}$$

$$(4.12) \quad L_{\text{mol,Pr}} = 11.6 A \sqrt{\frac{28.8}{M_{\text{Gas}}}}$$

mit dem Molekulargewicht des abzupumpenden Gases M_{Gas} in gmol^{-1} , dem mittleren Molekulargewicht der Luft $M_{\text{Luft}}=28.8\text{gmol}^{-1}$, der Länge des Rohres l in cm, dem Durchmesser d in cm und der Blenden-Öffnungsfläche A in cm^2 .

Das Interface stellt eine Reihenschaltung einer Blende mit einem Rohr gleichen Durchmessers $d=l=20\text{cm}$ dar. Der Leitwert L des Interfaces berechnet sich nach (4.13) aus [4.4] zu:

$$(4.13) \quad \frac{1}{L} = \frac{1}{L_{\text{mol,Ko}}} + \frac{1}{L_{\text{mol,Pr}}}$$

Die erste Stufe der Kryopumpe kühlt sich in der Betriebsphase auf 50-55K ab. Stufe 2 erreicht Temperaturen von 10-20K, so daß sich das Saugvermögen eines Gases S_{Gas} mit der Molekularmasse M_{Gas} und dem bekannten Saugvermögen eines an der i -ten Stufe ($i=1,2$) kondensierbaren Gases ergibt zu ([4.5], Tab.4.9):

$$(4.14) \quad S_{\text{Gas}} = S_i \cdot \sqrt{M_j / M_{\text{Gas}}}$$

Tabelle 4.9: Referenzgase, Molekularmassen und Saugvermögen für Gleichung (4.14).

Stufe i	Referenzgas	Molekularmasse M_i, gmol^{-1}	Saugvermögen S_i, ls^{-1}
1	H ₂ O	18	4500
2	Luft	28.8	1500
Aktivkohle auf Stufe 2	H ₂	2	2000

Dampfdruckkurven fester Organika im UHV- und Kryo-Bereich liegen nur von CH₄ (Kondensation auf Stufe 2) und C₂H₆ (Kondensation bei $p < 10^{-8}$ mbar auf Stufe 2) vor [4.6-4.7]. Laborversuche ergaben, daß C₂H₄ und C₂H₂ sich analog zu Ethan verhalten ($i=2$). n-Butan kondensiert jedoch schon auf der ersten Stufe ($i=1$). Untersuchungen der C₃H_n-Spezies ($n=4-8$) ließen keine eindeutigen Ergebnisse zu, so daß für die Berechnungen der arithmetische Mittelwert der Stufe 1 und 2 verwendet wird (Tab. 4.10).

Tab. 4.10: Nach Gleichung (4.14) berechnete effektive Saugvermögen zu detektierender Spezies.

Gas mit Summenformel	Saugvermögen $S_{\text{eff}}, \text{ls}^{-1}$	Gas mit Summenformel	Saugvermögen $S_{\text{eff}}, \text{ls}^{-1}$	Gas mit Summenformel	Saugvermögen $S_{\text{eff}}, \text{ls}^{-1}$
H ₂	1596	C ₁₀ H ₂₂	591	¹³ C ₃ H ₆	874
CH ₄	1169	C ₁₁ H ₂₄	564	¹³ C ₃ H ₈	855
C ₂ H ₂	917	C ₁₂ H ₂₆	540	¹³ C ₄ H ₁₀	894
C ₂ H ₄	883	C ₁₄ H ₁₀	528	¹³ C ₅ H ₁₂	802
C ₂ H ₆	854	C ₁₃ H ₂₈	519	¹³ C ₆ H ₆	768
C ₃ H ₄	926	C ₁₄ H ₃₀	500	¹³ C ₆ H ₁₄	734
C ₃ H ₆	904	D ₂	1128	¹³ C ₇ H ₁₆	681
C ₃ H ₈	884	CD ₄	1046	¹³ C ₈ H ₁₈	637
C ₄ H ₁₀	925	C ₂ D ₂	883	¹³ C ₉ H ₂₀	602
C ₅ H ₁₂	830	C ₂ D ₄	827	¹³ C ₁₀ H ₈	599
C ₆ H ₆	797	C ₂ D ₆	780	¹³ C ₁₀ H ₂₂	571
C ₆ H ₁₄	760	¹³ CH ₄	1134	¹³ C ₁₁ H ₂₄	545
C ₇ H ₁₆	704	¹³ C ₂ H ₂	883	¹³ C ₁₂ H ₂₆	522
C ₈ H ₁₈	660	¹³ C ₂ H ₄	854	¹³ C ₁₄ H ₁₀	508
C ₁₀ H ₈	622	¹³ C ₂ H ₆	827	¹³ C ₁₃ H ₂₈	502
C ₉ H ₂₀	622	¹³ C ₃ H ₄	894		

4.4.2. FTIR-Spektroskopie

Festkörper-FTIR-Spektren können je nach Problemstellung in abgeschwächter Total-Reflexion (ATR-IR), diffuser Reflexion (D-IR), Photoakustikzellen (PAS-IR), Absorption (A-IR) oder gerichteter Reflexion (R-IR) aufgenommen. In den vorliegenden Experimenten wird der auf die Probe auftreffende IR-Strahl an der Grenzschicht Vakuum-Eiskörper gerichtet und diffus reflektiert, auf seinem weiteren Weg im Target absorbiert, an der Silber-Einkristallscheibe gerichtet reflektiert und erneut absorbiert. Eine quantitative Auftrennung in Transmissions- und Reflexions-Komponente nach [4.8] ist nicht möglich, da der für diese Berechnung benötigte komplexe Brechungsindex der vorliegenden Targets hier nicht in-situ bestimmt werden kann. Die Absorptionsspektren der Eiskörper zeigen jedoch während der Bestrahlung keine typischen Reflexions-Muster. In der Aufheizphase ändern sich dagegen die Reflexionseigenschaften der Grenzschicht Probe-Vakuum. Bedingt durch die sublimationsinduzierte Glättung der Probenoberfläche und Steigerung des gerichteten Reflexionsgrads gehen die Absorptionsbanden im Temperaturintervall von 85-110K in Reflexionsmuster über (Abb. 4.11). Im Laufe der weiteren Aufheizung bricht die Oberflächenstruktur durch die fortschreitende Sublimation auf, und es findet ein Übergang der Reflexionsmuster zu Absorptionsbanden statt.

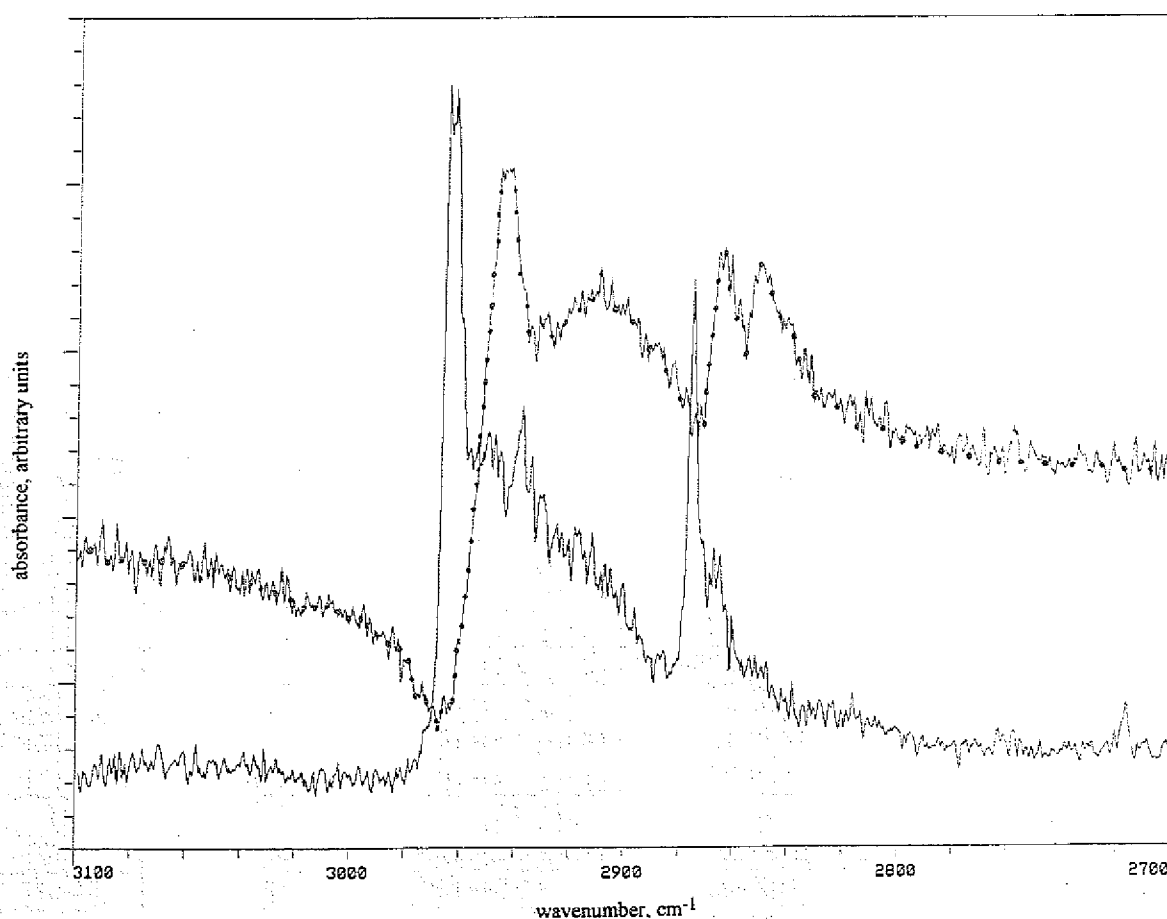


Abb. 4.11: Exemplarischer Übergang des Absorptionsspektrums (60K, Kurve —) im Bereich von 3100-2700cm⁻¹ zum Reflexionsspektrum (90K, Kurve ↔).

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgt im Temperaturbereich von $10\text{K} < T < \approx 85\text{K}$ und $\approx 110\text{K} < T < 293\text{K}$ als Absorptionsspektrum nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$(4.15) \quad I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) * e^{-\varepsilon(\tilde{\nu}) * n}$$

mit $I(\tilde{\nu})$ = Intensität des IR-Strahls bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ nach der Absorption,

$I_0(\tilde{\nu})$ = Intensität des IR-Strahls bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ohne Absorption,

$\varepsilon(\tilde{\nu})$ = wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient in cm^{-2} und

n_s = Zahl der in der Probe IR-aktiven Spezies pro cm^2 .

Umstellung obiger Gleichung mit $A(\tilde{\nu}) = \lg(I_0(\tilde{\nu})/I(\tilde{\nu}))$ ergibt:

$$(4.16) \quad A(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu}) * n_s / \ln 10.$$

Nach Integration in den Grenzen von $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ folgt:

$$(4.17) \quad n_s = \frac{\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} * \ln 10}{A_{\text{exp}}} * \frac{\cos 62.5}{2}$$

mit der integrierten Absorptionsbande in cm^{-1} , $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$,

und dem integralen Absorptionskoeffizienten in cm , $A_{\text{exp}} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.

Tab. 4.11: Im Rahmen dieser Arbeit angewandte integrale Absorptionskoeffizienten.

Molekül	Schwingung	Integrationsgrenzen, cm^{-1}	A_{exp} , cm	Messbedingungen	Literatur
CH_3	ν_2	629-590	$(2.5 \pm 0.8) * 10^{-17}$	Gasphase, 293K	[4.9-4.10]
CH_4	ν_4	1349-1249	$(6.2 \pm 0.6) * 10^{-18}$	10K	[4.11]
	$\nu_3 + \nu_4$	4483-4246	$(3.5 \pm 0.5) * 10^{-18}$	10K	1)
	$\nu_1 + \nu_4$	4231-4168	$(1.6 \pm 0.4) * 10^{-18}$	10K	1)
	$3\nu_4$	3860-3830	$(2.0 \pm 0.3) * 10^{-19}$	10K	1)
	$\nu_2 + \nu_4$	2887-2784	$(2.3 \pm 0.4) * 10^{-18}$	10K	1)
C_2H_2	ν_3	3269-3209	$(3.2 \pm 0.3) * 10^{-17}$	20K	[4.12]
	$\nu_4 + \nu_5$	1449-1359	$(4.6 \pm 0.5) * 10^{-18}$	20K	[4.12]
	ν_5	809-729	$(1.4 \pm 0.2) * 10^{-17}$	20K	[4.12]
	ν_2	1990-1960	$(1.0 \pm 0.3) * 10^{-19}$	20K	2)
C_2H_4	ν_{11}	2987-2951	$(1.0 \pm 0.2) * 10^{-18}$	50K	[4.13]
	ν_7	1023-837	$(1.5 \pm 0.3) * 10^{-17}$	50K	[4.13]
C_2H_6	ν_6	1374-1360	$(6.0 \pm 0.6) * 10^{-19}$	20K	[4.11]
	ν_9	830-817	$(1.9 \pm 0.2) * 10^{-18}$	20K	[4.11]
	ν_8	1480-1445	$(2.7 \pm 0.3) * 10^{-18}$	20K	[4.11]

Tab. 4.11 (Fortsetzung): Im Rahmen dieser Arbeit angewandte integrale Absorptionskoeffizienten.

Molekül	Schwingung	Integrationsgrenzen, cm^{-1}	A_{exp} , cm	Messbedingungen	Literatur
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \in [4;7]$)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2965-2949	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-17}$	10K	[4.15]
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2921-2923	$(3.8 \pm 1.4) \cdot 10^{-17}$	10K	[4.15]
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2855-2845	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.15]
	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2875-2865	$(3.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.15]
CH_xD_y ($x+y=4$)		pro CH	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.11]
		pro CD	$(1 \pm 0.3) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.11]
CH_3CD_3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2980-2970	$(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-17}$	Gasphase, 293K	[4.16]
	$\nu_{\text{as}}(\text{CD}_3)$	2200-2400	$(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-18}$	Gasphase, 293K	[4.16]
CD_4	ν_3	2345-2329	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.17]
	$\nu_1 + \nu_4$	3150-3070	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-20}$	10K	[4.17]
	$3\nu_4$	2935-2920	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-20}$	10K	[4.17]
	$\nu_3 + \nu_4$	3261-3220	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-19}$	10K	[4.17]
	ν_4	1010-980	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-18}$	10K	[4.17]
C_2D_2	ν_3	2433-2368	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-17}$	10K	[4.18]
	ν_5	548-539	$(0.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-17}$	10K	[4.18]
C_2D_4	ν_7	748-606	$(0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-17}$	50K	[4.18]
C_2D_6	ν_7	2235-2226	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-17}$	20K	[4.13, 4.19]
	ν_5	2087-2077	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-18}$	20K	[4.13, 4.19]
	ν_9	605-583	$(1 \pm 0.3) \cdot 10^{-18}$	20K	[4.13, 4.19]
HO_2	ν_2	1409-1395.5	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-18}$	Gasphase, 293K	[4.20]

1) Berechnung der integralen Absorptionskoeffizienten der Ober- und Kombinationsschwingungen durch Integration und ν_4 als internen Standard; 2) vgl. 1), jedoch mit ν_5 als internen Standard.

Das Verhältnis der von Addepalli et al. [4.17] bestimmten relativen Intensitäten der ν_3 und ν_4 des CH_4 stimmt mit dem von Pearl et al. [4.11] ermittelten Verhältnis der absoluten integralen Absorptionskoeffizienten überein. Die integralen Absorptionskoeffizienten des CD_4 werden näherungsweise aus den relativen Intensitäten $I(\nu_3)\text{CH}_4/I(\nu_3)\text{CD}_4 \approx (2.4 \pm 0.3)$ und $I(\nu_4)\text{CH}_4/I(\nu_4)\text{CD}_4 \approx (1.7 \pm 0.2)$ kalkuliert. Addepalli et al. geben für $I(\nu_3)\text{CD}_4/I(\nu_3)\text{CD}_4 \approx 1.4$ an; die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung zu (1.5 ± 0.1) bestätigt diesen Wert. Die integralen Absorptionskoeffizienten des C_2D_2 wurden analog zu den CD_4 -Koeffizienten ermittelt. Brown et al. [4.21] berechneten die Verhältnisse integraler Absorptionskoeffizienten der Fundamentalschwingungen für den Isotopen-Austausch $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ zu 0.8 ± 0.05 . Dieser Wert wird für die Per- ^{13}C -Moleküle und -Radikale in dieser Arbeit verwendet.

4.4.3. GC-FID und GC-MS

Die Silber-Einkristallscheiben werden nach den Experimenten sukzessive 4 mal je 24h in 100ml Dichlormethan eingelegt, die Lösungen vereinigt und nach einem Standardzusatz von $2\mu\text{l}$ einer α -Androstan-Lösung ($5.013\text{g } \alpha\text{-Androstan} \cdot 100\text{ml}^{-1} \text{ n-Hexan}$) auf ca. $20\mu\text{l}$ eingengt. Die O-Heterokomponenten enthaltenen Proben werden anschließend mit je $20\mu\text{l}$ BSTFA-TMCS (Silyl 991) versetzt, 1h bei 60° silyliert und danach mit einem HP5730A Gaschromatographen analysiert (Parameter: Tabelle 4.12). Die GC-MS-Messungen erfolgen nach Trennung auf einer CPSil5CB-Säule (Chrompack, Innendurchmesser: 0.25mm ; Länge 50m ; Filmdicke $0.22\mu\text{m}$) mit einem VG 7070E Spektrometer.

Tab. 4.12: Parameter zur Aufnahme der Gas-Chromatogramme.

Temperaturprogramm	80°(3min); 3°min ⁻¹ auf 310°
Säule	OV1 Ultra (HP), Innendurchmesser 0.2mm, Länge 50m; Filmdicke: 0.33µm
Trärgas	Helium
Injektion	1µl mit Split 1:3
Kaltaufgabesystem (Gerstel)	-40° (10sec); 12°s ⁻¹ auf 300°

4.5. Bestimmung des Temperatur-Meßfehlers

Der Temperaturmeßfehler wird mit Hilfe des Phasenübergangs des Methans bei 20.4K und der sich ändernden Halbwertsbreite der IR-Absorptionen bestimmt. Hierzu wird Phase II des Methans bereit- und von 20.5-21K in 0.1K Schritten und 30minütiger Äquilibrationsphase ein IR-Spektrum aufgenommen (Parameter Kap. 4.3.). Die Halbwertsbreiten der ν_4 , $3\nu_4$, $\nu_2+\nu_4$ und $\nu_3+\nu_4$ -Schwingungen sind in Tabelle 4.13 mit einem relativen Fehler von $\pm 5\%$ zusammengestellt. Abbildung 4.12 zeigt die mit steigender Temperatur zunehmende Halbwertsbreite der $\nu_2+\nu_4$ -Schwingung. Deutlich erkennbar ist die Phasenumwandlung bei 20.7-20.8K (Controller-Anzeige). Die Temperaturanzeige des Controllers ist folglich um (0.3-0.4)K zu hoch. Im weiteren Verlauf der Arbeit ist dieser Wert von allen gemessenen Temperatur-Werten subtrahiert.

Tab.4.13: Temperaturabhängige Halbwertsbreiten einiger IR-Absorptionen des Methans ($\pm 5\%$).

Schwingung/ ControllerTempe- raturanzeige, K	$\Delta\nu_{1/2}(\nu_4)$, cm ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}(3\nu_4)$, cm ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}(\nu_2+\nu_4)$, cm ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}(\nu_3+\nu_4)$, cm ⁻¹
20.5	9.6	3.25	13.5	18.2
20.6	10.1	3.34	14.6	19.5
20.7	10.7	3.60	15.3	19.7
20.8	11.6	3.71	18.2	21.4
20.9	14.5	4.52	25.2	25.3
21.0	15.6	4.68	27.2	26.9

4.6. Bestimmung der Target-Aufheizung

Die Temperaturmessung während des Experiments erfolgt am Silber-Einkristall, der sich während der Bestrahlung um (0.2 $\pm$ 0.1)K aufheizt. Da die kondensierten Eiskörper jedoch Wärmeleitfähigkeiten von $\lambda_{\text{CH}_4}=10^{-2}\text{-}10^{-1}\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (T=1-20K) oder $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_4}=10^{-1}\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (T=20K) besitzen [4.22] und somit thermische Isolatoren darstellen, reagieren sie gegenüber der per Ionenstrahl eingekoppelten Wärmeenergie träge und heizen sich auf. Während der Versuche ist die Temperatur des Eiskörpers jedoch von entscheidender Bedeutung für die bei 10K einsetzende Diffusion der Wasserstoff-Atome. Eine Berechnung mittels Wärmeintegrale nach [4.4] kann nicht durchgeführt werden, da sich die Zusammensetzung und folglich die Wärmeleitfähigkeit der Eiskörper während der Bestrahlung ändert. Temperatur-Bestimmungen anhand der temperaturabhängigen Halbwertsbreiten sind ebenso nicht legitim, da die $\Delta\nu_{1/2}$ -Werte matrixabhängige Größen darstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Temperatur der Eiskörper während der Bestrahlung massenspektrometrisch im MID-Modus bestimmt. Hierzu wird eine bei 10K vorliegende Phase II des Methans in 0.5K-Schritten aufgeheizt und äquilibriert, bis sich eine konstante, temperaturabhängige Sublimationsrate einstellt. Es resultieren konstante Ionenströme der m/z-Werte der Methan-Fragmente. Diese temperaturabhängigen I-t-Verläufe werden off-line mit den I-t-Verläufen der m/z-Wer-

te der Molekularionen des Methans während der Bestrahlung verglichen. Gleiche Temperaturen der Targets während der Bestrahlung und in den Sublimations-Experimenten sollten im Idealfall identische Ionenstrom-Plateaus zeigen, so daß die Aufheizung des Targets in der Bestrahlungsphase ermittelt werden kann. Da die Methan-Moleküle während einer Bestrahlung auch durch Sputter-Prozesse der MeV-Partikel in den Gasraum gelangen, muß die Sublimationsrate um die Sputterrate korrigiert werden. Die energie- und winkelabhängigen Verteilungen der gesputterten Spezies sind jedoch bei den vorliegenden Implantatenergien und Targets nicht bekannt. Die ermittelte Temperatur stellt eine Obergrenze der Oberflächenaufheizung des Eistargets dar. Die Aufheizung wurde zu $(4 \pm 1) \text{K}$ berechnet.

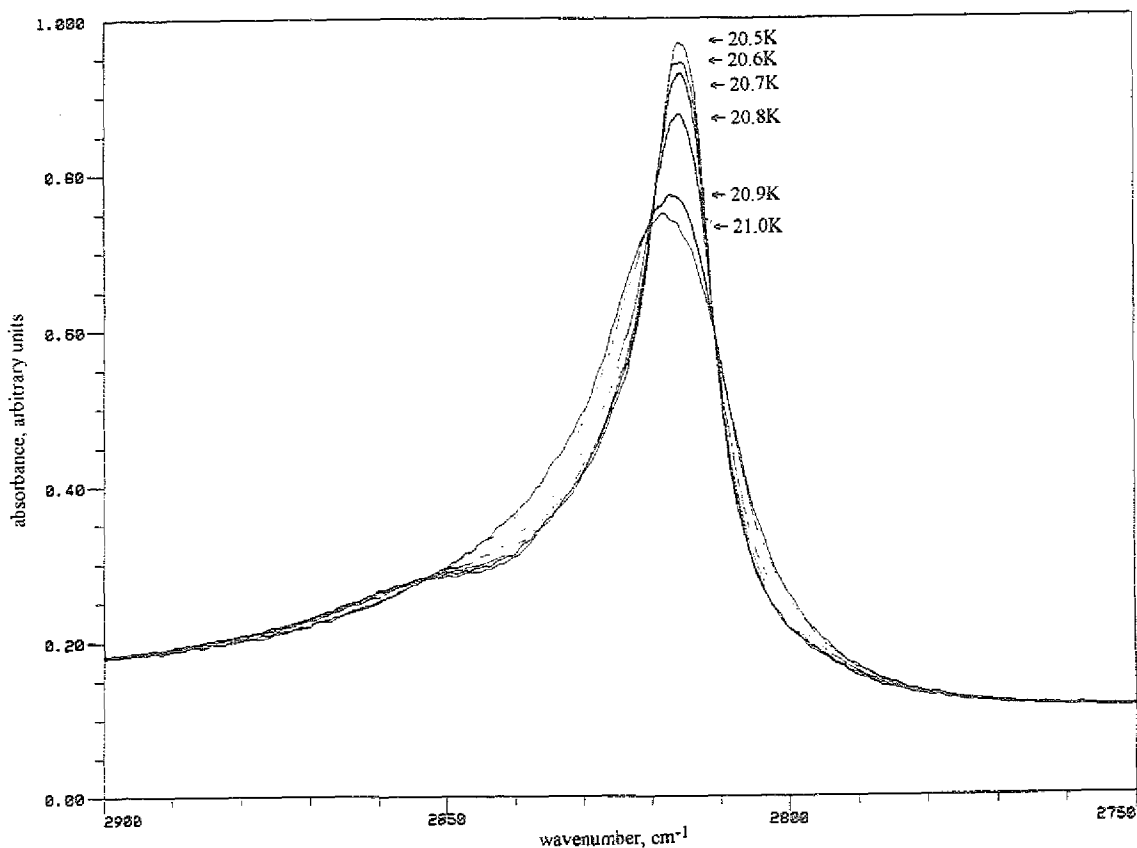


Abb. 4.12: Erhöhung der Halbwertsbreite der $\nu_2 + \nu_4$ -Absorption des Methans von 20.5-21K (Controller-Anzeige). Deutlich sichtbar ist die Modifikationsumwandlung bei 20.7-20.8K.

4.7. Berechnung des linearen Energie-Transfers (LET) der Implantate

Der lineare Energie-Transfer eines Implantats an das Target definiert die pro μm absorbierte Energie in keV des Targetmaterials und dient zur Berechnung der mittleren, pro Targetmolekül absorbierten Energie. Die Berechnung der Energieabsorption der 26.4MeV α -Partikel und 10MeV Protonen des CV28 im Kupfer-Degrader erfolgt nach Williamson [4.23]. Hierzu wird der Degrader in 10 Folien a' 0.01mm Dicke gesplittet und die Austrittsenergie aus der n-ten Folie als Eintrittsenergie in die (n+1)-te Folie eingesetzt. Kontrollrechnungen erfolgten mit TRIM [2.43]. Die Energieabsorptionen der im Rahmen dieser Arbeit bestrahlten Eistargets wurden analog durchgeführt.

Tab. 4.14: Energien der Implantate vor und nach dem Kupfer-Degrader.

Ion	Energie vor Degrader, MeV	Energieabsorption, MeV	Energie nach Degrader, MeV
H ⁺	10±0.5	2.7±0.3	7.3±0.5
He ²⁺	26.4±0.1	17.4±0.2	9.0±0.1

Tab. 4.15: Linearer Energie-Transfer (LET) der Implantate in den bestrahlten Systemen.

System	LET, keV μm^{-1}
p/CH ₄	4±0.2
α /CH ₄	40±2
α / ¹³ CH ₄	40±2
α /CD ₄	44±5
α /CD ₄ /CH ₄	41±3
α /C ₂ H ₄	52±2
α /C ₂ H ₂	48±2
α /CH ₄ /O ₂	42±5
α /CD ₄ /O ₂	45±5

4.8. Berechnung der Dosis

Die Dosis D wird in der Strahlenchemie als von einer Targetmasse m absorbierten Energie E definiert:

$$(4.18) \quad D^* = E \cdot m^{-1}, \text{ J kg}^{-1}.$$

Im Rahmen mechanistischer Untersuchungen wird eine pro Struktureinheit absorbierte Energie als Struktureinheit bezogene Dosis D* in eV mit N als Anzahl der absorbierenden Moleküle und f der Zahl der Struktureinheiten pro Molekül der Probe zu:

$$(4.19) \quad D^* = E / (N \cdot f)$$

definiert. Für CH₄ ist CH₄ die Struktureinheit und f=1; im Falle des C₂H₄ stellt "CH₂" die Struktureinheit dar (f=2). Die gesamte absorbierte Energie E des Targets ergibt sich aus der Multiplikation der Energieabsorption eines Ions E_{Ion} mit der Zahl der auf der Probe auftreffenden Implantate N_{Ion}. Letztere berechnen sich mit dem Ionenstrom der Zyklotronionen pro Flächeneinheit I in Acm⁻², der Zeit t in Sekunden, der Ionenladung z, der bestrahlten Fläche A_{irr} in cm² und der Elementarladung e=1.602 · 10⁻¹⁹C zu (4.20), so daß D* zu (4.21) erhalten wird:

$$(4.20) \quad N_{\text{Ion}} = (I \cdot A_{\text{irr}} \cdot t) / (z \cdot e),$$

$$(4.21) \quad D^* = (E_{\text{Ion}} \cdot I \cdot A_{\text{irr}} \cdot t) / (N \cdot f \cdot z \cdot e).$$

Da der homogenisierte Ionenstrom durch die Vier-Sektorenblende auf eine Fläche von $\pi \text{ cm}^2$ begrenzt wird, die Flächennormale der Silber-Einkristallscheiben jedoch mit der Ionen-Implantationsrichtung einen Winkel von α mit $\alpha = (27.5 \pm 0.1)^\circ$ einschließt, erfolgt eine ellipsoidische Abbildung der $\pi \text{ cm}^2$ -Probenoberfläche mit $A_{\text{irr}} = (\pi \cdot \cos \alpha) \text{ cm}^2$ zur bestrahlten Fläche. Es gelangt folglich nur der Bruchteil von $(\cos \alpha)$ der Ionen auf das Eis-Kondensat (ca. 88%). Wird E_{Ion} durch das Produkt des

mittleren linearen Energie-Transfers (LET, in $\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$) und der von dem Implantat durchdrungenen Schicht d in cm ersetzt, so fällt die Winkelabhängigkeit heraus, da d sich mit der Dichte des Targets ρ in gcm^{-3} , der Molmasse M in gmol^{-1} , der Targetfläche A in cm^2 und der Avogadro-Konstante N_A zu:

$$(4.22) \quad d = (N \cdot M) / (N_A \cdot A \cdot \rho \cdot \cos \alpha).$$

berechnet. Die Dosis D^* in eV ergibt sich folglich zu:

$$(4.23) \quad D^* = (10^7 \cdot \text{LET} \cdot I \cdot \pi \cdot t \cdot M) / (N_A \cdot A \cdot \rho \cdot z \cdot e \cdot f).$$

Für den Fall einer über die Target-Dimensionen konstanten Energieabgabe ergibt sich mit dem elektronischen (LET_e) und dem nuklearen linearen Energie-Transfer (LET_n):

$$(4.24) \quad \text{LET} = \text{LET}_n + \text{LET}_e \approx S = S_e + S_n.$$

4.9. Zusammenstellung der Bestrahlungsbedingungen

Tabelle 4.16 faßt die Versuchsbedingungen der mit 9MeV α -Partikeln ($400\text{nA}\pi^{-1}\text{cm}^{-2}$; $\phi = 3.9 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) und 7.3MeV Protonen ($350\text{nA}\pi^{-1}\text{cm}^{-2}$; $\phi = 7 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) bestrahlten Eiskörper zusammen. Die Zahlenwerte jeder Zeile sind hierbei über sämtliche Experimente gemittelt, wobei die Schichtdicken der Eiskörper (Spalte 2) on-line nach der Modifikationsumwandlung zur Tieftemperatur-Phase infrarotspektroskopisch bestimmt wurden. Berechnungen der Sauerstoff-Konzentration im Methan erfolgten off-line durch je fünfmalige Kondensation einer CH_4/O_2 - bzw. CD_4 -Mischung (je 99.5% CH_4 bzw. CD_4 ; 0.5% O_2), anschließender Aufheizung des Targets auf 293K und Analyse der MID-Daten mittels Matrix-Intervall-Arithmetik. Desweiteren wurden die Ionenströme (Spalte 4) on-line mit dem Nickel-Fadenkreuz bestimmt und die Druckwerte in N_2 -Äquivalenten (Spalte 5) unmittelbar vor der Gaskondensation gemessen. Kapitel 4.3. erläutert die Temperaturprogramme.

Sputtereffekte brauchen nicht berücksichtigt werden: Bénit et al. [2.70-71] bestimmten die Sputter-Koeffizienten für 1MeV α -Partikel bei 10K zu $Y(1\text{MeV } \alpha) = 100 \text{CH}_4/\text{Implantat}$. Da für CH_4 $Y \propto S_e^2$ gilt und $S_e(1\text{MeV } \alpha)/S_e(10\text{MeV } \alpha) = 4.6:1$, folgt $Y(10\text{MeV } \alpha) \approx 4.8$. In den 300min Bestrahlungen werden max. 0.4% des kondensierten Methans abgesputtert. Dieses liegt unterhalb der Meßgenauigkeit der Kondensat-Bestimmung und wird folglich vernachlässigt.

Blindversuch 1 diente zur Analyse etwaiger Kontaminationen, Memory-Effekte vorheriger Experimente, eventuell durch Strahlung induzierte elektronische Störungen und deren Auswirkung auf die Datenübertragung. Im Rahmen des zweiten Blindversuchs wurde CH_4 kondensiert, mögliche Kokondensate der Restgase analysiert und der Effekt der von der Rhenium-Kathode des Massenspektrometers mit einer kinetischen Energie von 0.2-0.3eV auf die Eiskörper treffenden Re-Atome untersucht. Im Rahmen der Nachweisgrenze des IR-Spektrometers und des Quadrupol-Massenspektrometers ($I \approx 10^{-14}\text{A}$) konnten weder Kontaminationen, Memory-Effekte noch Einflüsse der Re-Atome detektiert werden. Synergistische Effekte der MeV-Implantate und der Re-Atome wurden durch Vergleich der Ergebnisse mit und ohne eingeschalteter Emission des Massenspektrometers ausgeschlossen.

5. ERGEBNISSE

5.1. MARLOWE-Computer-Simulation

5.1.1. Reichweiten

Limitierender Faktor der Dosis-Berechnung nach Gleichung (4.23) ist die im Target vorausgesetzte Konstanz des LET-Wertes einer Projektil-Target-Kombination. Diese Bedingung ist nur für den Fall hoher projizierter Reichweiten R_p gegenüber der Target-Dicke erfüllt [3.4]. R_p der 7.3MeV Protonen und 9MeV α -Teilchen berechnet sich im Methan-Target zu $R_p = (926 \pm 2) \mu\text{m}$ bzw. $R_p = (128 \pm 8) \mu\text{m}$. Die Randbedingung ist folglich erfüllt, so daß die LET-Werte im Rahmen der Fehlergrenzen über den Eiskörpern als konstant anzusehen sind. Abbildung 5.1 zeigt die mit zunehmender Energie steigenden projizierten Reichweiten hochenergetischer H-, He- und C-Projektile in festem Methan. Tabelle 5.1 vergleicht die mit MARLOWE- und TRIM berechneten R_p -Werte. Die Reichweitenverteilung selektiver He-Partikel ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Mit zunehmender Implantat-Energie von 0.1 $\rightarrow$ 10keV steigt R_p von 262Å auf ca. 13000Å an.

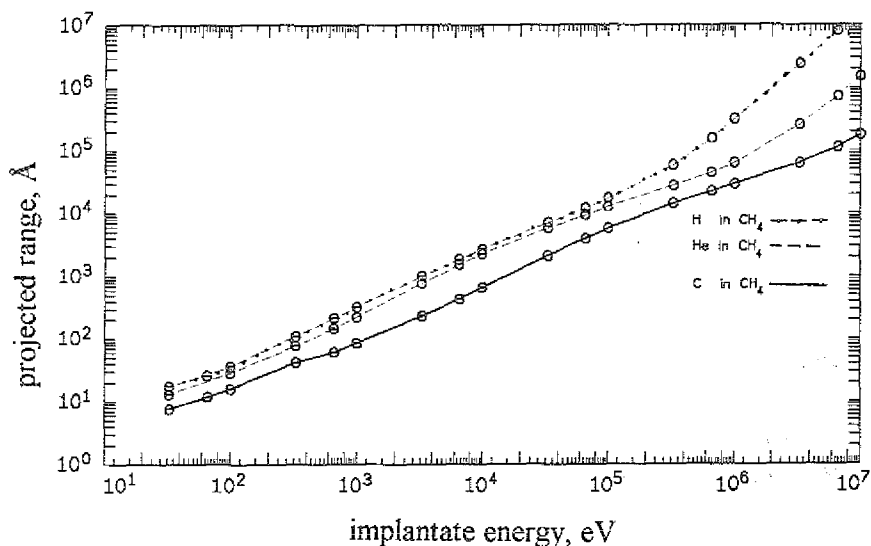
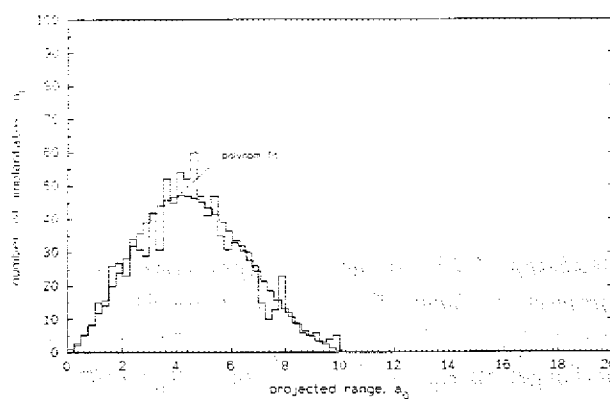


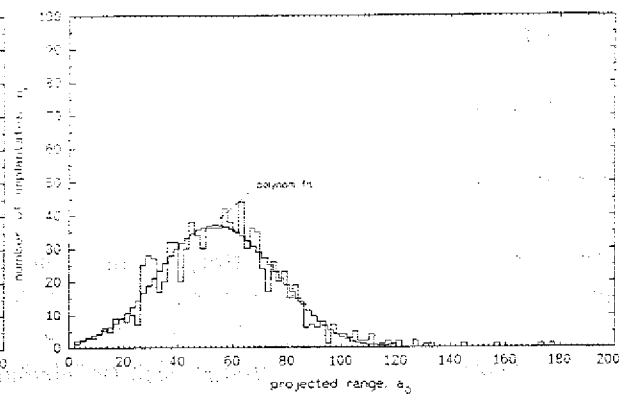
Abb. 5.1: Projizierte Reichweiten energetischer H-, He- und C-Projektile in festem Methan (MARLOWE).

Tab.5.1: Vergleich der mit TRIM (T) und MARLOWE (M) berechneten projizierten Reichweiten energetischer Partikel in festem Methan.

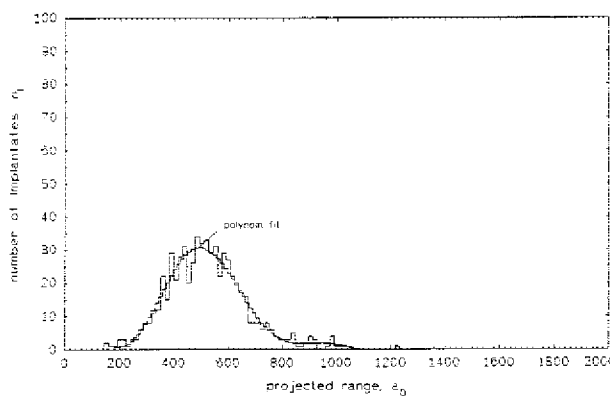
Energie, keV	projizierte Reichweite, Å					
	H-Partikel		He-Partikel		C-Partikel	
	M	T	M	T	M	T
0.1	33	37	22	29	17	19
1	376	330	262	228	92	88
10	2868	2703	2387	2291	693	665
100	18323	17403	13046	12800	5923	5779



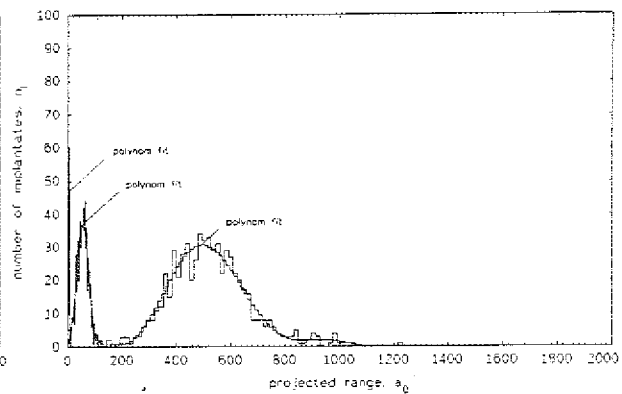
5.2.a) 0.1keV He-Partikel



5.2.b) 1keV He-Partikel



5.2.c) 10 keV He-Partikel



5.2.d) Vergleich 5.2.a-c)

Abb. 5.2: Reichweitenverteilung 0.1keV-, 1keV- und 10keV-He-Partikel und ein Vergleich der Verteilungen (MARLOWE); $a_0=4.69\text{\AA}$ (Gitterkonstante des symmetrifzierten Methan-Gitters).

5.1.2. Elastische Wechselwirkungen

Abbildung 5.3 stellt die relativen elastischen und inelastischen Energieverluste energetischer H-, He- und C-Projektile im Methan-Festkörper zusammen. Besitzen Kohlenstoff-Implantate kinetische Energien mit $E>10\text{keV}$, so dominieren inelastischen Energie-Überträge an die Target-Atome. He- und H-Implantate zeigen dieses Verhalten mit $E>2\text{keV}$ bzw. $E>0.33\text{keV}$. Die Energieverluste der 7.3MeV Protonen und 9MeV α -Partikel durch elastische Wechselwirkungen liegen bei $(0.063 \pm 0.002)\%$ bzw. $(0.073 \pm 0.002)\%$. Dieser Bruchteil trägt zur Initiierung primärer knock-on-Partikel (PKOs; 1.Generation der knock-on-Partikel) und den resultierenden Stoßkaskaden (2. bis n.te Generation der knock-on-Partikel) bei. Tabelle 5.2 stellt die in 10000 Ionen-Implantationen erzeugten PKOs für die Systeme 7.3MeV p/5 μm CH₄ (System 1) und 9MeV α /5 μm CH₄ (System 2) dar. Eindeutig sichtbar ist die Dominanz der knock-on-Partikel 1.Generation mit $E<1\text{keV}$. Die im System 2 um Faktor (10.8 ± 0.5) erhöhte Bildung der PKOs korreliert mit dem Verhältnis der nuklearen LET-Werte beider Systeme von (11.7 ± 1) . Identische Ursachen sind für die Erzeugung hochenergetischer H-PKO mit $E<28\text{keV}$ und C-PKO mit $E<17\text{keV}$ verantwortlich, die in System 1 jedoch ausbleiben.

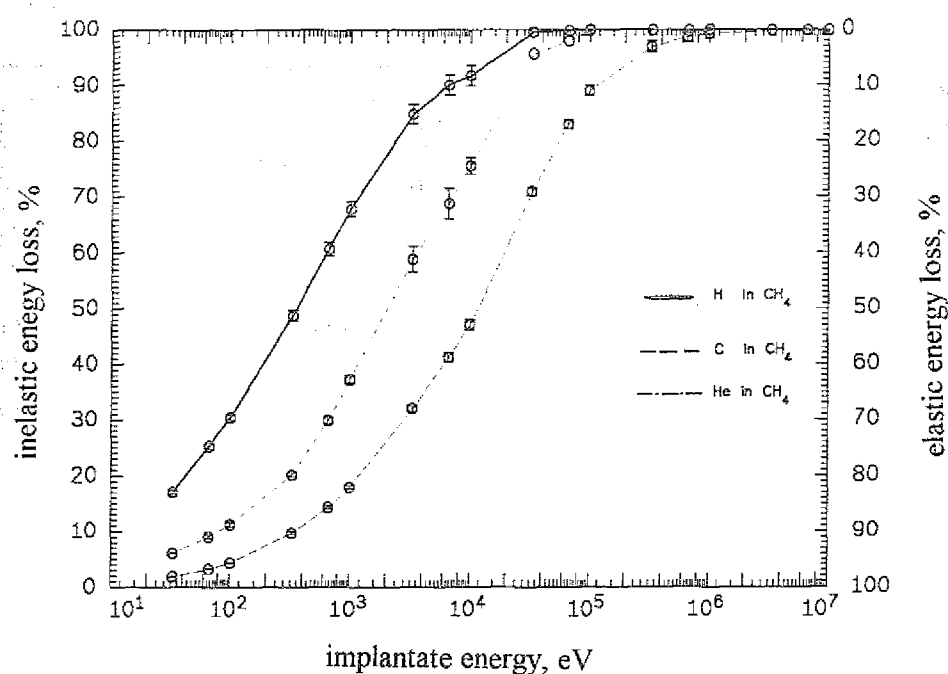


Abb. 5.3: Energieverluste der H-, He- und C-Implantate durch elastische und inelastische Wechselwirkungen im Methan-Target (MARLOWE).

Tab. 5.2: Zusammenstellung der in 10000 Ionen-Implantationen generierten H- und C-PKO's für die Systeme 7.3MeVp/5 μ m CH₄ und 9MeV α /5 μ m CH₄ (TRIM).

Energiebereich, keV	Anzahl generierter knock-on-Partikel 1. Generation			
	7.3MeV p/5 μ m CH ₄ (System 1)		9MeV α /5 μ m CH ₄ (System 2)	
	H	C	H	C
0 - 1	1998	599	20992	6929
1 - 2	2	1	15	11
2 - 3			6	9
3 - 4			5	3
4 - 5			1	1
5 - 6			2	1
6 - 7			2	1
8 - 9			1	1
9 - 10			1	1
10 - 20			3	3
20 - 30			6	
Summe	2000	600	21034	6960
Summe	2600		27994	

Der kritische nukleare Energie-Transfer zur Erzeugung der 10keV-C-PKO's in Methan-Festkörpern berechnet sich mit TRIM zu $LET_{crit,n} = (13 \pm 2) \text{ eV} \mu\text{m}^{-1}$ (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Anzahl der pro 10000 Kaskaden generierten C-PKO's mit $E \geq 1\text{keV}$ (TRIM).

Implantat	0.9MeV p	2.1MeV α	1.4MeV p	32MeV α	2.2MeV p	50MeV α
LET _e , keV μm^{-1}	20 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	15 $\pm$ 1	15 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
LET _n , eV μm^{-1}	14 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	9.5 $\pm$ 1	7.3 $\pm$ 0.5	6.1 $\pm$ 0.5
PKOs 1-10keV	33	12	13	10	12	2
PKOs >10keV	4	1	0	0	0	0

Die PKOs erzeugen durch weitere elastische Wechselwirkungen knock-on-Partikel höherer Generation und bilden Stoßkaskaden aus. Abbildung 5.4 stellt die Summe aller knock-on-Partikel graphisch dar, die bei der Wechselwirkung energetischer H- und C-Projektile mit dem Methan-Target generiert werden. Tabelle 5.4 faßt die digitalen Werte zusammen. Klar sichtbar ist die mit zunehmender Energie der H- und C-PKO's steigende Zahl der knock-on-Partikel von beispielsweise 3.2-5.7 (0.1keV-C-PKO) um das ca. 60-70 fache auf 218-332.3 H-knock-on's (10keV-C-PKO). Der Einfluß der Verlagerungsenergien des Wasserstoffs (3.0-4.4eV) auf die Summe der knock-on-Partikel ist geringer als die des Kohlenstoffs (16.4-8eV). Die dreidimensionale Anordnung der mit 0.5eV aus den Kaskaden ausscheidenden C- und H-Partikel ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Tab. 5.4: Summe der durch ein 0.1keV-, 1keV- und 10keV-H- und C-Projektile erzeugten knock-on-Partikel bis zur n-ten Generation für die drei Sätze $E_D(\text{C})=16.4\text{eV}/E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$ (Satz 1), $E_D(\text{C})=12.4\text{eV}/E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$ (Satz 2) und $E_D(\text{C})=8\text{eV}/E_D(\text{H})=3\text{eV}$ (Satz 3) im Methan-Festkörper.

E_D	0.1keV-H-PKO		1keV-H-PKO		10keV-H-PKO	
	C	H	C	H	C	H
Satz 1	0.05	2.22	1.15	7.23	2.47	13.74
Satz 2	0.13	2.22	1.62	7.23	3.33	13.74
Satz 3	0.31	3.00	2.38	9.43	4.60	16.06
E_D	0.1keV-C-PKO		1keV-C-PKO		10keV-C-PKO	
	C	H	C	H	C	H
Satz 1	0.9	3.2	7.2	32.6	39.9	218.0
Satz 2	1.3	3.3	9.7	33.6	52.6	225.3
Satz 3	2.0	5.7	13.6	52.9	70.3	332.3

Die durch 0.1keV-H-, 1keV-H- und 0.1keV-C-PKO's initiierten Stoßkaskaden zeigen eine nur geringe Anzahl suprathemischer C-Atome (1-2 C-Atome). 1keV-C-PKO's generieren in Volumina von $10^2\text{-}10^3\text{\AA}^3$ 4-5 C-Atome, 10keV-PKO's in Volumina von $6\cdot 10^3\text{-}5\cdot 10^4\text{\AA}^3$ jedoch 1-2 Subkaskaden mit je 10-25 suprathemischen C-Atomen (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: Anzahl und Dichte der C-knock-on's in Volumina hoher suprathemischer C-Konzentration. Die Ausbildung der Stoßkaskaden erfolgte durch 1keV- und 10keV-C-PKO's in Methan (MARLOWE).

Energie des C-PKO's, keV	Volumina, $\text{\AA}^3$	C-knock-on's	Dichte der C-knock-on's, $\text{\AA}^{-3}$	S_e , keV μm^{-1}	S_n , keV μm^{-1}
1	$10^2\text{-}10^3$	4-5	$4\cdot 10^{-3}\text{-}5\cdot 10^{-2}$	24.5	107
10	$6\cdot 10^3\text{-}5\cdot 10^4$	10-25	$5\cdot 10^{-4}\text{-}1.7\cdot 10^{-3}$	65.9	78

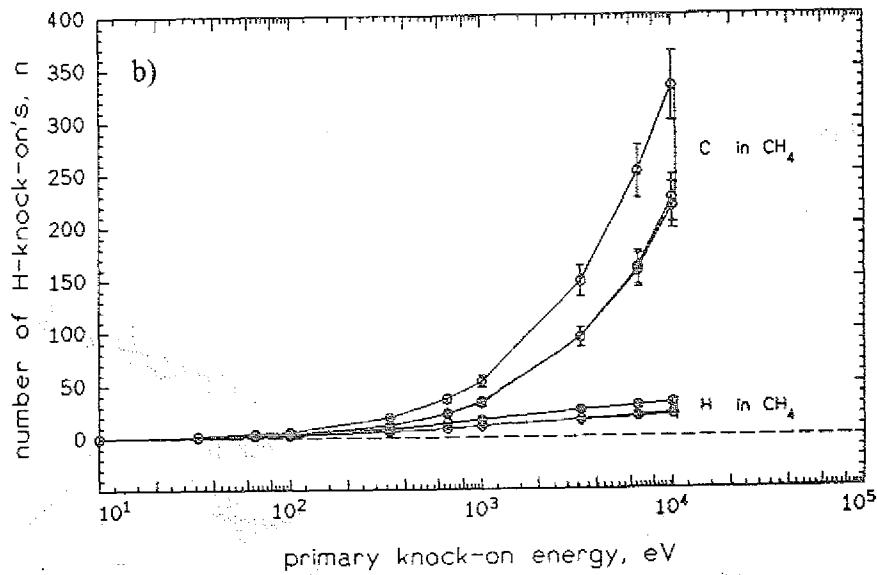
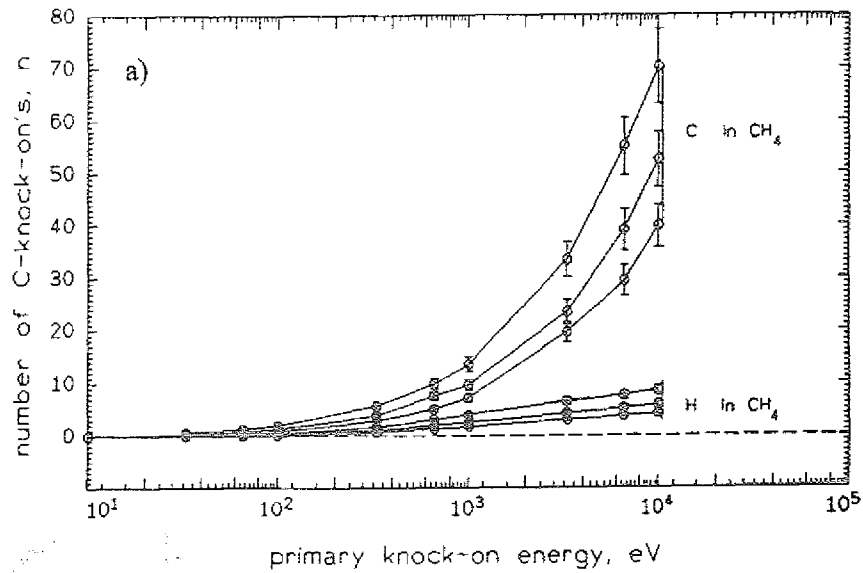
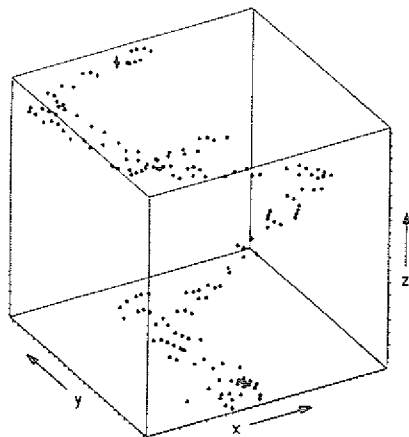
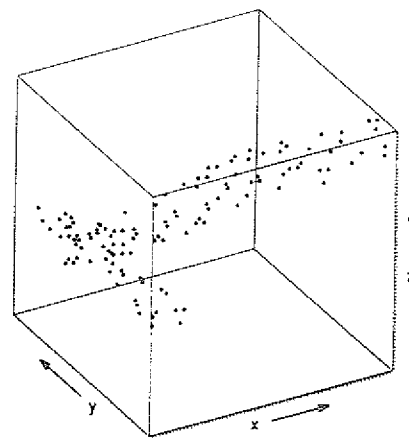


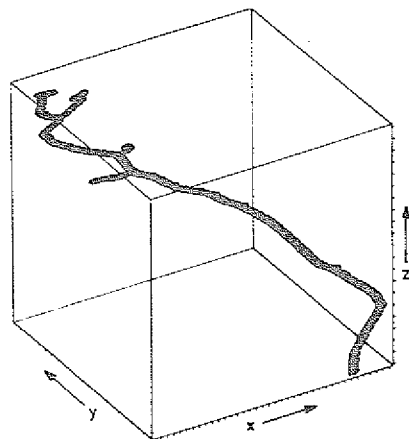
Abb. 5.4: Graphische Darstellung der Summe der durch H- und C-Projektile generierten knock-on-Partikel bis zur n -ten Generation für drei Sätze der Verlagerungsenergien $E_D(\text{C})=16.4\text{eV}$ / $E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$, $E_D(\text{C})=12.4\text{eV}/E_D(\text{H})=4.4\text{eV}$ und $E_D(\text{C})=8\text{eV}/E_D(\text{H})=3\text{eV}$ im Methan-Festkörper: a) Summe der C-knock-on-Partikel, b) Summe der H-knock-on-Partikel



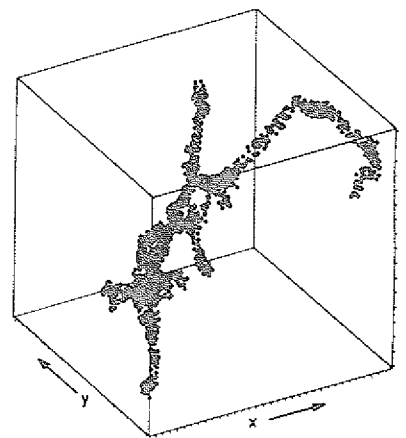
5.5a) 0.1keV H (x:5, y:24, z:30)



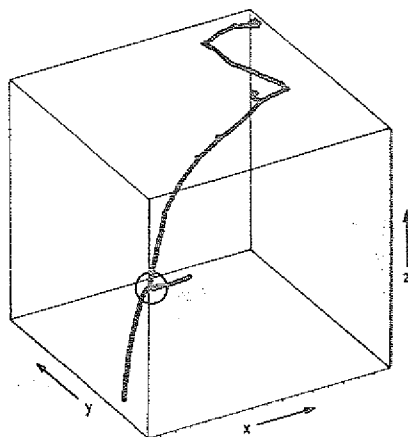
5.5b) 0.1keV C (x:18, y:12, z:18)



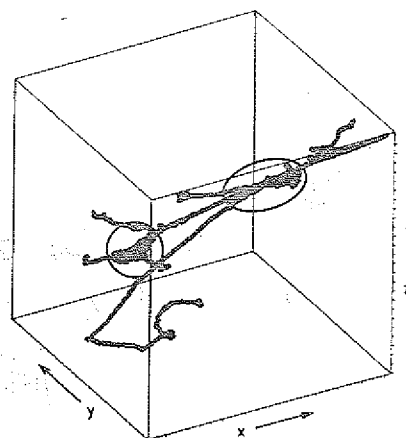
5.5c) 1keV H (x:54, y:150, z:300)



5.5d) 1keV C (x:90, y:60, z:45)



5.5e) 10keV H (x:450, y:600, z:2700)



5.5f) 10keV C (x:250, y:860, z:650)

Abb. 5.5: Dreidimensionale Gestalt der durch C- und H-Partikel generierten Stoßkaskaden, berechnet mit $E_D(C)=12.4\text{eV}$ und $E_D(H)=4.4\text{eV}$. Punkte: inelastische Energie-Überträge; Kreise: Zonen hoher Konzentration aus der Kaskade ausgeschiedener H- und C-Atome. Die Abmessungen der Kuben sind unterhalb 5.5a-f) in Ångstrom definiert.

5.1.3. Inelastische Wechselwirkungen

Die inelastischen Energieverluste der Implantate im Methan-Festkörper führen zu einer Anregung und Ionisation der Methan-Moleküle bzw. einer Exzitonen-Bildung. Grigor'ev et al. bestimmten die Exzitonen-Energien zu 5.4eV (Triplett, 1.Exzitonen-Niveau) und 10.9eV (Singulett, 2.Exzitonen-Niveau) [5.1]. Die Singulett-Exzitonen können entweder durch Wechselwirkungen mit den Nachbar-Molekülen im Methan-Festkörper zu Triplett-Exzitonen stabilisiert werden oder analog den Triplett-Exzitonen zu Methyl-Radikalen und H-Atomen abreagieren.

Die Häufigkeit inelastischer Energie-Überträge der 0.1-10MeV-Implantate an die Target-Atome des Methan-Kristalls ist für definierte Energiebereiche in Tabelle 5.6 zusammengestellt (Bereich 1: Energie-Transfer kleiner als 1.Exzitonen-Niveau; Bereich 2: Energie-Transfer zwischen 1. und 2. Exzitonen-Niveau; Bereich 3: Energie-Transfer zwischen 2. Exzitonen-Niveau und 1.Ionisierungsenergie des Methans, Bereich 9: Energie-Transfer größer als 1. Ionisierungsenergie des Methans). Energie-Überträge größer 500eV treten nicht auf. Alle Berechnungen erfolgten für die ersten 1keV-Absorptionen der Implantate im Methan-Festkörper. Abbildung 5.6 stellt die Werte graphisch dar.

Isolierte Energie-Überträge der 10MeV Protonen-Implantate höher als die 1.Ionisationsenergie des Methan-Moleküls treten im MARLOWE-Modell nicht auf. 1MeV Protonen tragen nur mit <0.3% der inelastischen Kollisionen zu Energie-Überträgen mit $E > 12.7\text{eV}$ bei. Im Gegensatz zu den 10MeV Protonen liegen jedoch ca. 5% aller inelastischer Energie-Überträge der 10MeV α -Partikel oberhalb der Ionisationsenergie. Die zweidimensionale, auf (110) projizierte Ausdehnung der inelastischen Energie-Überträge der 1MeV und 10MeV Protonen bzw. α -Partikel an die Atome des Methan-Targets ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Tab. 5.6: Anzahl der inelastischen Energie-Überträge der H- und He-Partikel im Methan-Target, die projizierten Reichweiten der Implantate bei einem 1keV-Verlust und deren LET_e-Werte.

Bereich	E _(Start) , MeV E _(Ende) , MeV inelastischer Energie-Übertrag, eV	He-Partikel			H-Partikel		
		0.1	1	10	0.1	1	10
		0.099	0.999	9.999	0.099	0.999	9.999
		Zahl der Kollisionen			Zahl der Kollisionen		
1	0.0-5.4	19.8	42.1	305.0	101.0	767.8	1762
2	5.4-10.9	22.6	22.0	20.4	27.4	40.0	
3	10.9-12.7	2.8	3.4	7.8	4.0	3.2	
4	12.7-20.0	7.4	10.0	11.4	10.2	2.8	
5	20.0-40.0	10.6	6.0	4.8	7.8		
6	40.0-60.0	3.2	3.2		2.0		
7	60.0-80.0	1.0	0.6		0.2		
8	80.0-100.0	0.4	0.6				
9	100.0-500.0	0.4	1.0				
Summe der Kollisionen		68.2	88.9	349.4	152.6	813.8	1762
projizierte Reichweite R _p , μm		0.0043	0.0056	0.025	0.011	0.052	0.28
LET _e , $\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$		230.6	178.6	40.0	90.9	19.2	3.6

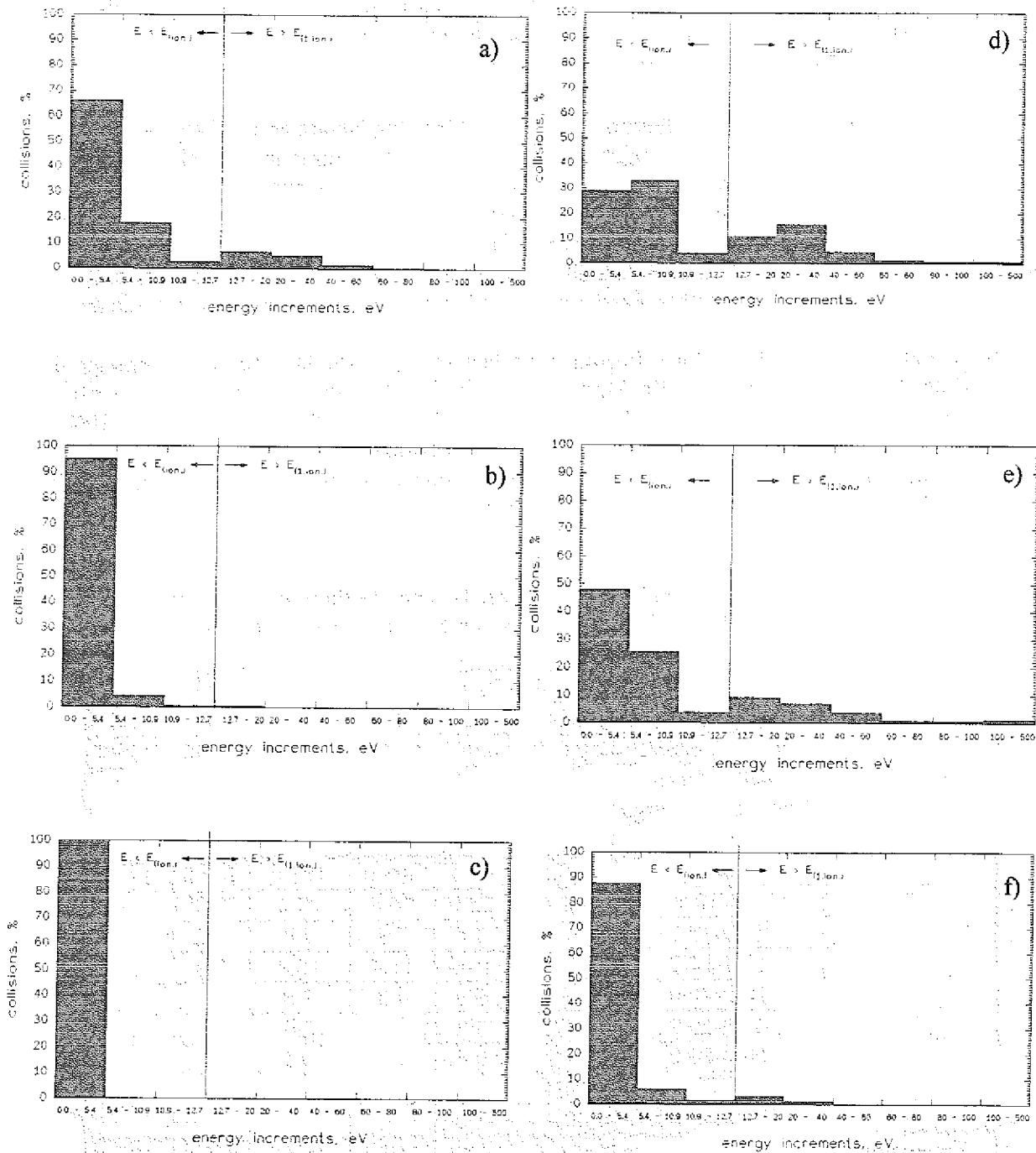


Abb. 5.6: Verteilungen der inelastischen Energie-Überträge energetischer Implantate im Methan-Tar- get: a) 0.1 MeV p, b) 1 MeV p, c) 10 MeV p, d) 0.1 MeV α^- , e) 1 MeV α^- und f) 10 MeV α^- -Partikel.

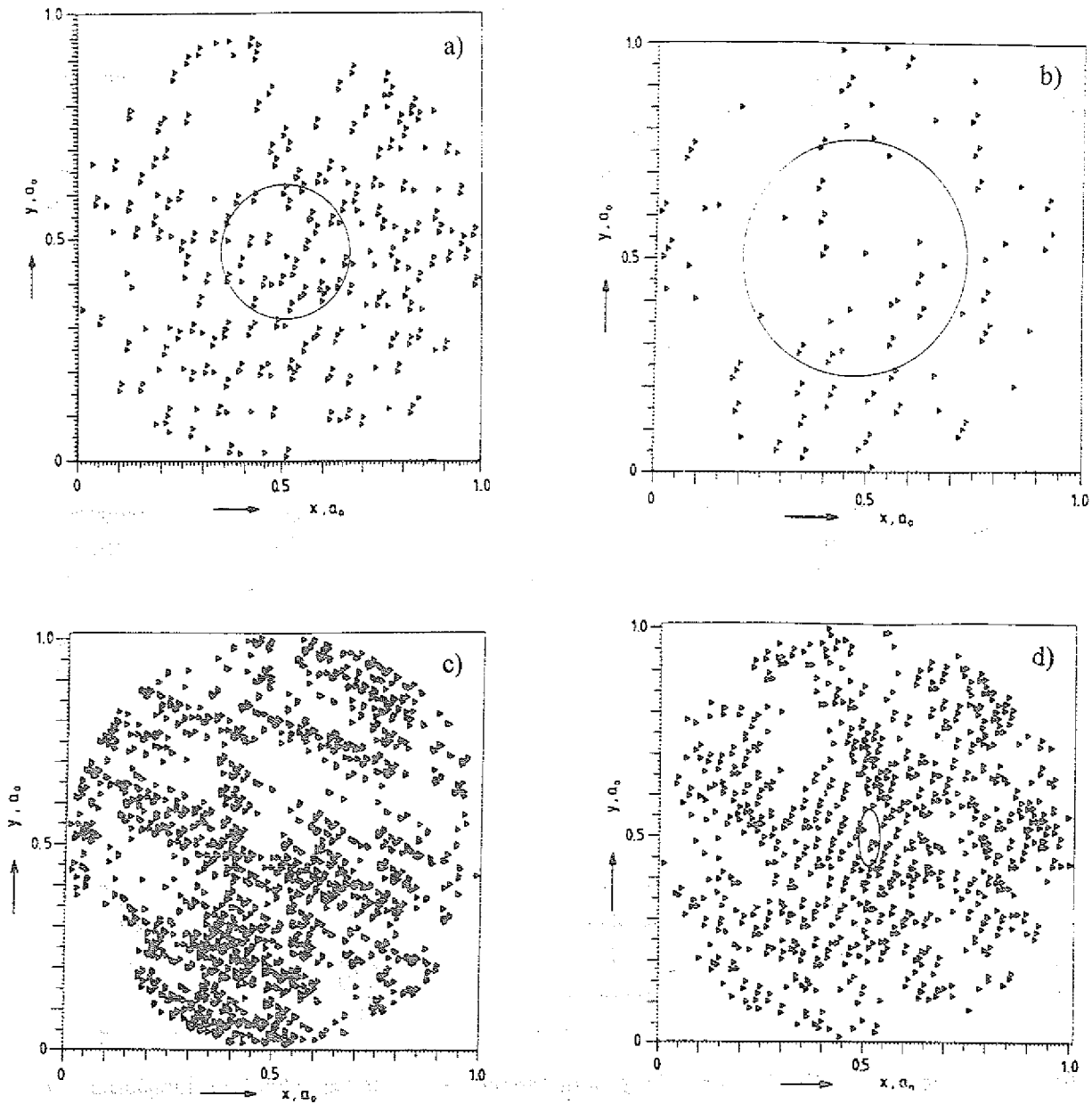


Abb. 5.7: Zweidimensionale, auf (110) projizierte Ausdehnung der Kollisionen energetischer Projektile mit inelastischen Energie-Überträgen auf die Target-Atome: a) 1 MeV p, b) 1 MeV α -Partikel, c) 10 MeV p, d) 10 MeV α -Partikel (MARLOWE).

Deutlich erkennbar ist die lineare Trajektorie und die mit zunehmender Energie und sinkendem LET-Wert steigende Anzahl inelastischer Kollisionen mit Energie-Überträgen $E > 12.7 \text{ eV}$. Diese Energie-Überträge liegen innerhalb abgegrenzter Radien r um die Trajektorie des Implantats; r definiert den Radius der *primären Ionisierungsspur* (1 MeV α : $r = (1.2 \pm 0.1) \text{ \AA}$; 10 MeV α : $r = (0.7 \pm 0.1) \text{ \AA}$; 1 MeV Proton: $r = (0.25 \pm 0.05) \text{ \AA}$; 10 MeV Proton: $r = 0 \text{ \AA}$). Die Ionisation setzt 10^{-16} - 10^{-15} s nach der elektronischen Wechselwirkung mit dem Implantat ein [5.2], so daß die MeV-Partikel in dieser Zeitspanne im Methan-Target eine Strecke von 2-20 (1 MeV p), 1-10 (1 MeV α) bzw. 3-30 (10 MeV α) Gitterkonstanten zurückgelegt haben.

5.1.4. Coulomb-Wechselwirkung in der primären Ionisationsspur

Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß im Rahmen der MARLOWE-Berechnungen im Gitter des Methan-Kristalls keine Moleküle, sondern die einzelnen Atome der Moleküle definiert werden. Die in inelastischen Prozessen auf die Atome übertragene Energie geht folglich nicht auf das elektronische System der Methan-Moleküle über. Im Rahmen der Näherungs-Berechnung der Coulomb-Energie werden daher nur die auf x,y,z befindlichen Gitter-Bausteine ionisiert, an die ein inelastischer Energie-Transfer >12.7eV stattfand. Dieses ionisierte Atom stellt in der Näherung den Schwerpunkt des Methan-Kations dar. Die Coulomb-Energie des i-ten der j Kationen berechnet sich mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_r , den Ladungen $z_i=z_j=1$ und den Abständen des i-ten und j-ten Kations $r_{i,j} = \sqrt{(x' + y' + z')^2}$ zu:

$$(5.1) \quad E_{c,i} = \sum_{m=1}^{i-1} \sum_{n=1}^{j-1} \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{2 \cdot \epsilon_r \cdot r_{i,j}} = \sum_{m=1}^{i-1} \sum_{n=1}^{j-1} \frac{e^2}{2 \cdot \epsilon_r \cdot r_{i,j}}$$

Tabelle 5.7 stellt die nach (5.1) berechneten Coulomb-Energien zusammen. 1.3eV bezeichnet die 1. Bindungsdissoziationsenergie, 13.9eV die Summe der 1.-4. Bindungsdissoziationsenergien des CH_4^+ . Existieren im Festkörper Methan-Kationen mit potentiellen Energien $E_{\text{pot}} > 1.3\text{eV}$, so ist vom energetischen Standpunkt eine Dissoziation der C-H-Bindung(en) möglich. Nach Tabelle 5.7 sollten suprathermische Spezies mit wenigstens 31.7eV (H-Atome), 26.1eV (CH_2^+), 22.5eV (CH^+) und 19.1eV (C^+ -Teilchen) kinetischer Energie erzeugt werden. Diese Teilchen können bis zu einem Radius $R_p(31.7\text{eV H}) = (13 \pm 1)\text{\AA}$ um die primäre Ionisationsspur Ion-Molekül-Reaktionen oder - nach entsprechender Neutralisation - suprathermische Reaktionen eingehen.

Tab. 5.7: Coulomb-Energien der in der primären Ionisationsspur eines 9MeV α -Partikels erzeugten Kationen im Methan-Target ($d=5\mu\text{m}$).

Coulomb-Energie, eV	Anzahl der Kationen
0-1.3	?
1.3-13.9	1960 ± 98
13.9-33.0	1280 ± 64

Protonen mit Energien $E > 1\text{MeV}$ sollten in diesem Modell keine Methan-Moleküle ionisieren (Tab. 5.6, Abb. 5.8). Kritischer Faktor der ionisierbaren Methan-Moleküle ist der LET_e -Wert in $\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$, in Abbildung 5.7 aufgetragen gegen den Prozentsatz der Kollisionen K mit $E > 12.7\text{eV}$ mit dem Fit:

$$(5.2) \quad K = 0.153 \cdot \text{LET}_e - 2.09.$$

In Systemen mit $\text{LET}_e < (13 \pm 2)\text{keV}\mu\text{m}^{-1}$ treten keine Energie-Überträge mit $E > 12.7\text{eV}$ und folglich im MARLOWE-Modell keine Ionisation auf.

Die senkrecht zur Spur der Implantat-Trajektorie in der primären Ionisationsspur generierten energetischen Elektronen (δ -Elektronen) besitzen im MARLOWE-Modell maximal eine kinetische Energie des um 12.7eV reduzierten inelastischen Energie-Transfers (Tab. 5.6). Die maximale projizierte Reichweite $R_{\text{max}, \perp}$ dieser δ -Elektronen berechnet sich mit der Dichte ρ des Targets in gcm^{-3} , der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} in keV nach [5.3] in $\text{\AA}$ zu:

$$(5.3) \quad R_{\text{max}, \perp} = \frac{993}{\rho} \cdot E_{\text{kin}}$$

Diese Zone maximaler radialer Ausdehnung $R_{\max \perp}$ wird als *ultra-Track* bezeichnet und beträgt im Methan-Kristall $(430 \pm 35) \text{ \AA}$ ($1 \text{ MeV } \alpha$), $(49 \pm 5) \text{ \AA}$ ($10 \text{ MeV } \alpha$), $(13 \pm 2) \text{ \AA}$ (1 MeV Protonen) und $0 \text{ \AA}$ (10 MeV Protonen). - Abbildung 5.9 stellt die bei dem Durchgang eines $9 \text{ MeV } \alpha$ -Partikels durch einen $5 \mu\text{m}$ Methan-Festkörper erzeugten energetischen Spezies und deren Reichweiten zusammen.

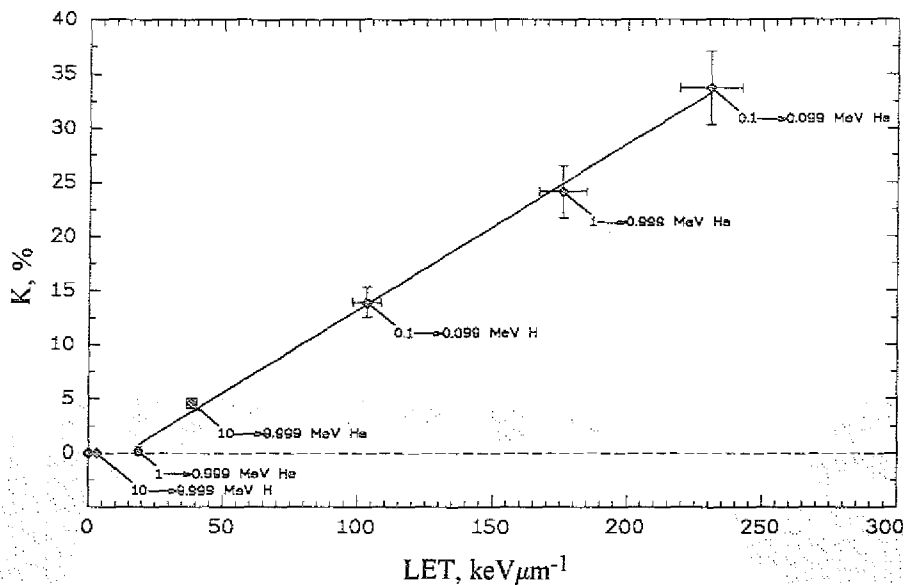


Abb. 5.8: LET-Wert des elektronischen Energie-Transfers, aufgetragen gegen den Prozentsatz berechneter Kollisionen mit $E > 12.7 \text{ eV}$.

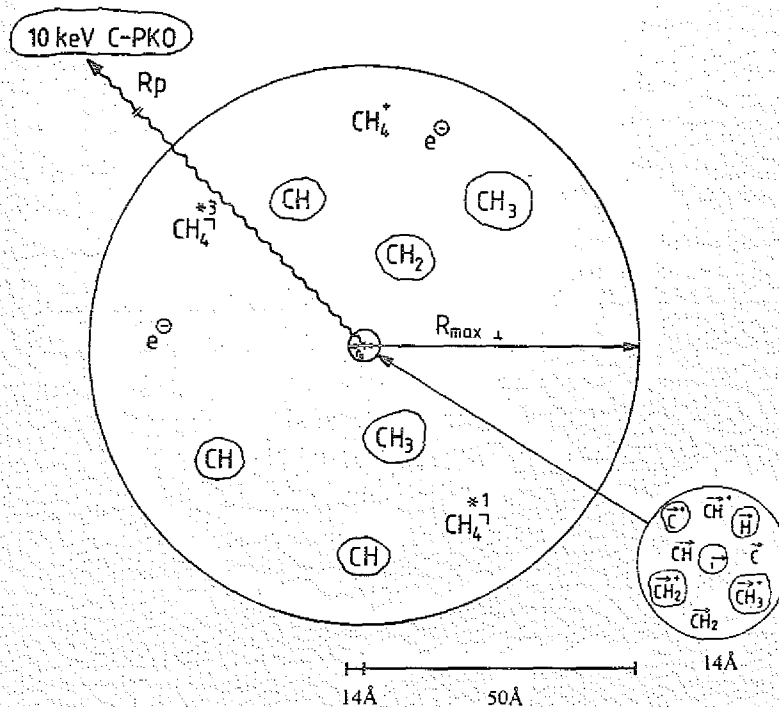


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der bei dem Durchgang eines $9 \text{ MeV } \alpha$ -Partikels durch einen $5 \mu\text{m}$ Methan-Festkörper erzeugten Spezies und Reichweiten: a) primäre Ionisationsspur $r = (0.8 \pm 0.1) \text{ \AA}$, b) *ultra-Track* der δ -Elektronen $R_{\max \perp} = (49 \pm 5) \text{ \AA}$, c) Reichweite der 10 keV -C-PKOs $R_p = (680 \pm 20) \text{ \AA}$, d) maximale Reichweite der per Coulomb-Wechselwirkung generierten Teilchen, $R_C = 14 \text{ \AA}$.

5.2. Experimentelle Ergebnisse

5.2.1. Visuelle Inspektion der Silber-Einkristallscheiben

Die Bestrahlungen der CH_4/O_2 -Systeme resultierten in weißen (Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung), bräunlich-gelben (Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung) und hellgelben (Hochtemperatur-Niederdosis-Bestrahlung) Residuen. Die Rückstände lösten sich in Dichlormethan vollständig auf. FTIR-Analysen der Silber-Einkristallscheiben zeigten nach dem Löseprozess keine Absorptionen.

Die C_2H_2 -Bestrahlung führte zur Bildung gelb-brauner bis rötlicher Residuen (Abb. 5.10), die im Gegensatz zu den Rückständen der CH_4/O_2 -Bestrahlungen in Dichlormethan, Benzol und Xylol unlöslich waren. Die IR-Spektren vor und nach den Löseversuchen zeigten keine Unterschiede. GC-FID-Untersuchungen der Konzentrate der Lösemittel konnten keine Moleküle nachweisen. Die übrigen Versuche zeigten bei Raumtemperatur keine Residuen.

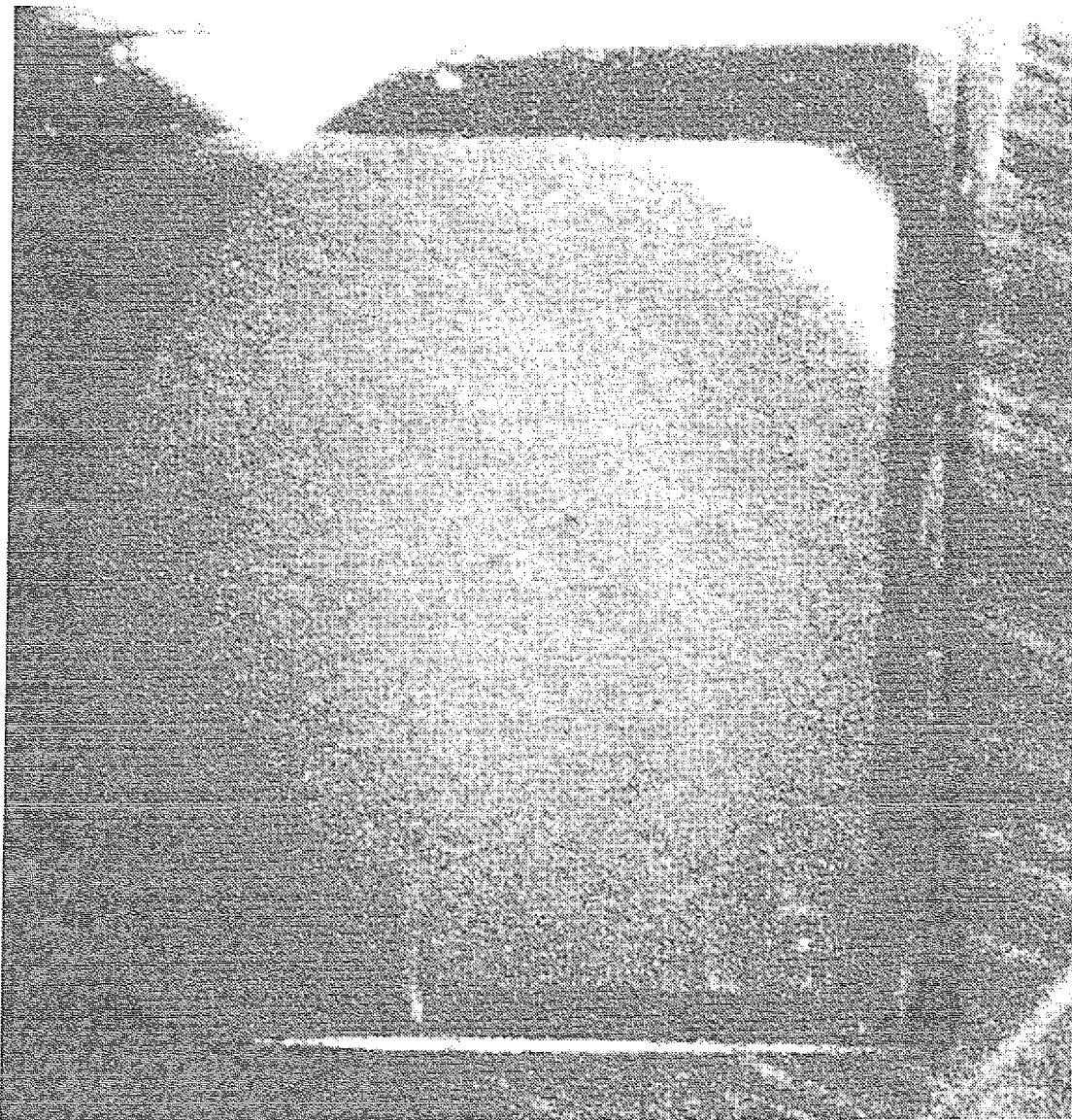


Abb. 5.10: Gelblich bis rot-braune Residuen der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des Ethins.

5.2.2. GC-FID und GC-MS

Weder in den Blindversuchen noch in den Bestrahlungen der Kohlenwasserstoff-Targets (CH_4 , CD_4 , $^{13}\text{CH}_4$, C_2H_2 , C_2H_4) konnten im Rahmen der Nachweisgrenze des GC-FID mit ca. 0.1 pg Substanzen detektiert werden. Tabelle 5.8 stellt die in den Methan-Sauerstoff-Systemen nachgewiesenen Verbindungen zusammen. Die massenspektrometrische Identifikation der Carbonsäure-Trimethylsilylester erfolgte durch den Molekular-Ionen-Peak M^+ , das Fragment $[\text{M}-15]^+$, das Trimethyl-Silyl-Fragment $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ mit $m/z=73$ und $[\text{CO}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]]^+$ mit $m/z=117$. Die Zuordnung der TMS-Ether wurde über M^+ und $m/z=89$ ($[\text{O-TMS}]^+$) gesichert. Die Strukturen der Kohlenwasserstoff-Reste der Carbonsäure-TMS-Ester konnten allerdings nicht entschlüsselt werden.

Tab. 5.8: Detektierte Verbindungen in den Residuen der bestrahlten Methan-Sauerstoff-Systeme. 1: Tieftemperatur-Niederdosis-, 2: Hochtemperatur-Niederdosis- und 3: Tieftemperatur-Hochdosis-Experiment.

	Verbindung	Retentionszeit, min	Kanal	Masse, pg		
				1	2	3
1	R-O-TMS	19.6	290	2.1/13.6	0.9/3.0	2.0
2	$\text{O}((\text{CH}_2)_2\text{O-TMS})$	21.5	343	14.8/22.4	25.5/64.8	41.4
3	R-O-TMS	22.2	402	16.2/10.7	22.4/173.1	383.5
4	R-O-TMS	26.5	577	3.6/4.3	5.2/14.4	10.0
5	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{-COO-TMS}$	45.8	1101	2.7/3.0	7.9/18.6	21.0
6	R-COO-TMS	47.1	1144	1.7/2.6	2.3/7.2	6.1
7	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-COO-TMS}$	48.4	1211	8.5/36.1	11.7/109	131.2
8	R- C_6H_{13}	49.3	1265	3.0/5.7	3.6/16.7	7.1
9	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COO-TMS}$	52.3	1317	11.3/10.1	52.7/83.9	71.75
10	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO-TMS}$	58.3	1519	7.8/4.5	26.3/57.0	40.36
11	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{-COO-TMS}$ (Pimarsäure)	60.4	1559	0.3/2.6	7.1/15.9	2.7
12	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{-COO-TMS}$ (Abetinsäure)	62.1	1626	1.5/6.5	15.0/30.1	7.8
13	R- C_4H_9^*	65.3	1751	1.1/4.6	1.5/5.4	5.8
14	R- C_4H_9^*	70.3	1925	1.3/3.4	1.5/4.5	5.1

* keine freien OH-Valenzen; R: OCH-enhaltene organische Reste, keine Identifikation möglich

Die Versuche 1 und 2 wurden unter gleichen Versuchsbedingungen je zweimal durchgeführt. Trotz identischer Druck-, Temperatur- und Beam-Qualität sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Ursache dürfte der in den Eiskondensaten mit $(1 \pm 0.5)\%$ schwankende O_2 -Anteil sein.

5.2.3. Quadrupol-Massenspektrometrie

5.2.3.1. Total-Ionenstrom-Graphen (TIC) und Scan-Bargraph-Spektren (SCB)

Die zeitabhängigen Total-Ionenströme $TIC(t)$ werden durch Summation der Ionenströme I_i der i m/z -Werte mit $m/z \in [1;200]$ aller j Restgas-Komponenten berechnet. Jedem Datenpunkt des $TIC(t)$ -Graphen liegt somit ein komplettes Massenspektrum zugrunde. Für den $TIC(t)$ -Graphen folgt mit Gleichung (4.4):

$$(5.4) \quad TIC(t) = \sum_{i=1}^{200} I_i = \sum_j \sum_{i=1}^{200} F_{i,j} \cdot P_i'$$

Die $TIC(t)$ -Daten stellen folglich zeitabhängige, dem Total-Druck im Rezipienten proportionale Ionenströme dar. Abbildung 5.11 zeigt die $TIC(t)$ -Graphen der in Tabelle 4.16 detaillierten Experimente. ($\uparrow$) bezeichnet das Bestrahlungs-Ende, ($\odot^*$) die in den Bestrahlungsphasen zum Ausfall des Massenspektrometers führenden Druckstöße. Anhang 8.1 stellt die für die Diskussion relevanten SCB-Spektren der mit 1-8 gekennzeichneten $TIC(t)$ -Datenpunkte zusammen.

Die $TIC(t)$ -Graphen sind in zwei Zeitabschnitte, der Bestrahlungsphase (**Phase I**) und der Aufheizphase (**Phase II**), zu differenzieren. Letztere wird durch den $TIC(t)$ -Peak der nicht umgesetzten Target-Moleküle und den bei höheren Temperaturen sublimierenden Produkten zweigeteilt (**Phase IIa** und **Phase IIb**; $TIC(t)$ -Peaks der Edukte: 5.11.1: Peak 5, 5.11.2: Peak 4, 5.11.3: Peak 2, 5.11.4: Peak 2, 5.11.5: Peak 3, 5.11.6: Peak 4, 5.11.7: Peak 4, 5.11.8: Peak 2-4, 5.11.9: Peak 2-3, 5.11.10: Peak 2-3, 5.11.11: Peak 2, 5.11.12: Peak 2-3, 5.11.13: Peak 4-5, 5.11.14: Peak 2, 5.11.15: Peak 2, 5.11.16: Peak 2).

Die Massenspektren der Tieftemperatur-Niederdosen-Experimente zeigen eindeutig, daß während der Bestrahlung (Phase I) der Methan-Targets und deren Sauerstoff-Additiven außer molekularem Wasserstoff und den Edukt-Molekülen keine höhermolekularen Spezies detektiert werden. In den SCB-Spektren der Ethen und Ethin-Experimente (8.11, 8.12) können hingegen im Rahmen der Nachweisgrenze ($10^{-14}A$) keine Moleküle/Fragmente nachgewiesen werden. Beim Übergang der Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen zu den Tieftemperatur-Hochdosen-Bestrahlungen treten in allen Methan-Bestrahlungen bei kritischen Dosen $D^*=(115 \pm 20)eV$ Druckstöße auf, die zu einem vorübergehenden Ausfall des Massenspektrometers führen. Der Total-Druck im Rezipienten steigt hierbei von ca. $10^{-10}mbar$ auf 10^{-4} - $10^{-3}mbar$. Das sich nach den Druckerhöhungen einschaltende Massenspektrometer detektiert im Restgas neben H_2 (D_2) und $^{13}CH_4$ (CD_4) die Moleküle $^{13}C_2H_2$ (C_2D_2), $^{13}C_2H_4$ (C_2D_4), $^{13}C_2H_6$ (C_2D_6) (siehe Anhang, Kap. 8) und höhermolekulare Spezies mit bis zu 14 ($^{13}CH_4$ -Bestrahlungen) bzw. 11 (CD_4 -Bestrahlungen) Kohlenstoff-Atomen. Die Hochtemperatur-Niederdosen-Experimente (5.11.5-7, 5.11.15) zeigen neben den Target-Molekülen und $^{13}C_mH_n$, C_mD_n ($m=2,3$; $n=2,4,6$ bzw. $4,6,8$) analog zu den Tieftemperatur-Experimenten Produkte mit bis zu 14 ($^{13}CH_4$ -Bestrahlungen) bzw. 11 (CD_4 -Bestrahlungen) Kohlenstoff-Atomen. Die Tieftemperatur-Hochdosen-Bestrahlungen der CH_4/O_2 -Kondensate führen hingegen zu keinen Druckstößen.

In der Aufheizphase (Phase IIb) der bestrahlten Methan-Targets sublimieren die synthetisierten Alkane entsprechend ihrem Molekulargewicht sukzessiv mit steigender Temperatur (Thermochromatographie, vgl. SCB-Spektren) (Abb. 5.12). Jede zusätzliche Methylen-Gruppe erhöht die Sublimationstemperatur dabei um $(15 \pm 3)K$ (Tab. 5.9). Die Methan-Sauerstoff-Systeme zeigen diese Korrelation jedoch nicht, so daß auf einen Einbau des Sauerstoffs in die Produkte geschlossen werden muß (vgl. auch die per GC-MS detektierten Carbonsäuren).

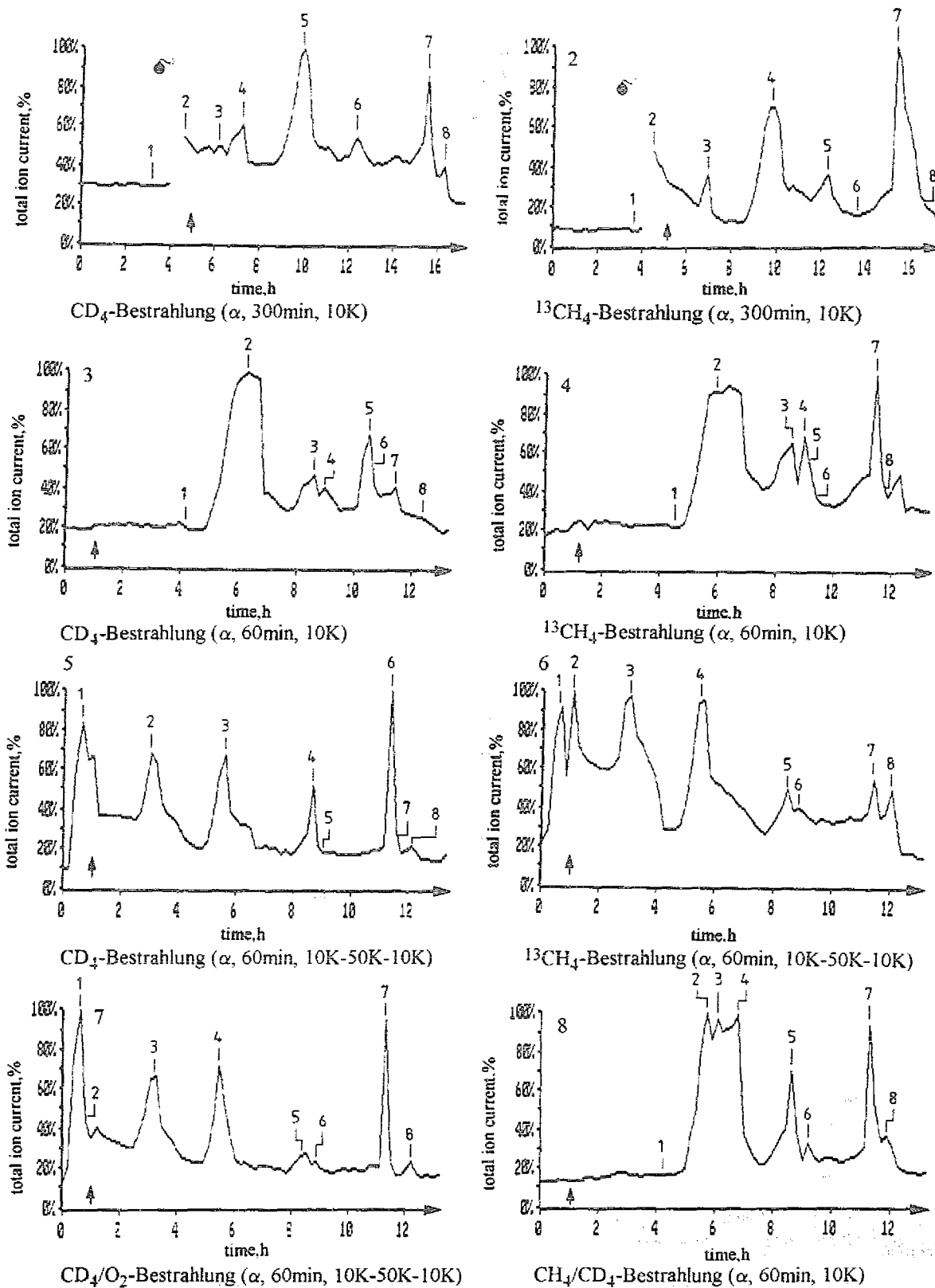
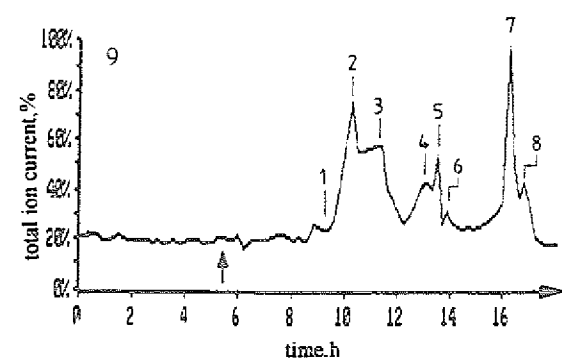
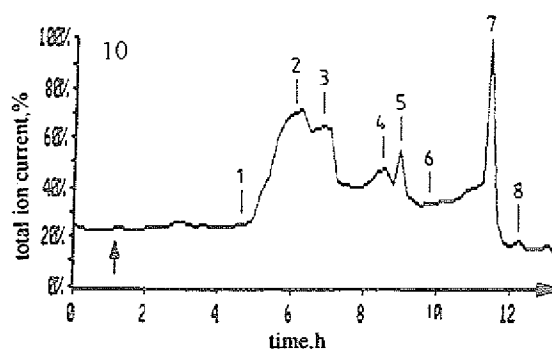


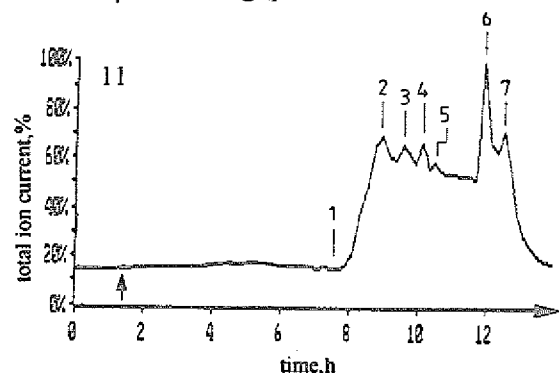
Abb. 5.11: TIC(t)-Graphen der in Tabelle 4.16 detaillierten Experimente. Die SCB-Spektren der mit 1-8 gekennzeichneten Datenpunkte sind im Anhang, Kap. 8, zusammengestellt.



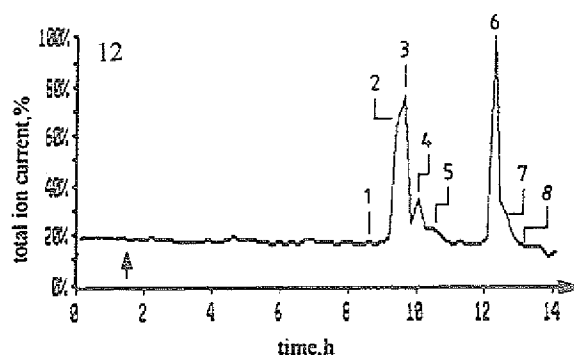
CH₄-Bestrahlung (p, 336min, 10K)



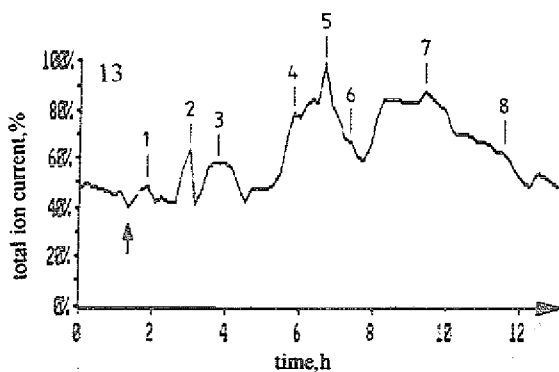
CH₄-Bestrahlung (α, 60min, 10K)



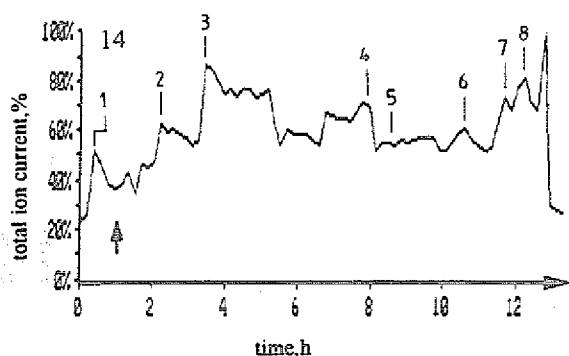
C₂H₄-Bestrahlung (α, 78min, 10K)



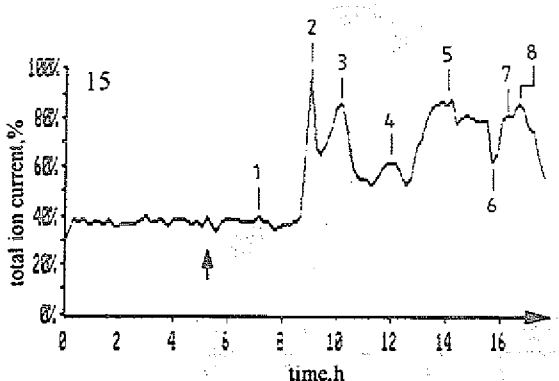
C₂H₂-Bestrahlung (α, 90min, 10K)



CH₄/O₂-Bestrahlung (α, 60min, 10K)



CH₄/O₂-Bestrahlung (α, 60min, 10K-50K-10K)



CH₄/O₂-Bestrahlung (α, 300min, 10K)

Abb. 5.11 (Fortsetzung): TIC(t)-Graphen der in Tabelle 4.16 detaillierten Experimente. Die SCB-Spektren der mit 1-8 gekennzeichneten Datenpunkte sind in Anhang, Kap. 8, zusammengestellt.

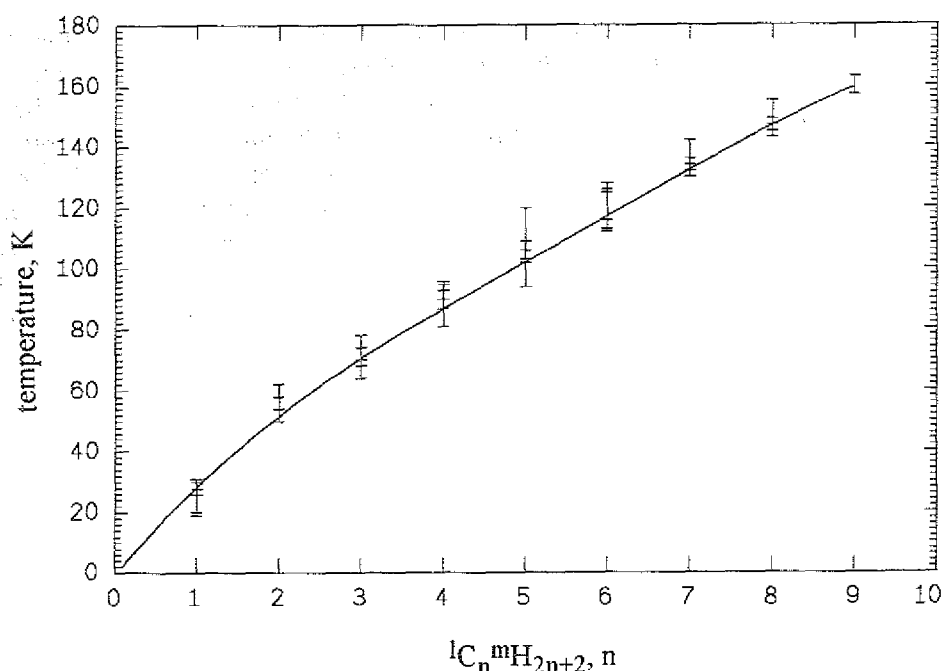


Abb. 5.12: Mit zunehmenden Molekulargewichten steigende mittlere Sublimationstemperaturen der Alkane mit den Isotopenkombinationen [l=12, m=1], [l=13, m=1] und [l=12, m=2] (Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der $^{12}\text{CH}_4$ -, $^{13}\text{CH}_4$ - und CD_4 -Targets).

Tab. 5.9: Erhöhung der Sublimationstemperatur pro Methylen-Gruppe.

Isotopenkombination der Edukte	Erhöhung der Sublimationstemperatur pro Methylen-Gruppe, K
C-H	14.1 ± 2.5
^{13}C -H	15.2 ± 3.0
C-D	15.6 ± 2.7

Die während der Methan-und Ethen-Aufheizphasen aufgenommenen SCB-Spektren zeigen Ionenstrom-Maxima bei m/z -Werten der Moleküle/Fragmente mit 3-4 Kohlenstoff-Atomen. Mit zunehmenden m/z -Werten sinken die Ionenströme kontinuierlich ab. In den SCB-Spektren der Ethin-Bestrahlungen treten hingegen ausgeprägte Ionenstrom-Maxima der eventuell partiell hydrierten Dimere (4 C-Atome), Trimere (6 C-Atome) und Tetramere (8 C-Atome) des Ethins auf (Abb. 5.11.12 (Peak 7-8); 8.12).

5.2.3.2. Molekularer Wasserstoff

Die MID-Graphen geben Einblick in den zeitlichen Partialdruck-Verlauf selektierter Restgas-Komponenten. Der Sauerstoff der CH_4/O_2 und CD_4/O_2 -Systeme wird jedoch in die Produkte eingebaut. Eine quantitative Analyse dieser Experimente kann nicht durchgeführt werden, da die für die Matrix-Berechnung erforderlichen Eichfaktoren der sauerstoffhaltigen Moleküle im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestimmt werden konnten. Eine Ausnahme bildet in diesen Targets die Quantifizierung der Restgas-Zusammensetzung während der Bestrahlungsphasen der Tieftemperatur-Experimente, da in der Gasphase nur Wasserstoff und die sublimierenden Edukte detektiert wurden.

Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der während einer Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung eines CD_4 -Targets auftretenden m/z -Werte 20 (CD_4), 4(D_2) und 2(D). Die Ionenströme des atomaren Deuteriums ($m/z=2$) und des D_4 -Methans ($m/z=20$) erreichen nach ca. 3min einen Grenzwert. Die Oberfläche des Eistargets befindet sich nun auf einer konstanten Temperatur. Im Gegensatz zu den sich einstellenden konstanten Ionenströmen der m/z -Werte 2 und 20 steigt der Ionenstrom des molekularen Deuteriums mit zunehmender Dosis kontinuierlich an. Analoge Ionenstrom-Profile zeigen die m/z -Werte des molekularen Wasserstoff in der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des CH_4 -Targets ($m/z=2$, Abb. 5.14) und des Mischsystems CD_4/CH_4 ($m/z=3$, HD , Abb. 5.15). Das Ionenstrom-Profil des m/z -Wertes 2(H_2) der Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung des CH_4/O_2 -Targets zeigt dagegen keinen für die reinen Methan-Targets charakteristischen Anstieg des H_2 mit zunehmender Bestrahlungszeit (Abb. 5.16). H_2 wird in diesem System über Elektronen-Impakt im Ionisationsraum des Massenspektrometers gebildet (Berechnung nach Kap. 4.4.1.). Dagegen bilden die bestrahlten Ethen- und Ethin-Targets keinen molekularen Wasserstoff.

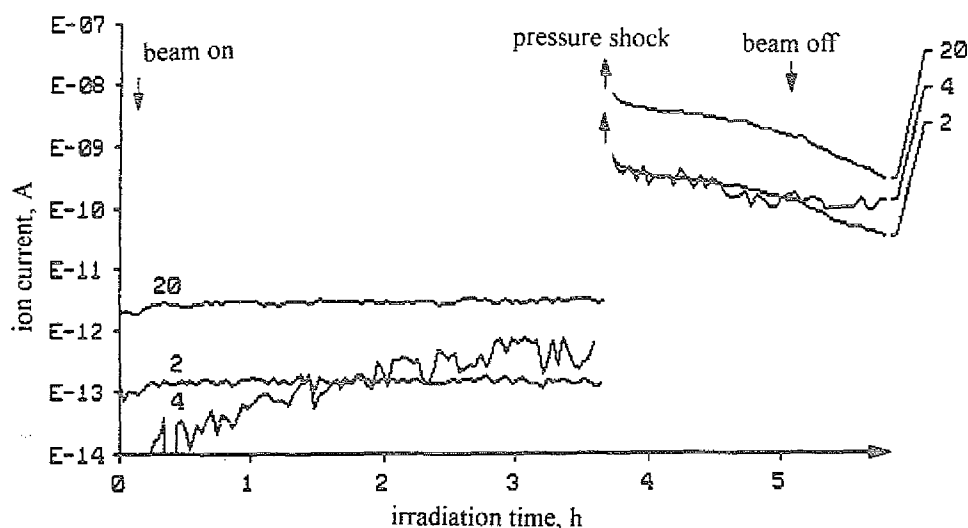


Abb. 5.13: Zeitlicher Verlauf der Ionenströme der m/z -Werte 20(CD_4), 4(D_2) und 2(D) während einer Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung eines CD_4 -Targets.

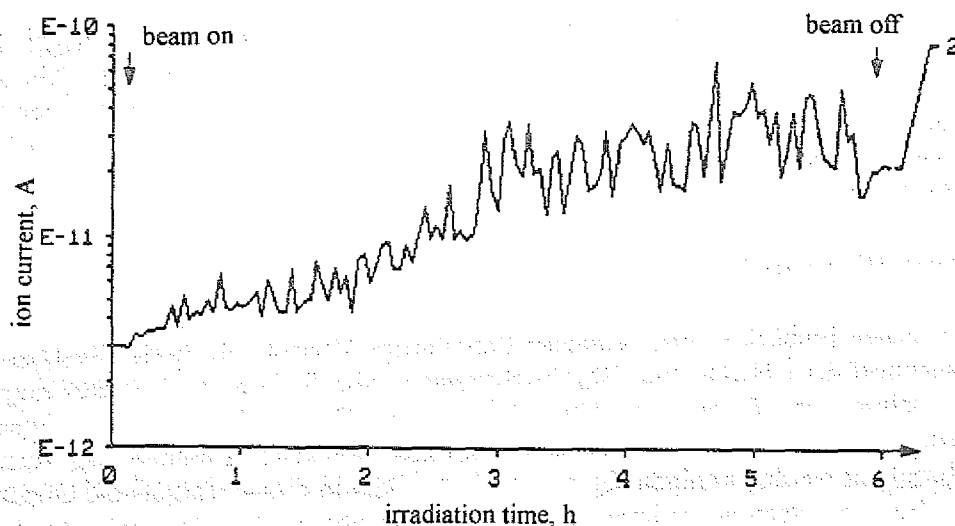


Abb. 5.14: Zeitlicher Verlauf des Ionenstroms des m/z -Wertes 2(H_2) während einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CH_4 -Targets mit 7.3MeV Protonen.

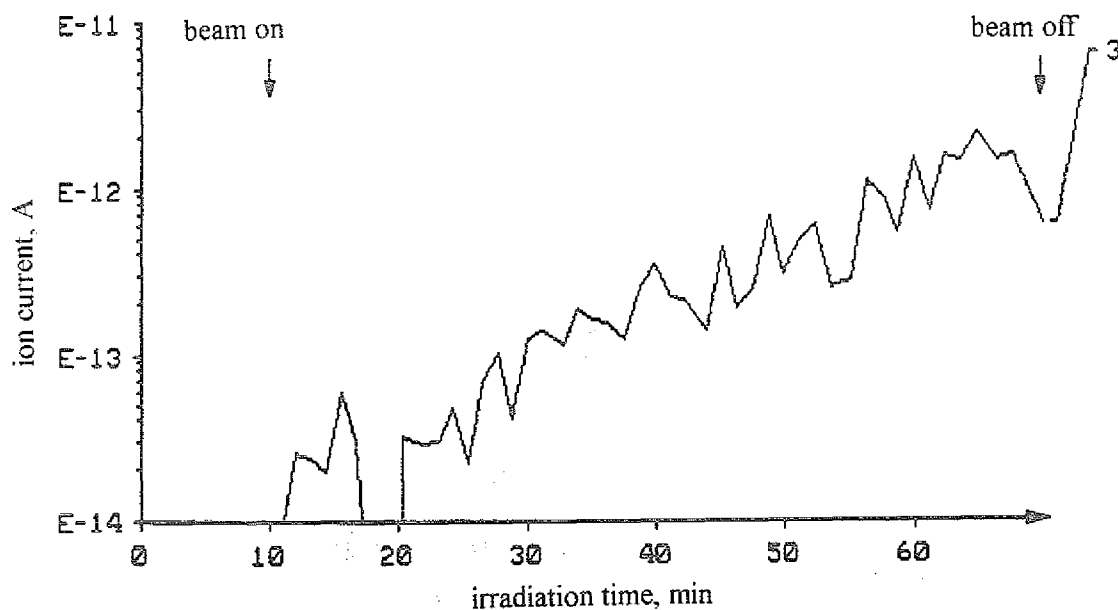


Abb. 5.15: Zeitlicher Verlauf des Ionenstroms des m/z -Wertes 3(HD) während einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CD_4/CH_4 -Targets.

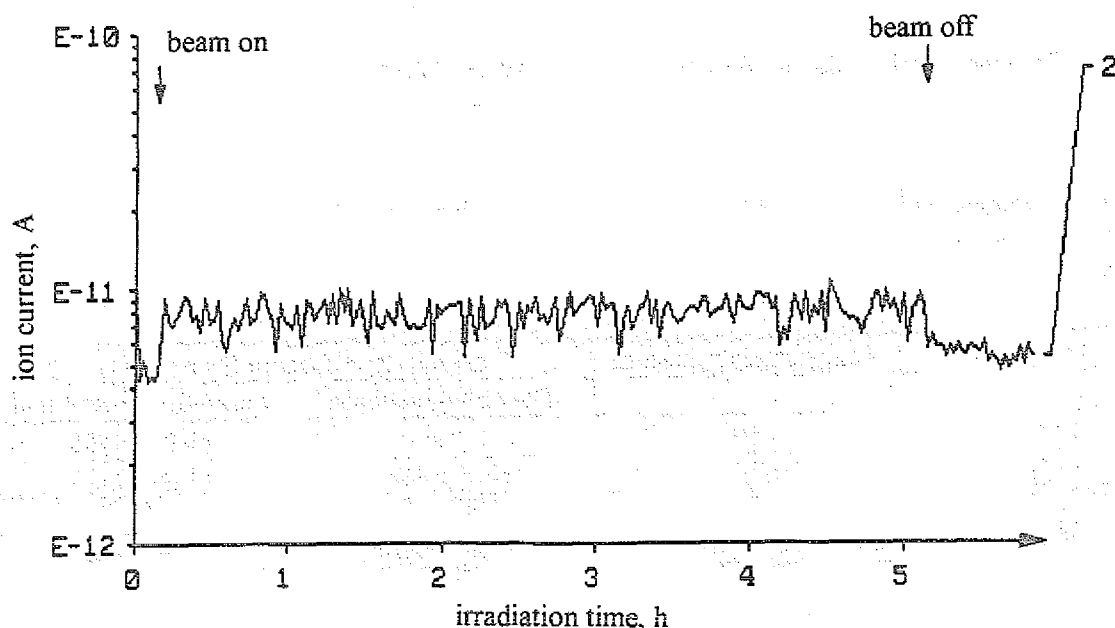


Abb. 5.16: Zeitlicher Verlauf des Ionenstroms des m/z -Wertes 2(H_2) während einer Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung eines CH_4/O_2 -Targets.

Die im CD_4/CH_4 -System gebildeten HD-Moleküle beweisen eindeutig die Existenz zur Diffusion befähigter H- und D-Atome, die u.a. zu H_2 , D_2 und HD reagieren. Neben HD können die gemischt isotopensubstituierten Moleküle C_2D_5H ($m/z=35$) und CD_3H ($m/z=19$) (Abb. 5.17) zweifelsfrei detektiert werden. Die thermisch aktivierte Diffusion der H/D-Radikale und Reaktion zu H_2 bzw. D_2 wird durch den zeitabhängigen Verlauf der Xenon-Äquivalentmole des H_2/D_2 (Abb. 5.18) bestätigt. Tabelle 5.10 stellt die relativen Ausbeuten der in der Bestrahlungsphase und im gesamten Versuchsvorgang synthetisierten H_2 - und D_2 -Moleküle gegenüber.

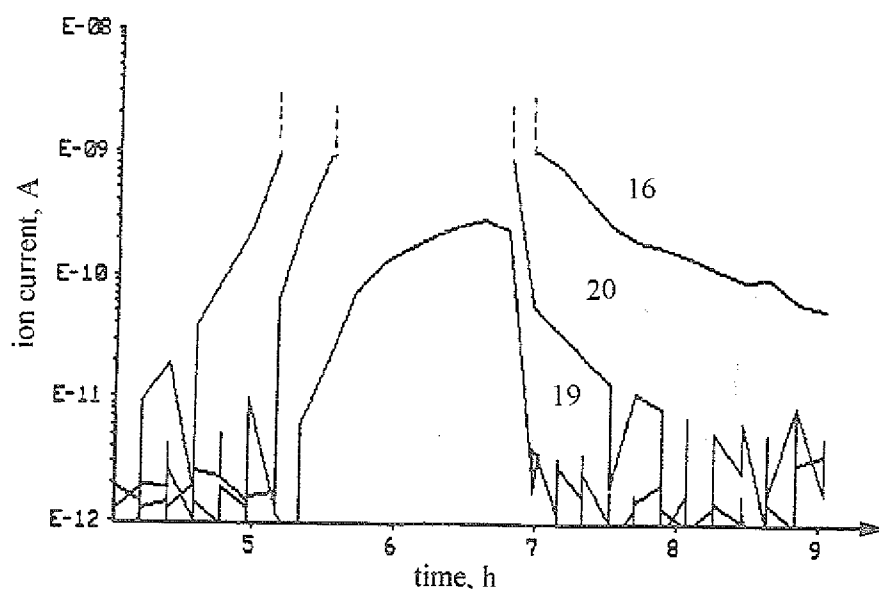


Abb. 5.17: Zeitlicher Verlauf der Ionenströme der m/z -Werte 20(CD_4), 19(CD_3H) und 16(CH_4) in der Aufheizphase eines Tieftemperatur-Niederdosis-Experiments im System CD_4/CH_4 .

Tab. 5.10: Gegenüberstellung der relativen H_2 - und D_2 -Ausbeuten während der Bestrahlungsphase und im Verlauf des gesamten Experiments der Tief- und Hochtemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der Methan-Targets.

Target	Temperaturprogramm	normierte Ausbeute H_2 bzw. D_2	
		Bestrahlungsphase	gesamtes Experiment
CD_4	10	1	(1.0-6.8)E5
CD_4	10-50-10	(0.7-1.9)E5	(1.4-5.3)E5
$^{13}\text{CH}_4$	10	(3.8-8.3)E1	(3.5-8.7)E6
$^{13}\text{CH}_4$	10-50-10	(0.8-2.9)E6	(0.8-4.2)E6

Die Molverhältnisse der im gesamten Tief- und Hochtemperatur-Experiment detektierten H_2 - und D_2 -Moleküle, n_g , berechnen sich zu $n_g(\text{TT})=(46 \pm 41)$ und $n_g(\text{HT})=(21 \pm 9)$. Die entsprechenden Werte des in Bestrahlungsphase analysierten molekularen Wasserstoffs, n_B , ergeben $n_B(\text{TT})=(60 \pm 23)$ und $n_B(\text{HT})=(22 \pm 18)$. Da H_2/D_2 durch Rekombination zweier H bzw. D-Radikale synthetisiert wird, könnten diese **Isotopie-Effekte** aus der reduzierten Diffusionskonstante der D-Radikale im Vergleich zu den H-Atomen und einer behinderten Rekombination resultieren. Für die in Kap. 6 zu diskutierenden Bildungsmechanismen der detektierten Moleküle muß neben der suprathemischen Komponente folglich auch der Einfluß thermischer Radikalreaktionen analysiert werden.

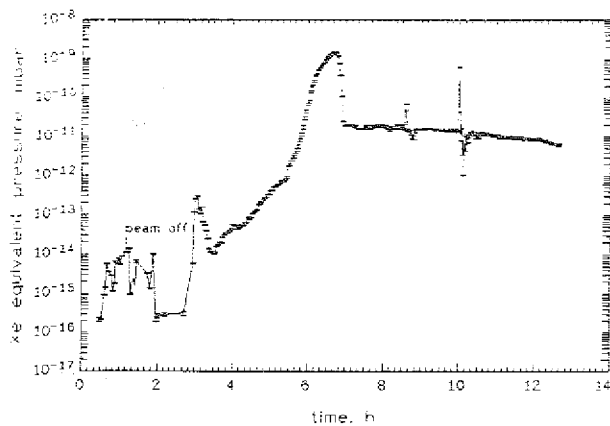


Abb. 5.18a: CD_4 , 10K, $D^*=(30\pm4)\text{eV}$

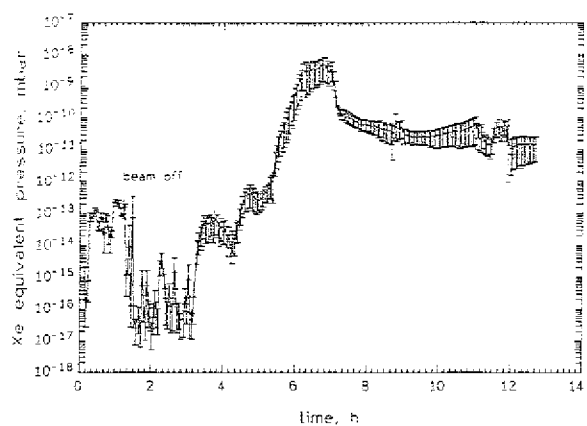


Abb. 5.18b: $^{13}\text{CH}_4$, 10K, $D^*=(29\pm3)\text{eV}$

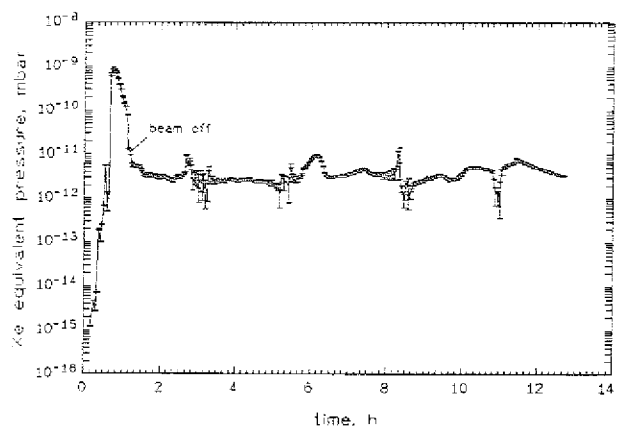


Abb. 5.18c: CD_4 , 10K-50K-10K, $D^*=(29\pm4)\text{eV}$

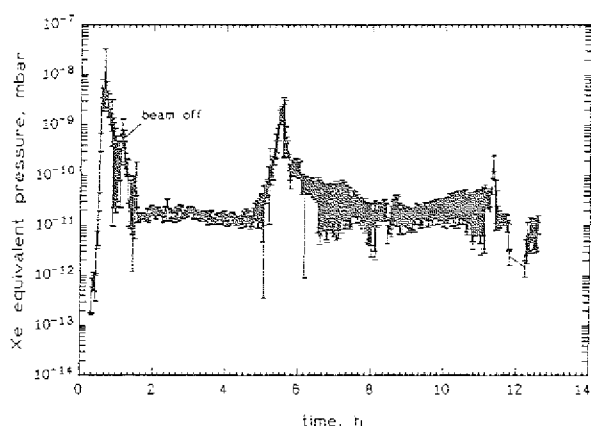


Abb. 5.18d: $^{13}\text{CH}_4$, 10K-50K-10K, $D^*=(30\pm5)\text{eV}$

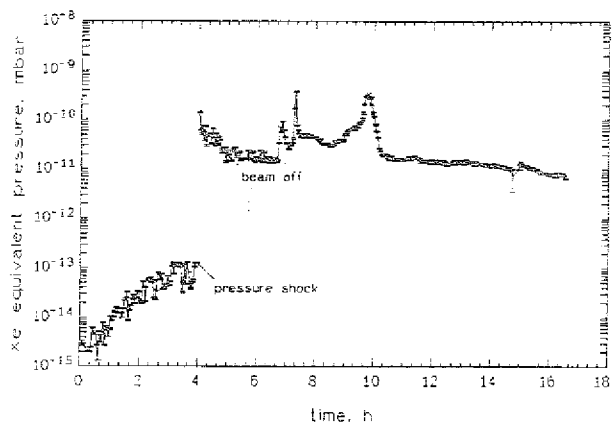


Abb. 5.18e: CD_4 , 10K, $D^*=(144\pm26)\text{eV}$

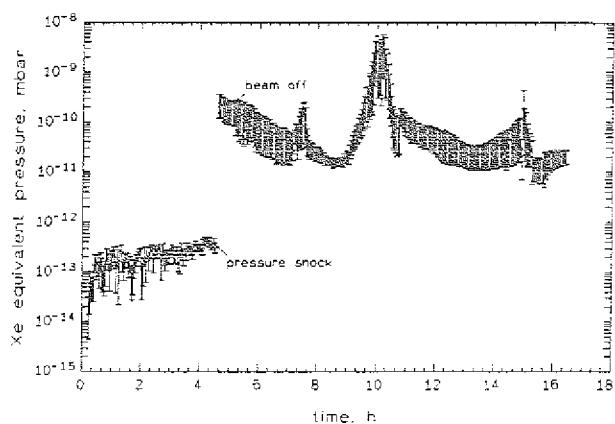


Abb. 5.18f: $^{13}\text{CH}_4$, 10K, $D^*=(145\pm18)\text{eV}$

Abb. 5.18: Zeitabhängige Xenon-Äquivalent-Drücke des molekularen Wasserstoffs in mit 9MeV α -Partikeln bestrahlten Methan-Systemen. Deutlich erkennbar sind die diskutierten Druckstöße (5.18e,f) und die in der Aufheizphase aus der Methan-Matrix freigesetzten Wasserstoff-Moleküle.

5.2.3.3. Qualitative Analyse der höhermolekularen Produkte

Die Ionenströme der m/z -Werte der Alkan-Molekularionen M^+ weisen in den Aufheizphasen nach den Target-Bestrahlungen zwei Maxima auf. Die Sublimation der nicht umgesetzten Methan-Moleküle setzt bei $T > 20\text{K}$ die matrixisolierten Produkte frei (Methan:Alkane $\approx (10^3\text{-}10^4):1$, Phase IIa, Abb. 5.19). Im Gegensatz zur Phase IIb werden die Alkane nicht sukzessiv entsprechend ihrem wachsendem Molekulargewicht mit steigender Temperatur detektiert (Abb. 5.12, 5.20), sondern zuerst die höchstmolekularen M^+ (Abb. 5.19: $\text{C}_{11}\text{D}_{24}$, $m/z=180$), gefolgt von $m/z=164$, 148, 132, 116, 100, 84, 68 und 52 (C_3D_8) nachgewiesen.

Diese in der Aufheizphase einsetzende Matrix-Sublimation führt zu einem schichtweisen Abbau zuerst der äußeren, in der Bestrahlungsphase auf $(14 \pm 1)\text{K}$ erwärmten Monolagen des Kondensats. Der mittlere Temperaturgradient (dT/dx) ($dx = \text{Target-Dicke}$) mit $(dT/dx) = -(0.8 \pm 0.3)\text{K}\mu\text{m}^{-1}$ korreliert mit dem massenspektrometrisch detektierten Schichtprofil der Alkan-Verteilung (Abb. 5.21, 5.22): $\text{C}_{11}\text{D}_{24}$ -Moleküle werden beispielsweise zu 70-100% in Volumina mit $T \approx (13 \pm 2)\text{K}$ synthetisiert.

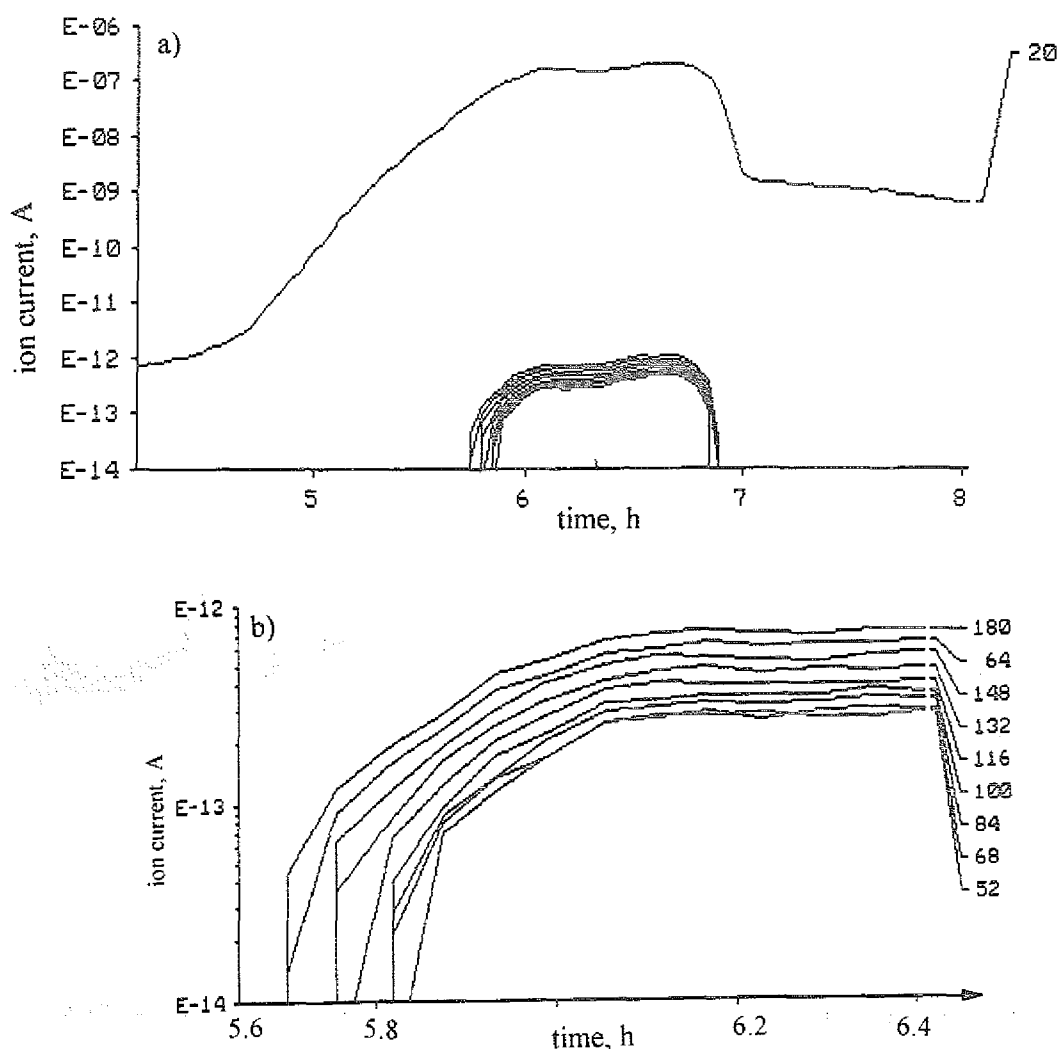


Abb. 5.19: In der Sublimationsphase des CD_4 ($m/z=20$; Phase IIa) freigesetzte matrixisolierte Alkane. Die m/z -Werte 52, 68, 84, 100, 116, 132, 148, 164 und 180 (Per-Deutero-Propan $\rightarrow$ Per-Deutero-Undecane) stellen die Molekularionen der in einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung synthetisierten Alkane dar: a) Übersichtsgraph, b) Ausschnittsvergrößerung der Ionensröme mit $m/z > 20$.

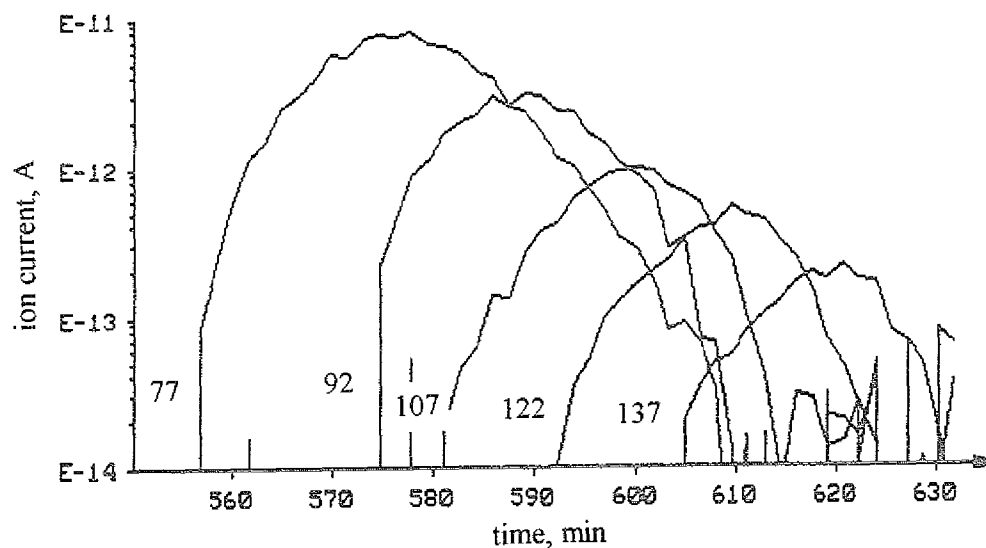


Abb. 5.20: Aufheizphase (Phase IIb) nach einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines $^{13}\text{CH}_4$ -Targets. Die steigenden Molekulargewichte der sublimierenden Alkane mit $m/z=77$ (Per- ^{13}C -Pentane), $m/z=92$ (Per- ^{13}C -Hexane), $m/z=107$ (Per- ^{13}C -Heptane), $m/z=122$ (Per- ^{13}C -Oktane) und $m/z=137$ (Per- ^{13}C -Nonane) korrespondieren mit deren zunehmenden Sublimationstemperaturen.

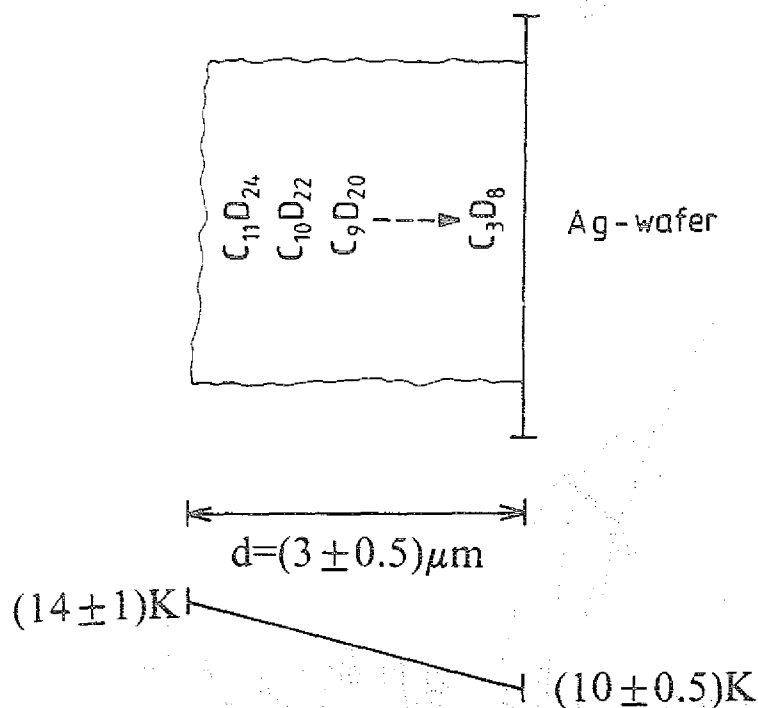


Abb. 5.21: Schematische Darstellung des Temperatur-Profiles eines $(3 \pm 0.5) \mu\text{m}$ CD_4 -Festkörpers in der Bestrahlungsphase und des massenspektrometrisch abgeleiteten Schicht-Profiles der Alkan-Verteilung.

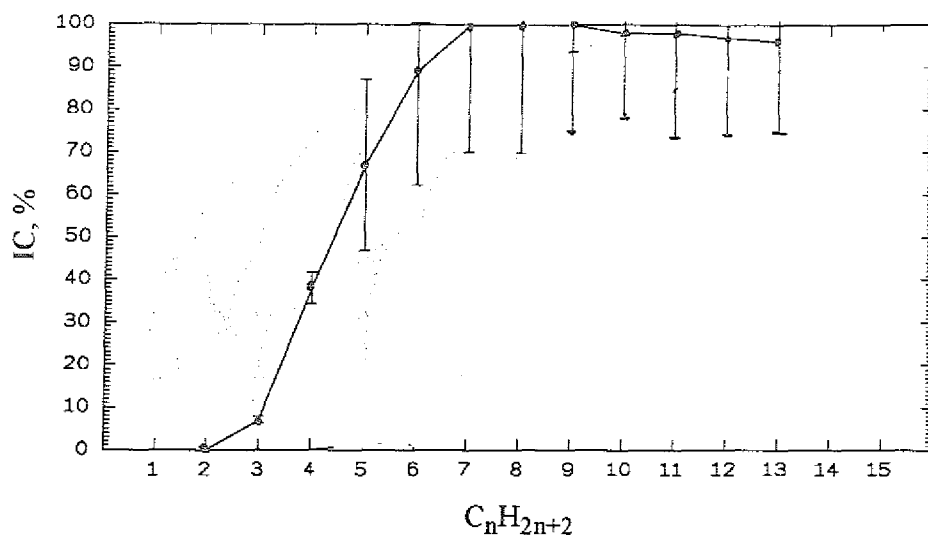


Abb. 5.22: Prozentsätze der integrierten Ionenströme (IC, %) der Alkan-Molekularionen, die während der Matrix-Sublimation massenspektrometrisch detektiert werden (Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CH_4 -Targets mit 9MeV α -Partikel).

Die neben den Alkanen in der Aufheizphase IIb sublimierenden aromatischen Spezies (z.B. mono- und teils disubstituierte Benzole) zeigen aufgrund der variablen organischen Reste im Gegensatz zu den Alkanen breitere Ionenstrom-Zeit-Profile (Abb. 5.23).

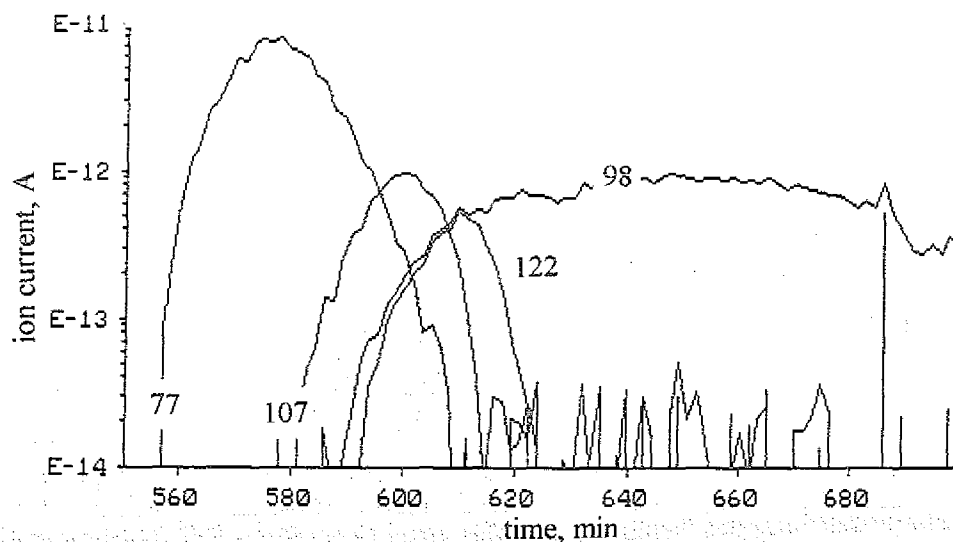


Abb. 5.23: Ionenstrom-Zeit-Profil sublimierender mono(di?)substituierter Benzole ($m/z=98$; Per- ^{13}C -Tropylum-Ion) im Vergleich zu $m/z=77$ ($^{13}C_5H_{12}$), 107 ($^{13}C_7H_{16}$) und 122 ($^{13}C_8H_{18}$).

5.2.3.4. Quantitative Analyse der höhermolekularen Produkte

Die MID-Graphen der geeichten Spezies werden nach Kap. 4.4.1. ausgewertet. Eine Quantifizierung der Alkane C_nH_{2n+2} mit $n \geq 5$ ist unmöglich, da die f_{ij} -Werte in Abhängigkeit der Struktur des Isomers um bis zu 2-3 Dekaden variieren (vgl. die Eichfaktoren der Butan- und Pentan-Isomere, Tab. 4.5). n- und i-Butan werden durch Analyse der 2×2 -Submatrix der Ionenströme der Molekularionen M^+ und deren m/z -Werte (M^+-1) berechnet. Die Bestimmung der drei Pentan-Isomere erfordert jedoch zwecks Eliminierung des nun existierenden unterbestimmten Gleichungssystems einen weiteren Eichfaktor zu einem Ion mit $m/z < (M^+-1)$. Da diese Fragmente ebenso in den Massenspektren der C_nH_{2n} -Isomeren (Zyklopentan, Methyl-Zyklobutan, 1,1-Dimethyl-Zyklopropan, 1,2-Dimethyl-Zyklopropan, Penten-Isomere) auftreten, liegt nun ein fünffach unterbestimmtes Gleichungssystem vor, etc.. Zur eindeutigen Berechnung der Alkan-Partialdrücke ist folglich eine Synthese und Eichung aller Isomeren C_nH_m mit $6 \leq n \leq 14$ und für jedes n $0 \leq m \leq (2n+2)$ erforderlich. Dieses ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Für die Berechnung der Pentan-Isomere werden die drei Eichfaktoren unter Einführung eines mittleren Eichfaktors des Methyl-Butans und n-Pentans mit $f_{ij} = (f_{ij}(\text{Methyl-Butan}) + f_{ij}(\text{n-Pentan}))/2$ und mit dem verbleibenden Faktor des Dimethyl-Propanes zu der geforderten 2×2 -Matrix reduziert.

Die höhermolekularen Alkane werden unter Eliminierung der Eichfaktoren nach Gleichung (4.8) zu $n_j = n_j \cdot f_{ij}$ bestimmt. Eine Extraktion der Zyko-Propen-Partialdrücke ist nicht möglich, da absolute Eichfaktoren nicht vorliegen. Vergleiche relativer Eichungen zu Methyl-Ethin/Propadien und Einsatz dieser Werte in die Matrix-Intervall-Arithmetik führen zu einem singulären Gleichungssystem. Tab. 5.11-13 stellen die aus den MID-Graphen extrahierten quantitativen Ergebnisse zusammen.

Bei einem Vergleich der massenspektrometrischen Daten mit bei 10K aufgenommenen IR-Spektren muß beachtet werden, daß die massenspektrometrisch detektierten Moleküle in der Aufheizphase sublimierten und so auch durch thermisch induzierte Radikalreaktionen im Target synthetisiert worden sein könnten.

Tab. 5.11: Quantifizierung der bestrahlten CD_4 -Systeme mit den relativ zu Xenon synthetisierten Molekülen $\#'' = N_a \cdot n_j \cdot f_{132, Xe}$. $\#'' = N_a \cdot n_j \cdot f_{ij}$ definiert die synthetisierten Moleküle, deren Eichfaktoren unbekannt sind. Die Normierung erfolgt auf $(0.4 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$ - CD_4 -Moleküle.

Spezies/Experiment	CD_4 , $D^*=150\text{eV}$, 10K	CD_4 , $D^*=30\text{eV}$, 10K	CD_4 , $D^*=30\text{eV}$, 10K-50-10K
	$\#_1$	$\#_2$	$\#_3$
D_2	0.1E16-5.5E16	0.2E16-1E16	2E16-5E16
CD_4	$(1 \pm 0.2)E18$	$(2.3 \pm 0.4)E18$	$(2.6 \pm 0.3)E18$
C_2D_2	1E14-7.8E15	8E15-2E16	8E15-3E16
C_2D_4	7E15-5.3E16	6E15-2E16	9E15-6E26
C_2D_6	$(1.4 \pm 0.3)E17$	$(1.3 \pm 0.2)E17$	$(5.7 \pm 0.6)E16$
	$\#''_1$	$\#''_2$	$\#''_3$
C_3D_8	$(6.1 \pm 0.4)E15$	$(2.9 \pm 0.2)E15$	$(1.8 \pm 0.2)E15$
C_4D_{10}	$(5.2 \pm 0.6)E15$	$(2.1 \pm 0.4)E14$	$(3.1 \pm 0.2)E14$
$C_5D_{12}+C_6D_6$	$(4.2 \pm 0.3)E13$	$(2.6 \pm 0.2)E13$	$(2.8 \pm 0.3)E13$

Tab. 5.11 (Fortsetzung): Quantifizierung der bestrahlten CD₄-Systeme mit den relativ zu Xenon synthetisierten Molekülen $\#^i = N_a \cdot n_j \cdot f_{132, Xe}$. $\#^i = N_a \cdot n_j \cdot f_{i,j}$ definiert die Moleküle, deren Eichfaktoren unbekannt sind. Die Normierung erfolgt auf $(0.4 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$ -CD₄-Moleküle.

Spezies/Experiment	CD ₄ , D*=150eV, 10K	CD ₄ , D*=30eV, 10K	CD ₄ , D*=30eV, 10K-50-10K
	$\#^i_1$	$\#^i_2$	$\#^i_3$
C ₆ D ₁₄	$(4.0 \pm 0.3)E13$	$(2.6 \pm 0.3)E13$	$(2.3 \pm 0.4)E13$
C ₇ D ₁₆	$(3.9 \pm 0.4)E13$	$(2.6 \pm 0.3)E13$	$(2.1 \pm 0.2)E13$
C ₈ D ₁₈	$(1.4 \pm 0.2)E13$	$(3.5 \pm 0.5)E13$	$(2.2 \pm 0.2)E13$
C ₉ D ₂₀	$(1.2 \pm 0.2)E13$	$(1.8 \pm 0.2)E13$	$(1.4 \pm 0.2)E13$
C ₁₀ D ₂₂	$(0.9 \pm 0.1)E13$	$(1.4 \pm 0.2)E13$	$(1.2 \pm 0.2)E13$
C ₁₁ D ₂₄	$(0.7 \pm 0.2)E13$	$(0.9 \pm 0.2)E13$	$(0.7 \pm 0.1)E13$
C ₁₂ D ₂₆	-	-	-
R-C ₆ D ₅	$(7.4 \pm 0.5)E13$	$(2.4 \pm 0.3)E13$	$(8.7 \pm 0.6)E13$
C ₁₀ D ₈	-	-	-
R-C ₁₀ D ₉	-	-	-
C ₁₄ D ₁₀	-	-	-

Tab. 5.12: Quantifizierung der bestrahlten ¹³CH₄-Systeme mit den relativ zu Xenon synthetisierten Molekülen $\#^i = N_a \cdot n_j \cdot f_{132, Xe}$. $\#^i = N_a \cdot n_j \cdot f_{i,j}$ definiert die Moleküle, deren Eichfaktoren unbekannt sind. Die Normierung erfolgt auf $(0.4 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$ -¹³CH₄-Moleküle.

Spezies/Experiment	¹³ CH ₄ , D*=150eV, 10K	¹³ CH ₄ , D*=30eV, 10K	¹³ CH ₄ , D*=30eV, 10K-50-10K
	$\#^i_1$	$\#^i_2$	$\#^i_3$
H ₂	8.6E16-5.1E17	1.8E17-1.2E18	2.5E16-5.2E17
¹³ CH ₄	1.1E18-1.2E18	3.1E18-3.2E18	5.6E18-6.1E18
¹³ C ₂ H ₂	5.4E15-3.5E18	7.3E16-9.0E16	1.2E17-3.9E18
¹³ C ₂ H ₄	2.1E15-1.0E16	2.0E15-4.6E15	1.5E17-3.3E18
¹³ C ₂ H ₆	1.4E17-4.7E18	7.3E17-8.1E18	1.6E17-3.8E18
Σ ¹³ C ₃ H ₄	4.4E14-2.2E17	5.9E17-2.1E18	1.1E12-1.4E16
Σ ¹³ C ₃ H ₆	1.0E14-4.3E16	5.6E17-2.1E18	1.2E15-2.8E16
¹³ C ₃ H ₈	3.2E17-4.5E17	7.0E15-7.6E15	1.5E15-1.8E15
n- ¹³ C ₄ H ₁₀	<(7E15-8.6E15)	<(1.5E15-2.0E15)	<(8.1E15-9.6E15)
i- ¹³ C ₄ H ₁₀	<(2.5E16-3.1E16)	<(5.3E15-6.9E15)	<(3.4E16-3.5E16)
	$\#^i_1$	$\#^i_2$	$\#^i_3$
¹³ C ₅ H ₁₂	$(3.9 \pm 0.4)E14$	$(6.9 \pm 0.8)E13$	$(3.9 \pm 0.4)E14$
¹³ C ₆ H ₁₄	$(7.9 \pm 0.8)E13$	$(3.4 \pm 0.4)E13$	$(1.7 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₇ H ₁₆	$(3.8 \pm 0.4)E13$	$(3.1 \pm 0.3)E13$	$(1.2 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₈ H ₁₈	$(2.3 \pm 0.3)E13$	$(3.3 \pm 0.4)E13$	$(1.6 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₉ H ₂₀	$(2.8 \pm 0.3)E13$	$(3.7 \pm 0.5)E13$	$(1.1 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₁₀ H ₂₂ +R- ¹³ C ₁₁ H ₉	$(3.1 \pm 0.3)E13$	$(3.5 \pm 0.4)E13$	$(1.2 \pm 0.3)E14$
¹³ C ₁₁ H ₂₄	$(3.2 \pm 0.3)E13$	$(4.1 \pm 0.5)E13$	$(1.3 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₁₂ H ₂₆	$(2.2 \pm 0.2)E13$	$(4.9 \pm 0.5)E13$	$(1.4 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₆ H ₆	$(3.4 \pm 0.4)E13$	$(3.4 \pm 0.4)E13$	$(1.5 \pm 0.2)E14$
R- ¹³ C ₆ H ₅	$(6.5 \pm 0.7)E13$	$(3.1 \pm 0.3)E13$	$(2.1 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₁₀ H ₈	$(3.2 \pm 0.4)E13$	$(1.2 \pm 0.2)E13$	$(1.2 \pm 0.2)E14$
¹³ C ₁₄ H ₁₀	$(1.9 \pm 0.2)E13$	$(1.7 \pm 0.2)E13$	$(1.7 \pm 0.2)E14$

Tab. 5.13: Quantifizierung der Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der CH₄-, C₂H₄- und C₂H₂-Systeme mit den relativ zu Xenon synthetisierten Molekülen $\#^i = N_a \cdot n_j \cdot f_{132, Xe}$. $\#^{ii} = N_a \cdot n_j \cdot f_{i,j}$ definiert die Moleküle, deren Eichfaktoren unbekannt sind. Die Normierung erfolgt auf $(0.5 \pm 0.05) \cdot 10^{19}$ -CH₄- bzw. (0.25 ± 0.03) C₂H₂- und C₂H₄-Moleküle.

Spezies/Experiment	CH ₄ , α	CH ₄ , p	C ₂ H ₂ , α	C ₂ H ₄ , α
	$\#^i_1$	$\#^i_2$	$\#^i_3$	$\#^i_4$
H ₂	1.9E16-3.9E18	1.3E16-4.9E18	1.8E09-1.0E12	7.1E06-2.0E14
CH ₄	1.3E18-1.9E18	1.2E18-1.8E18	7.4E14-1.2E14	7.1E13-2.5E14
C ₂ H ₂	2.3E12-2.3E19	1.5E14-4.7E15	3.9E17-5.9E17	2.0E16-1.1E17
C ₂ H ₄	4.3E15-2.5E17	5.2E15-1.3E16	1.4E16-2.3E16	2.6E17-3.8E17
C ₂ H ₆	1.5E16-5.1E16	1.3E16-6.2E16	6.7E13-1.1E14	1.2E16-3.2E16
C ₃ H ₄ (Propin)	3.4E16-2.1E19	6.5E16-2.9E19	2.0E17-1.8E19	1.1E15-1.6E17
C ₃ H ₄ (Allen)	1.3E16-4.4E18	2.9E16-5.2E18	1.7E16-1.1E19	1.6E13-1.8E16
n-C ₃ H ₆	6.1E14-3.2E17	1.2E15-4.2E17	2.5E13-7.8E18	8.0E15-6.1E16
c-C ₃ H ₆	3.0E18-1.8E19	3.2E18-2.0E19	6.3E18-3.2E18	4.4E15-2.2E17
C ₃ H ₈	1.4E19-3.5E19	1.6E18-8.5E18	2.8E18-7.0E19	2.2E15-4.8E17
n-C ₄ H ₁₀	1.1E18-3.1E18	1.3E18-3.5E18	2.2E17-5.1E17	1.6E19-3.8E19
i-C ₄ H ₁₀	1.2E14-2.2E17	8.2E13-3.0E17	3.3E12-7.3E18	9.7E14-1.1E15
C ₅ H ₁₂ (Dimethyl-Propan)	1.0E17-2.0E17	1.1E17-2.5E18	1.9E16-3.7E17	1.3E18-2.6E18
(n+i)-C ₅ H ₁₂	5.1E14-8.2E14	6.5E13-1.0E15	5.5E15-6.5E15	1.6E15-2.2E15
	$\#^{ii}_1$	$\#^{ii}_2$	$\#^{ii}_3$	$\#^{ii}_4$
C ₆ H ₁₄	$(9.5 \pm 2.0)E14$	$(2.5 \pm 0.3)E13$	$(1.7 \pm 0.2)E14$	$(3.7 \pm 0.4)E14$
C ₇ H ₁₆	$(3.1 \pm 0.4)E14$	$(1.3 \pm 0.2)E13$	$(5.5 \pm 0.6)E13$	$(8.2 \pm 0.8)E13$
C ₈ H ₁₈	$(3.1 \pm 0.3)E13$	$(0.8 \pm 0.2)E13$	$(3.5 \pm 0.4)E13$	$(9.1 \pm 0.8)E13$
C ₉ H ₂₀ +C ₁₀ H ₈	$(3.2 \pm 0.4)E13$	-	$(6.2 \pm 0.8)E14$	$(8.2 \pm 1.2)E13$
C ₁₀ H ₂₂	$(3.3 \pm 0.4)E13$	-	$(3.2 \pm 0.3)E13$	$(8.1 \pm 0.8)E13$
C ₁₁ H ₂₄	$(3.5 \pm 0.4)E13$	-	$(2.4 \pm 0.3)E13$	$(8.0 \pm 0.8)E13$
C ₁₂ H ₂₆	$(4.1 \pm 0.5)E13$	-	-	$(8.3 \pm 0.8)E13$
C ₁₃ H ₂₈	$(4.3 \pm 0.4)E13$	-	-	$(8.9 \pm 1.1)E13$
C ₁₄ H ₃₀	$(4.7 \pm 0.5)E13$	-	-	$(1.0 \pm 0.2)E14$
C ₆ H ₆	$(9.4 \pm 2.2)E14$	$(2.2 \pm 0.3)E13$	$(7.2 \pm 0.8)E15$	$(9.8 \pm 0.9)E14$
R-C ₆ H ₅	$(2.5 \pm 0.4)E13$	$(2.1 \pm 0.2)E13$	$(1.2 \pm 0.2)E15$	$(7.0 \pm 0.9)E14$
R-C ₁₁ H ₉	$(1.7 \pm 0.2)E13$	-	$(1.2 \pm 0.2)E14$	$(7.2 \pm 1.1)E13$
C ₁₄ H ₁₀	$(4.3 \pm 0.9)E13$	-	$(3.3 \pm 0.8)E13$	$(8.8 \pm 0.9)E13$
R-C ₁₄ H ₉	$(6.2 \pm 0.6)E13$	-	$(1.1 \pm 0.2)E13$	$(1.0 \pm 0.2)E14$

Die Gegenüberstellung der Aromaten-Ausbeuten der Tief- und Hochtemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen weist auf eine Temperaturabhängigkeit der Aromaten-Synthese hin, da Naphthalin/Azulen- und Phenanthren/Anthrazen-Moleküle in den Hochtemperatur-Experimenten ca. 10 mal häufiger als in den Tieftemperatur-Versuchen gebildet werden. Die Analyse der CD₄ und ¹³CH₄-Targets hinsichtlich der Nieder- und Hochdosen-Bestrahlungen ergibt eine mit zunehmender Dosis und steigender D₂/H₂-Elimination um bis zu 3 fach höhere Ausbeute der Naphthalin/Azulen-Moleküle (Tab. 5.14).

Ein Vergleich der in den ¹²C-H-Systemen synthetisierten aromatischen Spezies zeigt eine mit sinkendem H:C-Verhältnis der Edukte steigende Ausbeute aromatischer Moleküle um das bis zu 7 fache (Naphthalin/Azulen; Tab. 5.15). Dieses wird auch aus der Überlagerung des Naphthalin/Azulen-Molekularionen-Peaks mit dem der Nonan-Isomere deutlich (Tab. 5.13).

Tab. 5.14: Temperatur- und Dosisabhängigkeit der Aromaten-Synthese in den $^{13}\text{CH}_4$ -Targets. n_T bezeichnet das berechnete Verhältnis der in den Tieftemperatur- zu Hochtemperatur-Niederdosen-Experimenten gebildeten Moleküle, n_D das Verhältnis der in den Tieftemperatur-Niederdosen- zu -Hochdosen-Bestrahlungen synthetisierten Moleküle.

Substanzklasse	n_T	n_D
$^{13}\text{C}_6\text{H}_6$	(5 ± 2)	$>(1.2 \pm 0.3)$
$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_8$	(10 ± 4)	$>(2.8 \pm 0.8)$
$^{13}\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	(10 ± 2)	$>(1.2 \pm 0.3)$

Tab. 5.15: Vergleich der Ausbeuten aromatischer Moleküle in den Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen ^{12}C -H-haltiger Targets mit $n_{\alpha,p}$ (CH_4 -Target, Vergleich α und p bestrahlt), $n_{\alpha/\text{C}_2\text{H}_2}$ (Vergleich CH_4 - und C_2H_2 -Targets, α -Partikel bestrahlt) und $n_{\alpha/\text{C}_2\text{H}_4}$ (Vergleich CH_4 - und C_2H_4 -Targets, α -Partikel bestrahlt).

Spezies/System	$n_{\alpha,p}$	$n_{\alpha/\text{C}_2\text{H}_2}$	$n_{\alpha/\text{C}_2\text{H}_4}$
C_6H_6	(45 ± 16)	(0.15 ± 0.05)	(1 ± 0.3)
C_{10}H_8	-	(0.15 ± 0.05)	(0.25 ± 0.05)
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	-	(1.4 ± 0.6)	(0.5 ± 0.2)

5.2.4. FTIR-Spektroskopie

Die Bearbeitung der FTIR-Spektren wird in drei Schritten durchgeführt. Phase 1 analysiert die Absorptionsbanden qualitativ. In der zweiten Phase werden signifikante niedermolekulare Radikale und Moleküle mit bis zu zwei C-Atomen durch Integration ihrer IR-Absorptionen quantifiziert. Diese zeit- bzw. dosisabhängigen Konzentrationsverläufe bilden im linearen Bereich die Basis zu den Berechnungen der Produktionsraten $k(i,j)$, d.h. die Anzahl der pro MeV-Implantat im System j synthetisierten Spezies des Types i mit bis zu 2 Kohlenstoff-Atomen. Quantifizierungen der O_2 -dotierten Systeme sind ohne Aussagekraft, da insbesondere die integralen Absorptionskoeffizienten der Hydroxyl- (OH) und Carbonyl-Gruppen (C=O) konzentrations- und strukturabhängig sind und um bis zu zwei Dekaden variieren können. Quantitative Analysen dieser Targets beschränken sich folglich auf Kohlenwasserstoffe und das matrixisolierte O_2H -Radikal.

5.2.4.1. Qualitative Auswertung der FTIR-Spektren

^{12}C -H-Systeme

Abbildung 5.24 zeigt die IR-Spektren eines Tieftemperatur-Niederdosis-Experiments einer 9MeV α -Partikel-Bestrahlung des $^{12}CH_4$ -Systems vor dem Experiment (oben), des nach der Bestrahlung modifizierten Targets (mittig) und die nach der Sublimation des nicht umgesetzten Methans/Ethans bei $T \approx 60K$ zurückbleibenden Residuen (unten; vgl. Tab. 5.16-17).

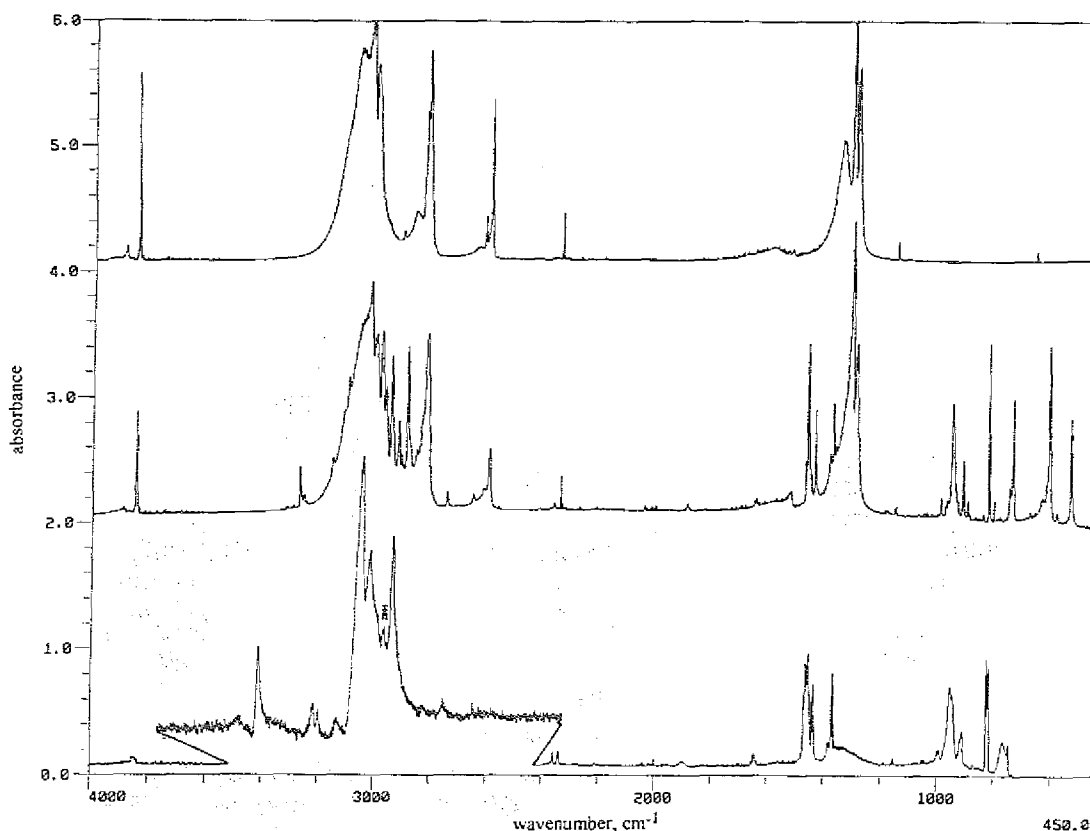


Abb. 5.24: IR-Spektren des $^{12}CH_4$ vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung mit 9MeV α -Partikel bzw. nach der Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60K$ (unten).

Tab. 5.16: Fundamental-, Kombinations- und Oberschwingungen des $^{12}\text{CH}_4$ bei 10K.

Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
$\nu_3 + \nu_4$	4349, 4324, 4328, 4314.2, 4302.5, 4299.5, 4307.8, 4283.3
$\nu_2 + \nu_3$	4527.1, 4537
$\nu_1 + \nu_4$	4201.2, 4203.5, 4206.2
$\nu_2 + 2\nu_4$	4113.7, 4120.6
$3\nu_4$	3890.6, 3847.6, 3851.8, 3843.1
ν_3	3114.5 (sh), 3061.4, 3028, 3023.3, 3019.5, 3014.5, 3003, 3000
$\nu_2 + \nu_4$	2864.6, 2831, 2824.8, 2816.7, 2815.4, 2805.7
$2\nu_4$	2642, 2614.3, 2599.1, 2594.4, 2591.9
ν_4	1596.1, 1350.7, 1309.2, 1303.5, 1298.6, 1295.5, 1293.6, 1290

Tab. 5.17: IR-Absorptionen charakteristischer organischer Struktureinheiten der in Abb.5.24 gezeigten Residuen.

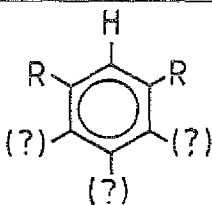
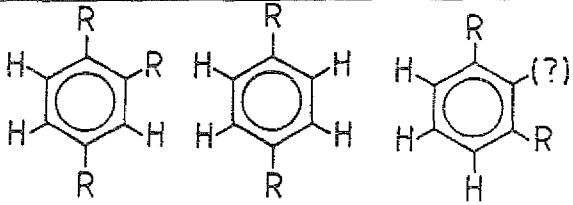
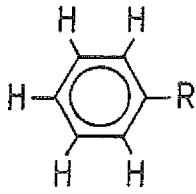
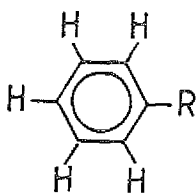
Nr.	Zuordnung	Schwingung (Wellenzahl, cm^{-1})
Spektrum nach der Bestrahlung		
1	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	$\nu_{\text{CH}}(\text{sp})$ (3278, 3230, 3293, 3258), $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (2136, 2134)
2	$\text{RHC}=\text{C}=\text{CHR}'$	$\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ (1934)
3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CRR}'$	$\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ (1923, 1918)
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHR}'$	$\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ (1943)
5	$=\text{CH}_2(\text{sp}^2)$	ν_{CH} (3098), $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1643, 1650), δ_{ip} (1417, 1419), δ_{op} (890, 897)
6	$-\text{CH}_3$	ν_{as} (2964, 2962, 2958, 2954), ν_{s} (2884), δ_{b} (1472), δ_{as} (1457, 1453, 1448), δ_{s} (1386, 1366)
7	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	δ_{s} (1386, 1366), Skelettschwingungen ν_2 (1172), ν_3 (1157), ν_4 (842)
8	$-\text{CH}_2-(\text{sp}^3)$	ν_{as} (2958, 2934, 2917), ν_{s} (2853), δ_{b} (1457)
9	$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (n=1,2)	rocking (782, n=1; 743, 749, n=2)
10	$-\text{CH}-(\text{sp}^3)$	ν (2898-3)
11	substituierte Zykloalkane C_nH_{2n} (n=6, 5, 4, 3(?))	Skelettschwingungen (n=6: 1026, 1007, 993, 975, 970, 898(?)); n=5: 939, 935, 898(?), 891(?); n=4: 926, 807; n=3: 817(?))
12	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (2167, 2214, 2227, 2239, 2248)
13	mono, o, m, p, 1.2.4-, 1.3.5-substituierte Benzole	Ringschwingungen: 1607, 1593, 1581, δ_{op} (870, 867: 1 freies H; 855, 842: 2 freie H), δ_{ip} (1110, 1086, 1073, 1066, 1053, 1044, 1039, 1026, 1039, 1026, 993, 975, 970: p und 1.2.4. subst.)
zusätzliche Banden nach erfolgter Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60\text{K}$		
14	$=\text{CH}_2(\text{sp}^2)$	ν_{CH} (3090, 3081.7, 3067)
15	$=\text{CH}(\text{sp}^2)$	ν_{CH} (3019)

Die nach der 9MeV α -Bestrahlung aufgenommenen IR Spektren zeigen eine Dominanz aliphatischer Absorptionen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Methyl- und Methylen-Gruppen. Die Skelettschwingungen der Alkane weisen auf eine Synthese stark verzweigter Kohlenwasserstoffe hin, da die für langkettige $(CH_2)_n$ -Einheiten mit $n > 6$ charakteristischen τ -Schwingungen um 720cm^{-1} fehlen und nur maximal $n=2$ detektiert werden. Ferner läßt die Feinstruktur der symmetrischen Deformationsschwingung der Methyl-Gruppen auf die Existenz tertiärer Butyl-Gruppen schließen. Substituierte Zykoalkane können vom Zylobutan bis zum Zylohexan anhand ihrer Skelett-Schwingungen detektiert werden. Die Existenz der Zylopropan-Derivate ist nicht gesichert, da die C-H-Valenzschwingungen fehlen. Die Synthese mono- und disubstituierte Ethin-Derivate kann über deren C-H-Valenzschwingungen und/oder $C \equiv C$ -Streckschwingungen abgesichert werden. Die Bildung olefinischer Gruppen wird durch Identifikation der $=CH_2(sp^2)$ -Streckschwingungen belegt. Mono-, di- und trisubstituierte Benzole können durch die charakteristischen δ_{ip} und δ_{op} Deformationsschwingungen bzw. Ringschwingungen zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Neben den Absorptionen des Ethans, Ethens und Ethins können Carben (CH_2 , 1109cm^{-1}), Methyl- (CH_3 , 609cm^{-1}), Ethyl- (C_2H_5 , 534cm^{-1}) und Vinyl-Radikale (C_2H_3 , 898cm^{-1}) identifiziert werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der 9MeV α -Bestrahlungen mit den Tieftemperatur-Niederdosen 7.3MeV Protonen-Experimenten (Abb. 5.25) zeigt qualitativ identische Spektren im Bereich der C-H-Streckschwingungen und hinsichtlich Ethan, Ethen, Ethin, Carben (CH_2) und den Methyl- (CH_3), Ethyl- (C_2H_5) bzw. Vinyl-Radikalen (C_2H_3). Die Bereiche aromatischer Deformationsschwingungen unterscheiden sich jedoch in der Intensität der 1073, 1065, 1052.7, 1044, 1026, 1017, 898 und 804cm^{-1} -Absorptionen: die ersten sechs für 1.4 und 1.2.4-substituierte Benzole charakteristischen Banden treten wie die für 3 freie aromatische H-Atome signifikante 804cm^{-1} Absorption in den mit Protonen bestrahlten Proben stärker auf. Die mit α -Partikeln bestrahlten Targets zeigen jedoch aufgrund der 898cm^{-1} -Absorption verstärkt isolierte aromatische Wasserstoff-Atome (Tab. 5.18).

Tab. 5.18: Vergleich benzolischer Substitutionsmuster in den IR-Spektren der mit 9MeV α -Partikel und 7.3MeV Protonen bestrahlten $^{12}CH_4$ -Festkörper (Tieftemperatur-Niederdosen-Experimente).

dominierend nach 9MeV α -Partikel	dominierend nach 7.3MeV Protonen
	
geringe Intensitätsunterschiede	
	

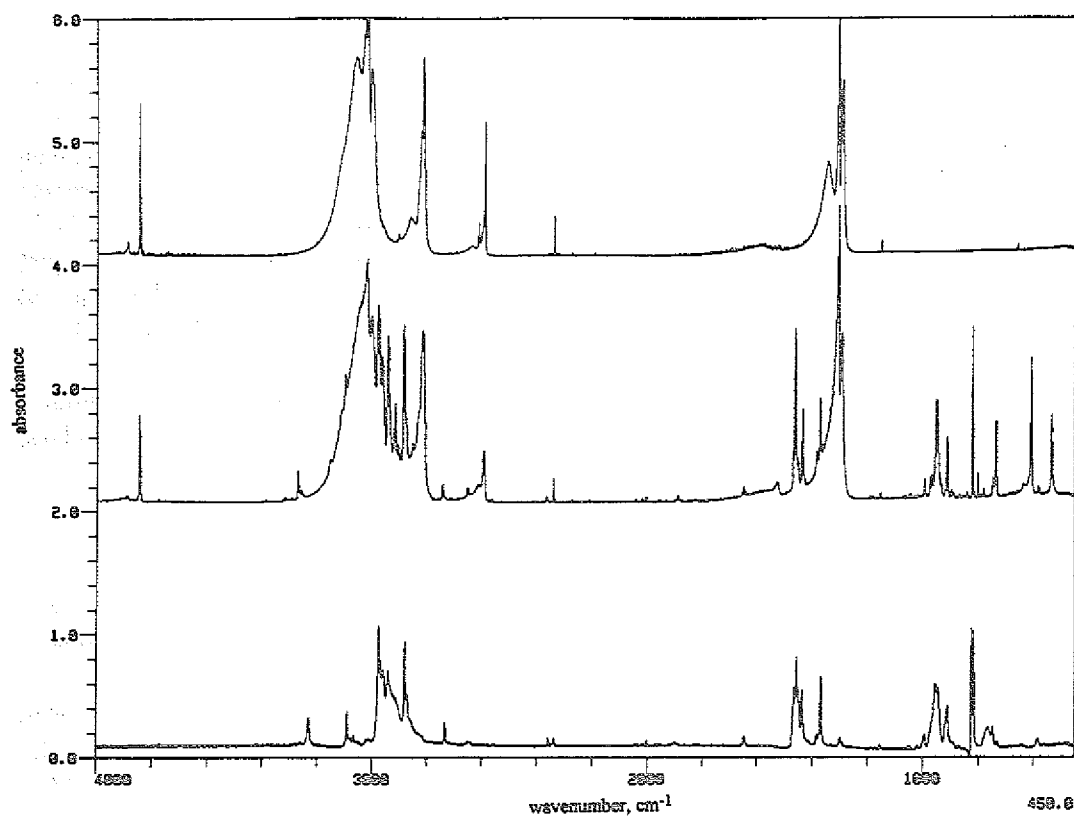


Abb. 5.25: IR-Spektren des $^{12}\text{CH}_4$ vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung mit 7.3MeV Protonen bzw. nach der Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60\text{K}$ (unten).

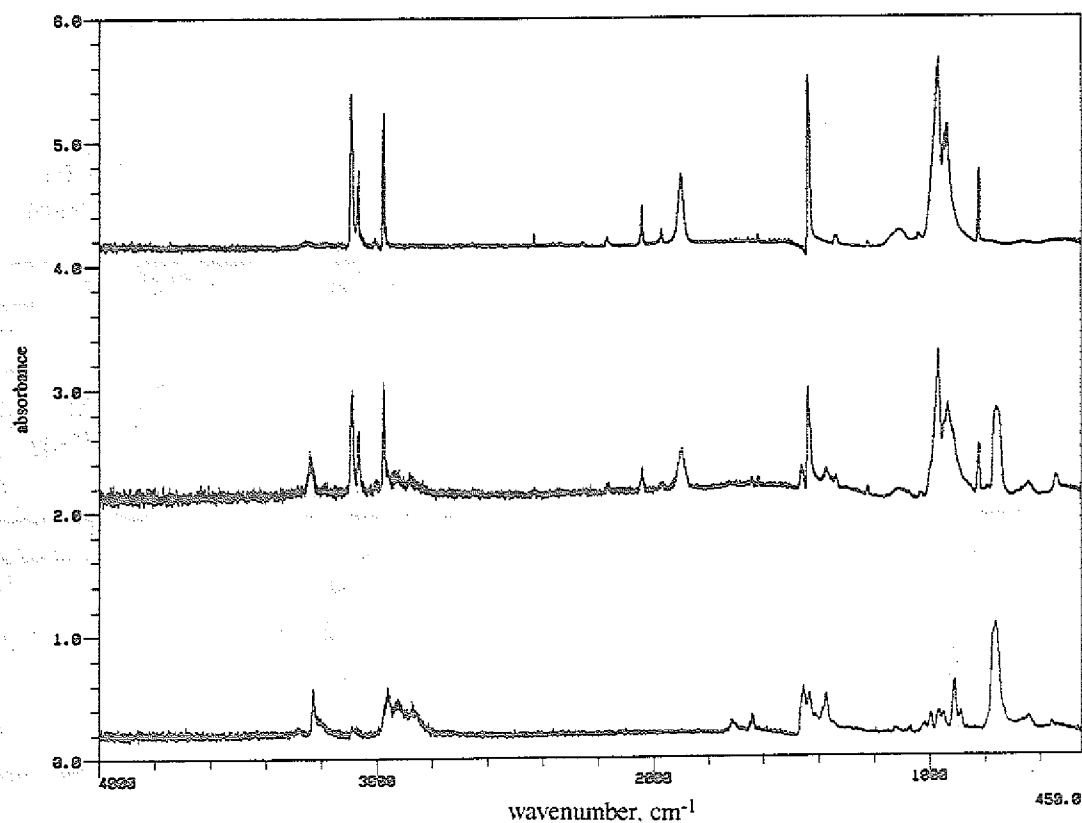


Abb. 5.26: IR-Spektren des C_2H_4 vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung bzw. nach der Ethen-Sublimation bei $T \approx 75\text{K}$ (unten).

Das IR-Spektrum des bestrahlten Ethens (Abb. 5.26, Tab. 5.59-20) zeigt neben den Ethan- ($\nu_9(822\text{cm}^{-1})$, $\nu_8(1464\text{cm}^{-1})$, $\nu_6(1374\text{cm}^{-1})$) und Ethin-Absorptionen ($\nu_1(3389\text{cm}^{-1})$, $\nu_3(3271\text{cm}^{-1})$, $\nu_5(736\text{cm}^{-1})$) typische Banden des Ethyl-Radikals $\nu_9(542\text{cm}^{-1})$, vgl. Tab. 5.19-20. Die in den Methan-Targets nachgewiesenen Methyl-Radikale und Carbene treten nicht auf. Das Fehlen des Vinyl-Radikals ist auf eine zu hohe Reaktivität in der Ethen-Matrix zurückzuführen, da C_2H_3 bisher nur in Edelgas- und Methan-Matrizen IR-spektroskopisch untersucht werden konnte. C_2H_5 -Radikale existieren jedoch. Im Vergleich zu den bestrahlten $^{12}\text{CH}_4$ -Festkörper können aufgrund des starken Untergrundes die intensitätsschwachen Valenzschwingungen $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ und $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ bzw. die aromatischen in-plane und out-of-plane Deformationsschwingungen nicht beobachtet werden. Die beobachtete Umsetzung des Ethens zu Alkyl-Resten und azetylenischen Strukturen wird durch Detektion der Methyl-/Methylen-Streckschwingungen und der Valenzschwingung $\nu(\text{C}-\text{H})$ gesichert.

Tab. 5.19: Intensivste Fundamental-, Kombinations- und Oberschwingungen des C_2H_4 bei 10K.

Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
ν_9	3113
$\nu_2+\nu_{12}$	3073
ν_{12}	1438
ν_7	951

Tab. 5.20: IR-Absorptionen charakteristischer organischer Struktureinheiten der in Abb.5.26 gezeigten Residuen.

Nr.	Zuordnung	Schwingung (Wellenzahl, cm^{-1})
Spektrum nach der Bestrahlung		
1	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	$\nu_{\text{CH}}(\text{sp}) (3231)$
2	$=\text{CH}_2(\text{sp}^2)$	$\nu_{\text{CH}}(3085, 3073)$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}(1642, 1647)$, $\delta_{\text{ip}}(1419)$ $\delta_{\text{op}}(893)$
3	$-\text{CH}_3$	$\nu_{\text{as}}(2963)$, $\nu_{\text{s}}(2871)$, $\delta_{\text{p}}(1472)$, $\delta_{\text{as}}(1457)$, $\delta_{\text{s}}(1375)$
4	$-\text{CH}_2-(\text{sp}^3)$	$\nu_{\text{as}}(2928)$, $\nu_{\text{s}}(2852)$
5	$-\text{CH}-(\text{sp}^3)$	$\nu(2898-3)$
6	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(2167, 2214, 2227, 2239, 2248)$
zusätzliche Banden nach erfolgter Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60\text{K}$		
7	$=\text{CH}_2(\text{sp}^2)$	$\nu_{\text{CH}}(3240)$

Im Gegensatz zu den Tieftemperatur-Niederdosen-Methan- und -Ethen-Bestrahlungen dominieren im IR-Spektrum des Ethin-Versuchs azetylenische Absorptionen der C-H-Streckschwingungen monosubstituierter Ethine und olefinischer C-H-Streckschwingungen des Ethens (Abb. 5.27, vgl. Tab. 5.20-21). Die damit korrespondierende starke Abnahme der C_2H_2 -Fundamentalschwingungen kann durch Umsetzung der Ethin-Monomere zu den massenspektrometrisch detektierten, eventuell partiell hydrierten, Dimeren, Trimeren und Tetrameren des Ethins erklärt werden. Dieses wird auch durch die IR-spektroskopisch kontrollierte Aufheizphase und Abnahme der $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung unter gleichzeitigem Auftreten in den Massenspektren sichtbar. Das im Vergleich zum Methan- und Ethen-Target verminderte H:C-Verhältnis des Ethin-Targets reduziert die Ausbeute der Alkane. Methyl-, bzw. Ethyl-Radikale und Carben sind nicht nachzuweisen. Die δ_{op} und δ_{ip} Schwingungen aromatischer Systeme sichern die Existenz di-, tri- und tetrasubstituierter Benzole. Die 855cm^{-1} -Absorption charakterisiert isolierte H-Atome in Naphthalin-Systemen.



Abb. 5.27: IR-Spektren des C_2H_2 vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung bzw. nach der Ethin-Sublimation bei $T \approx 75K$ (unten).

Tab. 5.21: Intensivste Fundamental-, Kombinations- und Oberschwingungen des C_2H_2 bei 10K.

Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
ν_1	3373
ν_3	3270/3272
ν_2	1963
$\nu_4 + \nu_5$	1331
ν_5	736
ν_4	631

Tab. 5.22: IR-Absorptionen charakteristischer organischer Struktureinheiten der in Abb.5.27 gezeigten Residuen.

Nr.	Zuordnung	Schwingung (Wellenzahl, cm^{-1})
1	$H-C \equiv C-R$	$\nu_{CH(sp)}$ (3283, 3281, 3229, 3219), $\nu_{C \equiv C}$ (2137, 2116, 2110, 2087), $\delta_{H-C \equiv}$ (642)
2	$CH_2=C=CRR'$ $=CH_2$	$\nu_{C=C=C}$ (1926, 1918) $\nu_{CH(sp^2)}$ (3084), δ_{ip} (1407, 1418)
3	$=CH(\text{aromatisch}/sp^2)$	ν_{CH} (3040-30), $\nu_{C=C}$ (1643, 1650), δ_{ip} (1417, 1419), δ_{op} (890, 897)
4	di-, tri- und tetra-substituierte Benzole	1365, 1280, 1265, 1233, 1093, 1081, 1036, 1004, 997, 975, 929, 855, 756
5	$CH_2=C=CHR'$	$\nu_{C=C=C}$ (1958)
6	$CH, sp^3 (?)$	breite Absorption 3000-2700: 2984, 2933, 2924

Abweichend gegenüber den Niederdosen-Bestrahlungen der Methan- und Ethen-Targets liegen nach der Aufheizphase der Ethin-Versuche bei 293K stabile, gelblich, rötliche Residuen vor. Abb. 5.28 zeigt den C-H-Streckschwingungsbereich der Residuen. Die 3356cm^{-1} und 3292cm^{-1} -Banden charakterisieren die $\nu(\equiv\text{C-H})$ -Streckschwingung, 3078cm^{-1} olefinische CH_2 -Gruppen und 3024cm^{-1} mit 1005.5cm^{-1} , 1023cm^{-1} , 978cm^{-1} , 961.6cm^{-1} , 940cm^{-1} und 919.3cm^{-1} hochanellierte Aromaten mit isolierten H-Atomen. Die 1005.5cm^{-1} und 1023cm^{-1} -Absorptionen treten besonders in Chrysenen, Perylenen, Benzo[α]-Perylenen, Pentacenen und Coronenen auf. Die 2974cm^{-1} , 2915cm^{-1} und 2843cm^{-1} -Banden sind für Methyl- und Methylen-Gruppen charakteristisch.

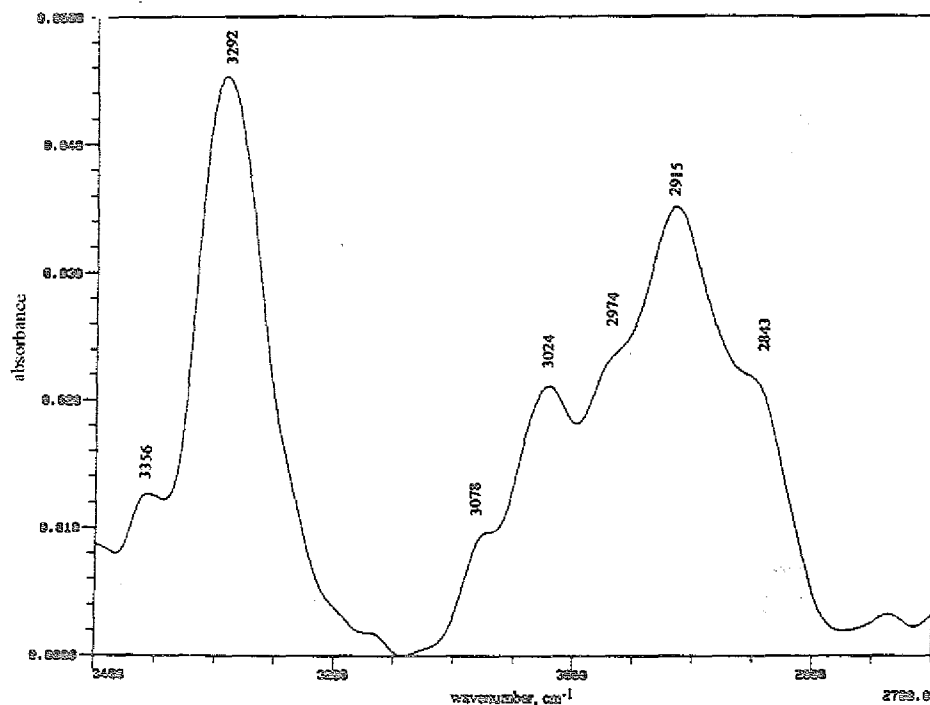


Abb. 5.28: Streckschwingungsbereich der H-C-Schwingungen der bei 293K stabilen Residuen der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des Ethins.

$^{13}\text{C-H}$ -Systeme

Die IR-Spektren der Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen des $^{13}\text{CH}_4$ zeigen erwartungsgemäß im Vergleich zum $^{12}\text{CH}_4$ identische funktionelle Gruppen und niedermolekulare Spezies (<3 C-Atome) (Abb. 5.29, vgl. Tab. 5.23-24) und belegen somit die Zuordnung der IR-Absorptionen. Literaturdaten Per- ^{13}C -substituierter Zykloalkane, Allene und substituierter Benzole lagen zum direkten Vergleich nicht vor.

Tab. 5.23: Selektive Fundamental-, Kombinations und Oberschwingungen des $^{13}\text{CH}_4$ bei 10K.

Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
$\nu_3 + \nu_4$	4283
$\nu_1 + \nu_3$	4193
$3\nu_4$	3825

Tab. 5.24: IR-Absorptionen charakteristischer organischer Struktureinheiten der in Abb.5.29 gezeigten Residuen.

Nr.	Zuordnung	Schwingung (Wellenzahl, cm ⁻¹)
Spektrum nach der Bestrahlung		
1	H- ¹³ C≡ ¹³ C-R	$\nu_{CH(sp)}$ (3264, 3251, 3248, 3220)
2	= ¹³ CH ₂ (sp ²)	ν_{CH} (3084, 3077, 3035), $\nu_{C=C}$ (1643, 1650), δ_{ip} (1417, 1419), δ_{op} (890, 897)
3	- ¹³ CH ₃	ν_{as} (2969, 2962, 2958), ν_s (2880), δ_{as} (1464, 1454), δ_s (1361, 1360)
4	- ¹³ C(¹³ CH ₃) ₂ -	δ_s (1386, 1366), Skelettschwingungen ν_3 (1135), ν_4 (824, 820, 816)
5	- ¹³ CH ₂ - (sp ³)	ν_{as} (2951, 2930), δ_b (1433)
6	-(¹³ CH ₂) _n - ¹³ CH ₃ (n=1,2)	rocking (764 n=1; 745, n=2)
7	- ¹³ CH-(sp ³)	ν (2880)
8	¹³ R- ¹³ C≡ ¹³ C- ¹³ R'	$\nu_{C\equiv C}$ (2156, 2177, 2087, 2201)
9	substituierte Benzole	1030, 1028, 1026, 835, 793
10	¹³ CH ₂ (Carben)	ν_2 (1108)
11	¹³ CH ₃ -Radikal	ν_2 (604)
12	¹³ C ₂ H ₅ -Radikal	ν_9 (531)
13	¹³ C ₂ H ₃ -Radikal	ν_7 (892)
14	¹³ C ₂ H ₂	ν_3 (3261), ν_5 (735)
15	¹³ C ₂ H ₄	ν_7 (956)
16	¹³ C ₂ H ₆	ν_8 (1460), ν_6 (1366), ν_9 (820)
zusätzliche Banden nach erfolgter Methan/Ethan-Sublimation bei T ≈ 56K		
17	= ¹³ CH ₂ (sp ²)	ν_{CH} (3076)
18	= ¹³ CH(sp ²)	ν_{CH} (3034)

Die IR-Spektren der Hochtemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des ¹³CH₄-Targets sind in Abbildung 5.30 zusammengestellt. Die nach der Bestrahlung aufgenommenen Spektren zeigen im Vergleich zu den Tieftemperatur-Experimenten weder charakteristische Absorptionen der Radikale noch signifikante Banden der Ethin- und Ethen-Moleküle. Die in der ersten 6min (10K) synthetisierten Radikale werden mit steigender Temperatur zur Diffusion befähigt (Rekombination bzw. Addition an ungesättigte Verbindungen) und/oder gelangen mit der sublimierenden Methan-Matrix in die Gasphase. Die Ethan-, Ethen-, und Ethin-Moleküle können mit den Radikalen reagieren und/oder werden in der weiteren Bestrahlungsphase zu höhermolekularen Spezies komplexiert.

Die Tieftemperatur-Hochdosen-Bestrahlungen der ¹³CH₄-Festkörper zeigt im Vergleich zu den Niederdosen-Experimenten erwartungsgemäß in der ersten Versuchsphase bis D*=(30±2)eV identische FTIR-Spektren (Abb. 5.31). Mit zunehmender Dosis steigen die IR-Absorptionen der Ethan- und Ethen-Moleküle kontinuierlich an. Die fortschreitende Komplexierung des Festkörpers wird durch erstmaliges Auftreten der für t-Butyl-Gruppen ¹³C(¹³CH₃)₃ signifikanten Skelettschwingungen (ν_2 =1247cm⁻¹, ν_3 =1238cm⁻¹) bei D*=(65±5)eV deutlich. Die Gasphasendetektion der niedermolekularen Spezies Ethan, Ethen und Ethin korrespondiert mit der Nichtexistenz dieser Moleküle im IR-Spektrum nach dem Druckstoß. Im IR-Spektrum dominieren die zurückbleibenden höhermolekularen Spezies.

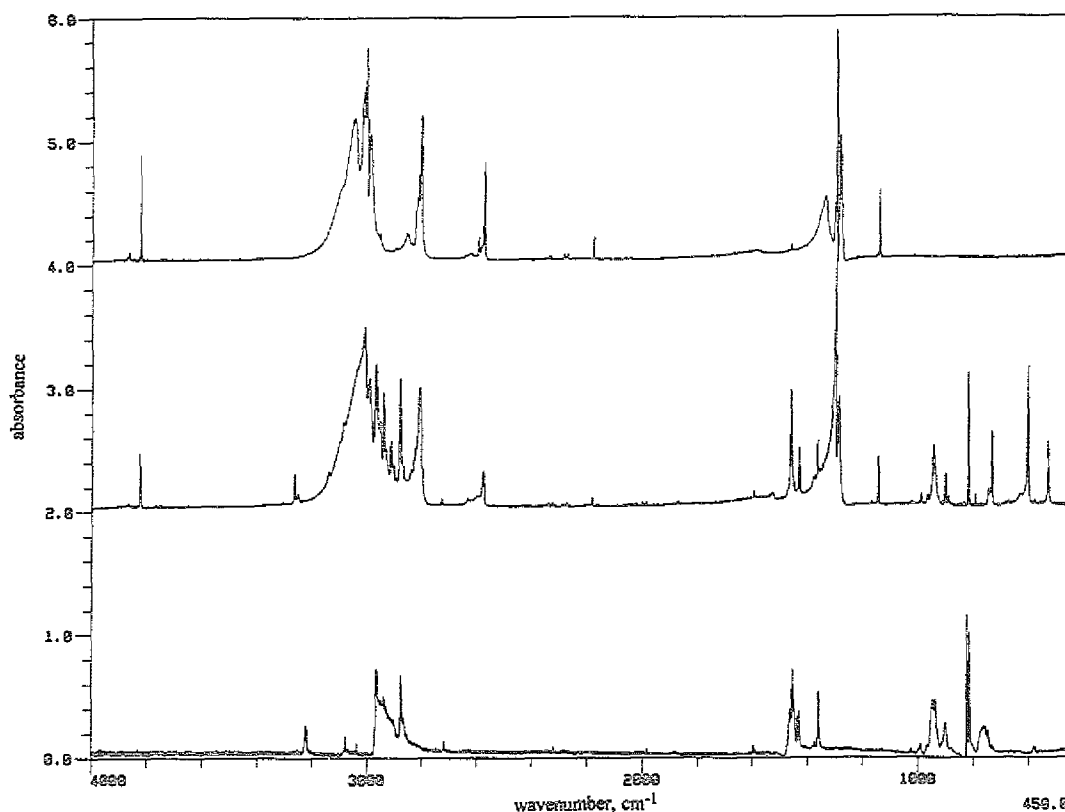


Abb. 5.29: IR-Spektren des $^{13}\text{CH}_4$ vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung bzw. nach der Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60\text{K}$.

C-D-Systeme

Abb. 5.32 zeigt die IR-Spektren einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CD_4 -Targets vor dem Experiment (oben), nach der Bestrahlung (mittig) und der in der Aufheizphase nach der Sublimation des Methans/Ethans bei $T \approx 60\text{K}$ zurückbleibenden Residuen (unten; vgl. Tab. 5.25-26).

Tab. 5.25: Fundamental-, Kombinations- und Oberschwingungen des CD_4 bei 10K.

Schwingung	Wellenzahl, cm^{-1}
$2\nu_3$	4479.5, 4477, 4505
$\nu_3 + 2\nu_4$	4222(+ ν_1), 4217.9(+ ν_1), 4195
$\nu_3 + \nu_4$	3236, 3277(+ ν_1), 3287(+ ν_1)
$\nu_1 + \nu_4$	3092.2, 3086.6
$3\nu_4$	2930, 2926.7, 2925
ν_3	2255, 2249, 2238, 2232, 2217.8, 2290(+ ν_1)
$2\nu_4$	1975, 1973.6, 2002(+ ν_1)
ν_4	1000, 998, 996, 993, 989.6, 987.6, 985, 982

Das bei 10K nach der Bestrahlungsphase aufgenommene IR-Spektrum zeigt in Analogie zu den $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ -Targets neben per-deutertem Ethan, Ethen, Ethin, Methyl-, den Vinyl- und Ethyl-Radikalen eine Dominanz aliphatischer Methyl- und Methylen-Absorptionen. Im Gegensatz zu den C-H-Systemen treten im C-D-Target jedoch eine nur geringere Anzahl an Alkylabsorptionen auf, so daß diese Studien die massenspektrometrischen Ergebnisse einer niedermolekularen Alkan-Synthese untermauern.

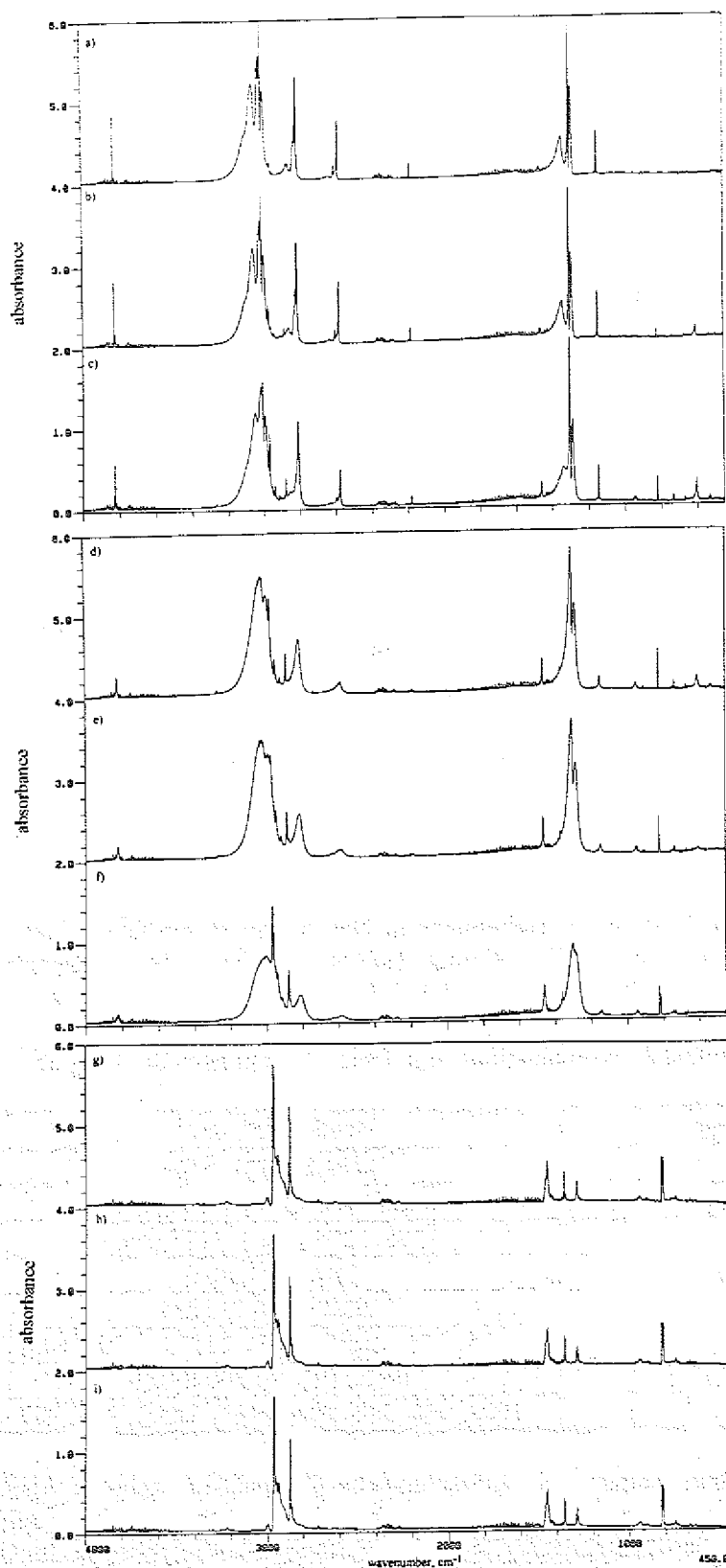


Abb. 5.30: IR Spektren einer Hochtemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des $^{13}\text{CH}_4$ -Targets: a) $^{13}\text{CH}_4$ (10K), b) 0-6min (10K), c) 6-12min (10-22K), d) 12-18min (22-34K), e) 18-24min (24-46K), f) 24-30min (46-50K), g) 30-36min (50K), h) 54-60min (50K) und i) Äquilibrierungsphase (10K).

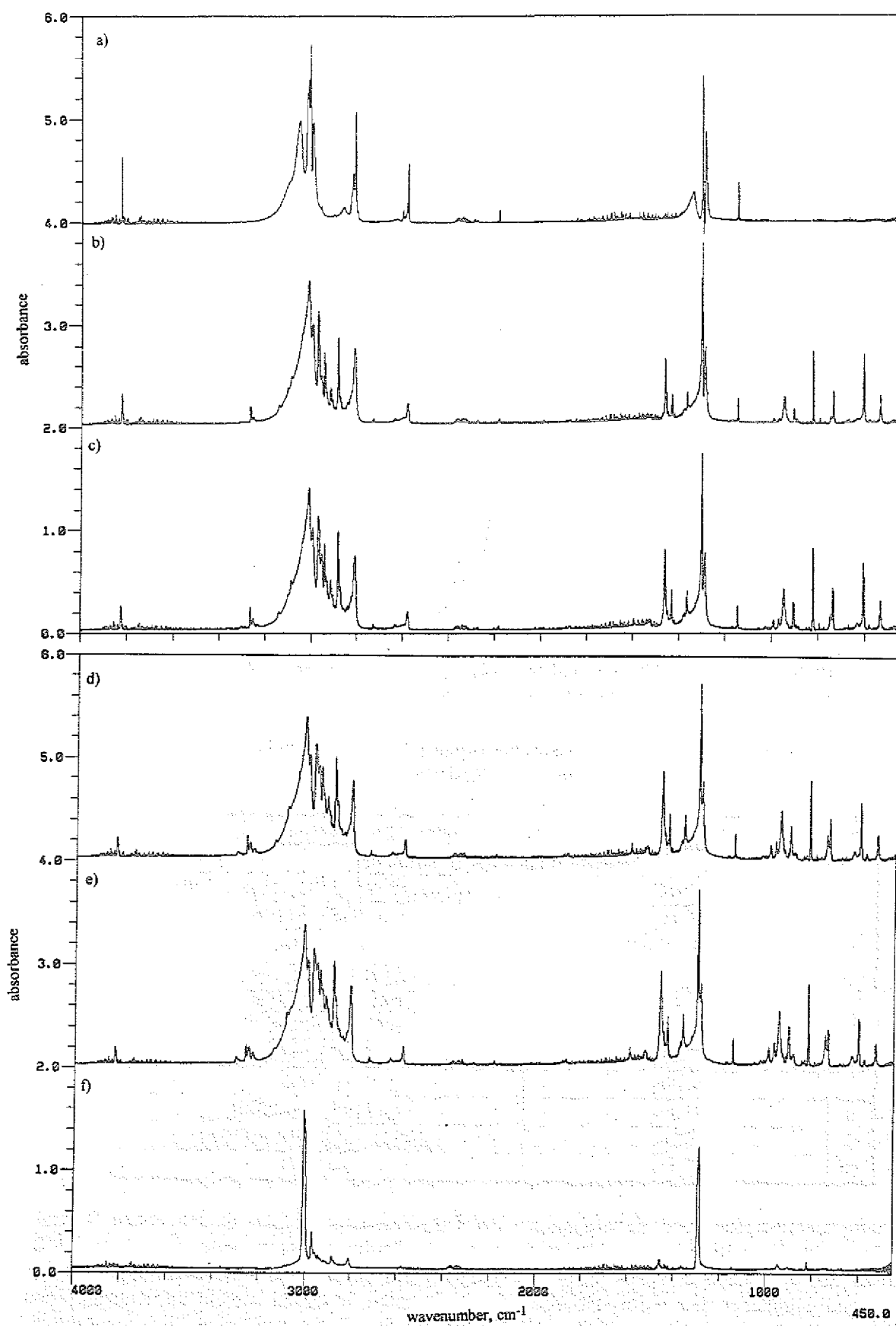


Abb. 5.31: IR Spektren einer Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung des $^{13}\text{CH}_4$ -Targets: a) $^{13}\text{CH}_4$, b) nach $D^*=(30\pm3)\text{eV}$, c) nach $D^*=(60\pm6)\text{eV}$, d) nach $D^*=(90\pm9)\text{eV}$, e) vor dem Druckstoß und f) nach dem Druckstoß.

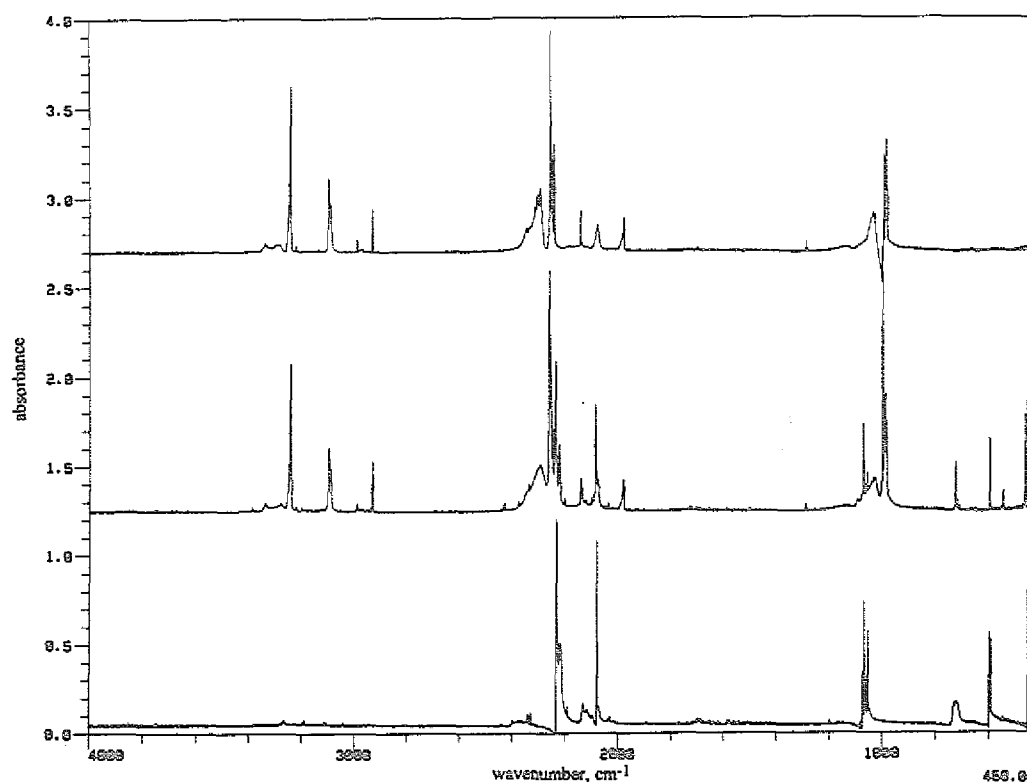


Abb. 5.32: IR-Spektren des CD_4 vor (oben, 10K) und nach (mittig, 10K) der Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung bzw. nach der Methan/Ethan-Sublimation bei $T \approx 60\text{K}$.

Tab. 5.26: IR-Absorptionen charakteristischer organischer Struktureinheiten der in Abb.5.32 gezeigten Residuen.

Nr.	Zuordnung	Schwingung (Wellenzahl, cm^{-1})
Spektrum nach der Bestrahlung		
1	$\text{D-C}\equiv\text{C-R}$	$\nu_{\text{CD(sp)}}$ (2395, 2336, 2348, 2340),
2	$-\text{CD}_3$	ν_{as} (2218), δ (1062)
3	$-\text{CD}_2-$ (sp^3)	ν_{as} (2116), ν_s (2032, 2028, 2017)
4	C_2D_6	ν_7 (2232), ν_5 (2081)
5	C_2D_4	ν_7 (722), ν_{12} (1069)
6	C_2D_2	ν_3 (2427), ν_5 (543)
7	C_2D_3	ν_7 (705)
8	C_2D_5	ν_1 (2197), ν_3 (2046)
9	CD_3	ν_2 (460), ν_3 (2372), ν_4 (1024)
10	C_2D_2	ν_2 (847)

Die Tieftemperatur-Hochdosen-Bestrahlungen der CD_4 -Festkörper zeigen in den ersten Bestrahlungsphasen bis $D^*=(30\pm 2)\text{eV}$ im Vergleich zu den Niederdosen-Experimenten identische FTIR-Spektren. Mit zunehmender Dosis steigt die Synthese des Ethans und Ethens kontinuierlich an. Abweichend gegenüber den $^{13}\text{CH}_4$ -Hochdosen-Experimenten, in denen sowohl die Konzentration des Ethins, als auch der Radikale $^{13}\text{CH}_3$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_5$ und $^{13}\text{C}_2\text{H}_3$ ein Konzentrations-Maximum durchlaufen und bis zum Druckstoß um (10-20)% abnehmen, ist dieser Konzentrationsverlauf im CD_4 -Target jedoch nur für CD_3 gültig. Im IR-Spektrum dominieren nach dem Druckstoß die höhermolekularen Spezies.

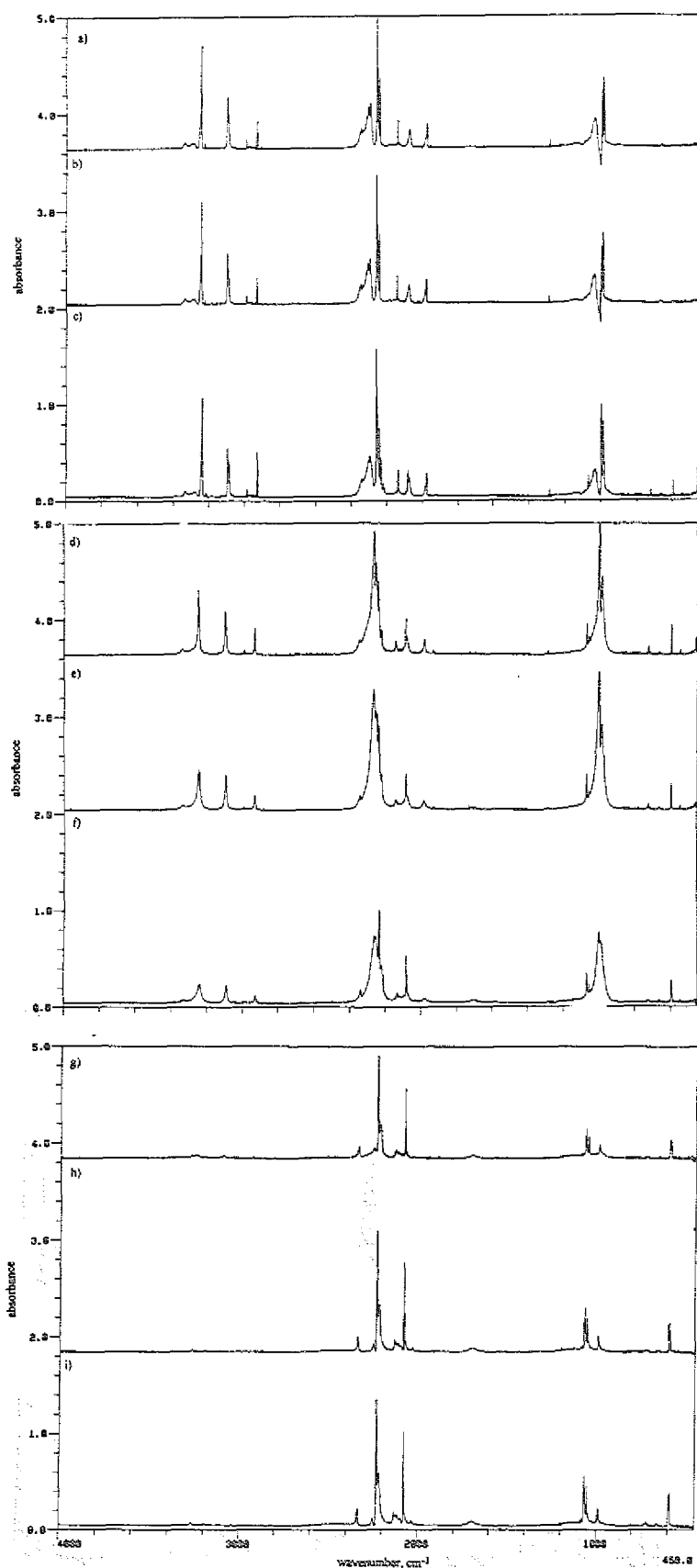


Abb. 5.33: IR Spektren einer Hochtemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CD_4 -Targets: a) CD_4 (10K), b) 0-6min (10K), c) 6-12min (10-22K), d) 12-18min (22-34K), e) 18-24min (24-46K), f) 24-30min (46-50K), g) 30-36min (50K), h) 54-60min (50K) und i) Äquilibrierungsphase (10K).

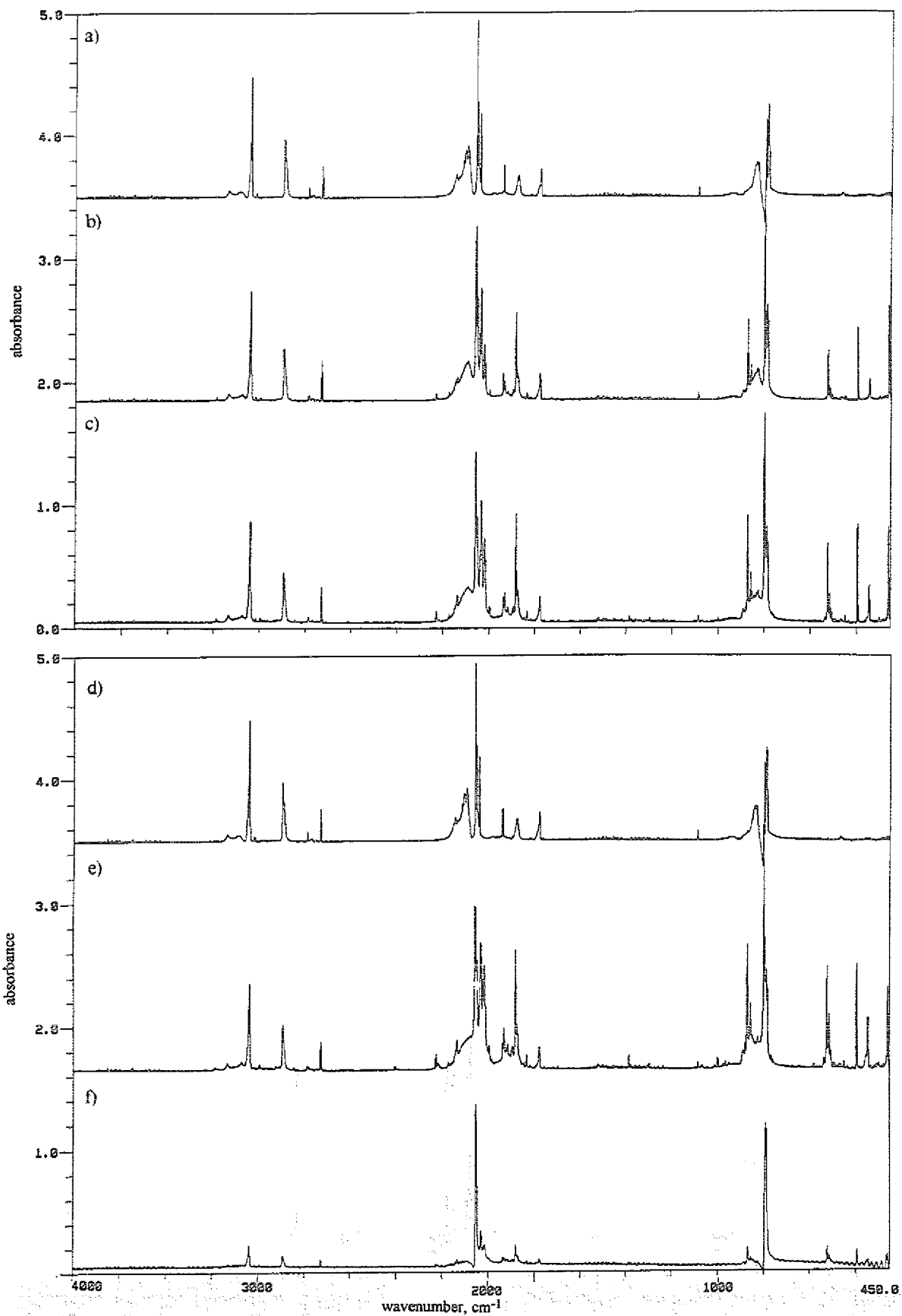


Abb. 5.34: IR-Spektren einer Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung eines CD₄-Targets: a) CD₄, b) nach $D^*=(30\pm3)$ eV, c) nach $D^*=(60\pm6)$ eV, d) nach $D^*=(90\pm9)$ eV, e) vor dem Druckstoß und f) nach dem Druckstoß.

Gekreuzte C-D- und C-H-Systeme

Die Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des CD_4/CH_4 -Systems zeigt erwartungsgemäß die Absorptionsbanden der in den Einzel-Targets synthetisierten Spezies (CD_2 , CD_3 , C_2D_2 , C_2D_3 , C_2D_4 , C_2D_5 , C_2D_6 , CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6). Die detektierten HD-substituierten Produkte geben wertvolle mechanistische Hinweise auf die bei (10-15)K ablaufenden Reaktionen. So beweisen die mit zunehmender Dosis (Sekundärprodukte) auftretenden Absorptionen des CH_2D (563cm^{-1}), CHD_2 (513cm^{-1}) und CHD_3 ($\nu_{4a}=998.2\text{cm}^{-1}$, $\nu_2=1284.7\text{cm}^{-1}$; Abb. 5.35) eine mit steigender Bestrahlungszeit und Konzentration der Methyl-Radikale, der H/D-Atome und der Carbene einsetzende Radikal-Rekombination des CH_2 mit H-Atomen und die radiolytische Bildung des Carbens aus den Methyl-Radikalen.

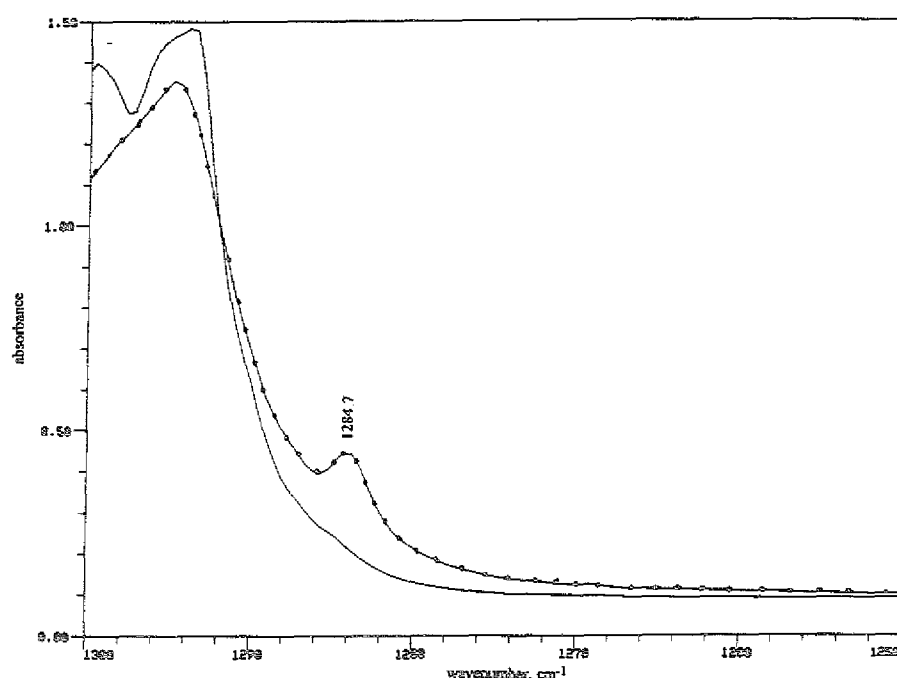


Abb. 5.35: Absorptionen des CHD_3 der ν_2 -Schwingung (1284.7cm^{-1}) nach einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung des CD_4/CH_4 -Systems (---) und im Edukt (—).

CH_4/O_2 - und CD_4/O_2 -Systeme

Abb. 5.36 stellt die IR-Spektren des CH_4/O_2 -Systems zusammen. Die Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung zeigt neben den in den reinen CH_4 -Versuchen auftretenden Absorptionen die aus der Reaktion der H-Atome mit dem O_2 resultierenden ν_2 - und ν_3 -Schwingungen des O_2H -Radikals bei 1400.8cm^{-1} bzw. 1102cm^{-1} . Mit zunehmender Dosis und entsprechendem O_2 -Umsatz korreliert die Analyse der OH-Valenzschwingungen im Bereich von $3750\text{--}3650\text{cm}^{-1}$ mit einem Übergang der bei geringen Dosen matrix-isolierten Träger der OH-Gruppen zu komplexeren Aggregationen der OH-Gruppen: bis zu $D^*=(6\pm 1)\text{eV}$ treten nur Absorptionen di-, tri- und tetramerer OH-Gruppen auf ($3724\text{--}3708\text{cm}^{-1}$, 3693cm^{-1} , Abb. 5.37a), die bei $D^*>10\text{eV}$ zu polymeren Aggregaten umgesetzt werden (3687cm^{-1}), Abb. 5.37b). Für $D^*>90\text{eV}$ treten keine di-, tri-, und tetrameren OH-Aggregate auf (Abb. 5.37c,d).

Die Träger der OH-Valenzschwingungen konnten sowohl in den Tief- als auch Hochtemperatur-Experimenten anhand der $\nu_{(C=O)}$ -Schwingung als Carbonsäuren (1715cm^{-1}), der $\nu_{(C-O)}$ -Schwingungen als primäre ($1051\text{-}1047\text{cm}^{-1}$), sekundäre ($1110\text{-}1115\text{cm}^{-1}$) und tertiäre ($1156\text{-}1159\text{cm}^{-1}$) Alkohole und der ν_2 -Deformationsschwingung ($1585\text{-}1593\text{cm}^{-1}$) als H_2O identifiziert werden. Die nach den Tieftemperatur-Bestrahlungen noch vorhandene Methan-Matrix verhindert eine Aggregation zu H_2O -Mikrokristalliten. Diese werden jedoch in den Hochtemperatur-Experimenten anhand der ν_L -Gitterschwingung (795cm^{-1}) nachgewiesen (Abb. 5.36b). H_2O -Kontaminationen hingegen sind auszuschließen, da die vor der Bestrahlung aufgenommenen IR-Spektren keine IR-Absorptionen des H_2O zeigen. Zumal zeigt die Hochtemperatur-Bestrahlung eines CD_4/O_2 -Systems nach der Kühlung auf 10K im Bereich von $2650\text{-}2400\text{cm}^{-1}$ eine für polymere OD-Aggregate charakteristische breite Absorptionsbande der $\nu_{(OD)}$ -Valenzschwingungen, Abb. 5.38.

Abweichend gegenüber den bestrahlten reinen Methan-Systemen bleiben in allen CH_4/O_2 -Experimenten bei 293K stabile, 0,5-5% der ursprünglichen Targetmasse enthalten Residuen auf den Silber-Einkristallscheiben zurück. Alle IR-Spektren der Residuen zeigen eine Dominanz aliphatischer Absorptionen der Methyl- (2961cm^{-1} , 2875cm^{-1} , 1449cm^{-1} , 1378cm^{-1}) und Methylen-Gruppen (2931cm^{-1} , 2852cm^{-1} , 1449cm^{-1} , Abb. 5.39). Die Analyse der bei 747cm^{-1} und 726cm^{-1} auftretenden τ -Schwingungen ergibt maximal drei zum $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ verknüpfte Methylen-Einheiten. Der Sauerstoff kann in Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen bzw. Carbonsäuren nachgewiesen werden.

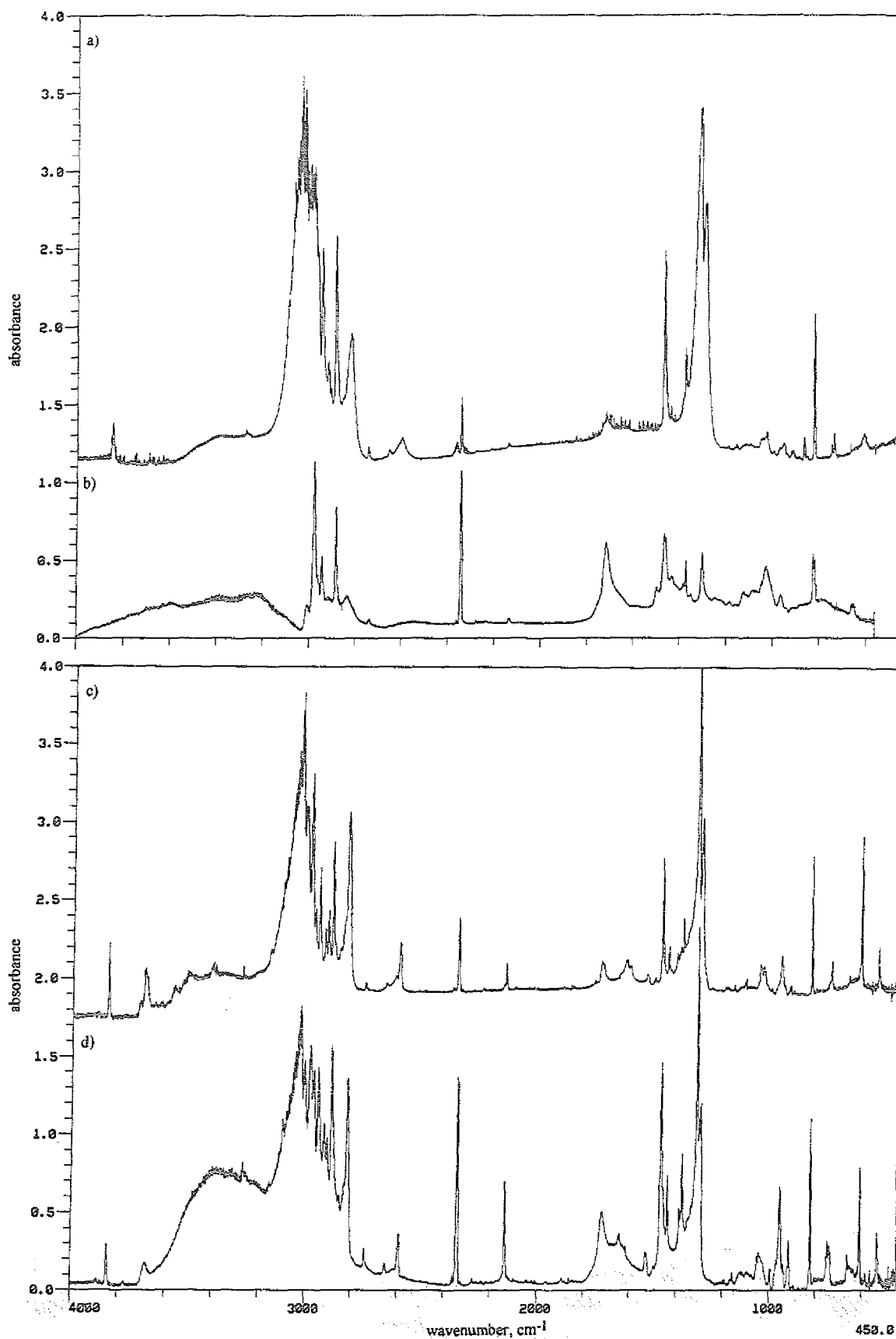


Abb. 5.36: IR-Spektren der bestrahlten CH_4/O_2 -Systeme bei 10K: a) Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung, b) Hochtemperatur-Niederdosis-Bestrahlung, c) Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung nach $D^*=(30\pm6)\text{eV}$ und d) Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung bei $D^*=(154\pm13)\text{eV}$.

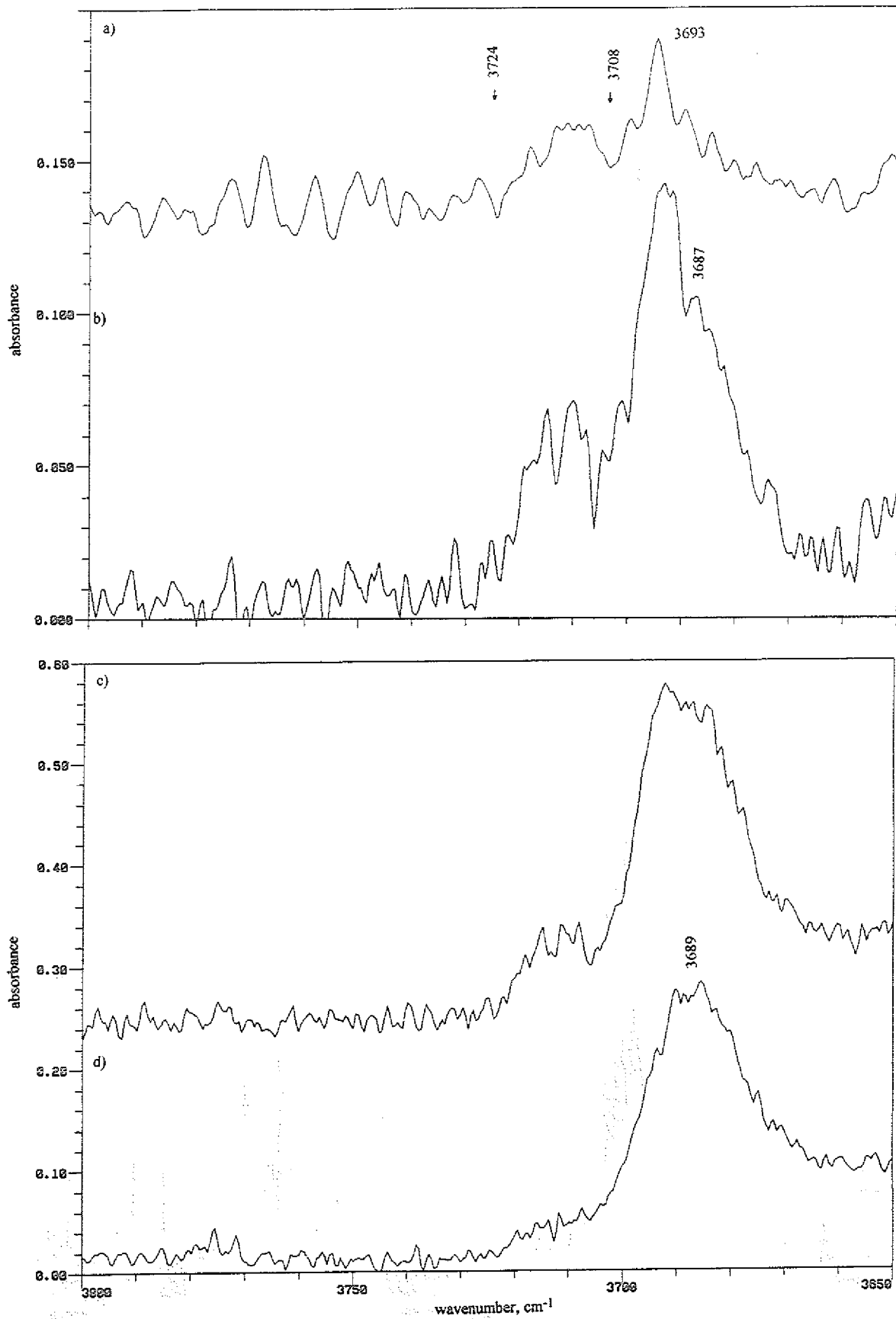


Abb. 5.37: Übergang der di-, tri- und tetrameren OH-Aggregate zu polymeren Aggregaten in der Tieftemperatur-Hochdosis-Bestrahlung des Systems CH_4/O_2 : a) $D^* = (6 \pm 1) \text{ eV}$, b) $D^* = (12 \pm 2) \text{ eV}$, c) $D^* = (45 \pm 7) \text{ eV}$, d) $D^* = (90 \pm 10) \text{ eV}$.

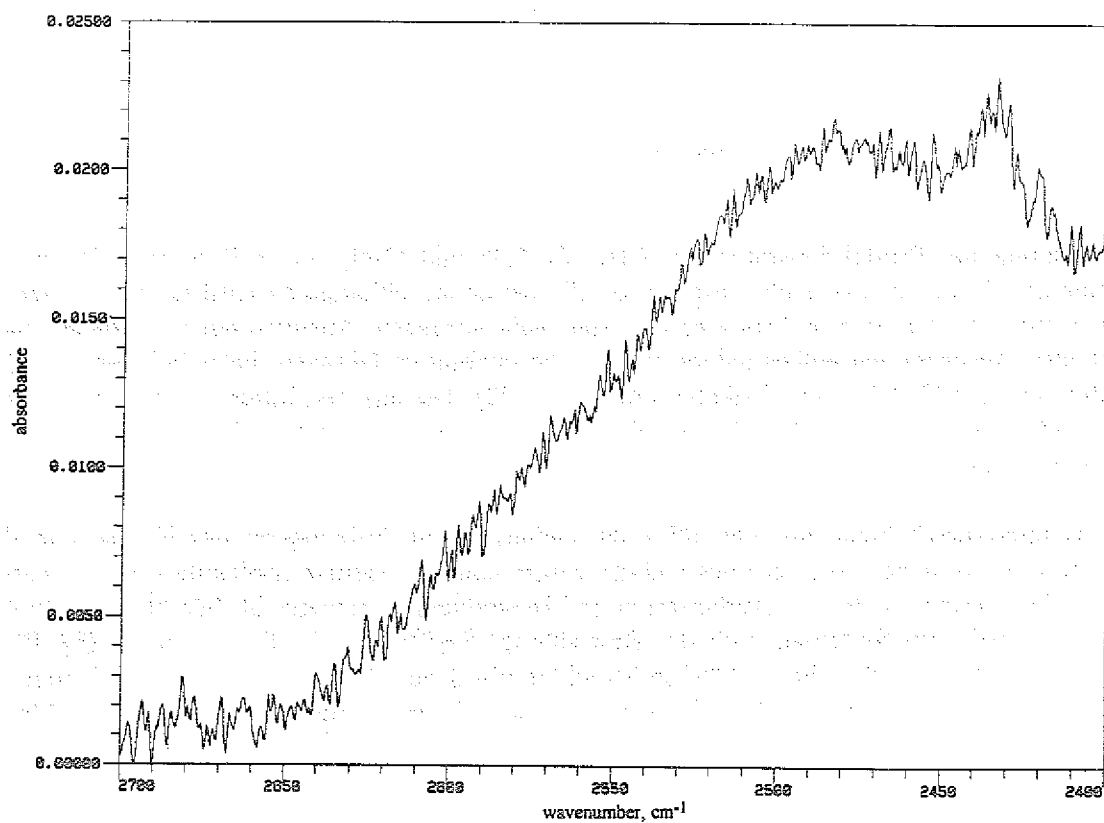


Abb. 5.38: Für polymere OD-Aggregate charakteristische breite Absorptionsbande im Bereich der O-D-Streckschwingungen.

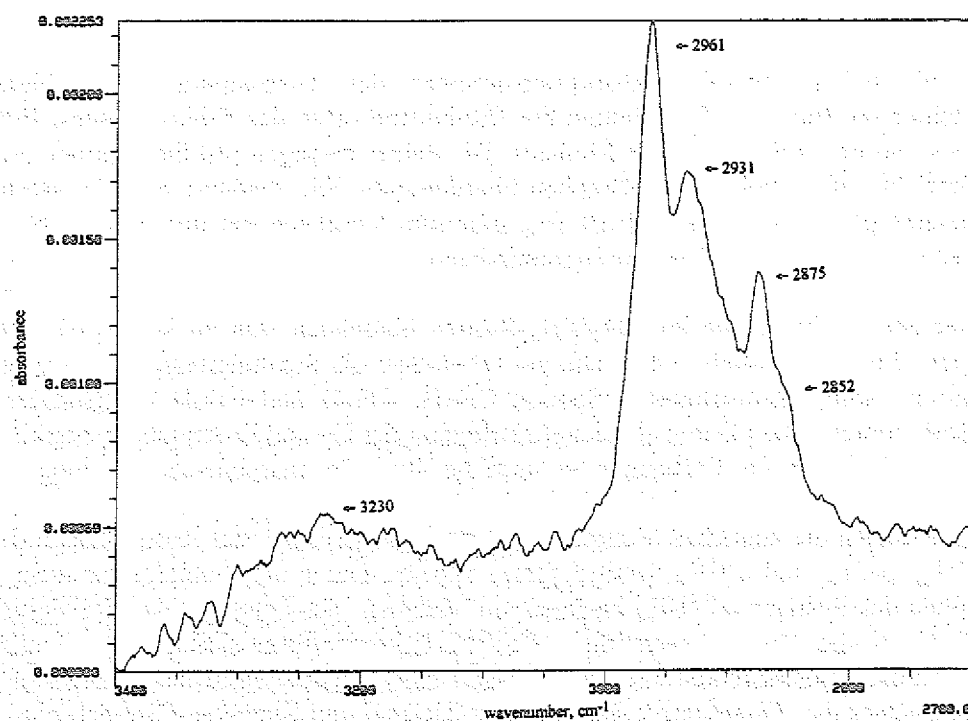


Abb. 5.39: Typische IR-Absorptionen der nach der Target-Aufheizung auf 293K zurückbleibenden Residuen einer Tieftemperatur-Niederdosis-Bestrahlung eines CH_4/O_2 -Targets.

5.2.4.2. Quantitative Auswertung der FTIR-Spektren

Hochtemperatur-Niederdosen-Experimente

Die Bestimmung der Produktionsraten der CH_x - ($x=2,3$) und C_2H_y - ($y=2-6$) Spezies ist in den Hochtemperatur-Experimenten nicht möglich, da die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der H/D-Atome und der höhermolekularen Radikale nicht vorliegen. Auswertungen der zeitabhängigen integralen Absorptionen liefern jedoch zusätzliche qualitative Hinweise bezüglich der Radikal-Mobilitäten und den H/D-Isotopie-Effekten (Abb. 5.40-42). Die aus den Integrationsgrenzen resultierenden Fehler betragen für jeden Datenpunkt $\pm(10-20)\%$ und sind übersichtshalber nicht in die Graphen eingetragen.

Mit der Temperaturerhöhung auf 50K führt die einhergehende Sublimation des Methans in den $^{13}\text{CH}_4$ - und CD_4 -Systemen zu einer vollständigen Entfernung der Methan-Moleküle aus dem Target (5.40a), (5.42a)). Trotz identischer Aufheizraten und Bestrahlungsparameter bleiben hingegen in den mit Sauerstoff dotierten Systemen nach der Bestrahlung $(5 \pm 2)\%$ des Methans zurück. Die Blau-Shifts der ν_3 - und ν_4 -Banden dieser Methan-Moleküle um $3-5\text{cm}^{-1}$ lassen auf repulsive Potentiale zwischen den quasi matrixisolierten Methan-Molekülen und der mit Sauerstoff angereicherten Matrix schließen. Analoge Shifts dieser Methan-Fundamentalschwingungen treten in den IR-Spektren einiger CH_4 -Edelgas-Systeme auf [5.4]. Die O-haltigen, hochmolekularen Produkte behindern folglich die Sublimation der Methan-Moleküle.

Tieftemperatur-Nieder- und Hochdosen-Experimente

Abbildungen 5.43-50 stellen integralen Absorptionsgraphen der Tieftemperatur-Bestrahlungen zusammen. Diese bilden die Basis zur Berechnung der Produktionsraten des Ethins, Ethens, Ethans und Methyl-Radikals und der Abbauraten des Methans. Die Fehler betragen pro Datenpunkt $\pm(10-20)\%$ und sind übersichtshalber nicht in die Graphen übernommen. Die Zeitachsen in der Bestrahlungsphase der Systeme p/CH_4 , $\alpha/\text{C}_2\text{H}_2$ und $\alpha/\text{C}_2\text{H}_4$ sind zum Vergleich mit den übrigen Niederdosen-Experimenten mit 60/336, 60/90 und 60/78 multipliziert.

Die Abbauraten der Methan-Moleküle im CD_4/CH_4 -System berechnen sich zu $k(\text{CD}_4, \alpha) = (970 \pm 200)$ bzw. $k(\text{CH}_4, \alpha) = (650 \pm 150)$ (Abb. 5.43). Die bei $D^* = 6-9\text{eV}$ als Sekundärreaktion einsetzende Synthese der gemischt isotopensubstituierten Spezies CD_3H , CH_2D und CD_2H untermauert die schon aus massenspektrometrischen Daten abgeleitete Diffusion der H- und D-Atome im Festkörper. Das zeitlich verzögerte Auftreten der Carbene unterstützt die These der radiolytischen Bildung.

Abbildungen 5.44-46 zeigen die zeitlichen Verläufe charakteristischer integraler Absorptionen der in den Systemen α/CH_4 , p/CH_4 und α/CD_4 synthetisierten Spezies. Die in den Abbildungen nicht aufgenommenen Graphen des Systems $\alpha/^{13}\text{CH}_4$ besitzen im Rahmen der Fehlergrenzen im Vergleich zum $^{12}\text{CH}_4$ -Target identische Absorptionsverläufe. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopieeffekte sind nicht festzustellen. Die in Tabelle 5.27 zusammengestellten Produktionsraten stellen Mittelwerte aller integraler IR-Absorptionen eines Spezies dar. Quantitative Analysen der Methyl- und Methylen-Gruppen bzw. der sp^2 und sp -hybridisierten Wasserstoffe führten aufgrund der mit den Methan-Absorptionen stark überlagernden Banden trotz eingesetzter Entfaltungen und Parameterstudien variierender Halbwertsbreiten der Peaks zu keinem reproduzierbaren Ergebnis.

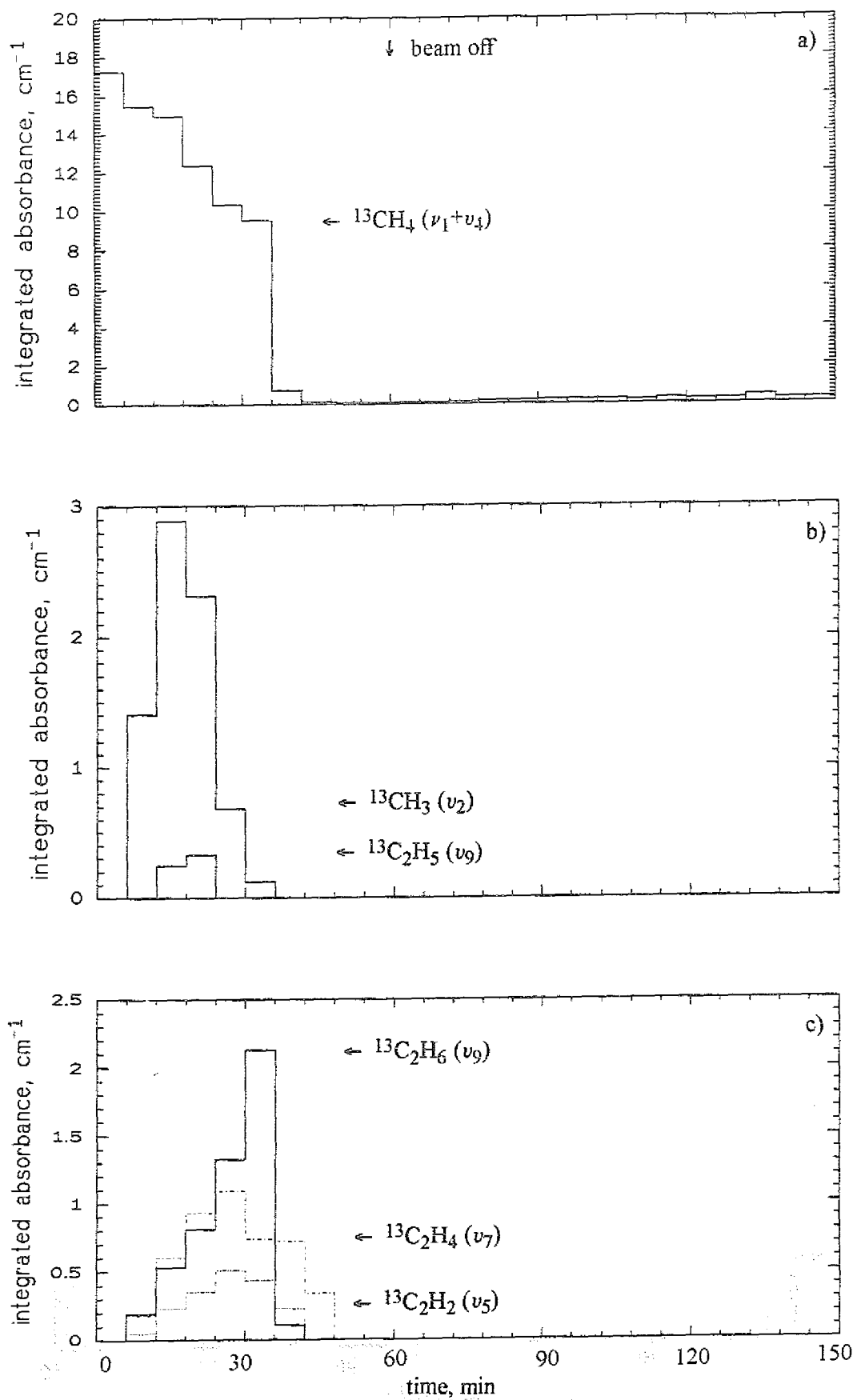


Abb. 5.40: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im $^{13}\text{CH}_4$ -System: a) $^{13}\text{CH}_4 (\nu_1 + \nu_4)$, b) $^{13}\text{CH}_3 (\nu_2)$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_5 (\nu_9)$, c) $^{13}\text{C}_2\text{H}_6 (\nu_9)$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_4 (\nu_7)$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_2 (\nu_5)$.

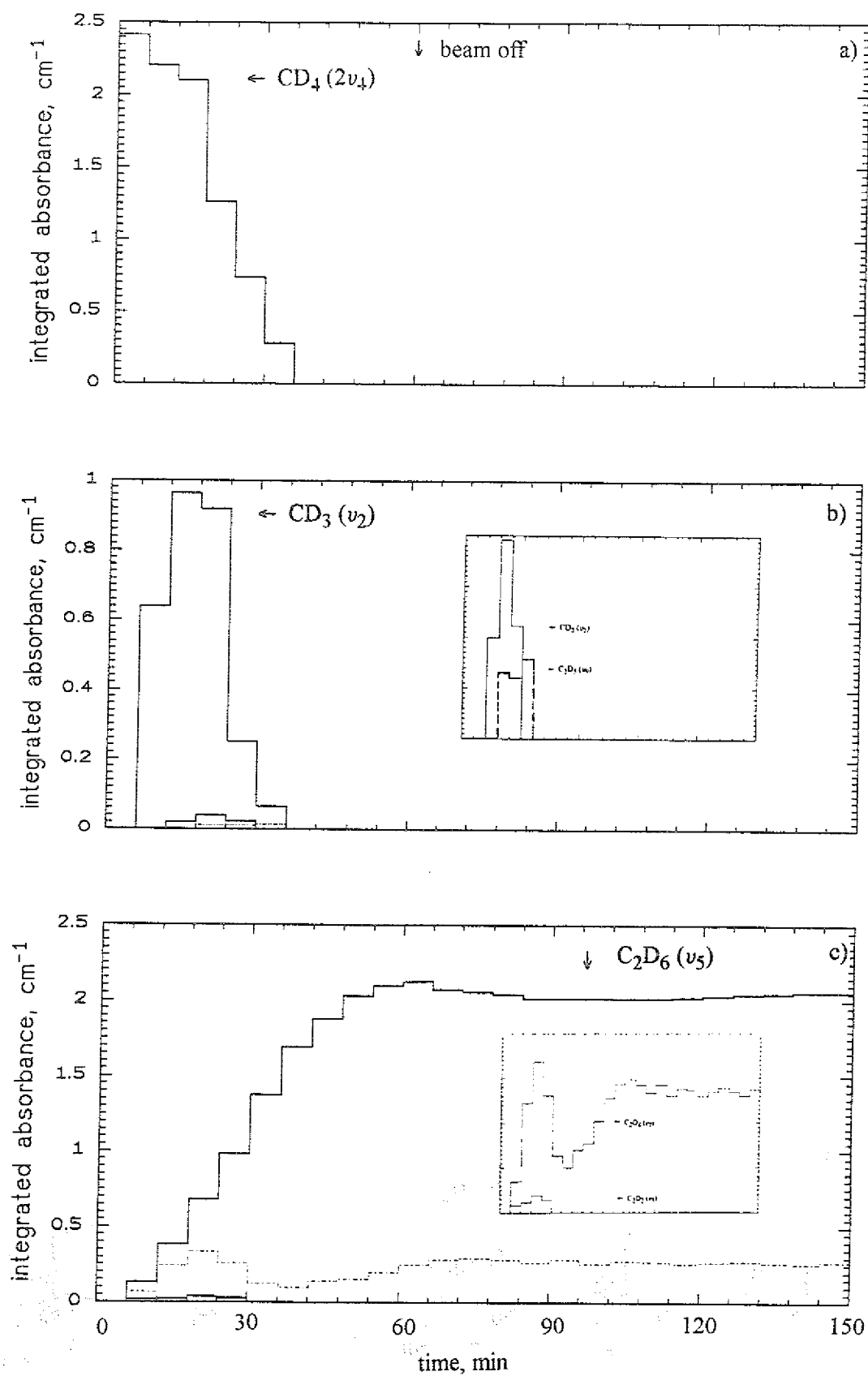


Abb. 5.41: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im CD₄-System: a) CD₄(2ν₄), b) CD₃(ν₂), CD₂(ν₂), C₂D₅(ν₉), c) C₂D₆(ν₅), C₂D₄(ν₇), C₂D₂(ν₃).

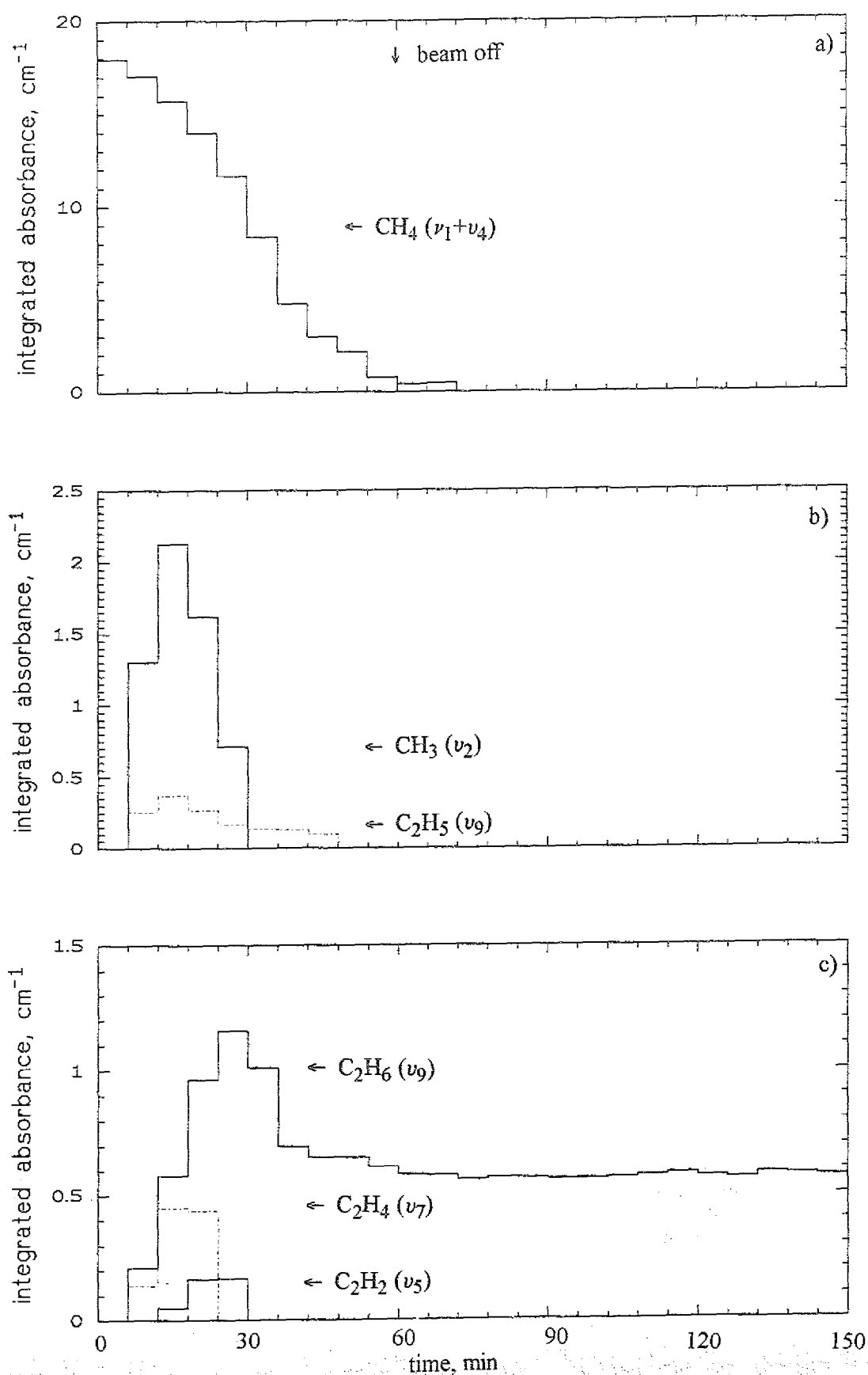


Abb. 5.42: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im CH_4/O_2 -System: a) $\text{CH}_4 (\nu_1 + \nu_4)$, b) $\text{CH}_3 (\nu_2)$, $\text{C}_2\text{H}_5 (\nu_9)$, c) $\text{C}_2\text{H}_6 (\nu_9)$, $\text{C}_2\text{H}_4 (\nu_7)$, $\text{C}_2\text{H}_2 (\nu_5)$.

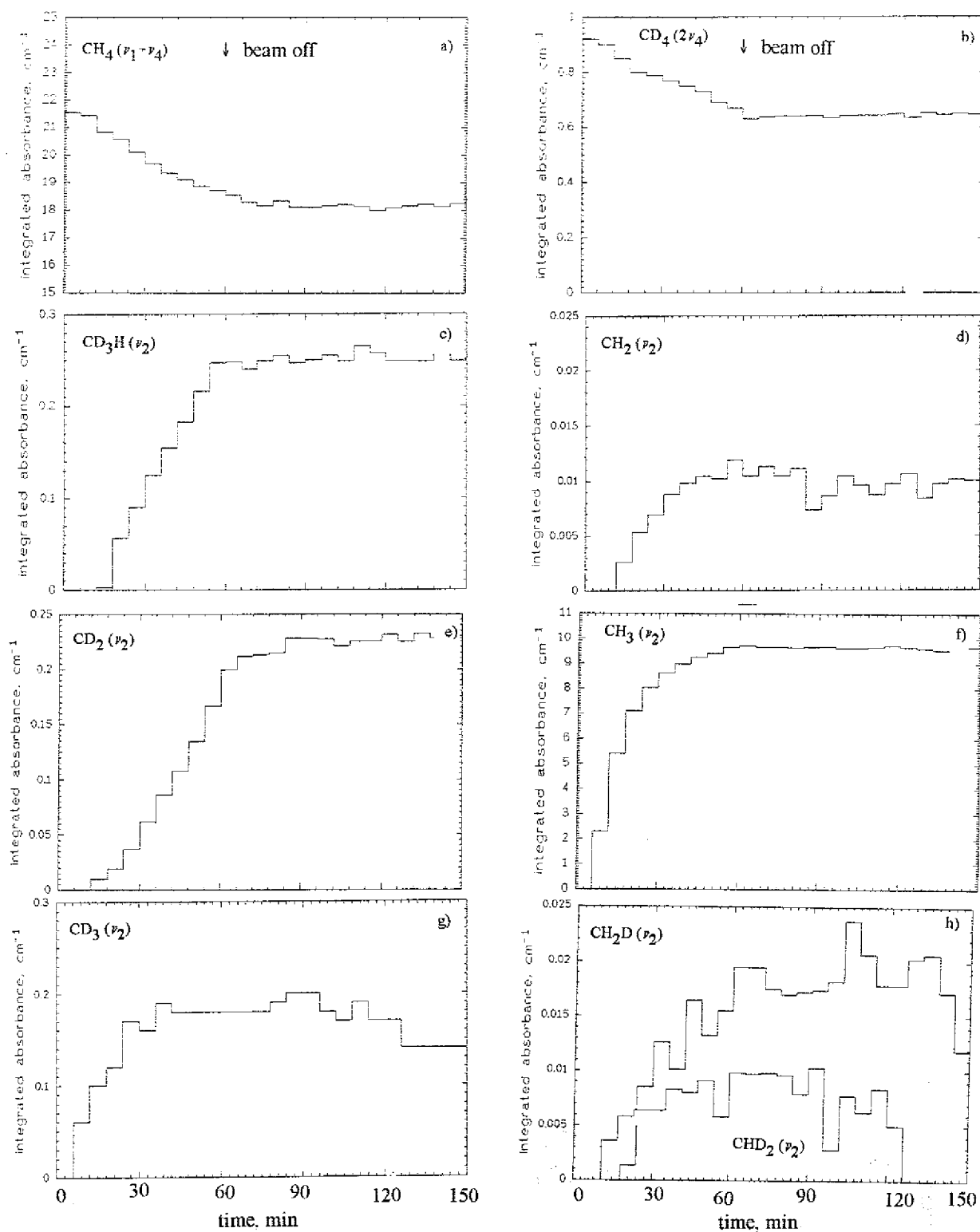


Abb. 5.43: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im CH₄/CD₄-System (Niederdosis-Bestrahlung): a) CH₄ ($\nu_1 + \nu_4$), b) CD₄ ($2\nu_4$), c) CD₃H (ν_2), d) CH₂ (ν_2), e) CD₂ (ν_2), f) CH₃ (ν_2), g) CD₃ (ν_2), h) CH₂D (ν_2), CHD₂ (ν_2).

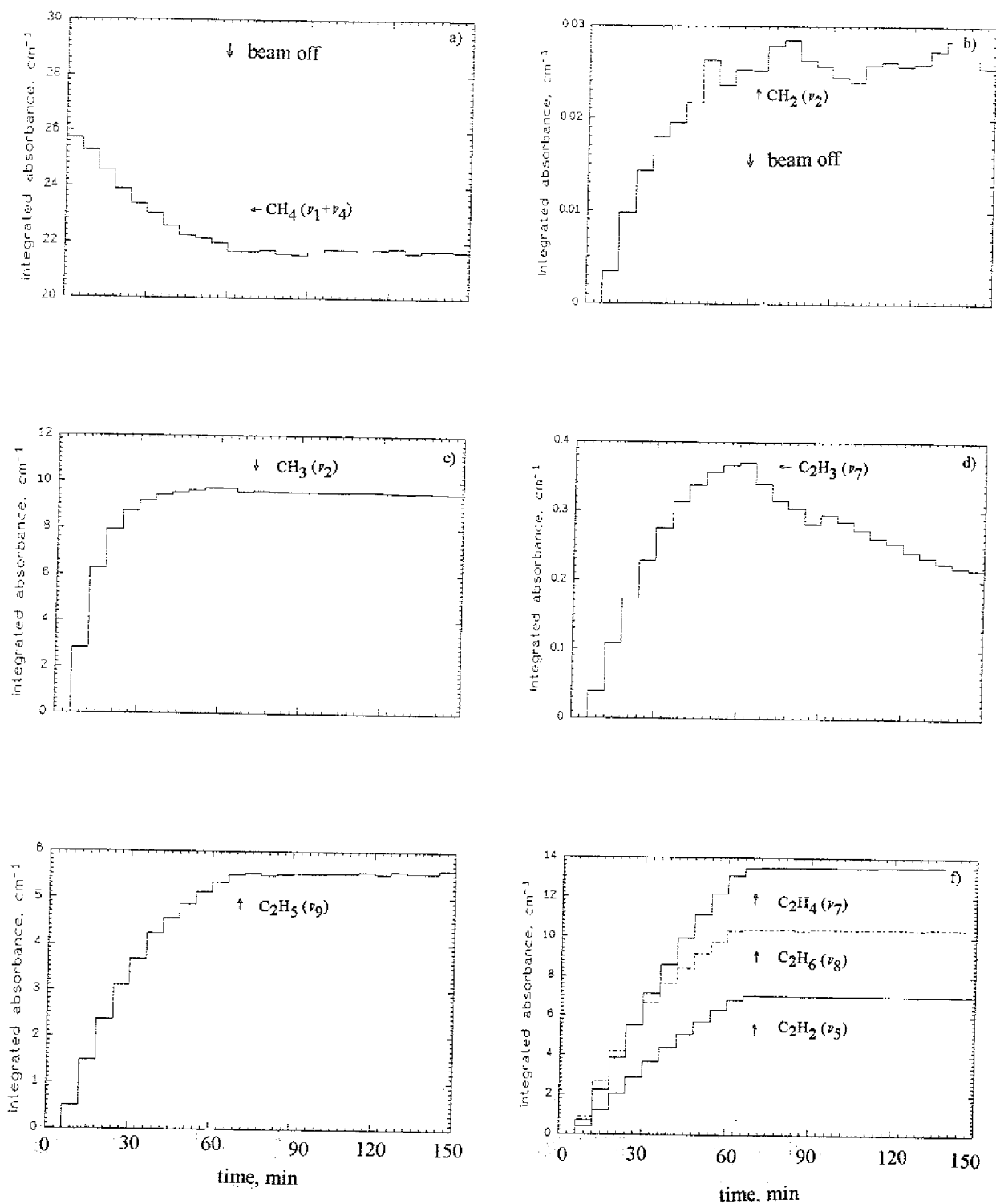


Abb. 5.44: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im α/CH_4 -System (Niederdosis-Bestrahlung): a) $\text{CH}_4 (\nu_1 + \nu_4)$, b) $\text{CH}_2 (\nu_2)$, c) $\text{CH}_3 (\nu_2)$, d) $\text{C}_2\text{H}_3 (\nu_7)$, e) $\text{C}_2\text{H}_5 (\nu_9)$, f) $\text{C}_2\text{H}_6 (\nu_8)$, $\text{C}_2\text{H}_4 (\nu_7)$, $\text{C}_2\text{H}_2 (\nu_5)$.

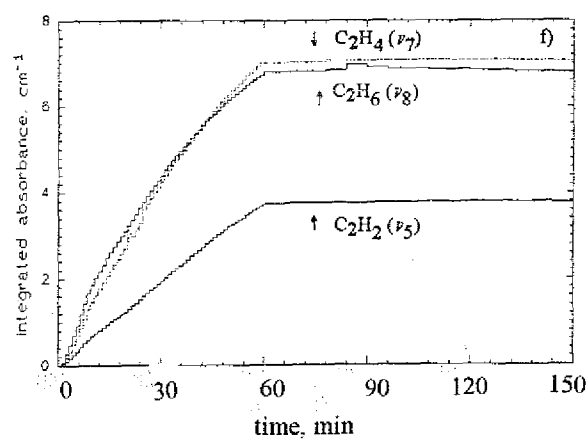
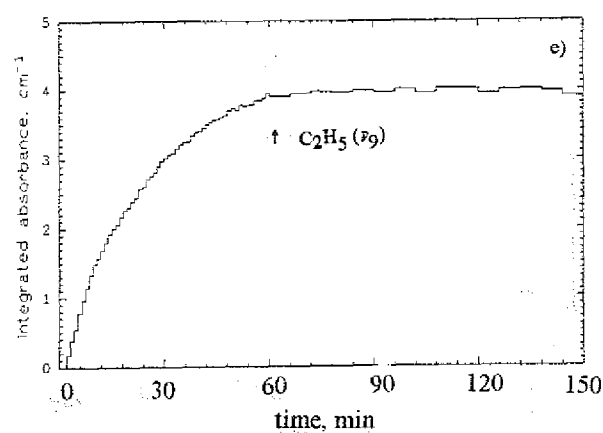
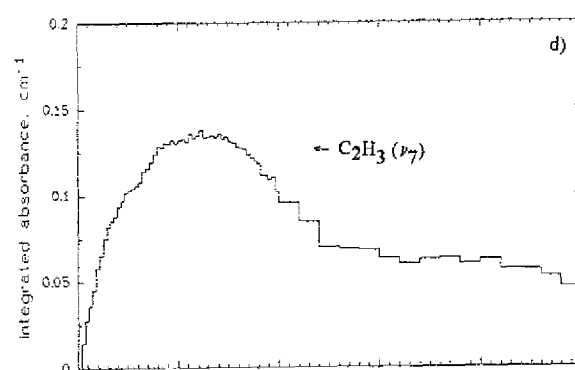
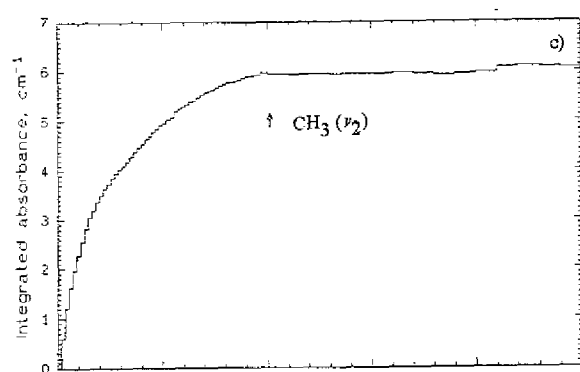
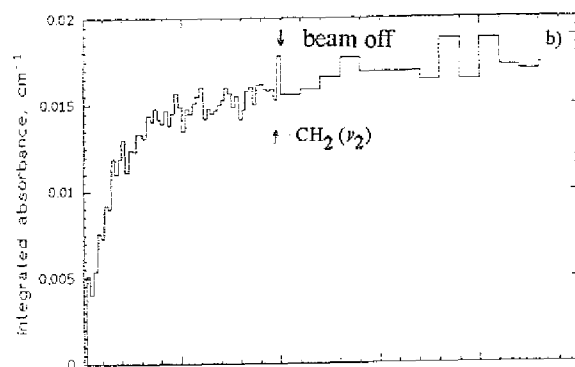
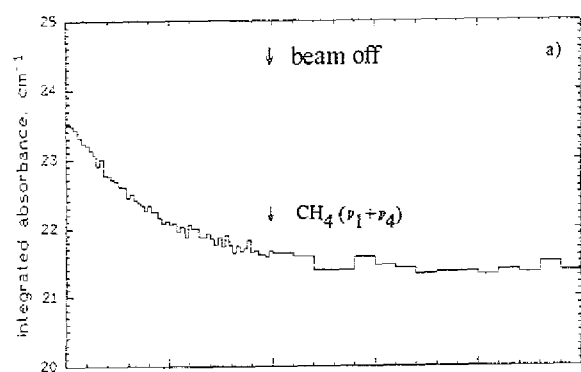


Abb. 5.45: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im p/CH₄-System (Niederdosis-Bestrahlung): a) CH₄ ($\nu_1 + \nu_4$), b) CH₂ (ν_2), c) CH₃ (ν_2), d) C₂H₃ (ν_7), e) C₂H₅ (ν_9), f) C₂H₆ (ν_8), C₂H₄ (ν_7), C₂H₂ (ν_5).

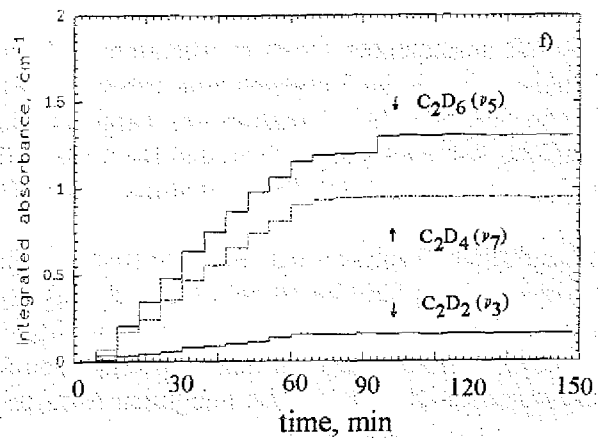
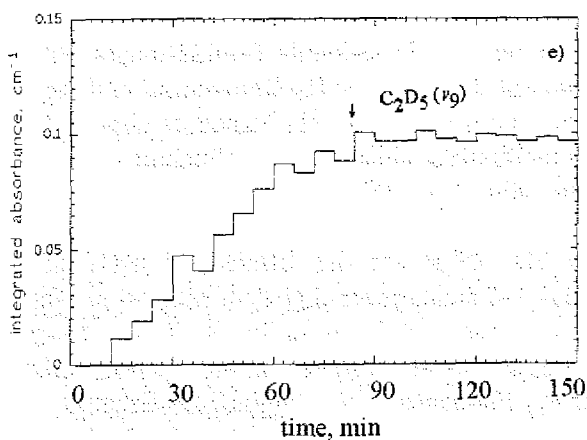
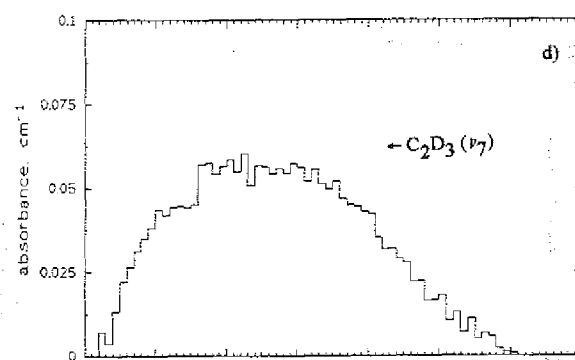
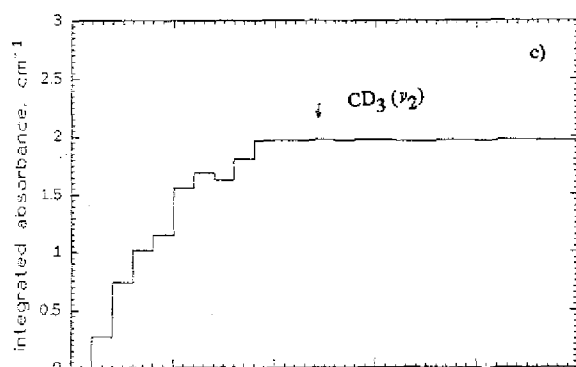
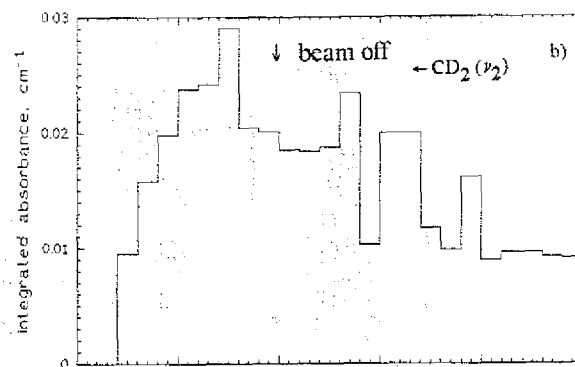
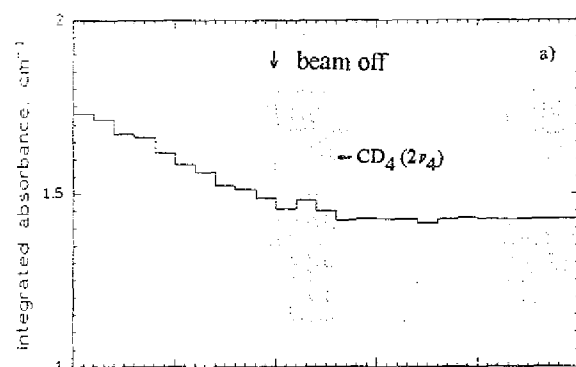


Abb. 5.46: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im α/CD_4 -System (Niederdosis-Bestrahlung): a) $\text{CD}_4(2\nu_2)$, b) $\text{CD}_2(\nu_2)$, c) $\text{CD}_3(\nu_2)$, d) $\text{C}_2\text{D}_3(\nu_7)$, e) $\text{C}_2\text{D}_5(\nu_9)$, f) $\text{C}_2\text{D}_6(\nu_5)$, $\text{C}_2\text{D}_4(\nu_7)$, $\text{C}_2\text{D}_2(\nu_3)$.

Tab. 5.27: Produktionsraten selektiver Spezies in den Tieftemperatur-Bestrahlungen der Systeme α/CH_4 , p/CH_4 und α/CD_4 .

Target j/ Spezies i*	α/CH_4	p/CH_4	α/CD_4
	$k(i,j)$	$k(i,j)$	$k(i,j)$
CH_4^{**}	1320 ± 300	110 ± 15	1040 ± 310
CH_3	320 ± 150	37 ± 15	60 ± 40
C_2H_6	670 ± 270	122 ± 62	160 ± 110
C_2H_4	280 ± 150	32 ± 13	42 ± 20
C_2H_2	87 ± 60	11 ± 3	13 ± 10

* in CD_4 -Systemen die entsprechenden deuterierten Verbindungen

** Abbauraten

Die C_2H_x - bzw. C_2D_x -Moleküle mit ($x=2,4,6$) umfassen ca. 90% der synthetisierten höhermolekularen Produkte. Die Verhältnisse der in den α/CH_4 - und p/CH_4 -Systemen erzeugten Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle liegen im Bereich $\text{LET}_e(\alpha/\text{CH}_4)/\text{LET}_e(p/\text{CH}_4)=(10 \pm 1)$ (Tab. 5.28).

Tab. 5.28: Verhältnisse der Produktionsraten der C_2H_x - bzw. C_2D_x -Moleküle ($x=2,4,6$) der Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen.

$k(\text{C}_2\text{H}_6, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{H}_6, p/\text{CH}_4)$	9 ± 7
$k(\text{C}_2\text{H}_4, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{H}_4, p/\text{CH}_4)$	12 ± 10
$k(\text{C}_2\text{H}_2, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{H}_2, p/\text{CH}_4)$	10 ± 8

$k(\text{C}_2\text{H}_6, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{D}_6, \alpha/\text{CD}_4)$	10 ± 8
$k(\text{C}_2\text{H}_4, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{D}_4, \alpha/\text{CD}_4)$	11 ± 9
$k(\text{C}_2\text{H}_2, \alpha/\text{CH}_4) / k(\text{C}_2\text{D}_2, \alpha/\text{CD}_4)$	25 ± 24

Die mit ansteigender Dosis in Abbildung 5.44-5.45 zu beobachtende sinkende Produktionsrate der Ethan-Moleküle im Vergleich zum Ethen und Ethin kann auf dem mit der H_2 -Elimination einhergehende sinkende H:C-Verhältnis des Targets basieren. Die Reduktion der C_2H_4 -Moleküle über C_2H_5 zu C_2H_6 sollte im Vergleich zu den H-reicheren Targets ineffektiver ablaufen. Die Abnahme der Produktionsraten des Ethyl-Radikals stützen diese These (vgl. Abb. 5.44-45).

Quantitative Analysen der Ethin-Systeme bleiben auf die Abbaurate des Ethins mit $k(\text{C}_2\text{H}_2, \alpha/\text{C}_2\text{H}_2)=(4030 \pm 830)$ beschränkt (Abb. 5.47a). Die um das 3-4 fache gegenüber dem Methan erhöhte Abbaurate des Edukts dürfte sich mit einer MeV-Ionen induzierten Polymerisation des Ethins bis zu den detektierten, eventuell teils hydrierten Tetrameren des Ethins erklären lassen. Abb. 5.47b) zeigt exemplarisch den Verlauf der integralen Ansoption der ν_{12} -Fundamentalschwingung des Ethens.

Die dosisabhängigen integralen Absorptionen der Ethan-, Ethen-, Ethin-Moleküle und der Ethyl-Radikale im Verlauf der Niederdosen-Bestrahlungen des Ethens sind in Abbildung 5.48 zusammengestellt. deren produktions- bzw. Abbauraten berechnen sich zu $k(\text{C}_2\text{H}_4, \alpha/\text{C}_2\text{H}_4)=(320 \pm 95)$, $k(\text{C}_2\text{H}_6, \alpha/\text{C}_2\text{H}_4)=(240 \pm 130)$ und $k(\text{C}_2\text{H}_2, \alpha/\text{C}_2\text{H}_4)=(540 \pm 350)$.

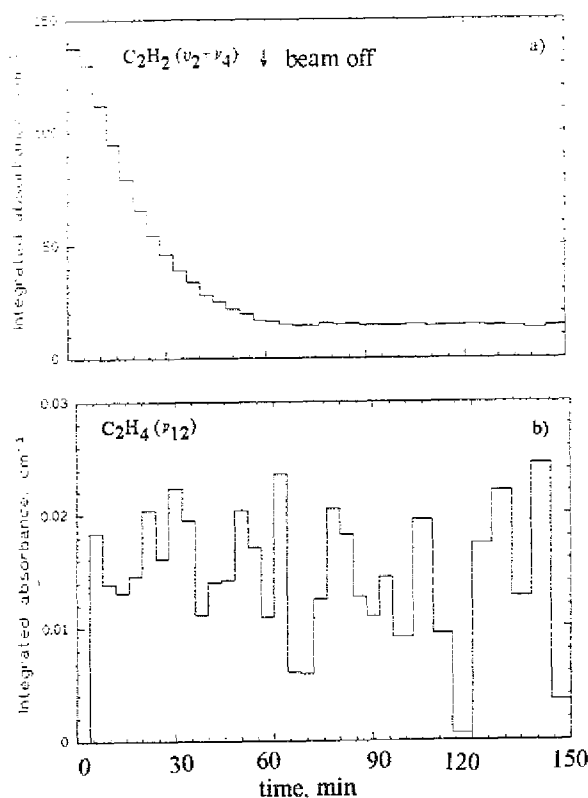


Abb. 5.47: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im C_2H_2 -System (Tieftemperatur-Bestrahlung): a) $C_2H_2 (\nu_2 + \nu_4)$, b) $C_2H_4 (\nu_{12})$.

Abbildung 5.49-50 zeigen die zeitlichen Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies zweier charakteristischer Hochdosen-Bestrahlungen des CD_4 -Targets und des mit Sauerstoff dotierten Methans. Deutlich erkennbar ist die im CD_4 -System mit der Druckerhöhung - im folgenden als "Explosion" bezeichnet - korrelierte Überführung von (80-90)% des Eis-Targets in die Gasphase. Vor den Explosionen streben die Methyl-, Vinyl und Ethyl-Radikale und die Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle im Rahmen der Fehlergrenzen einer Grenzkonzentration C_s entgegen. C_s der Methyl-Radikale berechnet sich zu $(6 \pm 3)\%$ des gesamten Kohlenstoffs der reinen Methan-Targets. Unter Vernachlässigung der Diffusion des atomaren Wasserstoffs sollten folglich maximal $(6 \pm 3) \cdot 10^{17}$ Wasserstoff-Atome existieren. Da in den CH_4/O_2 -Targets keine Explosionen auftreten, jedoch die Methyl-Radikale mit $(4 \pm 2)\%$ in gleicher Konzentration wie in den reinen Methan-Systemen vorliegen, scheiden diese bei (10-15)K immobilen Radikale als Ursache der Explosionen eindeutig aus.

Im Vergleich zu den reinen Methan-Targets kann in den CH_4/O_2 -Systemen kein molekularer Wasserstoff detektiert werden. Ein zum Methan analoger "Rückhalteeffekt" des H_2 im sauerstoffhaltigen Target ist ebenfalls auszuschließen, da die in O-haltigen Matrizen für H_2 charakteristische 4137cm^{-1} -Absorption nicht vorliegt [5.5].

Das O_2H -Radikal tritt im vorliegenden Experiment als Zwischenprodukt auf (Abb. 5.50; Target: $(0.9 \pm 0.1) \cdot 10^{19}$ Moleküle CH_4 , $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{17}$ Moleküle O_2). Die maximale Anzahl der synthetisierten O_2H -Radikale betrug $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{17}$ Radikale und korrespondiert damit mit der Konzentration des eingesetzten Sauerstoffs. Ein Molekül O_2 kann durch Reduktion über O_2H zu H_2O_2 und H_2O somit maximal mit 4 H-Atomen reagieren, so daß mit $(6 \pm 2) \cdot 10^{17}$ H-Atomen alle erzeugten H-Radikale im CH_4/O_2 -System abgefangen werden könnten. In den bestrahlten CH_4/O_2 -Targets liegen daher keine freien H-Atome vor; es treten in diesen Targets keine Explosionen auf. Eine kritische Konzentration zur Diffusion befähigter H-Atome stellt folglich den limitierenden Faktor der Explosionen dar.

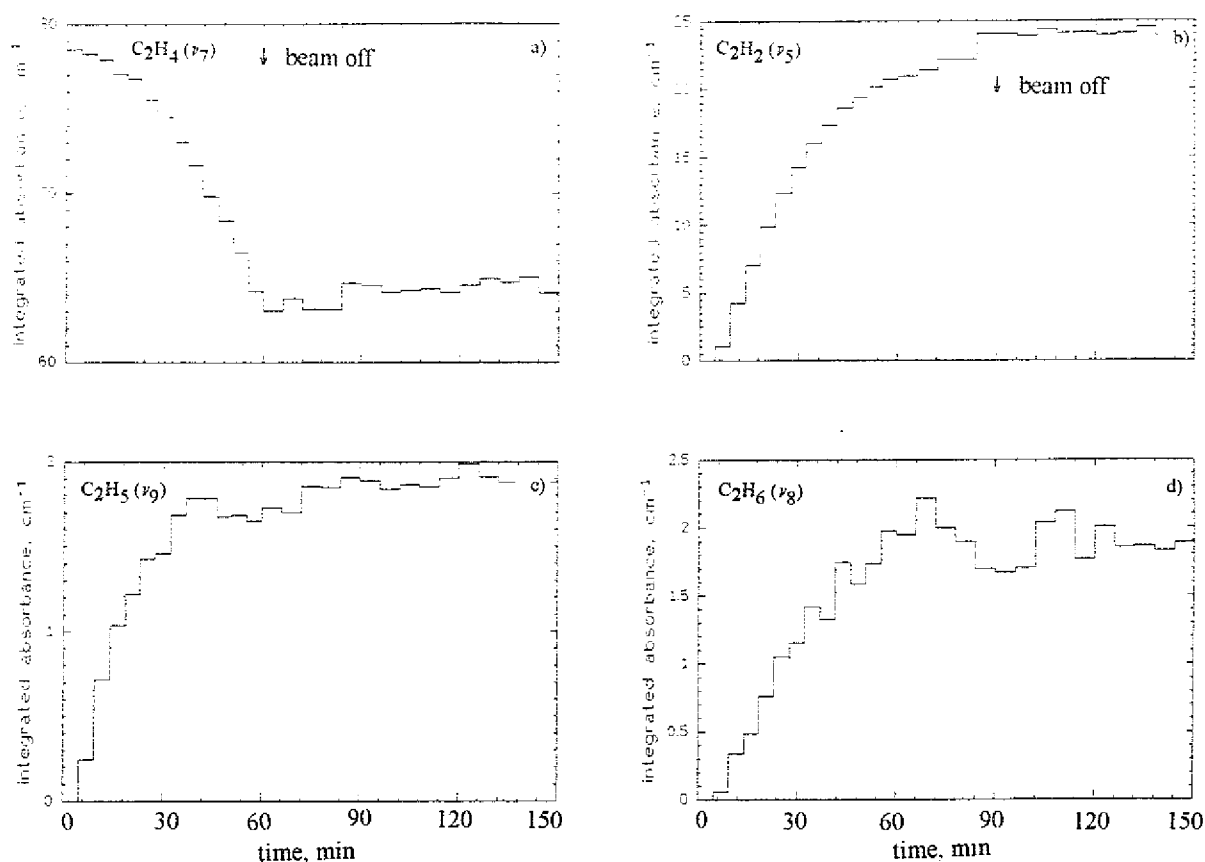


Abb. 5.48: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im C_2H_4 -System (Niederdosis-Bestrahlung): a) C_2H_4 (ν_7), b) C_2H_2 (ν_5) c) C_2H_5 (ν_9), d) C_2H_6 (ν_8).

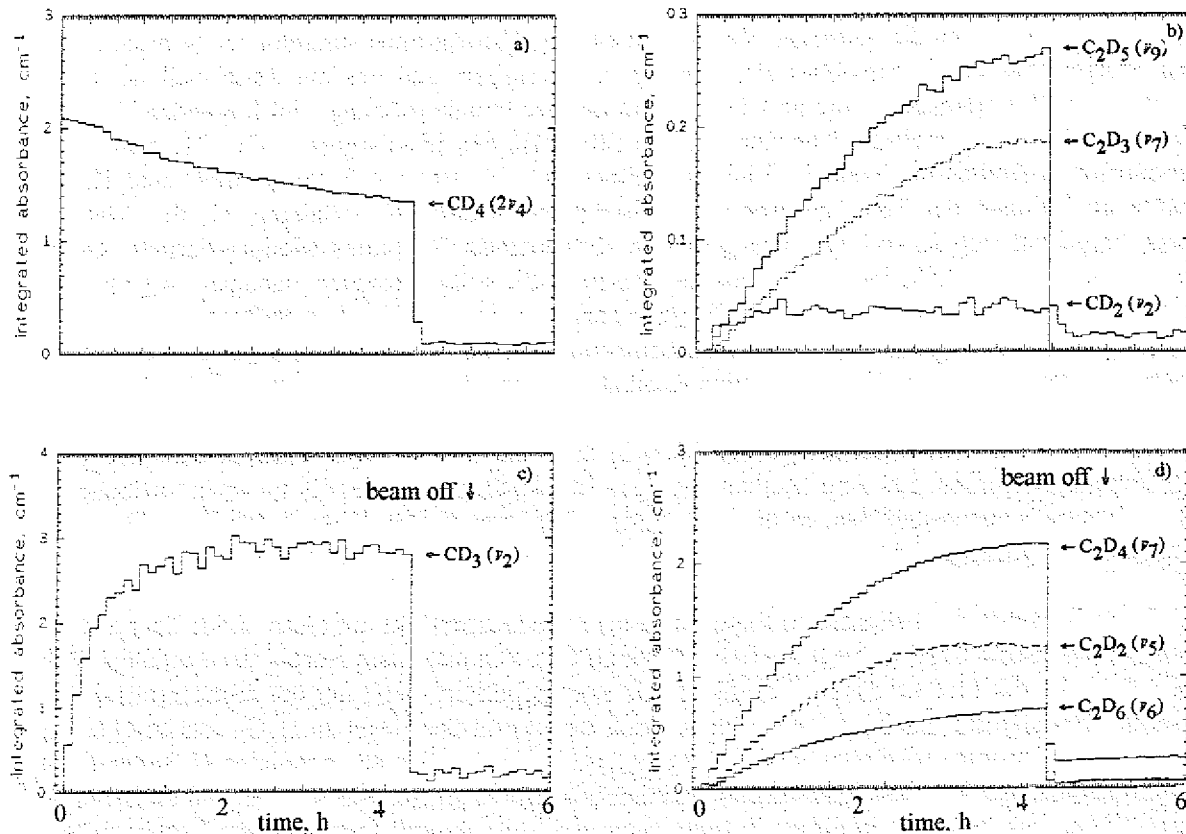


Abb. 5.49: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im CD_4 -System (Hochdosis-Bestrahlung): a) CD_4 ($2\nu_4$), b) CD_2 (ν_2), C_2D_5 (ν_9), C_2D_3 (ν_7), c) CD_3 (ν_2), d) C_2D_6 (ν_6), C_2D_4 (ν_7), C_2D_2 (ν_5).

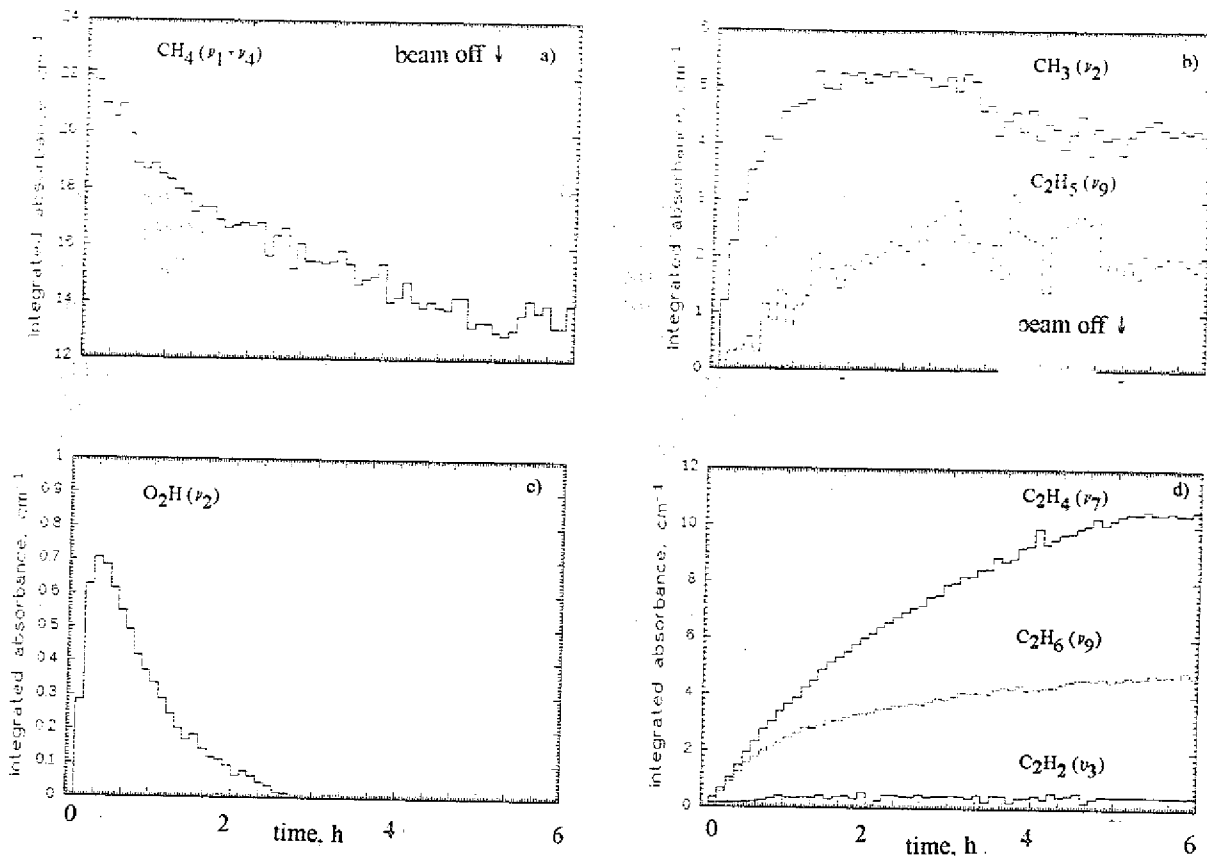


Abb. 5.50: Zeitliche Verläufe integraler Absorptionen signifikanter Spezies im CH₄/O₂-System (Hochdosis-Bestrahlung): a) CH₄ ($\nu_1 + \nu_4$), b) CH₃ (ν_2), C₂H₅ (ν_9), c) O₂H (ν_2), d) C₂H₄ (ν_7), C₂H₆ (ν_9), C₂H₂ (ν_3).

6. DISKUSSION

6.1. Synthese-Mechanismen niedermolekularer Produkte mit bis zu einem C-Atom

Die Produktionsrate der Methyl-Radikale in den mit α -Partikeln bestrahlten Methan-Targets liegt im CH_4 -System um das (13 ± 11) fache über den im CD_4 -Festkörper berechneten Wert. Methan-Exzitonen (vgl. Kap. 5.1.3.) erklären diesen Befund: das Implantat erzeugt durch inelastischen Energie-Transfer auf das elektronische System der Methan-Moleküle Exzitonen $[\text{CH}_4]^*$, die zu Radikalpaaren $[\text{CH}_3\text{--}\dot{\text{H}}]$ abreagieren können (Abb. 6.1, Reaktion (1)-(2)). Die H-Atome diffundieren entweder in den Festkörper (Reaktion (3)) oder rekombinieren innerhalb des Radikalpaares mit CH_3 zu CH_4 (Reaktion (4)). Nach Arrhenius liegt das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der H- und D-Atome unter Annahme eines masseunabhängigen Exponentialgliedes bei $\sqrt{2}$. $[\text{CH}_3\text{--}\dot{\text{H}}]$ sollte daher im Vergleich zu $[\text{CD}_3\text{--}\dot{\text{D}}]$ bevorzugt nach Reaktion (3) reagieren, so daß eine höhere Produktionsrate der CH_3 -Radikale im Vergleich zu CD_3 resultiert.

Die im Methan-Festkörper bei (10-15)K immobilen Methyl-Radikale werden im weiteren Verlauf der Bestrahlung mit $\text{D}^* > 6\text{eV}$ radiolytisch zu CD_2 und CH_2 abgebaut (Reaktion (5)). Die Synthese der CH_2D - und CD_2H -Radikale im CH_4/CD_4 -Target läßt auf eine Umsetzung des Carbens mit frei diffundierenden H- bzw. D-Atomen schließen (Reaktion (6)). Bei $\text{D}^* \approx 9\text{eV}$ setzt die Bildung des CD_3H nach Reaktion (7) ein.

Der massenspektrometrische Nachweis des HD und die Analyse der ν_2 -Absorption des O_2H -Radikals belegen die Diffusion des atomaren Wasserstoffs in den Methan-Targets. H_2/D_2 -Moleküle können somit durch Rekombination zweier H(D)-Atome entstehen (Reaktion (8)). Der Isotopie-Effekt der H_2/D_2 -Ausbeute von (60 ± 23) basiert daher auf die reduzierte Diffusionskonstante der D-Atome im Vergleich zu den H-Radikalen. Da Reaktion (8) keine Aktivierungsenergie benötigt [4.22], liegt eine diffusionskontrollierte Reaktion vor.

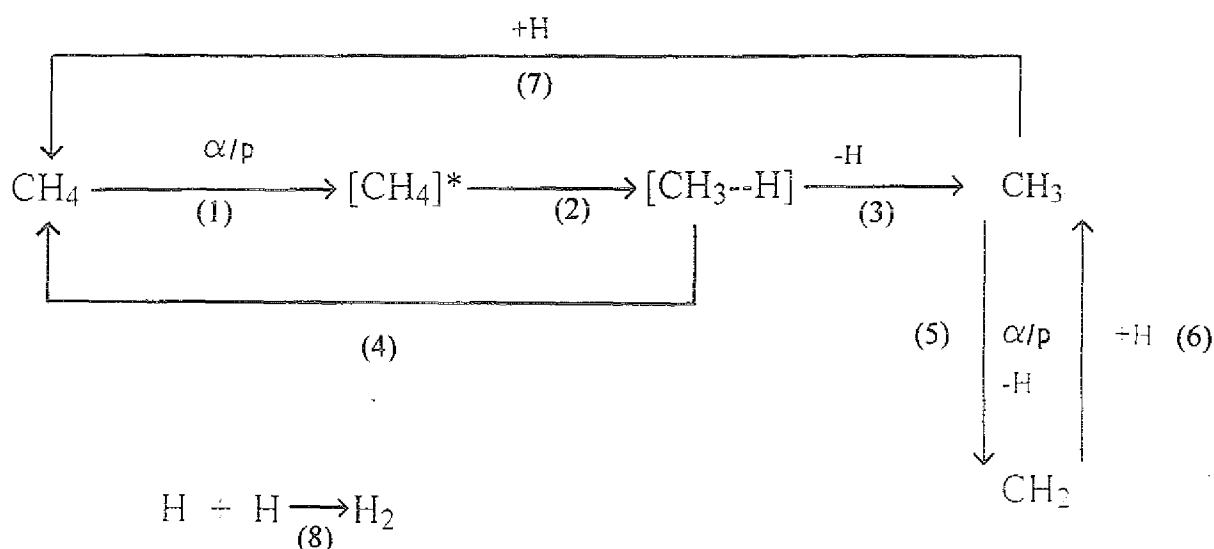


Abb. 6.1: Auf- und Abbau niedermolekularer Produkte mit bis zu einem Kohlenstoff-Atom in festem Methan bei (10-15)K. α bezeichnet die 9MeV α -Implantate, p die 7.3MeV Protonen.

6.2. Synthese-Mechanismen niedermolekularer Produkte mit zwei C-Atomen

Da in den CD_4/CH_4 -Systemen IR-spektroskopisch neben $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und $\text{DC}\equiv\text{CD}$ keine gemischt isotopensubstituierten Ethin-Moleküle $\text{HC}\equiv\text{CD}$ detektiert wurden, bildet die Insertion eines suprathermischen Kohlenstoff-Atoms in die C-H-Bindung des Methans zum angeregten Methyl-Carben $[\text{H-C-CH}_3]^*$ analog zur Gasphase den primären Reaktionsschritt (Abb. 6.2, Reaktion (1)) [2.44, 2.86-87]. Der Spin des Methyl-Carbens resultiert aus dem Spin des suprathermischen C-Atoms in der Ausbildung eines Singulett- (C im ^1D - bzw. ^1S -Zustand) bzw. Triplett-Methyl-Carbens (C im ^3P -Zustand). Eine Rekombination der CH- bzw. CD-Radikale zum Ethin ist folglich auszuschließen, zumal diese im Methan-Festkörper bei 15K nicht diffundieren. Das angeregte Methyl-Carben reagiert unter H_2 - (Singulett-Methyl-Carben) oder 2H-Elimination (Triplett-Methyl-Carben) zum Ethin (Reaktion (2)-(3)).

Mit dem Übergang von der Gasphase zum Festkörper sollte $[\text{H-C-CH}_3]^*$ auch die Exzeß-Energie an das Gitter abgeben und zu $[\text{H-C-CH}_3]$ thermalisieren (Reaktion (4)). Das angeregte Singulett-Methyl-Carben kann in einem vierten Reaktionskanal in einer 1,2-H-Wanderung - eventuell über elektronisch angeregtes Ethen $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]^*$ - zu C_2H_4 reagieren (Reaktionen (5)-(6)) [2.75, 2.80, 2.112]. Isotopensubstitutionen zeigten, daß neben der 1,2-H-Wanderung ein zweistufiger Prozeß (C-H-Bindungsbruch; Addition eines H-Atoms an das Vinyl-Radikal) zur Ethen-Synthese beiträgt (Reaktionen (7)-(8)) [6.1]. Desweiteren reagieren suprathermische CH-Radikale unter Insertion in eine C-H-Bindung des Methans zum angeregten $[\text{C}_2\text{H}_5]^*$; dieses stabilisiert zu C_2H_4 und H (Reaktionen (9)-(10)) [2.44, 2.86-87]. Das Verhältnis der Ethen-Produktionsraten in den Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der CH_4 - bzw. CD_4 -Targets ergibt sich zu (11 ± 9) . Dieser H-D-Isotopie-Effekt kann als eine relativ zur 1,2-H-Umlagerung erschwerte 1,2-D-Umlagerung oder als behinderte Diffusion eines D-Atoms zum Vinyl-Radikal interpretiert werden. Alternativ sollte im Festkörper eine Thermalisierung des $[\text{C}_2\text{H}_5]^*$ -Intermediats zum Ethyl-Radikal möglich sein (Reaktion (11)). - Die suprathermischen CH-Teilchen entstehen entweder in einer H-Abstraktion des Kohlenstoff-Atoms nach Reaktion (12) oder mittels Coulomb-Wechselwirkung und können bis zum Methan abreagieren (Reaktionen (13)-(15)). Reaktion (15) sollte im Festkörper jedoch eher als H-Addition an ablaufen. Die Addition eines H-Atoms an Ethin stellt eine weitere Quelle der Vinyl-Radikale dar (Reaktion (16)).

Die Synthese des C_2H_6 kann über Insertion eines suprathermischen Carbens in die C-H-Bindung des Methans und anschließender Thermalisierung des $[\text{C}_2\text{H}_6]^*$ verlaufen (Reaktionen (17)-(18)). Alternativ trägt eine H-Addition an C_2H_5 zur Ethan-Produktion bei (Reaktion (19)). Rekombinationen zweier CH_3 -Radikale zum C_2H_6 sind auszuschließen, da in den IR-Spektren der bestrahlten CD_4/CH_4 -Targets keine für $\text{CH}_3\text{-CD}_3$ charakteristischen Absorptionen auftreten. Das Verhältnis der C_2H_6 - zu C_2D_6 -Produktionsraten in den mit α -Partikeln bestrahlten Methan-Targets berechnet sich zu (10 ± 8) (vgl. Tab. 5.27) und weist auf gegenüber dem suprathermischen Reaktionskanal bevorzugte H-Additionen zur Ethan-Synthese hin (Reaktionen (19)-(21)); suprathermische Reaktionen zeigen keine Isotopie-Effekte. Knock-on-Prozesse können die für die Additionen benötigten H-Atome jedoch nicht in ausreichender Zahl bilden, so daß inelastische Energie-Überträge zur Erzeugung der Wasserstoff-Atome beitragen müssen (vgl. Tab. 5.2 und Tab. 5.27). Da sowohl die 9MeV α -Partikel als auch die 7.3MeV Protonen lineare Trajektorien ausbilden, fällt D^* proportional zu r^{-2} ab. Die höchste Dichte inelastischer Energie-Überträge und folglich auch die maximale Konzentration der über Exzitonen und Coulomb-Wechselwirkung generierten H-Atome existieren daher in naher Umgebung um die Spur der MeV-Partikel. Demnach sollten die Ethan-Moleküle - wie die folgenden bewiesen wird - in dieser Zone entstehen.

Tab. 6.1: Vergleich der summierten Produktionsraten der C_2H_x -Moleküle ($x=2,4,6$) in den Tieftemperatur-Experimenten mit dem MARLOWE-Modell.

	MARLOWE	MARLOWE	Experimente	Experimente
	C-Partikel, α/CH_4	C-Partikel, p/CH_4	$\Sigma k(C_2H_x, \alpha/CH_4)$	$\Sigma k(C_2H_x, p/CH_4)$
S_n	4 ± 1	1.1 ± 0.2	?	?
S_e	3800 ± 600	-	?	?
Summe	3800 ± 600	1.1 ± 0.2	$(1037 \pm 480)^*$	$(165 \pm 78)^*$

*: Die C_2H_3 und C_2H_5 -Radikale können in die Berechnung nicht mit einbezogen werden, da deren Absorptionskoeffizienten unbekannt sind. Die summierten Produktionsraten stellen somit untere Grenzwerte dar.

Die Dosisabhängigkeit der Ethan- und Ethin-Ausbeuten in mit 20 MeV $^3He^{2+}$ -Partikeln bestrahlten Methan-Targets unterstützt diese Folgerung [6.2] (Abb. 6.3). Die über die Kernreaktion $^3He(^{12}C, ^{11}C)^4He$ mit kinetischen Energien $E \approx 2$ MeV erzeugten ^{11}C -Atome besitzen projizierte Reichweiten von $\approx 4 \cdot 10^4 \text{ \AA}$, die über Coulomb-Wechselwirkung generierten $^{12}CH_y$ -Teilchen Reichweiten $< 8 \text{ \AA}$. Die Reaktionszonen der ^{11}C -Atome erfahren somit im Vergleich zu den der CH_y -Teilchen nur einen Bruchteil $\approx (8 \text{ \AA} / 4 \cdot 10^4 \text{ \AA})^2 \approx 4 \cdot 10^{-8}$ des inelastischen Energie-Transfers. Da die H-Atome über inelastischen Energie-Transfer erzeugt werden, reagiert ^{11}C folglich in Zonen geringerer H-Radikal-Konzentration unter anderem zu $^{11}CH_3$ - $^{12}CH_3$, $^{11}CH_2$ - $^{12}CH_2$ und ^{11}CH - ^{12}CH . Das Verhältnis der $^{11}CH_3$ - $^{12}CH_3$ - zur ^{11}CH - ^{12}CH -Ausbeute im nicht radiolytisch beeinflussten Dosisbereich, ≈ 0.3 , und das der $^{12}C_2H_6$ - zur $^{12}C_2H_2$ -Ausbeute, ≈ 5 , belegen diese Deduktion. **^{11}C -Atome reagieren in Volumina geringerer Konzentration der zu Additionen befähigten H-Radikale als die mittels Coulomb-Wechselwirkung erzeugten $^{12}CH_y$ -Teilchen (Abb. 6.4).**

MARLOWE-Berechnungen können die summierten Produktionsraten der Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle im p/CH_4 -System nicht bestätigen (Tab. 6.1). Kritischer Faktor aller Stoßkaskaden-Simulationsprogramme ist der inelastische Energie-Transfer auf das elektronische System des Target-Moleküls. Das auf klassischer Stoßdynamik beruhende MARLOWE-Programm definiert ein Methan-Molekül als vier H-Atome und ein C-Atom. Elektronen-Wellenfunktionen des Methan-Moleküls werden nicht berücksichtigt. Die auf die fünf isolierten Atome eines Methan-Moleküls übertragene Energie kann folglich nicht auf das elektronische System des Moleküls verteilt werden. Berechnet MARLOWE beispielsweise geringere inelastischen Energie-Überträge auf jedes der einzelnen Atome des CH_4 -Moleküls als die Ionisierungsenergie E_I , so ist eine Ionisation des CH_4 wie im Fall des p/CH_4 -Systems nicht möglich (vgl. Tab. 5.6). Die gesamte transferierte Energie könnte jedoch oberhalb E_I liegen, so daß vom energetischen Standpunkt mittels Coulomb-Wechselwirkung die zur Ethan, Ethen und Ethin-Synthese benötigten suprathermischen Teilchen erzeugt werden.

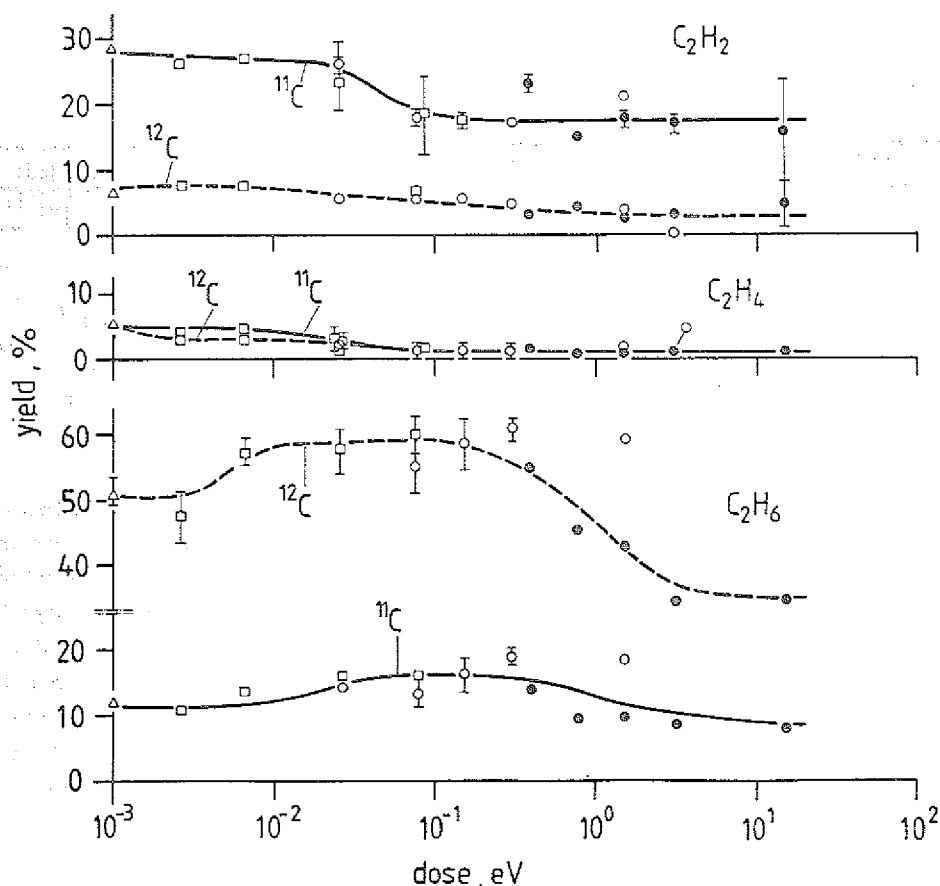


Abb. 6.3: Dosisabhängigkeit prozentualer Produktausbeuten der Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle in bei 77K mit 20MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikeln bestrahlten Methan-Targets [6.2].

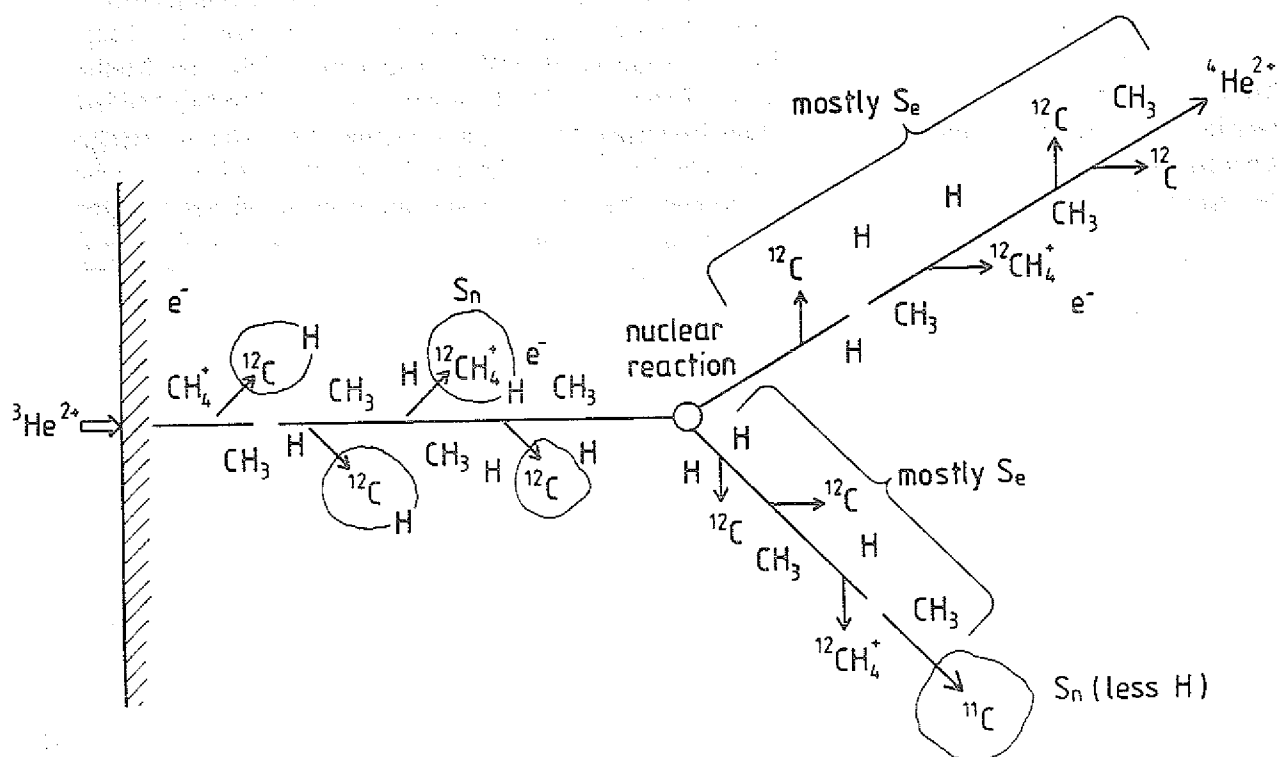


Abb. 6.4: Differenzierung der $^{11}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Reaktionszonen in bei 77K mit 20MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikeln bestrahlten Methan-Targets [6.2].

6.3. Synthese-Mechanismen der PAHs

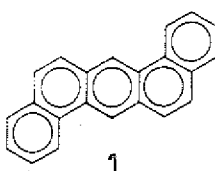
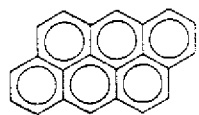
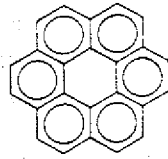
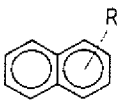
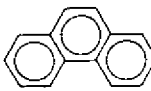
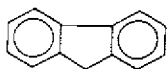
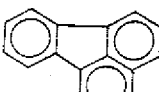
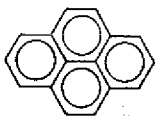
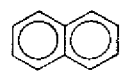
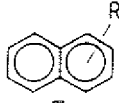
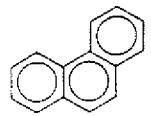
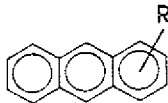
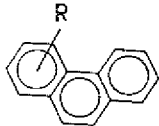
Die in 6.2. diskutierten Reaktionen können die Bildung der PAHs nicht deuten. Der zur PAH-Synthese führende Reaktionsmechanismus muß daher folgende *Befunde* erklären:

1. Die Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der $^{12}\text{CH}_4$ -Targets mit 7.3 MeV Protonen führten nicht zur PAH-Synthese. Es konnten nur Benzol, monoalkylsubstituierte Benzole, 1.4-di- und 1.2.4-trialkylsubstituierte Benzole detektiert werden.
2. In den Reaktionsprodukten der Tieftemperatur-Nieder- und Hochdosen-Bestrahlungen der $^{12}\text{CH}_4$ - und $^{13}\text{CH}_4$ -Festkörper mit 9 MeV α -Partikeln können neben Benzol und (poly)alkylsubstituierten Benzolen PAHs nachgewiesen werden (Naphthalin und/oder Azulen, monoalkylsubstituierte Naphthaline, Anthrazen und/oder Phenanthren, mono(di(?))alkylsubstituierte Anthrazene und/oder Phenanthrene, vgl. Tab. 6.2).
3. Hochtemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der $^{13}\text{CH}_4$ -Targets erhöhten im Vergleich zu den Tieftemperatur-Experimenten die Ausbeute der Naphthaline und Phenanthrene/Anthrazene um das ca. 10fache (vgl. Tab. 5.14).
4. Der Übergang vom CH_4 -Festkörper zum C_2H_4 - und C_2H_2 -Target (Senkung des Edukt-H:C-Verhältnis 4:1 $\rightarrow$ 2:1 $\rightarrow$ 1:1) steigert die PAH-Ausbeute in den Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen mit 9 MeV α -Partikeln um das 2-10 fache (vgl. Tab. 5.15).
5. Die FTIR-Spektren der rötlichen Residuen der C_2H_2 -Bestrahlungen zeigten typische Absorptionsmuster höheranellierter PAHs, wie sie etwa in Chrysenen, Perylenen, Benzo[α]perylenen, Pentaenen und Coronen auftreten. Da der Rückstand jedoch unlöslich war und im IR-Spektrum Absorptionen der Methyl- und Methylen-Gruppen dominierten, sollten die PAHs über aliphatische Gruppen oder Ketten zu hochmolekularen Verbindungen verknüpft sein.
6. Tieftemperatur-Niederdosen-Bestrahlungen der CD_4 -Targets synthetisierten neben Benzol und mono(di)alkylsubstituierten Benzolen keine per-deutierten PAHs.
7. Mit 20 MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikeln bei $T=77\text{-}85\text{K}$ bestrahlte CH_4 -Targets [2.80-83, 2.112] bildeten Coronen, mit ca. 17 MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Partikel durchgeführte Experimente bei $T=35\text{-}50\text{K}$ Pyren als höchstmolekularen PAH [2.75-76].
8. Die massenspektrometrisch bestimmten PAH-Ausbeuten berechnen sich zu $5.3 \cdot 10^{11}\text{-}6.1 \cdot 10^{12}$ Moleküle; die Normierung erfolgte auf ein $5\mu\text{m}$ dickes Methan-Target. Exakte Werte sind nicht möglich, da die Eichfaktoren der alkylsubstituierten PAHs um bis zu eine Dekade variieren [4.2].
9. UV- und ^{60}Co - γ -Bestrahlungen der Methan-Targets bei $20\text{-}77\text{K}$ synthetisieren keine PAHs [2.137, 2.139-141].

MARLOWE-Berechnungen ergeben, daß $<0.1\%$ der von 9 MeV α -Partikeln und 7.3 MeV Protonen an das Methan-Target abgegebenen Energie in elastischen Wechselwirkungen übertragen wird. Dieser Beitrag bildet jedoch den zentralen Parameter zur Erzeugung hochenergetischer C-PKO: 9 MeV α -Partikel generieren C-PKO mit kinetischen Energien bis zu 10 keV, 7.3 MeV Protonen C-PKO mit ca. 1 keV höchster kinetischer Energie (vgl. Tab. 5.2). Die Erhöhung dieser maximalen kinetischen Energie von 1 keV auf 10 keV ist auf den Anstieg des nuklearen Energie-Transfers des Implantats von $\text{LET}_n(9\text{MeV } \alpha/\text{CH}_4) = (2.5 \pm 0.2) \text{ eV } \mu\text{m}^{-1}$ auf $\text{LET}_n(7.3\text{MeV } p/\text{CH}_4) = (29 \pm 1)$ zurückzuführen. Da 7.3 MeV Protonen-Experimente keine PAHs erzeugen (*Befund 1*), in den mit 9 MeV α -Partikeln bestrahlten Methan-Targets diese jedoch nachgewiesen wurden (*Befund 2*), sollte die Synthese der PAHs mit dem nuklearen linearen Energie-Transfer der MeV-Implantate korrelieren.

ren. Die Analyse der LET_n -Abhängigkeit der PAH-Erzeugung in den von Roessler, Kaiser untersuchten Systemen unterstützt diese These [2.75-78, 2.80-85, 2.112]: experimentell konnte eine PAH-Synthese nur in Systemen oberhalb eines kritischen nuklearen linearen Energie-Transfers $LET_{crit,n}=(2-13)eV\mu m^{-1}$ bewiesen werden (Tab. 6.3). MARLOWE-Berechnungen schränken den LET_n -Wert zur 10keV-C-PKO- und die damit korrespondierende PAH-Erzeugung auf $LET_{crit,n}=(13\pm 2)eV\mu m^{-1}$ ein (vgl. Tab. 5.3). Die PAH-Synthese in mit MeV-Partikeln bestrahlten Methan-Targets basiert auf ca. 10keV C-PKOs, die in Systemen mit $LET>(13\pm 2)eV\mu m^{-1}$ generiert werden.

Tab. 6.2: Zusammenstellung der in Methan, Ethan, und Ethin-Beirahlungen nachgewiesenen PAHs. 1: Dibenzo[a,b]anthrazen, 2: Dibenzo[def,mno]chrysen, 3: Coronen, 4: Naphthalin, 5: mono(di(?))alkylsubstituierte Naphthaline, 6: Anthrazen, 7: Phenanthren, 8: Fluoren, 9: Fluoranthen, 10: Pyren, 11: mono(di(?))alkylsubstituierte Anthrazene, 12: mono(di(?)) alkylsubstituierte Phenanthrene.

CH ₄ T=77-85K 20MeV ³ He ²⁺	CH ₄ T=35-50K 16.9MeV ³ He ²⁺	¹³ CH ₄ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ T= 10-15 K 9MeV α
 1  2  3	 4  5  6  7  8  9  10	 4  5  6  7  11  12 nur in C₂H₂: über aliphatische Ketten (?) verknüpfte hochanellierte PAHs (z.B. Chrysene, Perylene, Benzo-[α]Perylene, Pentacene und Coronene)

Die C-PKOs initiieren im Methan-Festkörper Stoßkaskaden und erzeugen knock-on-Partikel höherer Generationen (Tab. 5.4, Abb. 5.4), die am Ende ihrer Trajektorien individuelle Reaktionszonen bilden und die klassischen suprathermischen Reaktionen der Insertion, Abstraktion und Addition eingehen. Durch Überlappung dieser Reaktionszonen könnte in der Relaxationsphase ein komplexes Molekül wie die detektierten PAHs entstehen. Dieser Mechanismus setzt jedoch eine kritische

Anzahl suprathermischer Kohlenstoff-Spezies voraus, die in einem definierten Volumen vorliegen müssen. Die Größe der Volumina hängt von den Abmessungen der zu synthetisierenden Moleküle ab. Die Analyse der räumlichen Kaskaden-Struktur zeigt Volumina akkumulierter suprathermischer C-Partikel, die mit Gebieten hoher Konzentrationen reaktiver H-Atome und Zonen inelastischer Energie-Überträge überlappen (Abb. 5.5). 1keV Kohlenstoff-Atome erzeugen in Volumina von 10^2 - $10^3 \text{ \AA}^3$ 4-5 suprathermische C-Atome, 10keV-C-PKO's in Gebieten von $6 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$ ein bis zwei Subkaskaden mit je 10-25 suprathermischen Kohlenstoff-Atomen. Eine Gegenüberstellung der maximalen Abstände zweier C-Atome innerhalb eines Moleküls der detektierten PAHs (Naphthalin: $\approx 6 \text{ \AA}$, Phenanthren: $\approx 8 \text{ \AA}$, Anthrazen: $\approx 8 \text{ \AA}$, Pyren: $\approx 8 \text{ \AA}$, Coronen: $\approx 8.5 \text{ \AA}$) und den Volumina dieser C-Atom-Akkumulationen zeigt, daß niedermolekulare PAHs wie Naphthalin, Phenanthren und Anthrazen in den per 1keV-C-PKO's, Coronen und höhermolekulare PAHs jedoch in den über 10keV-C-PKO's generierten Volumina synthetisiert werden sollten.

Tab. 6.3: Korrelation der LET_n -Werte mit der PAH-Synthese.

Target	Implantat	Energie, MeV	LET_n , $\text{eV} \mu\text{m}^{-1}$	PAH-Bildung	Temperatur, K	Literatur
$^{12}\text{CH}_4$	p	17.4	1.1 ± 0.1	nein	77-85	[2.75]
$^{12}\text{CH}_4$	p	17.6	1.1 ± 0.1	nein	<50	[2.75]
$^{12}\text{CH}_4$	p	7.3	2.5 ± 0.2	nein	10-15	1)
$^{12}\text{CH}_4$	$^3\text{He}^{2+}$	16	13.1 ± 0.5	ja	77-85	[2.80]
$^{12}\text{CH}_4$	$^3\text{He}^{2+}$	7.3	26.3 ± 0.5	ja	<30	[2.75]
$^{12}\text{CH}_4$	α	9	28.9 ± 0.6	ja	10-15	1)
$^{13}\text{CH}_4$	α	9	29.0 ± 0.8	ja	10-15	1)

1) vorliegende Arbeit

Protonen-Bestrahlungen initiieren 1keV-C-PKO's und sollten nach dem Geometrie-Kriterium PAHs synthetisieren. Da jedoch keine polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in diesen Systemen detektiert wurden, ist die für eine PAH-Bildung benötigte Konzentration suprathermischer C-Spezies zu gering. Diese berechnet sich im 1keV-C-PKO-System zu $4 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$. Die bei 9MeV α -Bestrahlungen initiierten 10keV-C-PKO's erzeugen jedoch nur Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ - $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$. Da die Konzentration im 10keV-C-PKO-System aber unterhalb der des 1keV-C-PKO-Systems liegt, müssen weitere reaktive CH_x -Teilchen ($x=1, 2, 3(?)$, $4(?)$) durch elektronischen Energie-Transfer erzeugt werden. Diese These wird durch Vergleich der elektronischen "stopping-power" der 1keV- und 10keV-C-PKO's mit ≈ 0.4 gestützt; 10keV-PKO's tragen folglich auch im erhöhten Maß zum Energie-Transfer auf das elektronische System der Methan-Moleküle bei.

Der Mechanismus der PAH-Synthese läuft daher in folgenden Phasen ab: ein MeV-Partikel mit $\text{LET}_n > (2-13) \text{ eV} \mu\text{m}^{-1}$ initiiert C-PKO's mit kinetischen Energien bis zu 10keV. Jedes 10keV-PKO erzeugt eine Kollisions-Kaskade mit 40-70 suprathermischen Kohlenstoff-Atomen, von denen je 10-20 Spezies in 1-2 Subvolumina hoher suprathermischer C-Konzentration akkumuliert sind. Diese C-Atome bilden für sich individuelle Zentren suprathermischer Reaktionen. Durch Überlappung dieser Reaktionszentren kann unter Miteinbeziehung elektronisch angeregter kohlenstoffhaltiger Spezies in der Relaxationsphase dieses Volumens ($t < 10^{-13} \text{ s}$) ein elektronisch angeregtes, komplexes Molekül $[\text{C}_a\text{H}_b]^*$ entstehen. Nach Fragmentation oder Abgabe der Exzeß-Energie an das Gitter kann so ein PAH-Molekül synthetisiert werden. Aufgrund der Überlagerung mehrerer Reaktionszonen wird dieser temperaturunabhängige Mechanismus als **Multi-Zentren-Mechanismus** bezeichnet.

Der Multi-Zentren-Mechanismus stellt jedoch keine gerichtete Synthese dar, so daß nicht jedes $[\text{C}_a\text{H}_b]^*$ zu einem PAH führen muß. Niederdosen-Bestrahlungen der Methan-Targets mit 9MeV α -Teilchen erzeugen somit maximal $(2.5 \pm 1.2) \cdot 10^{12}$ PAHs (Tab. 4.16, 5.2). Die experimentell zu

$5.3 \cdot 10^{11}$ - $6.1 \cdot 10^{12}$ bestimmte Ausbeute bestätigt den Multi-Zentren-Mechanismus quantitativ als Quelle der PAH-Synthese (*Befund 8*). Eventuell zur PAH-Bildung führende überlappende Kaskaden sind auszuschließen, da diese auch bei Dosen $\approx 10^{-3}$ eV detektiert wurden [2.80-84].

Befund 3 steht zunächst im Widerspruch zum entwickelten Mechanismus und weist auf eine temperaturabhängige Komponente hin, obwohl die individuellen suprathermischen Reaktionen invariant bezüglich der Target-Temperatur sind. Es ist jedoch festzustellen, daß der Multi-Zentren-Mechanismus einen allgemeingültigen Mechanismus darstellt, so daß die Produkte analog den klassischen organischen Reaktionen von den eingesetzten Edukten abhängen. Da die Temperaturerhöhung des Methan-Targets auf 50K im Vergleich zu den Tieftemperatur-Experimenten in der Bestrahlungsphase in eine ca. 30.000 fach erhöhte H_2 -Ausbeute resultiert (Tab. 5.10), liegt während der Hochtemperatur-Bestrahlung folglich ein C-reicheres Target vor. In der Relaxationsphase ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gegenüber den H-C-Bindungen daher erhöht. Ferner trägt ein sinkendes H:C-Verhältnis des Targets zu einer steigenden Ausbeute suprathermischer C-Atome auf Kosten der H-knock-on's bei (Abb. 6.6). Diese Faktoren führen sowohl zur Erhöhung der PAH-Bildung (*Befund 3*) als auch zu den kohlenstoffreicheren Coronen-Molekülen (*Befund 7*). Analoge Prozesse sind für die ca. 10 fach gesteigerte PAH-Ausbeute beim Übergang von den Methan- (H:C=4) zu den Ethin-Targets (H:C=1) verantwortlich (*Befund 4*) und resultieren in der Synthese höheranellierter PAHs (*Befund 5*).

Befund 6 scheint ebenfalls dem Konzept des Multi-Zentren-Mechanismus zu widersprechen. Obwohl für das CD_4 -Target gilt: $LET_n = (32 \pm 4) \text{ eV } \mu\text{m}^{-1} > LET_{crit.n.}$ werden keine Per-Deutero-PAHs gebildet. Da jedoch in den Tieftemperatur-Bestrahlungen der $^{12}\text{CH}_4$ - und CD_4 -Systeme ein H-D-Isotopie-Effekt von (60 ± 23) bezüglich der H_2 - und D_2 -Produktionsraten berechnet wurde, liegt das D:C-Verhältnis oberhalb des H:C-Verhältnisses. Der Multi-Zentren-Mechanismus führt daher im CD_4 -System zu H-reicheren Produkten.

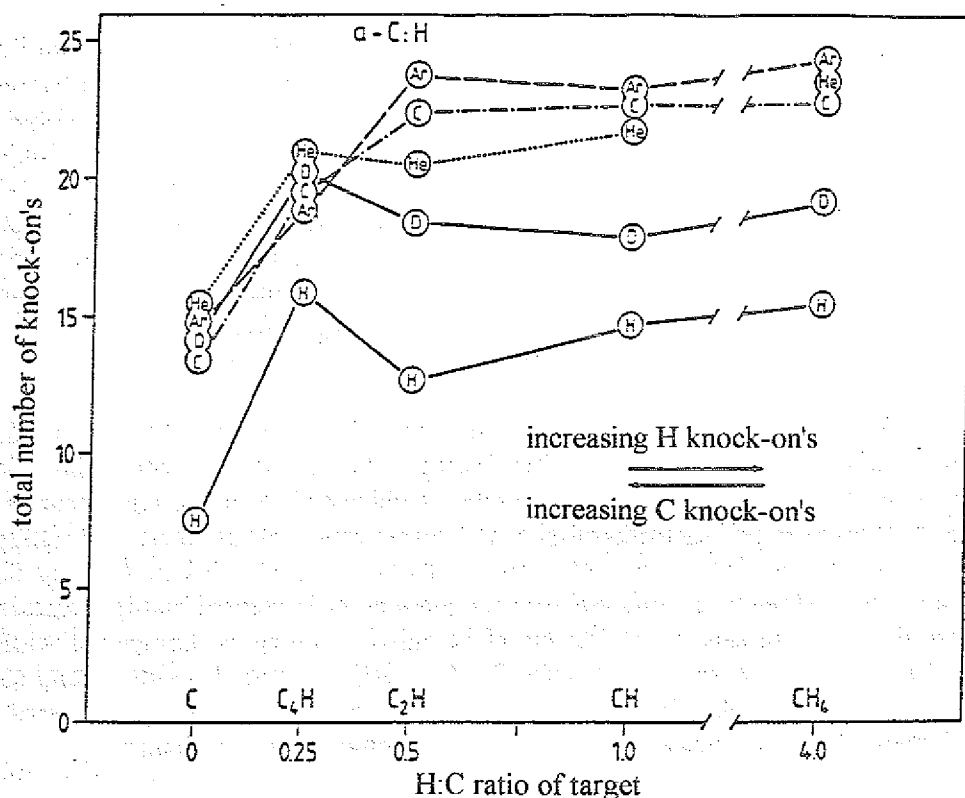


Abb. 6.6: Mit sinkendem H:C-Verhältnis des Targets erhöhte Bildung der Kohlenstoff-knock-on-Partikel, exemplarisch berechnet für 1keV C-Implantat (MARLOWE) [3.11].

Der Multi-Zentren-Mechanismus wird durch die Ergebnisse der Photolyse und Radiolyse auf 20-77K befindlicher Methan-Festkörper bestätigt. So geben 10eV-Photonen ihre Energie in Ein-Quanten-Prozessen an das elektronische System der Target-Moleküle ab und bilden daher analog zu ^{60}Co - γ -Quanten (mehrstufige Energieabgabe an das elektronische System) keine Stoßkaskaden aus. In Übereinstimmung mit dem Multi-Zentren-Mechanismus werden keine PAHs nachgewiesen (*Befund* 9). Die von Greenberg in photolysierten $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Mischungen detektierten PAHs [6.3] erwiesen sich hierbei als Kontaminations-Effekte der Pumpenöle [6.4]. Ebenso erzeugen MeV-Ionen-Bestrahlungen gasförmiger Methan-Targets keine polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, da die Dichte reaktiver C-Spezies nicht erreicht werden kann.

Ein alternativer, zu komplexen Molekülen führender Mechanismus wurde von Chadderton postuliert [6.5]. Dabei sollten $^{161}\text{Dy}^{22+}$ -Hochenergie-Implantationen in Graphit ein aus Kohlenstoff-Atomen, Ionen und Elektronen bestehendes Plasma erzeugen, welches zu den detektierten C_{60} -Molekülen relaxiert. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente schließen Plasmen jedoch eindeutig aus, da in der Tieftemperatur-Bestrahlung des CD_4/CH_4 -Systems keine C_2HD -Synthese stattfindet. Zumal wurden - abweichend von den mit 130MeVamu^{-1} durchgeführten Berechnungen [6.5] - die Graphit-Targets mit 13MeVamu^{-1} $^{161}\text{Dy}^{22+}$ -Ionen bestrahlt [6.6], so daß die für Plasmen benötigte Energiedichte nicht erreicht wird. Die Synthese der C_{60} -Moleküle könnte jedoch anhand des entwickelten Multi-Zentren-Mechanismus erklärt werden (Abb. 6.7).

6.4. Synthese-Mechanismen der Alkane

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Alkane können weder anhand der in photolylierten Methan-Targets einsetzenden Carben-Insertionen [2.134-137] noch den bei 77K in CH_4 postulierten sukzessiven Radikalreaktionen erklärt werden [2.53], da die CH -, CH_2 -, CH_3 - und höhermolekulare Radikale in den vorliegenden (10-15)K-Targets nicht zur Diffusion befähigt sind. Diese Immobilität schließt auch eine mehrstufige Synthese über CH_5^+ und CH_4^+ aus, wie sie in der Gasphasen-Radiolyse mit 6.5MeV Protonen von Methan [2.88] und ^{60}Co - γ -Radiolyse von festem Methan bei 77K [3.139-141] angenommen wird. Die Bildung der Alkane in den Tieftemperatur-Bestrahlungen der Methan-Festkörper sollte daher auf suprathermische kohlenstoffhaltige Spezies basieren, so daß ein sukzessiver Aufbau und der Multi-Zentren-Mechanismus zu diskutieren sind.

Die Bildung höhermolekularer Alkane korreliert in den Niederdosen-Experimenten mit dem Temperatur-Profil des Targets: so werden in CD_4 -Festkörpern Per-Deutero-Undecane zu (70-100)% in den auf $(14 \pm 1)\text{K}$ aufgeheizten Regionen gebildet, wogegen die Synthese der Per-Deutero-Butane überwiegend auf Zonen mit $T \approx 10\text{K}$ beschränkt ist (vgl. 5.21-22). Da der Diffusionskoeffizient D der Wasserstoff-Atome nach Arrhenius unter Voraussetzung eines temperaturunabhängigen Prä-Exponentialfaktors mit $\exp(E_A/RT)$ zunimmt, liegt D in den auf 15K aufgeheizten Zonen um das 4-5 fache oberhalb dem der 10K-Regionen. Der erhöhte Diffusionskoeffizient führt in den äußeren Targetschichten zu einer verstärkten C-Anreicherung, so daß nach dem Multi-Zentren-Mechanismus die Wahrscheinlichkeit, in der Relaxationsphase Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu bilden, in den wärmeren Target-Zonen erhöht ist. Wie aus Abb. 5.5 ersichtlich, können die zwischen den Volumina hoher reaktiver Kohlenstoff-Konzentration verlaufenden "Schläuche" als Syntheseorte der Alkane dienen und so auch die Bildung der alkylsubstituierten PAHs innerhalb einer Kaskade erklären.

Alternativ kann die mit zunehmender Bestrahlungsdosis sinkende Produktionsrate der Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle und die parallel anwachsenden Absorptionsbanden im Bereich der C-D/C-H-Streckschwingungen (sp^3) als sukzessiver Aufbau der Alkane über einzelne suprathermische Reaktionen interpretiert werden (Abb. 5.34, 5.49). Die erst mit zunehmender Bestrahlungszeit auftretenden IR-Absorptionen der t-Butyl-Gruppen bestätigen diese These (Kap. 5.2.4.1.).

Ein eindeutiger Mechanismus der Alkan-Synthese kann nicht abgeleitet werden; es sollten jedoch beide Reaktionswege zur Bildung der Alkane führen.

MeV-Partikel mit $LET_n > (13 \pm 2) \text{eV} \mu\text{m}^{-1}$ initiiert
C-PKO mit Energien bis zu 10keV



10keV-C-PKO erzeugt Kollisions-Kaskade mit 40-70 C-Atomen



lokale Volumina hoher Konzentration suprathermischer (10-20)
und elektronisch angeregter CH_y -Spezies ($y=1, 2, 3(?), 4(?)$)



jedes suprathermische C-Spezies bildet individuelle
Reaktionszentren suprathermischer Reaktionen
(Addition, Insertion, Abstraktion)



Überlappung dieser individuellen Reaktionszentren
unter Miteinbeziehung elektronisch angeregter C-haltiger Spezies
in der Relaxationsphase des aktivierten Volumens ($t < 10^{-13}\text{s}$)



MULTI-ZENTREN-MECHANISMUS

H:C-Verhältnisse des aktivierten Volumens



hohes H:C-Verhältnis

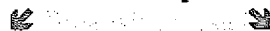


geringes H:C-Verhältnis durch

- a) Temperatur-Erhöhung (H_2 -Elimination)
- b) Dosis-Steigerung (H_2 -Elimination)
- c) geringes H:C-Edukt-Verhältnis



Relaxationsphase



$\frac{\text{neugebildete C-H-Bindungen}}{\text{neugebildete C-C-Bindungen}}$



$\frac{\text{neugebildete C-H-Bindungen}}{\text{neugebildete C-C-Bindungen}}$



H-reiche, C-arme Produkte



H arme, C-reiche Produkte
u.a. PAHs

Abb. 6.7: Zusammenstellung der einzelnen Phasen des Multi-Zentren-Mechanismus.

6.5. Astrophysikalische Anwendungen

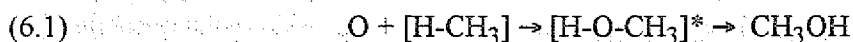
Das Konzept des Multi-Zentren-Mechanismus' erklärt sowohl die Synthese der in kohligten Chondriten Allende, Murchison und Orgueil analysierten PAHs als auch der entsprechenden O- und N-Hetero-Verbindungen [6.7], vgl. [2.84, 2.212]. Diese O/N-PAHs entstehen in extraterrestrischen Eis-Mischungen in der Relaxationsphase der aktivierten Volumina unter Einbau der O/N-Atome in das aromatische System. Entsprechend den im Labor untersuchten Modellsubstanzen müssen jedoch auch in den astrophysikalisch relevanten Eis-Mischungen neben dem für die PAH-Bildung notwendigen H:C-Wert auch kritische C:O- und C:N-Verhältnisse vorliegen, so daß die für die Synthese des PAH-Kohlenstoff-Gerüsts geforderte Konzentration reaktiver C-Spezies erreicht wird. Da jedoch H_2O , CO und NH_3 als Hauptbestandteile primordialer Eis-Mischungen fungieren und nur ca. 1-8% der kondensierten Moleküle als CH_4 vorliegen, wird eine Kohlenstoff-Anreicherung vorausgesetzt. Hierzu trägt die Reaktivitäts-Präferenz der in diesen Eiskörpern erzeugten suprathermischen C, H, O und N-Partikel bei (Tab. 6.4). Zusätzlich unterstützt das in dichten Molekülwolken mit $\phi=4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ generierte, den Partikelfluß der GCR ($\phi=10 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) um mehr als zwei Dekaden übertreffende interne UV-Strahlungsfeld mittels Photolyse ($\text{CH}_4 + h\nu (10\text{eV}) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$; $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$; $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$, $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$) die Elimination des Wasserstoffs und senkt so das H:C-Verhältnis der Eiskörper.

Diese synergistischen Effekte der Partikel- und Photonen-Komponente sollten in einer simultanen Bestrahlung der Methan-Targets bei 10K zu einer im Vergleich zur 9MeV- α -Bestrahlung erhöhten PAH-Ausbeute führen, da die Methan-Photolyse das H:C-Verhältnis reduziert und somit der Multi-Zentren-Mechanismus zu C-reicheren Produkten führt. Die Eindringtiefen der UV-Photonen liegen mit $<0.5\mu\text{m}$ unterhalb der in Wasser zu $(100-2000)\mu\text{m}$ berechneten Reichweiten kosmisch relevanter 10MeV-Partikel (p, α); die interstellaren Staubkörner mit Durchmessern von $<0.2\mu\text{m}$ werden daher sowohl durch UV-Photonen als auch mittels MeV-Partikel modifiziert. Es sei jedoch noch einmal hervorgehoben, daß UV-Photonen keinen Multi-Zentren-Mechanismus initiieren, da sie ihre Energie in Ein-Quanten-Prozessen an die Target-Moleküle abgeben und so keine Stoßkaskaden ausbilden. In reinen UV bestrahlten Proben dominieren daher thermische Radikal-Reaktionen [2.11]; Photolysen sollten aus diesem Grunde im Vergleich zu MeV-Bestrahlungen reiner Methan-Eiskörper unter identischen integralen Partikel- und Photonen-Flüssen zu niedermolekularen Produkten führen.

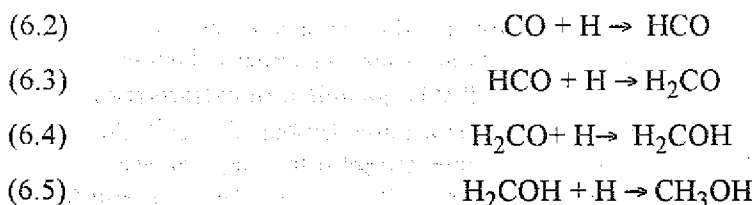
Tab. 6.4: Reaktivitätspräferenz suprathermischer Teilchen mit "CHON"-Partikeln [2.53].

suprathermischer Partikel	Reaktivitätsreihenfolge
H	$\text{H} > \text{N} > \text{O} > \text{C}$
C	$\text{O} \approx \text{C} > \text{H} \gg \text{N}$
N	$\text{N} \geq \text{H} \approx \text{O} > \text{C}$
O	$\text{O} > \text{C} \approx \text{H} \gg \text{N}$

Photolysen und Partikel-Bestrahlungen der Eiskörper-Targets gleicher Zusammensetzung können jedoch ohne weiteres zu identischen Reaktionsprodukten führen. So inserieren im CH_4/CO -System suprathermische O-Atome in eine C-H-Bindung des Methans zum elektronisch angeregten Methanol, welches sich durch Abgabe der Exzeß-Energie an das Gitter stabilisiert (vgl. Insertion eines suprathermischen C-Atoms in die C-H-Bindung unter Ausbildung des elektronisch angeregten Methyl-Carbens):



Da jedoch im Eiskörper mit dem CO-Molekül schon eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung vorliegt, sollten photolytisch erzeugte H-Atome in sukzessiven Additionen an das CO-Molekül über Formaldehyd zum Methanol reagieren ((6.2-6.5); [6.8]):



Sowohl der UV-Fluß des internen Strahlungsfeldes der Molekülwolken als auch der der Sonne liegen mit $\phi = 4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bzw. $\phi = 2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (1AU) um 3-4 Dekaden oberhalb der Flüsse der galaktischen und solaren Partikel-Komponente (vgl. Tab. 2.5). α -Teilchen der Partikel-Komponente erzeugen aber pro Stoßkaskade bis zu 400 knock-on-Partikel und sollten daher trotz eines geringeren Flusses neben der Photonen-Komponente zum Aufbau komplexer Moleküle beitragen. Die Ausbeute des Methanols nach (6.2-6.5) sollte allerdings mit dem temperaturabhängigen Diffusionskoeffizient des atomaren Wasserstoffs variieren. Temperatur-invariante suprathermische Reaktionen wie (6.1) verlaufen hingegen eindeutig schneller als diffusionskontrollierte Prozesse und können daher besonders in extraterrestrischen Reaktionsmedien tiefer Temperaturen einen wesentlichen Beitrag zur Bildung der im Kosmos detektierten Moleküle leisten.

Interstellare Partikel und Photonen-Bestrahlungen führen dementsprechend zu einer Synthese komplexer Moleküle in primordialen Eiskörpern. Die so auf den interstellaren Staubkörnern akkumulierten Moleküle müssen jedoch in den interstellaren Raum zurückgegeben werden, um die Diskrepanz der einerseits aus astronomischen Beobachtungen und andererseits aus theoretischen Berechnungen ermittelten Lebensdauer der Molekülwolken zu erklären (vgl. Kap. 2.1.1.). Bisherige Theorien basieren auf durch **Aufheizungen** der Staubkörner initiierte Rekombinationen gespeicherter Radikale, die zu einer Sublimation der Moleküle führen [2.11, 2.13, 2.15]. Tieftemperatur-Hochdosen-Bestrahlungen der Methan-Targets mit 9MeV α -Partikeln zeigten indes, daß selbst bei 10K Explosionen auftraten, die zu einem Übergang von bis zu 90% des Targets in die Gasphase führten. FTIR- und QMS-Analysen bewiesen, daß eine kritische Konzentration mobiler H-Atome mit $\approx (6 \pm 3)\%$ diese Prozesse limitiert (Kap. 5.2.4.2.). Die mobilen H-Radikale rekombinieren hierbei in der ersten Phase zu H_2 und triggern durch die freigesetzte Bindungsenergie die Mobilität und Rekombination der übrigen Radikale. Da eine ca. 90%ige Sublimation des Targets $(6 \pm 2) \cdot 10^7 \text{eV}$ benötigt (Sublimationsenergie einer CH_2 -Struktureinheit ca. 0.2eV, [4.22]), die Rekombination der gespeicherten Radikale allerdings nur maximal $(3 \pm 1) \cdot 10^7 \text{eV}$ freisetzt, kann kein reiner Sublimationsprozeß vorliegen. Zur Aufrechterhaltung der Energie-Bilanz müssen überdies kleinere Eiskörper des Target-Materials in den Rezipienten befördert werden.

Bei 10K **photolysierte** $\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -Eiskörper zeigten diese Explosionen nicht [2.11]. Da UV-Photonen Methan unter Ausbildung von molekularem Wasserstoff nach $\text{CH}_4 + h\nu$ (10eV) $\rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$ umsetzen und CO z.B. über $\text{H}_2\text{O} + h\nu$ (10eV) $\rightarrow \text{OH} + \text{H}$ erzeugte H-Atome nach (6.2-6.5) abfängt, wird die erforderliche kritische H-Konzentration nicht erreicht. Die mit 9MeV α -Partikeln bestrahlten CH_4/O_2 -Targets bestätigen diesen Folgerung, denn die H-Radikale reagieren zu O_2H , etc. ab und können somit keine Explosionen initiieren. Liegt auf interstellaren Staubkörnern die Konzentration der H-Radikale oberhalb $(6 \pm 3)\%$, so sollte dieser Mechanismus auch bei 10K zur Überführung der Moleküle in die Gasphase beitragen. - Im Gegensatz zu den Methan-Targets beruhen die von Bénit et al. [2.99] beobachteten Explosionen der Azetylen-Targets bei 20MeV $^3\text{He}^{2+}$ -Bestrahlungen bei $T=77\text{K}$ mit $D^*=0.1\text{eV}$ weder auf Akkumulationen der H-Atome noch höhermolekularer Radikale, da diese bei 77K voll mobil sind. Vielmehr muß auf eine strahlungsinduzierte Kettenreaktion des Ethins über z.B. C_2H oder C_2H_3 -Radikale geschlossen werden.

Die Laborexperimente sind allerdings nicht uneingeschränkt auf den Kosmos übertragbar, da die Simulationen weder die Komplexität der den interstellaren Raum durchdringenden Hochenergie-Komponenten (synergistische Effekte der Einzelkomponenten) noch die der Eiskörper-Zusammensetzung exakt nachbilden. Effekte bisher nicht detektierter Eiskörper-Additive wie beispielsweise IR-inaktiver Sauerstoff bzw. Stickstoff könnten radikalische Reaktionsmechanismen entscheidend beeinflussen. Eine systematische Analyse der Wechselwirkung des interstellaren Strahlungsfeldes mit astrophysikalisch relevanten Eismischungen (vgl. Tab. 2.3-2.4) erfordert vielmehr vor dem Übergang zu den komplexen Mischsystemen detaillierte mechanistische Studien der in den reinen Eis-Komponenten ablaufenden Prozesse. **Simulationsexperimente müssen daher bewußt ein einzelnes System als Fallstudie (Modell-System) auswählen.** Zumal laufen die Laborsimulationen in einer Art "Zeitraffer-Technik" ab: in den vorliegenden MeV-Bestrahlungen entsprechen einer Labor-Sekunde ca. $3 \cdot 10^{10}$ s. Die Hochdosen-Experimente simulieren somit innerhalb 5h Laborzeit eine kosmische Zeitspanne von $0.7 \cdot 10^9$ a, so daß diese akkumulierten Bestrahlungsdosen in kosmischen Skalen mögliche Prozesse wie quantenmechanische Tunneleffekte (z.B. H-Atom-Diffusion) und Defekt-Ausheilungen nicht berücksichtigen. Der aus Modell-Studien abgeleitete Multi-Zentren-Mechanismus stellt jedoch einen allgemeingültigen Mechanismus dar und ist ohne Einschränkungen auf kosmische Reaktionszenarien übertragbar.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wechselwirkung der niederenergetischen Partikel-Komponente der kosmischen Strahlung im 1-10 MeV-Bereich mit extraterrestrischen Eiskörpern bei 10 K zu untersuchen und Mechanismen zur Komplexierung organischer Materie aus primordialen Eiskörpern abzuleiten. Hierzu wurden die als Modellsubstanzen dienenden Methan-, Ethen- und Ethin-Festkörper durch Kondensation auf einer Silber-Einkristallscheibe bei 10 K erzeugt und anschließend mit 7.3 MeV Protonen bzw. 9 MeV α -Partikeln des Jülicher Kompaktzyklotrons CV28 bestrahlt. Die Differenzierung der thermischen und suprathemischen Komponenten der Reaktionsmechanismen erfolgte durch systematische Variation des linearen Energie-Transfers LET mit $4 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1} < \text{LET} < 50 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, des H:C-Verhältnisses der Targets (4:1 (Methan) $\rightarrow$ 2:1 (Ethen) $\rightarrow$ 1:1 (Ethin)), der Target-Temperatur (10 K $\rightarrow$ 50 K), der Dosis $D^* < 150 \text{ eV}$ und mittels Isotopensubstitution ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CD}_4$). Theoretische Studien der Effekte der MeV-Partikel auf die Methan-Targets wurden mit dem Stoßkaskaden-Simulationsprogramm MARLOWE ausgeführt.

Die für die Simulationsexperimente konstruierte UHV-Bestrahlungsapparatur garantiert kontaminationsfreie Gaskondensationen und limitiert die Temperaturerhöhung der Eiskörper-Oberflächen auf maximal 15 K. Diese Versuchsbedingungen und die on-line und in-situ Analysen (Reflexion-Absorption-FTIR-Spektroskopie, Massenspektrometrie) gewährleisteten unter Einbezug der theoretischen Ergebnisse erstmalig reproduzierbare und detaillierte Einblicke in die bei ca. 10 K ablaufenden Reaktionsmechanismen zur Komplexierung primordialer interstellarer Materie.

Suprathemische C, CH und CH_2 -Spezies, die in knock-on-Prozessen und überwiegend über Coulomb-Wechselwirkung erzeugt werden, reagieren unter Insertion in die C-H-Bindung des Methans zu elektronisch angeregten Methyl-Carbenen (C), angeregten Ethyl-Radikalen (CH) und angeregten Ethan-Molekülen (CH_2). Methyl-Carben stabilisiert sich unter Wasserstoff-Elimination zu Ethin, kann eine 1,2-H-Wanderung zu Ethen erfahren oder thermalisieren. Die Ethyl-Radikale fragmentieren zu Ethen und atomarem Wasserstoff oder geben ihre Exzeß-Energie analog zum elektronisch angeregten Ethan an das Gitter ab. Alternativ abstrahieren C-Atome und CH-Radikale H-Atome des Methans und bilden CH- bzw. CH_2 . Die überwiegend durch elektronischen Energie-Transfer aktivierten Gebiete hoher H-Radikal-Konzentration stellen bevorzugte Reaktionszonen der suprathemischen Spezies dar.

Inelastische Energie-Überträge erzeugen über Exzitonen bei 10-15 K zur Diffusion befähigte H-Atome und immobile Methyl-Radikale. Die H-Radikale rekombinieren zu molekularem Wasserstoff und reagieren mit ungesättigten Verbindungen wie Ethin- und Ethen zu Vinyl- bzw. Ethyl-Radikalen. Letztere können unter weiterer H-Addition zu Ethen und Ethan umgesetzt werden. Steigt die Konzentration der H-Radikale im Methan-Festkörper auf $(6 \pm 3)\%$, so wird bis zu 90% des Targets in den Rezipienten transferiert (Explosionen). Die in der Rekombination der H-Atome zum molekularen Wasserstoff freigesetzte Energie führt hierbei zu einer lokalen Temperatursteigerung und initiieren somit die sich anschließende Rekombination der im Methan gespeicherten Radikale.

Liegt der nukleare lineare Energie-Transfer der in Methan implantierten MeV-Partikel oberhalb $(13 \pm 2) \text{ eV } \mu\text{m}^{-1}$, so generieren die Projektile Kohlenstoff-knock-on-Atome mit kinetischen Energien bis zu 10 keV. Diese 10 keV-Partikel initiieren Stoßkaskaden mit je 40-70 suprathemischen Kohlenstoff-Atomen, von denen 10-20 suprathemische C-Atome in definierten Volumina des Festkörpers von $6 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^4 \text{ Å}^3$ akkumuliert sind. Jedes dieser Atome bildet eine individuelle Reaktionszone suprathemischer Reaktionen der Addition, Insertion oder Abstraktion. Durch Überlappung der individuellen Zonen können unter Miteinbeziehung elektronisch angeregter, reaktiver CH und CH_2 -Radikale in der Relaxationsphase komplexe Moleküle wie die in dieser Arbeit detektierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) entstehen, wenn in diesem Volumen ein bestimmtes C:H-Verhältnis überschritten wird. Dieser temperaturunabhängige Mechanismus wird aufgrund der Überlappung mehrerer individueller Zentren als **Multi-Zentren-Mechanismus** bezeichnet.

Die vorliegende Arbeit trägt zum Verständnis der Mechanismen der strahlungsinduzierten Bildung im Kosmos detektierter Moleküle bei. Suprathermische Spezies können in primordialen, überwiegend aus Wasser, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Methan bestehenden Eismischungen im Vergleich zu Radikal-Reaktionen in schnelleren und einstufigen Reaktionen Moleküle wie Ethan-, Ethen- und Ethin-Moleküle oder Methanol synthetisieren. Der temperaturunabhängige Multi-Zentren-Mechanismus erklärt die Bildung komplexer Moleküle wie die in Meteoriten nachgewiesenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) und O/N-Hetero-PAHs. Die Existenz der PAHs sollte unter kosmischen Bedingungen auf Systeme mit hohen Kohlenstoff-Konzentrationen beschränkt sein, die mit kosmischen Strahlungsquellen korrelieren müssen. Die Dosis sollte in kosmischen Zeitspannen kaum einen Beitrag zur Bildung komplexer Moleküle wie den PAHs leisten, kann jedoch Radikale in den Festkörpern akkumulieren, so daß bei 10K eine Überführung der auf interstellaren Staubkörnern synthetisierten Moleküle in die Gasphase stattfinden kann.

8. ANHANG

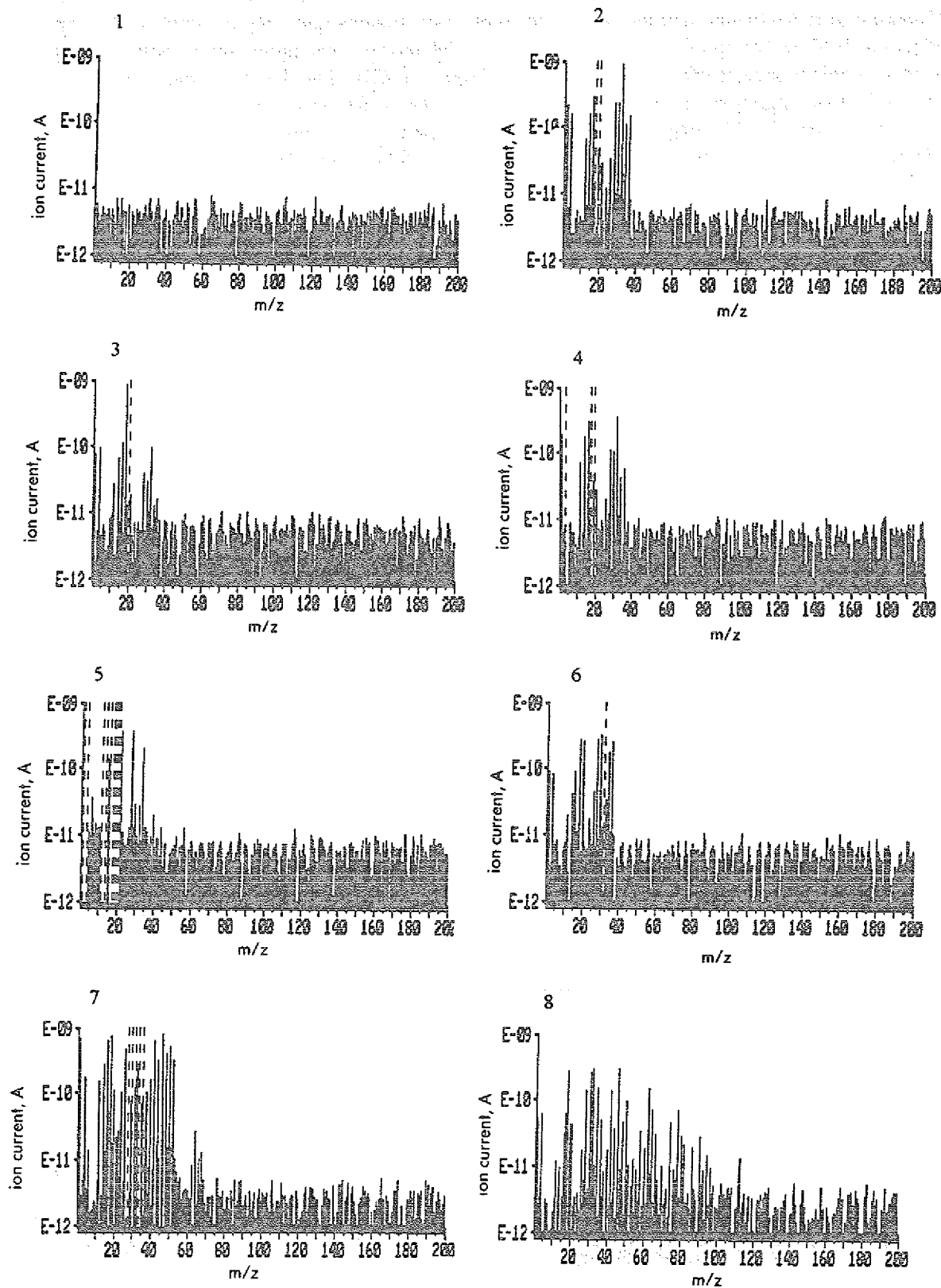
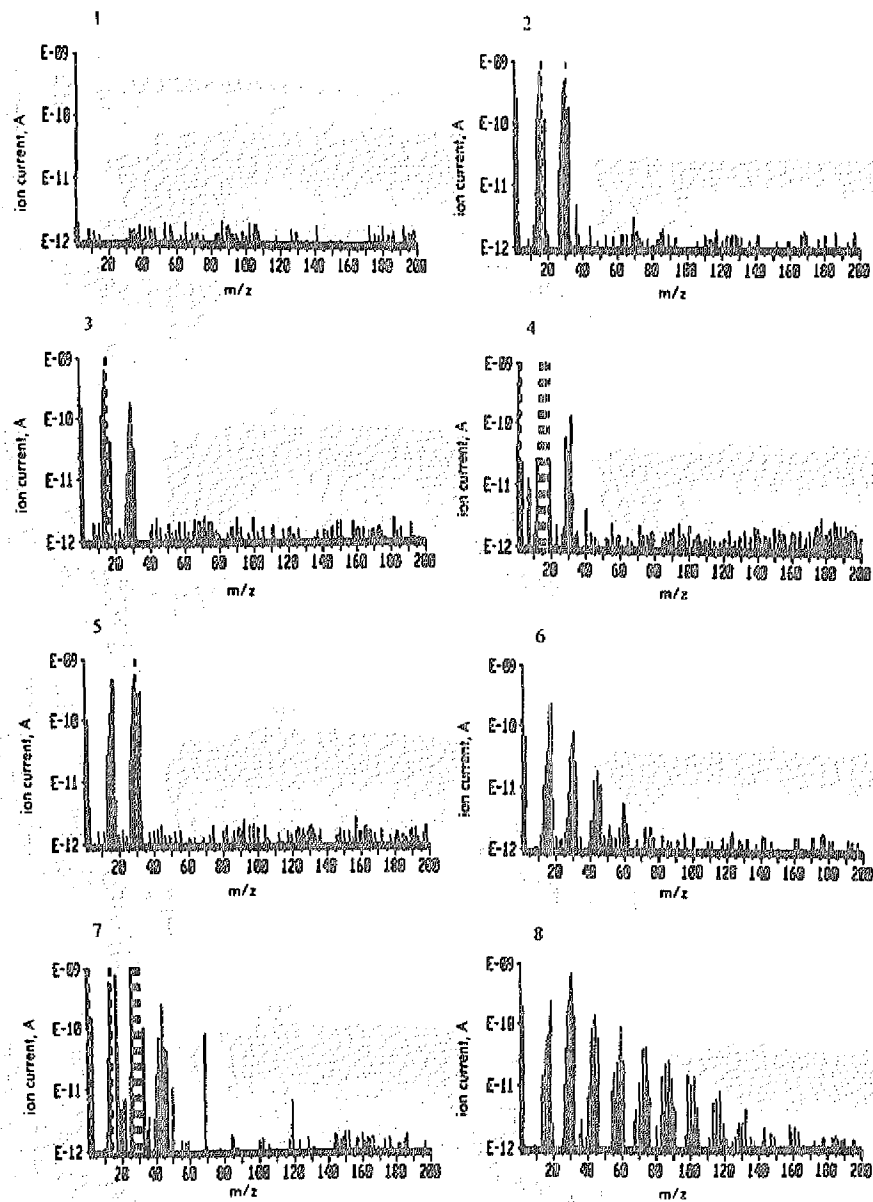
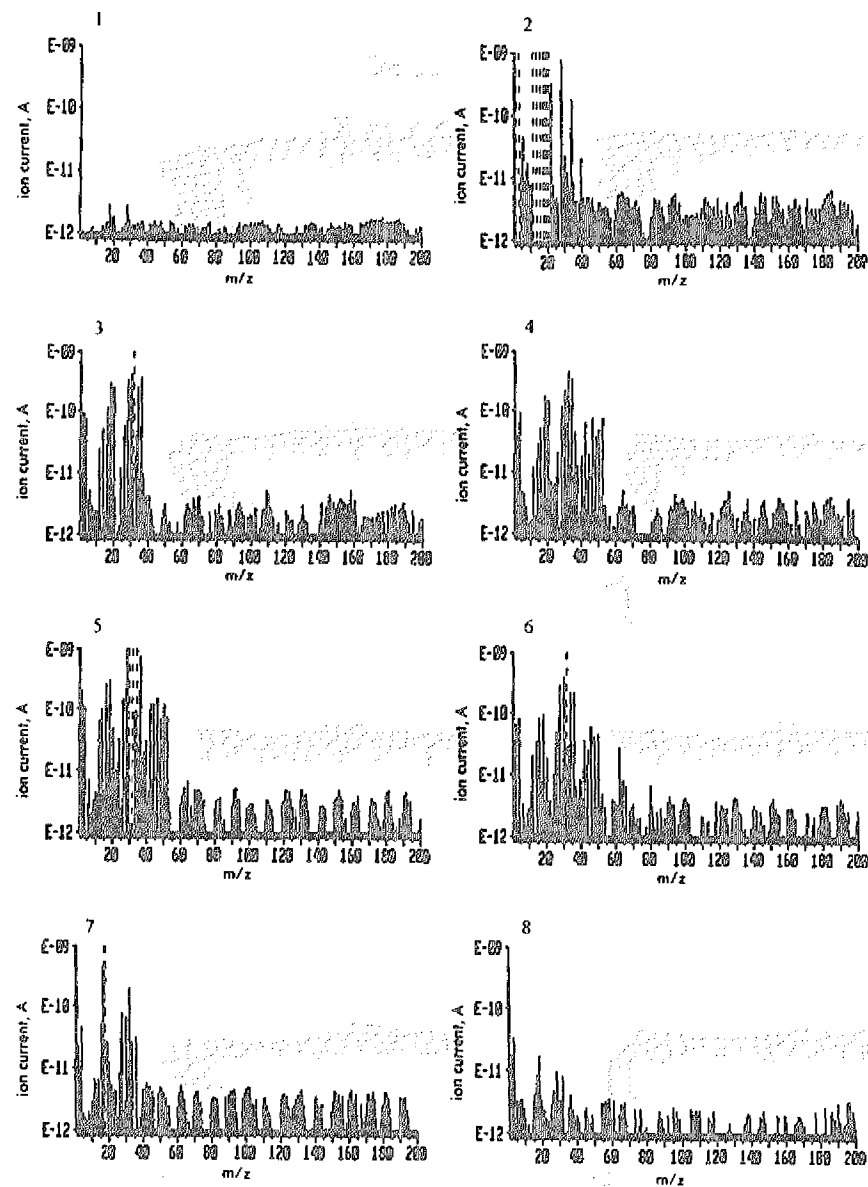


Abb. 8.1: CD_4 -Bestrahlung (α , 300min, 10K)

Abb. 8.2: $^{13}\text{CH}_4$ -Bestrahlung (α , 300min, 10K)Abb. 8.3: CD_4 -Bestrahlung (α , 60min, 10K)

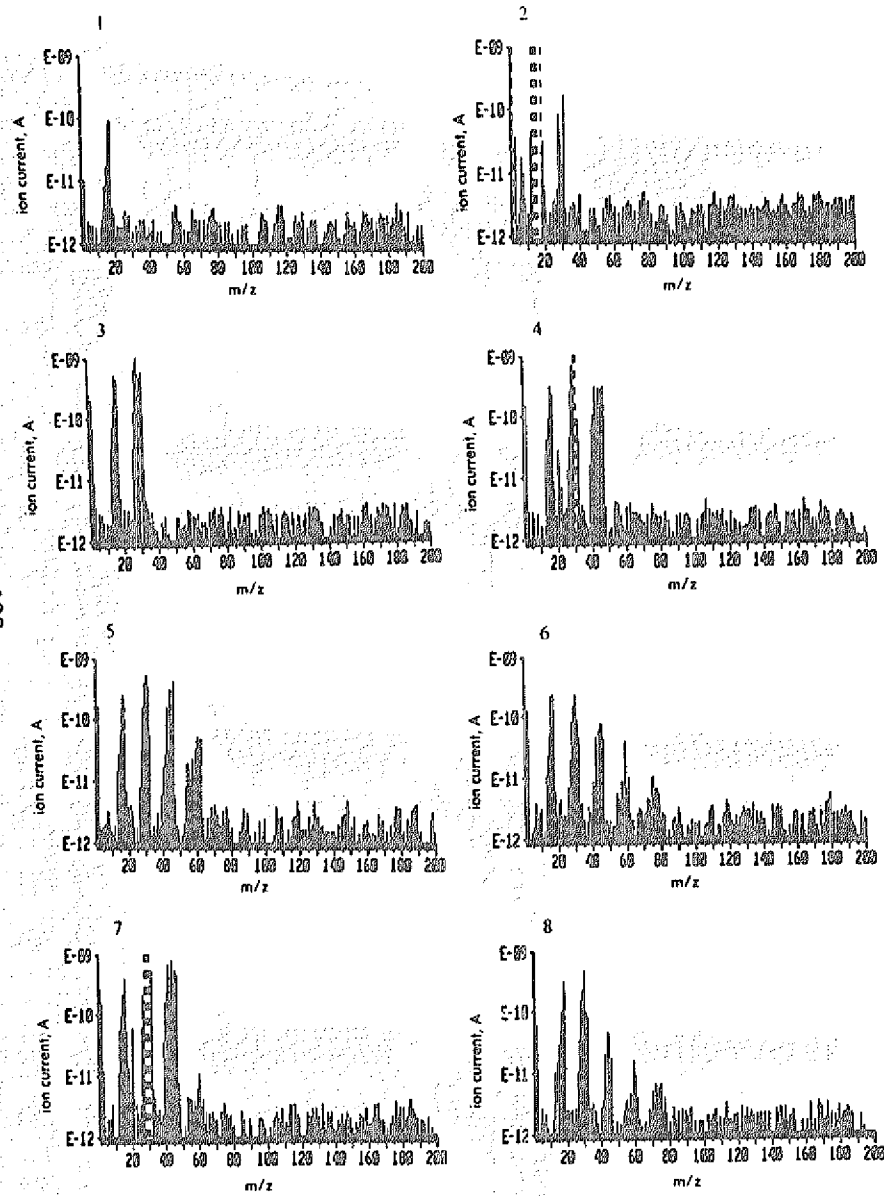
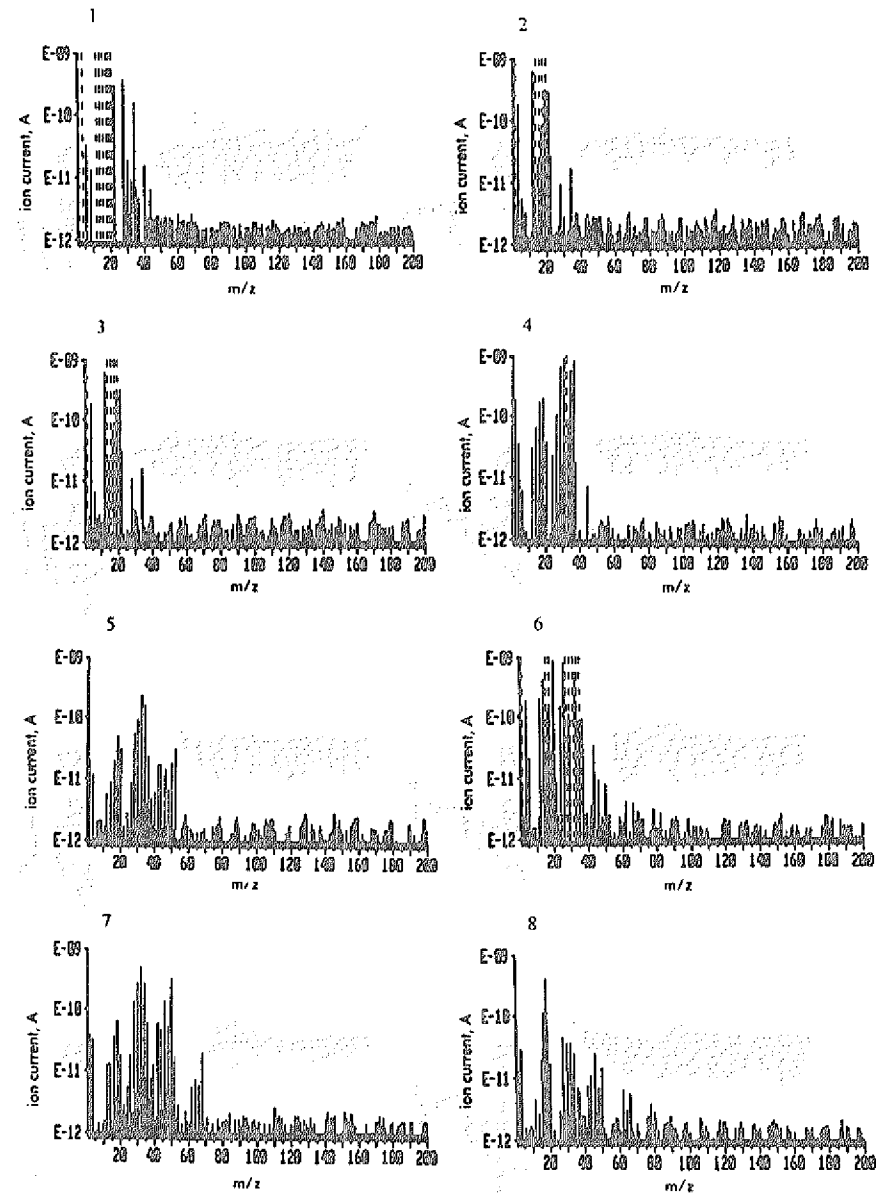
Abb. 8.4: $^{13}\text{CH}_4$ -Bestrahlung (α , 60min, 10K)Abb. 8.5: CD_4 -Bestrahlung (α , 60min, 10K-50K-10K)

Abb 8.6: $^{13}\text{CH}_4$ -Bestrahlung (α , 60min, 10K-50K-10K)

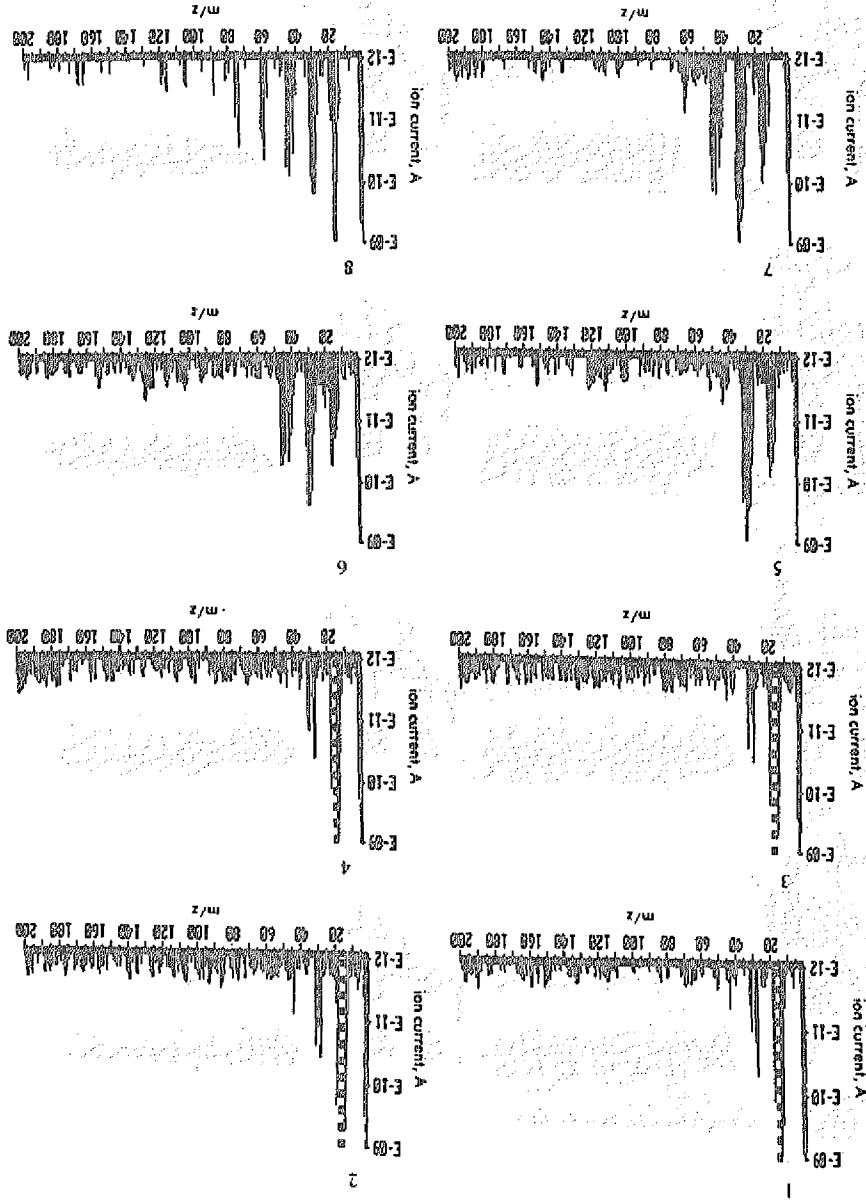


Abb 8.7: CD_3O_2 -Bestrahlung (α , 60min, 10K-50K-10K)

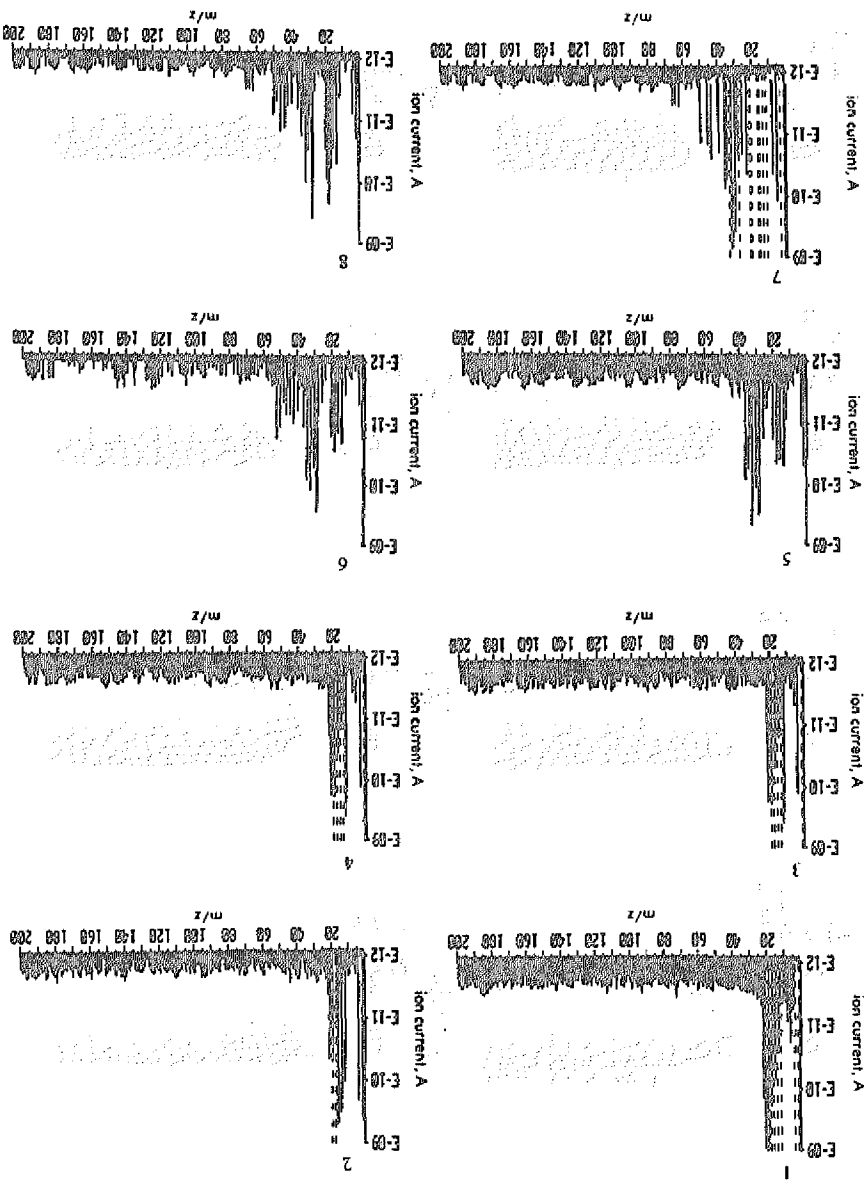
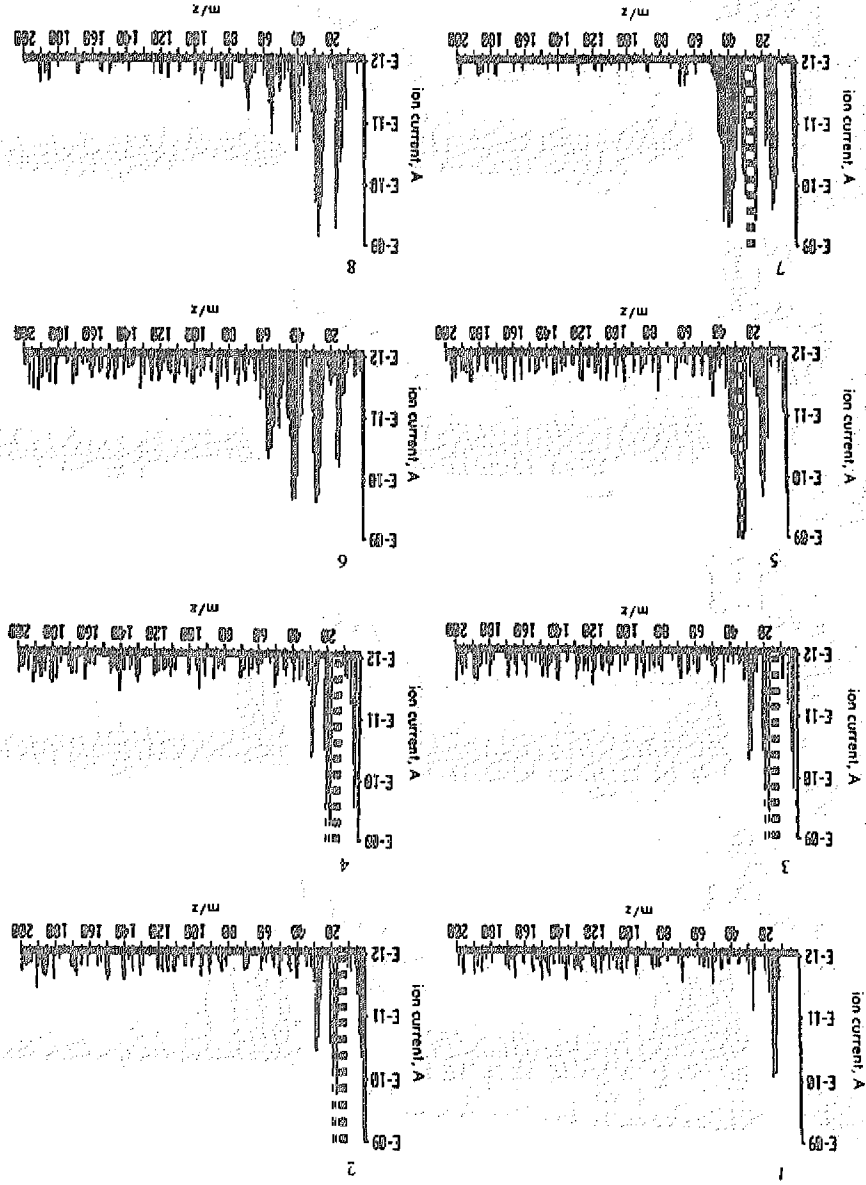
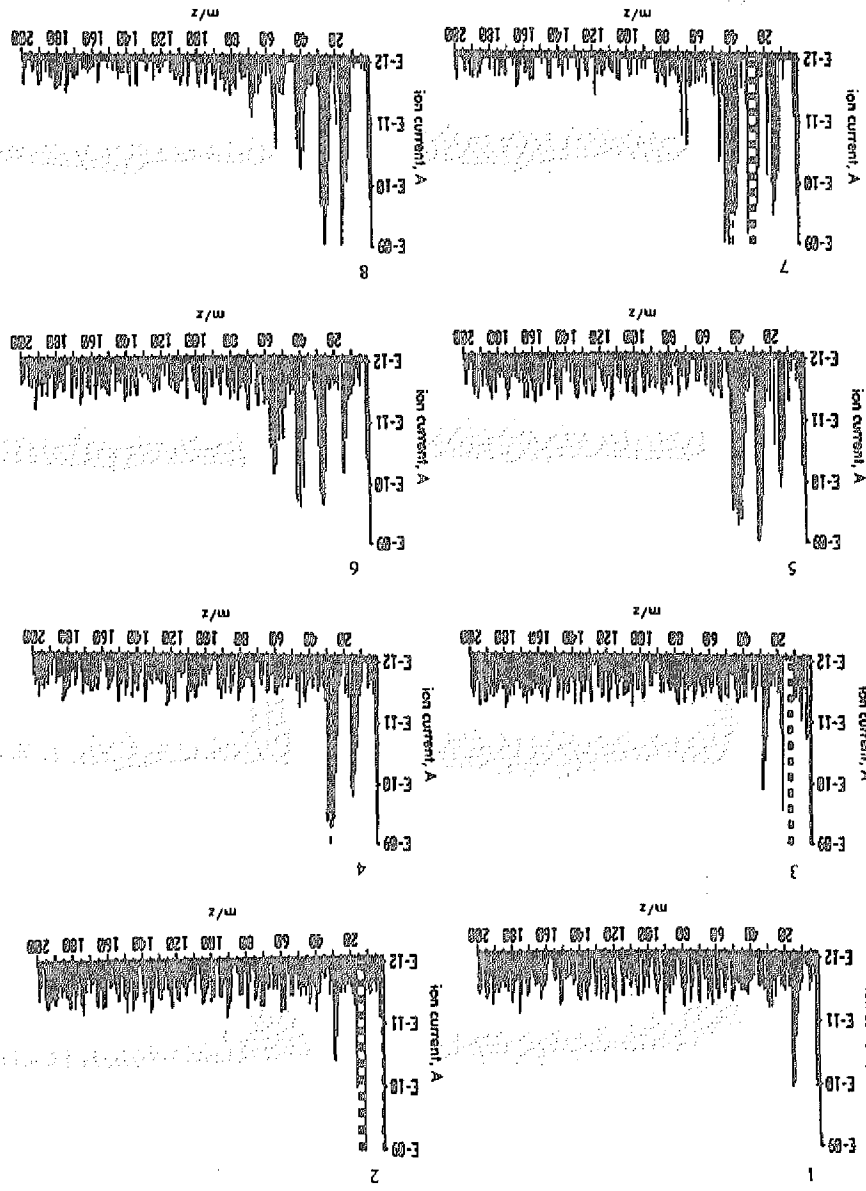
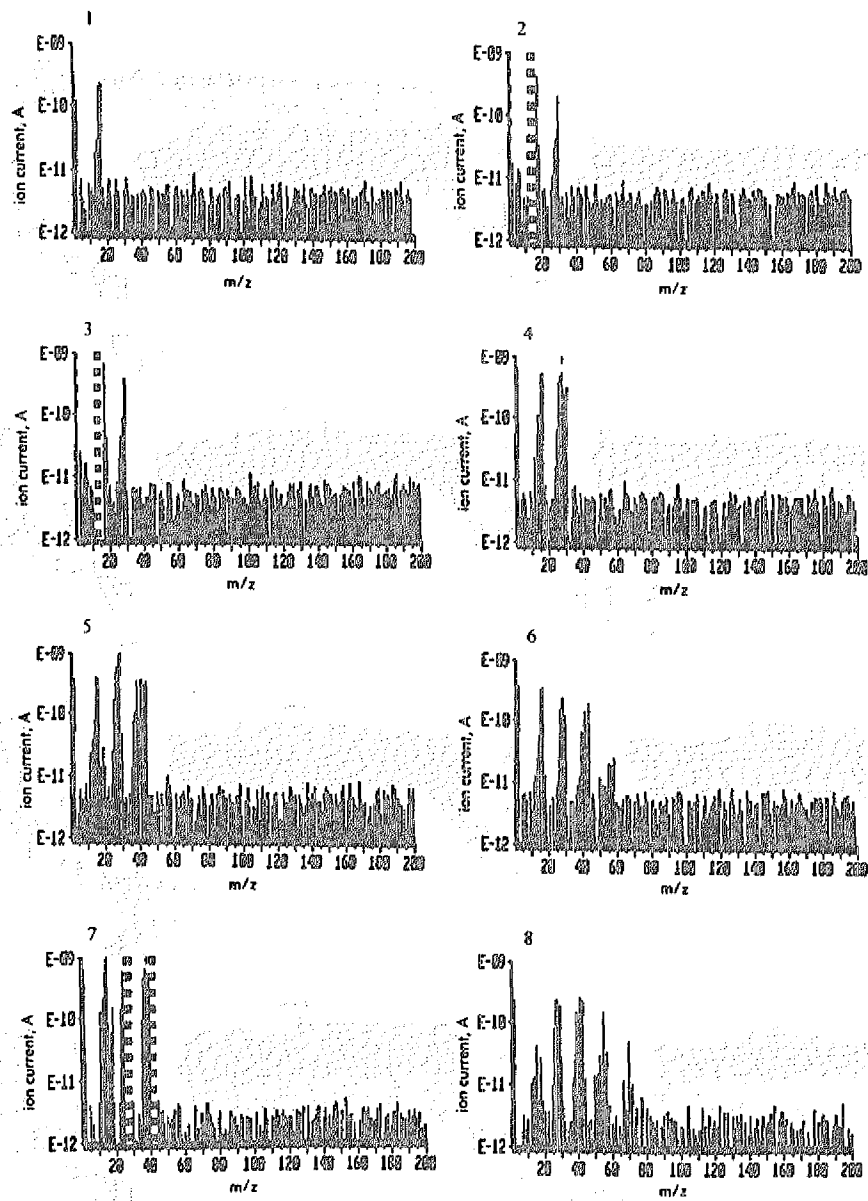
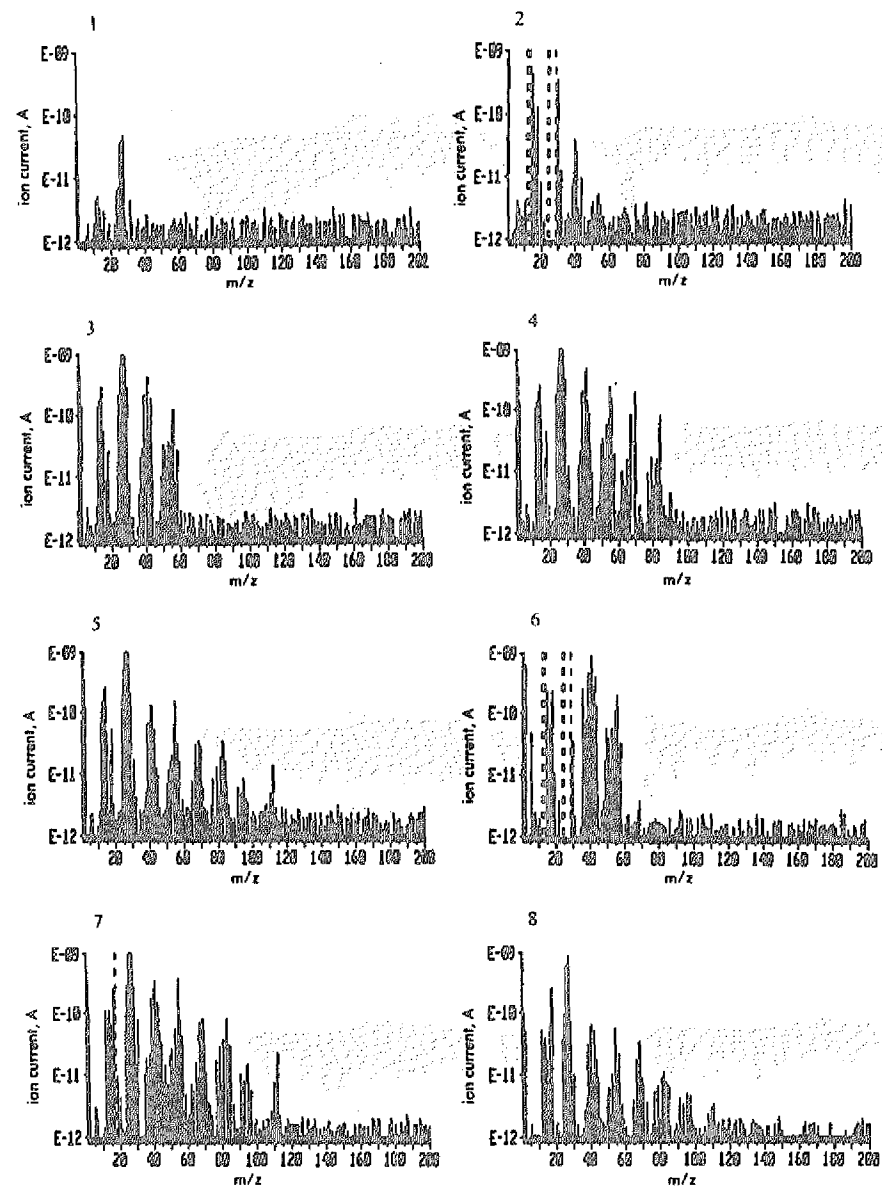


Abb 8.8: $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Bestrahlung (α , 60min, 10K)Abb 8.9: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Bestrahlung (P, 336min, 10K)

Abb. 8.10: CH_4 -Bestrahlung (α , 60min, 10K)Abb. 8.11: C_2H_4 -Bestrahlung (α , 78min, 10K)

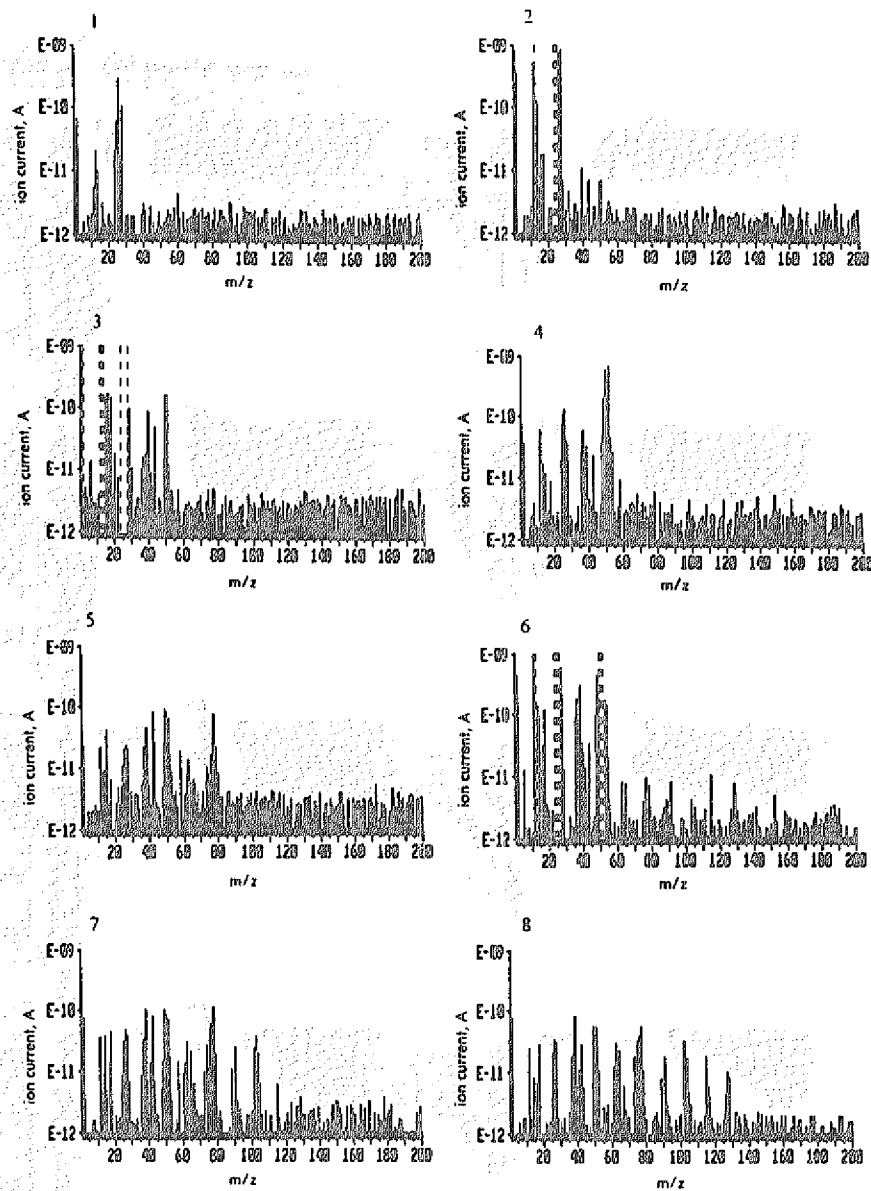
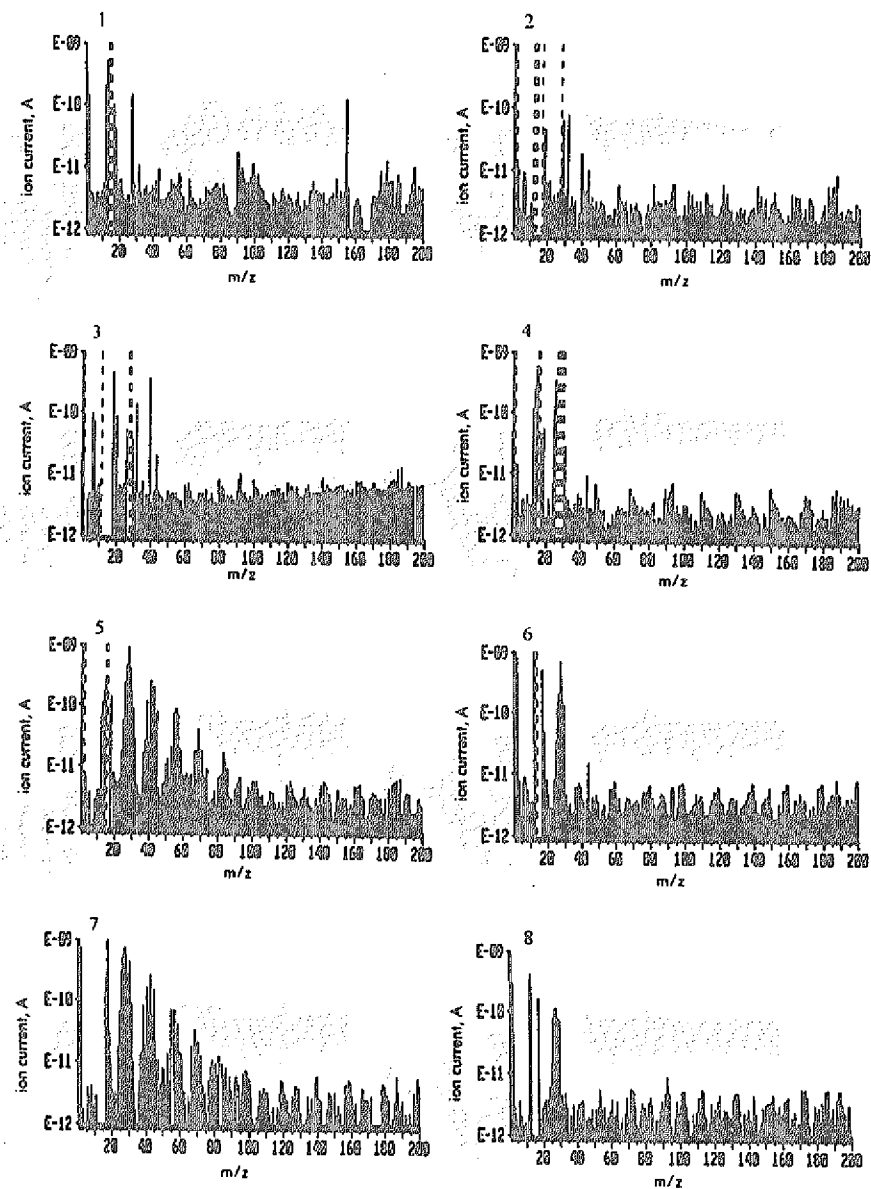
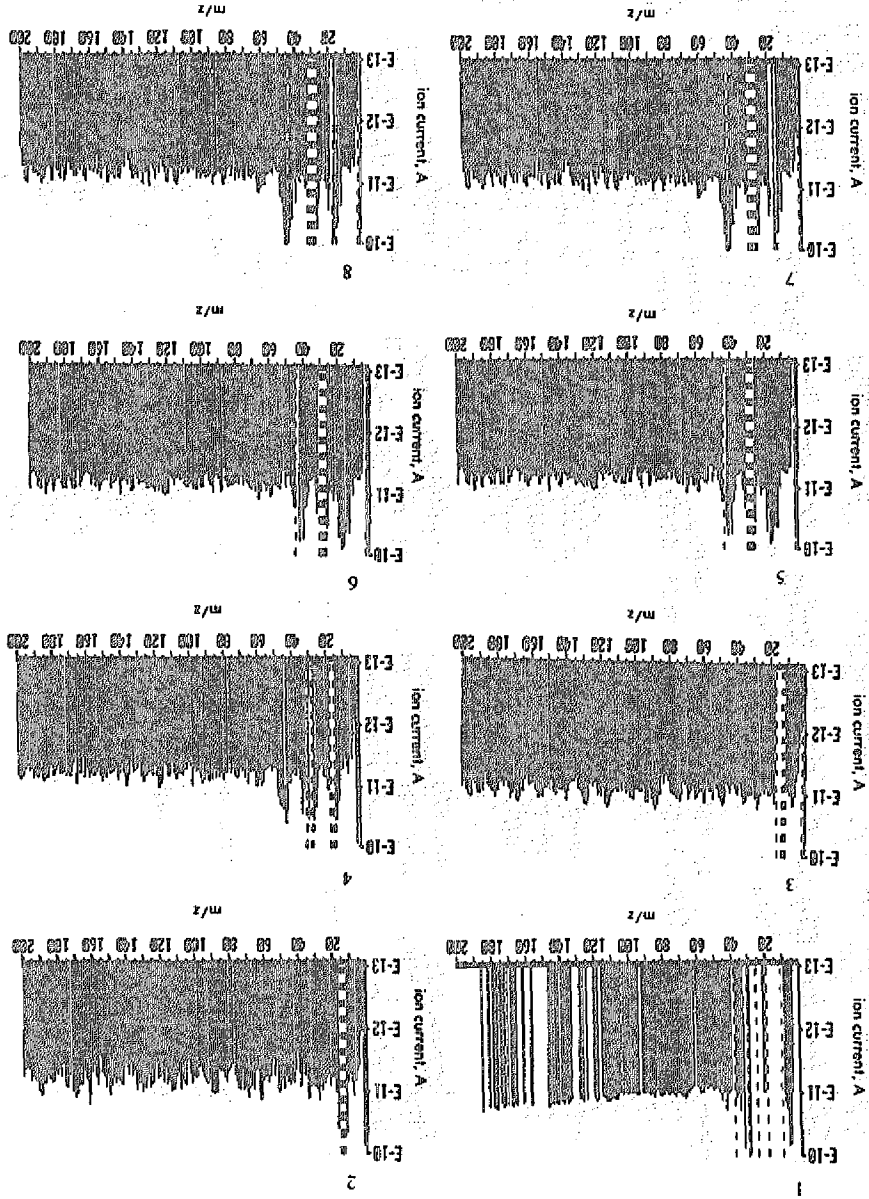
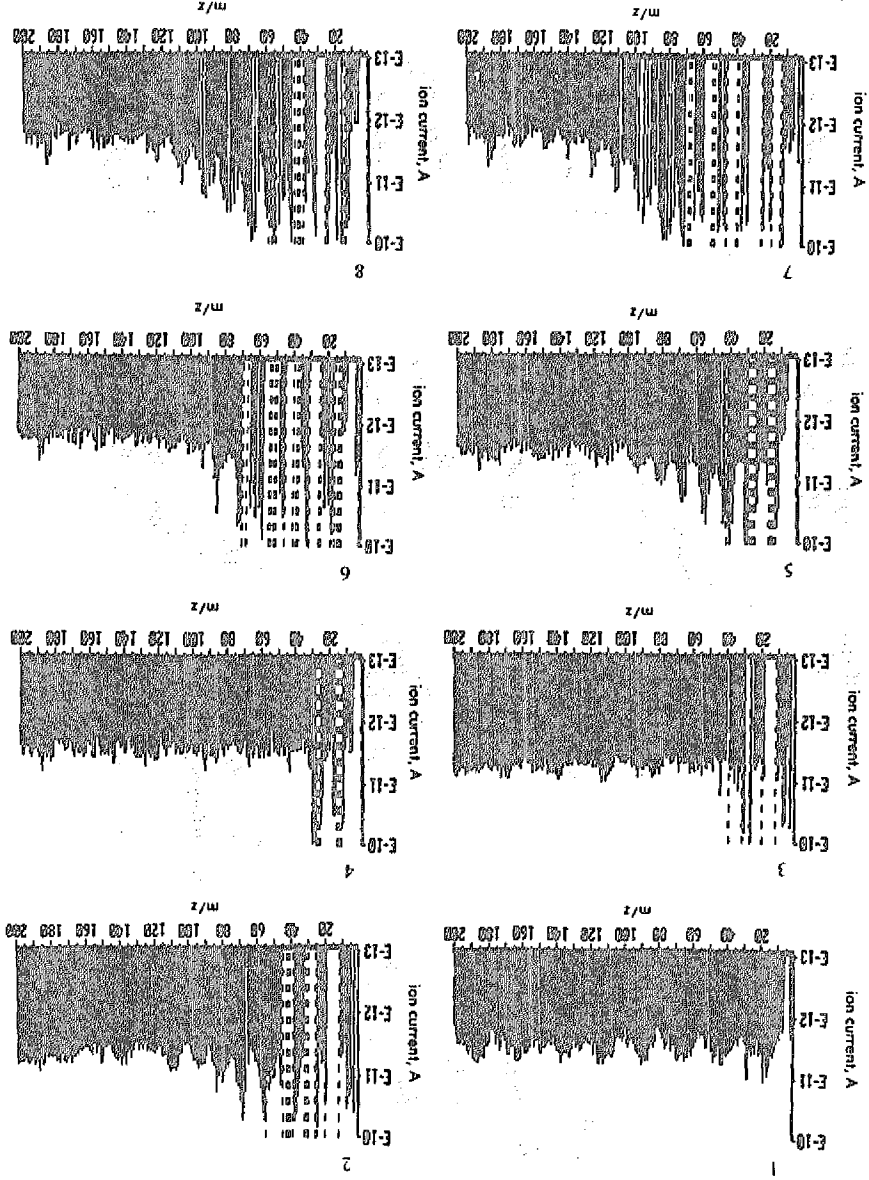
Abb. 8.12: C_2H_2 -Bestrahlung (α , 90min, 10K)Abb. 8.13: CH_4/O_2 -Bestrahlung (α , 60min, 10K)

Abb 8 14 CH_4/O_2 -Bestrahlung (α , 60min, 10K-50K-10K)Abb 8 15 CH_4/O_2 -Bestrahlung (α , 300min, 10K)

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [2.1] H. Scheffler, *Interstellare Materie*, Vieweg, Braunschweig (1988).
- [2.2] G. Winnewisser, *Top. Curr. Chem.*, **99**, 39-71 (1981).
- [2.3] T. Encrenaz, J.-P. Bibring, M. Blanc, *The Solar System*, Springer, Berlin (1991).
- [2.4] D.J. Hollenbach, H.A. Thronson, *Interstellar Processes*, Reidel, Dordrecht (1987).
- [2.5] W.M. Irvine, Universität Massachusetts, präsentiert auf COSPAR, Washington D.C. (USA), August 1992.
- [2.6] W.W. Duley, D.A. Williams, *Interstellar Chemistry*, Academic, London (1984).
- [2.7] J.M. Greenberg, *Astr. Space Lib.*, **75**, 173-193 (1979).
- [2.8] B. Schmitt, R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, in: *Experiments on Cosmic Dust Analogues*, E. Bussoletti, C. Fusco, G. Longo, eds., Kluwer, Dordrecht (1988), 259-269.
- [2.9] J.M. Greenberg, A.J. Yencha, J.W. Corbett, H.L. Frisch, *Mem. Soc. Roy. Liège*, **3**, 425-436 (1972).
- [2.10] J.M. Greenberg, C.P.E.M. van de Bult, L.J. Allamandola, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4243-4260 (1983).
- [2.11] W. Schutte, *The Evolution of Interstellar Organic Grain Mantles*, Dissertation, Universität Leiden (1988).
- [2.12] A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, S.A. Sandford, in: *Solid State Astrophysics*, E. Bussoletti, G. Strazzulla, eds., North-Holland, Amsterdam (1991), 29-58.
- [2.13] D. Hollenbach, C.F. McKee, *Ap. J., Suppl. Ser.*, **41**, 555-592 (1979).
- [2.14] W.A. Schutte, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.*, **244**, 190-204 (1991).
- [2.15] A. Léger, J.L. Puget, *Astron. Astrophys. Let.*, **5**, 137-149 (1984).
- [2.16] A. Borghesi, E. Bussoletti, L. Colangeli, *Ap. J.*, **314**, 422-428 (1986).
- [2.17] L. Allamandola, *Top. Curr. Chem.*, **153**, 1-28 (1990).
- [2.18] F. Salama, L.J. Allamandola, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6964-6977 (1991).
- [2.19] F. Salama, L.J. Allamandola, *Ap. J.*, **395**, 301-306 (1992).
- [2.20] F. Salama, L.J. Allamandola, *Nature*, **358**, 42-43 (1992).
- [2.21] L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, R.E. Johnson, in: *Ices in the Solar System*, J. Klinger, D. Benest, A. Dollfus, R. Smoluchowski, eds., Reidel, Dordrecht (1985), 317-335.
- [2.22] J. Kissel, F.R. Krüger, *Nature*, **326**, 755-760 (1987).
- [2.23] J. Klinger, D. Benest, A. Dollfus, R. Smoluchowski, *Ices in the Solar System*, Reidel, Dordrecht (1985).
- [2.24] O. Ashihara, *Methane Photochemistry in the Outer Planets*, Institute of Space and Astronautics, SCI. Report 602, Tokyo (1983).
- [2.25] *The Atmospheres of Saturn and Titan*, Alpbach 1985, ESA SP-241(1985).
- [2.26] R.G. Johnson, *Energetic Ion Composition in the Earth's Magnetosphere*, Reidel, Dordrecht (1983).
- [2.27] J. Geiss, K.W. Ogilvie, R. von Steiger, U. Mall, G. Gloeckler, A.B. Galvin, F. Ipavich, B. Wilken, F. Gliem, in: *COSPAR Colloquia Series, Vol. 3*, E. Marsch, R. Schwenn, eds., Pergamon, New York (1992).
- [2.28] R.E. Johnson, L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, *Nucl. Instr. Meth.*, **198**, 147-157 (1982).
- [2.29] G. Strazzulla, L. Calcagno, G. Foti, *Astron. Astrophys.*, **148**, 441-444 (1984).
- [2.30] G. Strazzulla, in: *Experiments on Cosmic Dust Analogues*, E. Bussoletti, C. Fusco, G. Longo, eds., Kluwer, Dordrecht (1988), 104-113.
- [2.31] G. Strazzulla, *Icarus*, **61**, 48-56 (1985).
- [2.32] W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, R.E. Johnson, *Science*, **218**, 525-531 (1982).
- [2.33] J.A. Simpson, in: *Introduction to the Galactic Cosmic Radiation*, R. Behrisch, ed., Reidel, Amsterdam (1983), 1-24.
- [2.34] R.E. Johnson, W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4218-4220 (1983).
- [2.35] V. Orofino, L. Colangeli, E. Bussoletti, A. Blanco, S. Fonti, *Astron. Astrophys.*, **231**, 105-110 (1990).
- [2.36] R.E. Johnson, *Energetic Charged Particle Interactions with Atmospheres and Surfaces*, Springer, Berlin (1990).

- [2.37] L.J. Lanzerotti, R.E. Johnson, in: *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi, G.W. Arnold, eds., Elsevier, Amsterdam (1987), 631-644.
- [2.38] G. Strazzulla, *Nuov. Cim.*, **8C**, 63-75 (1985).
- [2.39] L.B. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.*, **152**, 130-150 (1985).
- [2.40] D. Hollenbach, C.F. McKee, *Ap. J., Suppl. Ser.*, **41**, 555-592 (1979).
- [2.41] R.E. Johnson, L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, *Adv. Space Res.*, **4(9)**, 41-51 (1984).
- [2.42] R.E. Johnson, L.A. Barton, J.W. Boring, W.A. Jesser, W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, in [2.23], 301-315.
- [2.43] J.P. Biersack, in: *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi, G.W. Arnold, eds., Elsevier, Amsterdam (1987), 1-56.
- [2.44] G. Stöcklin, *Chemie heißer Atome*, VCH, Weinheim (1969).
- [2.45] T. Tominaga, E. Tachikawa, *Modern Hot-Atom Chemistry and its Applications*, Springer, Berlin (1981).
- [2.46] G. Harbottle, A.G. Maddock, *Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems*, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [2.47] T. Matsuura, *Hot Atom Chemistry*, Kondansha, Tokyo (1984).
- [2.48] K. Roessler, H.J. Jung, B. Nebeling, *Adv. Space Res.*, **4(12)**, 83-95 (1984).
- [2.49] K. Roessler, *Rad. Eff.*, **99**, 21-70 (1986).
- [2.50] W. Stiller, *Nichtthermisch aktivierte Chemie*, Birkhäuser, Basel (1987).
- [2.51] M. Heyl, Report Jül-2409 (1990).
- [2.52] K. Roessler, in: *Solid-State Astrophysics*, E. Bussoletti, G. Strazzulla, eds., North-Holland, Amsterdam (1991), 197-266.
- [2.53] J.-P. Adloff, P.P. Gaspar, M. Imamura, A.G. Maddock, T. Matsuura, H. Sano, K. Yoshihara, eds., *Handbook of Hot Atom Chemistry*, Kodansha/VCH, Tokyo/Weinheim (1992).
- [2.54] S.C. Miller, *Science*, **147**, 528-529 (1953).
- [2.55] T.A. Tombrello, *Nucl. Instr. Meth.*, **B24/25**, 517-521 (1987).
- [2.56] R.E. Johnson, L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, W.M. Augustyniak, C. Mussil, *Astron. Astrophys.*, **123**, 343-346 (1983).
- [2.57] G. Strazzulla, L. Torrisi, G. Foti, *Europhys. Lett.*, **7**, 431-434 (1988).
- [2.58] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, in: *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi, G.W. Arnold, eds., Elsevier, Amsterdam (1987), 301-379.
- [2.59] L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, K.J. Marcantonio, *Ap. J.*, **313**, 910-919 (1987).
- [2.60] G. Strazzulla, *Adv. Space Res.*, **7(5)**, 17-21 (1987).
- [2.61] G.A. Baratta, G. Strazzulla, in: *Dusty Objects in the Universe*, E. Bussoletti, A.A. Vittone, eds., Kluwer, Dordrecht (1990), 9-16.
- [2.62] G. Strazzulla, G.A. Baratta, R.E. Johnson, B. Donn, *Icarus*, **91**, 101-104 (1991).
- [2.63] L.J. Lanzerotti, W.L. Brown, C.G. MacLennan, A.F. Cheng, S.M. Krimigis, R.E. Johnson, *J. Geophys. Res.*, **92**, 949-957 (1987).
- [2.64] L. Calcagno, G. Foti, G. Strazzulla, *Rad. Eff.*, **91**, 79-88 (1985).
- [2.65] L. Calcagno, G. Foti, L. Torrisi, G. Strazzulla, *Icarus*, **63**, 31-38 (1985).
- [2.66] L. Calcagno, G. Foti, *Nuov. Cim.*, **12D**, 281-292 (1990).
- [2.67] L. Calcagno, D.J. Oostra, R. Pedrys, A. Haring A.E. de Vries, *Nucl. Instr. Meth.*, **B17**, 22-24 (1986).
- [2.68] A.E. de Vries, R. Pedrys, R.A. Haring, A. Haring, F.W. Saris, *Nature*, **311**, 39-40 (1984).
- [2.69] R. Pedrys, D.J. Oostra, R.A. Haring, L. Calcagno, A. Haring, A.E. de Vries, *Nucl. Instr. Meth.*, **B17**, 15-21 (1986).
- [2.70] J. Bénit, J.-P. Bibring, F. Rocard, *Nucl. Instr. Meth.*, **B32**, 349-353 (1988).
- [2.71] J. Bénit, J.-P. Bibring, F. Rocard, in: *Materials Modification by High-Fluence Ion Beams*, R. Kelly, ed., Kluwer, Dordrecht (1989), 123-138.
- [2.72] T.M. Hall, A. Wagner, L.F. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3990-4010 (1982).
- [2.73] J. Bénit, J.P. Bibring, S. Della-Negra, Y. Le Beyec, M. Mendenhall, F. Rocard, K. Standing, *Nucl. Instr. Meth.*, **B19/20**, 838-842 (1987).
- [2.74] M. Behar, L. Amaral, J.R. Kaschny, F.C. Zawislak, *Phys. Lett.*, **A148**, 104-106 (1990).

- [2.75] R.I. Kaiser, Report Jül-2492 (1991).
- [2.76] R.I. Kaiser, K. Roessler, *Ann. Geophys.*, **10**, 222-225 (1992).
- [2.77] R.I. Kaiser, J. Lauterwein, P. Müller, K. Roessler, *Nucl. Instr. Meth.*, **B65**, 463-467 (1992).
- [2.78] R.I. Kaiser, R.M. Mahfouz, K. Roessler, *Nucl. Instr. Meth.*, **B65**, 447-451 (1992).
- [2.79] G. Stöcklin, H. Stangl, D.R. Christman, J.B. Cumming, A.P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1735-1740 (1963).
- [2.80] K. Roessler, *Rad. Acta*, **43**, 123-125 (1988).
- [2.81] A. Patnaik, K. Roessler, E. Zádor, *Adv. Space Res.*, **9**(6), 49-52 (1989).
- [2.82] K. Roessler, G. Eich, A. Patnaik, E. Zádor, *Lun. Plan. Sci. Conf. XXI*, 1035-1036 (1990).
- [2.83] A. Patnaik, K. Roessler, E. Zádor, *Rad. Acta*, **50**, 75-85 (1990).
- [2.84] K. Roessler, *Nucl. Instr. Meth.*, **B65**, 55-66 (1992).
- [2.85] R.M. Mahfouz, M. Sauer, S.T. Atwa, R.I. Kaiser, K. Roessler, *Nucl. Instr. Meth.*, **B65**, 447-451 (1992).
- [2.86] C. MacKay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2399-2400 (1961).
- [2.87] J. Dubrin, C. MacKay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 959-960 (1964).
- [2.88] N.J. Sack, R. Schuster, A. Hofmann, A. Khedim, R. Koppmann, *Ap. J.*, **360**, 305-312 (1990).
- [2.89] Y. Shimizu, S. Nagai, *Appl. Surf. Science*, **31**, 403-412 (1988).
- [2.90] M.H. Moore R.K. Khanna, *Spectrochim. Acta*, **47**, 255-262 (1991).
- [2.91] M.H. Moore, B. Donn, R. Khanna, M.F. A'Hearn, *Icarus*, **54**, 388-405 (1983).
- [2.92] M.H. Moore, B. Donn, *Ap. J.*, **257**, L47-L50 (1982).
- [2.93] M.H. Moore, R. Khanna, *J. Geophys. Res.*, **96**, 17541-17545 (1991).
- [2.94] M.H. Moore, T. Tanabe, *Ap. J.*, **365**, L39-L42 (1990).
- [2.95] W.M. Ariyasinghe, R.D. McElroy, D. Powers, *Nucl. Instr. Meth.*, **B44**, 61-67 (1989).
- [2.96] T. Tonuma, H. Kumagai, T. Matsuo, H. Shibata, H. Tawara, *Nucl. Instr. Meth.*, **B67**, 544-548 (1992).
- [2.97] G. Foti, L. Calcagno, F.Z. Zhou, G. Strazzulla, *Nucl. Instr. Meth.*, **B24/25**, 522-525 (1987).
- [2.98] G. Compagnini, R. Reitano, L. Calcagno, G. Marletta, G. Foti, *Appl. Surf. Sci.*, **43**, 228-231 (1989).
- [2.99] J. Bénit, K. Roessler, *Proc. Astronomical Infrared Spectroscopy Conference*, June 1992, Calgary, Canada, in: *Publ. Astron. Soc. Pacific Conf. Ser.*, in press.
- [2.100] K. Roessler, G. Eich, in: *Polycyclic Hydrocarbons and Astrophysics*, A. Legér, d' Hendecourt, N. Boccard, eds., Reidel, Dordrecht (1987), 173-176.
- [2.101] G. Stöcklin, A.P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 229 (1963).
- [2.102] J. Dubrin, H. Rosenberg, R. Wolfgang, C. MacKay, in: *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, IAEA, Wien (1965), 133-143.
- [2.103] J. Dubrin, C. McKay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4747-4748 (1964).
- [2.104] C. McKay, P. Polak, H.E. Rosenberg, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 308-309 (1962).
- [2.105] G. Strazzulla, R.S. Cataliotti, L. Calcagno, G. Foti, *Astron. Astrophys.*, **133**, 77-79 (1983).
- [2.106] K. Roessler, in [2.25], 175-188.
- [2.107] M. Marshall, C. MacKay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4741-4743 (1964).
- [2.108] K. Roessler, G. Eich, in: *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, *Proc. E-MRS-1987*, Vol. 17, Les Editions de Physique, Paris (1987), 167-175.
- [2.109] G. Strazzulla, V. Pirronello, G. Foti, *Astron. Astrophys.*, **123**, 93-97 (1983).
- [2.110] F. Spinella, G.A. Baratta, G. Strazzulla, *Rev. Sci. Instr.*, **62**, 1743-1745 (1991).
- [2.111] G. Strazzulla, G.A. Baratta, *Astron. Astrophys.*, **241**, 310-316 (1991).
- [2.112] K. Roessler, in [2.53], 601-624.
- [2.113] G. Compagnini, R. Reitano, G. Foti, *Rad. Eff.*, **117**, 299-305 (1991).
- [2.114] G. Puglisi, G. Marletta, A. Torrisi, G. Foti, L. Torrisi, *Rad. Eff.*, **65**, 251-256 (1982).
- [2.115] G. Compagnini, G. Foti, R. Reitano, G. Mondio, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2546-2548 (1990).
- [2.116] L. Calcagno, G. Strazzulla, M. Fichera, G. Foti, *Rad. Eff. Let.*, **76**, 143-148 (1983).
- [2.117] G. Foti, L. Calcagno, O. Puglisi, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 87-96 (1983).
- [2.118] L. Calcagno, K.L. Sheng, G. Foti, *Mat. Res. Soc.*, **27**, 549-552 (1984).
- [2.119] L. Calcagno, G. Foti, G. Strazzulla, *Nuov. Cim. Let.*, **37**, 303-306 (1983).

- [2.120] V. Orofino, L. Colangeli, E. Bussoletti, A. Blanco, S. Fonti, *Astron. Astrophys.*, **231**, 105-110 (1990).
- [2.121] T. Rose, C. MacKay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1064-1066 (1966).
- [2.122] G. Foti, L. Calcagno, K.L. Sheng, G. Strazzulla, *Nature*, **310**, 26-28 (1984).
- [2.123] D. Fink, F. Hosoi, H. Omichi, T. Sasuga, *Nucl. Instr. Meth.*, im Druck.
- [2.124] L.T. Chadderton, D. Fink, H. Möckel, K.K. Dwivedi, A. Hammoudi, *Nucl. Instr. Meth.*, im Druck.
- [2.125] E. Vietzke, V. Philipps, *Nucl. Instr. Meth.*, **B23**, 449-457 (1987).
- [2.126] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, *J. Nucl. Mat.*, **128-129**, 545-550 (1984).
- [2.127] P. Marcus, I. Platzner, *Int. J. Mass Spectr. Ion Res.*, **32**, 77-86 (1979).
- [2.128] Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, H. Miyadera, *J. Mat. Science*, **24**, 293-297 (1989).
- [2.129] A. Hegazy, T. Sasuga, M. Nishii, T. Seguchi, *Polymer*, **33**, 2904-2910 (1992).
- [2.130] P.V. Huong, B. Marcus, M. Mermoux, D.K. Veirs, G.M. Rosenblatt, *Diamonds and Related Mat.*, **1**, 869-873 (1992).
- [2.131] D.A. Hagan, J.H.D. Eland, *Org. Mass Spectr.*, **27**, 855-863 (1992).
- [2.132] Y. Gotoh, T. Yamaki, T. Toguchi, *J. Nucl. Mat.*, **191-194**, 360-363 (1992).
- [2.133] C.A. Jensen, W.F. Libby, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2831-2835 (1968).
- [2.134] R.E. Rebert, P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7370-7371 (1968).
- [2.135] R.E. Rebert, P. Ausloos, *J. Photochem.*, **1**, 171-176 (1972/73).
- [2.136] P. Ausloos, S.G. Lias, *Rad. Res. Rev.*, **1**, 75-107 (1968).
- [2.137] K. Roessler, M. Sauer, R. Schulz, **10**, 226-231 (1992).
- [2.138] M. Sauer, K. Roessler, Report Jül-2502 (1991).
- [2.139] D.R. Davis, W.F. Libby, W.G. Menschein, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4481-4492 (1966).
- [2.140] M.E. Sheridan, E. Greer, W.F. Libby, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2614-2618 (1967).
- [2.141] N.V. Klassen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1076-1078 (1967).
- [2.142] D.J. Norfolk, T. Swan, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **74**, 1676-1686 (1978).
- [2.143] H. Arai, S. Nagai, K. Matsuda, M. Hatada, *Rad. Phys. Chem.*, **17**, 151-157 (1981).
- [2.144] L.W. Sieck, R.H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2281-2288 (1963).
- [2.145] Y. Shimizu, S. Nagai, M. Hatada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **79**, 1973-1986 (1982).
- [2.146] G. Baciocco, P. Calvani, S. Cunsolo, *Int. J. Infr. Mil. Wav.*, **8**, 923-948 (1987).
- [2.147] W. Press, Report Jül-738-FF (1971).
- [2.148] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 4, Interscience, New York (1965).
- [2.149] N. Trappeniers, in: *Ices in the Solar System*, J. Klinger, D. Benest, A. Dollfus, R. Smoluchowski, eds., Reidel, Dordrecht (1985), 49-85.
- [2.149] Landolt-Börnstein, Band 10, *Ergänzungsband II*, 5, Springer, Berlin (1985).
- [2.150] J.D.H. Ponnay, M.M. Ondik, *Crystal Data*, NBS, Washington (1972).
- [2.151] H.K. Koski, *Cryst. Str. Comm.*, **4**, 343-347 (1975).
- [2.152] G.J.H. van Nes, *Single Crystal Structures and Electron Density Distributions of Ethane, Ethene and Acetylene*, Dissertation, Universität Groningen (1978).
- [3.1] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120**, 1229-1253 (1960).
- [3.2] M.M. Bredov, I.G. Lang, N.M. Okuneva, *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **3**, 228-231 (1958).
- [3.3] M.T. Robinson, O.S. Oen, *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 30-32 (1963).
- [3.4] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interaction*, Springer, Berlin (1991).
- [3.5] M.T. Robinson, *Tables of Classical Scattering Integrals*, ORNL-Report-4556 (1963).
- [3.6] M.T. Robinson, I.M. Torrens, *Phys. Rev.*, **B9**, 5008-5024 (1974).
- [3.7] M.T. Robinson, *Phys. Rev.*, **B40**, 10717-10726 (1989).
- [3.8] M.T. Robinson, *Nucl. Instr. Meth.*, **B48**, 408-413 (1990).
- [3.9] M.T. Robinson, *Nucl. Instr. Meth.*, **B67**, 396-400 (1992).
- [3.10] M.T. Robinson, K. Roessler, I.M. Torrens, *J. Chem. Phys.*, **60**, 680-688 (1974).
- [3.11] K. Roessler, in [2.53], 265-285.
- [3.12] W. Westmeier, K. Roessler, Report Jül-1563 (1978).

- [3.13] G. Molière, Z. Naturforsch., A2, 133-145 (1947).
 - [3.14] O.B. Firsov, JETP, 5, 1192-1196 (1957).
 - [3.15] O.B. Firsov, JETP, 6, 534-537 (1957).
 - [3.16] O.B. Firsov, JETP, 34, 308-311 (1958).
 - [3.17] O.B. Firsov, JETP, 36, 1076-1080 (1961).
 - [3.18] J. Lindhard, M. Scharff, Dan. Mat. Fys., Medd, 27, 1-21 (1953).
 - [3.19] K. Takahiro, F. Nishiyama, T. Yamasaki, Y. Osaka, Nucl. Instr. Meth., B59/60, 9-12 (1991).
 - [3.20] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, Nucl. Instr. Meth., B35, 215-228 (1988).
 - [3.21] P.D. Bourland, W.K. Chu, D. Powers, Phys. Rev., B3, 3625-3634 (1971).
 - [3.22] G. Leibfried, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, Teubner, Stuttgart (1965).
 - [3.23] T. Wasiutynski, T. Luty, Acta Phys. Polonica, A45, 551-561 (1973).
 - [3.24] F. Bloch, Annalen der Physik, 16, 285-400 (1930).
 - [3.25] R.L. Fleischer, in: Progress in Material Science, T.B. Massalski, ed., Pergamon (1981), 97-122.
 - [3.26] M. Kitagawa, Nucl. Instr. Meth., B2, 123-129 (1984).
-
- [4.1] Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik (BG800169PD), Balzers, Lichtenstein (1989).
 - [4.2] Eight Peak Index to Mass Spectra Data, Mass Spectrometry Data Society, Cambridge (1991).
 - [4.3] F.W. McLafferty, D.B. Stauffer, The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, Wiley, New York (1989).
 - [4.4] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg, Braunschweig (1992).
 - [4.5] H. Müller, Leybold AG, Köln, private Mitteilung.
 - [4.6] O.E.L. Holland-Merten, Tabellenbuch der Vakuumverfahrenstechnik in der Grundstoffindustrie, VEB, Leipzig (1964).
 - [4.7] R.S. Becker, K. Hong, J.H. Hong, J. Mol. Evol., 4, 157-172 (1974).
 - [4.8] G. Sill, U. Fink, J.R. Ferraro, J. Opt. Soc. Am., 70, 724-739 (1980).
 - [4.9] A. Snelson, J. Phys. Chem., 74, 537-544 (1970).
 - [4.10] J. Wormhoudt, K.E. McCurdy, Chem. Phys. Lett., 156, 47-50 (1989).
 - [4.11] J. Pearl, M. Ngoh, M. Ospina, R. Khanna, J. Geophys. Res., 96, 17477-17482 (1991).
 - [4.12] J. Pearl, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, private Mitteilung.
 - [4.13] D.R. Cowieson, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, J. Ram. Spectr., 10, 224-226 (1981).
 - [4.14] Y.P. Lee, G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 75, 4241-4246 (1981).
 - [4.15] L.J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Chapman and Hall, London (1968).
 - [4.16] S. Kondo, S. Saeki, Spectrochim. Acta, A29, 1753-1755 (1973).
 - [4.17] V.B. Addepalli, N.R. Rao, Ind. J. Pure Appl. Phys., 14, 117-121 (1976).
 - [4.18] W.M.A. Smit, A.J. van Straten, T. Visser, J. Mol. Struct., 48, 177-189 (1978).
 - [4.19] I.M. Nyquist, I.M. Mills, W.B. Person, B. Crawford, J. Chem. Phys., 26, 552-556 (1957).
 - [4.20] W. Hagen, Chemistry and Infrared Spectroscopy of Interstellar Grains, Dissertation, Universität Leiden (1982).
 - [4.21] L.R. Brown, M. Lolte, J.C. Hilico, J. Mol. Spectr., 133, 273-311 (1989).
 - [4.22] R.C. West, Handbook of Chemistry and Physics, 66nd Edition, CRC-Press, Boca-Raton (1987).
 - [4.23] C.F. Williamson, J.P. Boujot, J.C. Picard, Rapport CEAR 3042 (1966).
-
- [5.1] E.I. Grigor'ev, S.Y. Pshezhetskii, L.I. Trakhtenberg, Khim. Vys. Energ., 19, 41-43 (1985).
 - [5.2] R. Moshhammer, Energie- und Winkelverteilungen von Sekundärionen beim elektronischen Sputtern von Nichtleiter-Oberflächen, Dissertation, FH Darmstadt (1990).
 - [5.3] R. Katz, B. Ackerson, M. Hormayoonfar, S.C. Sharma, Rad. Res., 47, 402-425 (1971).
 - [5.4] A. Cabana, G.B. Savitsky, D.F. Hong, J. Chem. Phys., 39, 2942-2950 (1963).
 - [5.5] S.A. Sandford, L.J. Allamandola, Ap. J., 409, L65-68 (1993).

- [6.1] K.K. Taylor, H.J. Ache, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc., **97**, 5970-5974 (1975).
- [6.2] K. Roessler, R.I. Kaiser, Forschungszentrum Jülich, präsentiert auf REI-7, Nagoya (Japan), September 1993.
- [6.3] J.M. Greenberg, Astrophysikalisches Labor der Universität Leiden, präsentiert auf COSPAR, Washington, D.C., August 1992.
- [6.4] W. Schutte, Astrophysikalisches Labor der Universität Leiden, private Mitteilung.
- [6.5] L.T. Chadderton, Australian National University, Canberra, präsentiert auf REI-7, Nagoya (Japan), September 1993.
- [6.6] J. Vetter, GSI Darmstadt, private Mitteilung.
- [6.7] E. Anders, R. Hayatsu, Top. Curr. Chem., **99**, 1-37 (1981).
- [6.8] L.J. Allamandola, NASA Ames, Moffett Field (USA), private Mitteilung.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text at the bottom right corner, possibly a signature or date.

Danksagung

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

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

Bei Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin, Direktor des Instituts für Nuklearchemie, bedanke ich mich für die Förderung dieser Arbeit durch Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft und die Zuverfügungstellung von Werkstatt und Apparaturen.

Der Bestrahlungsgruppe des CV28 im IFF des Forschungszentrums Jülich bin ich für die Zyklotronbestrahlungen zu Dank verpflichtet.

Ferner danke ich den Herrn G. Eich, Dr. E. Langenscheidt für experimentelle Hilfestellungen und A. Gabrysch und W. Köppchen sowie den Werkstätten des INC für die Konstruktion der Apparatur.

Für die Durchführung der GC-FID-Messungen danke ich Herrn W. Laumer (ICG-4 des Forschungszentrums Jülich), der GC-MS-Messungen Herrn U. Disko (ICG-4) und Herrn H. Luftmann (Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster). Ferner bedanke ich mich bei Dr. P. Jung (IFF) für die zusätzliche Zuverfügungstellung von Strahlzeiten am CV28 und Herrn K. Petersen und Dipl. Math. P. Jansen (ZAM) für die Verknüpfung der Intervall-Arithmetik mit den ASCII-Daten der massenspektrometrischen Analysen.

Letztenendes möchte ich der DFG Dank für die Reisebeihilfe zur Konferenz *Radiation-Effects in Insulators* (REI-7, September 1993, Nagoja (Japan)) aussprechen, so daß die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden konnten.

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

JUL-2856
Dezember 1993
ISSN 0944-2952