

**Die D/H- und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in Wasser sowie die  
Formaldehyd-Häufigkeit im Kometen P/Halley -  
Messungen mit dem Giotto Neutralmassenspektrometer**

Inauguraldissertation  
der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Bern

vorgelegt von

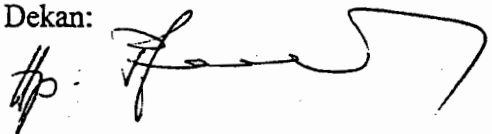
**Martin Reber**

von Schangnau, BE

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. Peter Eberhardt  
Physikalisches Institut der Universität Bern

Von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät angenommen.

Der Dekan:



Bern, den 6. Februar 1997

Prof. Dr. H.-P. Pfander



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Kometen   | 1         |
| 1.2 Motivation und Aufbau der Arbeit  | 4         |
| 1.3 Das Neutralmassenspektrometer NMS auf Giotto  | 6         |
| <b>2 Die D/H- und <math>^{18}\text{O}/^{16}\text{O}</math>-Verhältnisse in Wasser des Kometen P/Halley</b>          | <b>10</b> |
| 2.1 Aufbereitung der Rohdaten im Massenbereich $m/q = 18 \text{ u/e}$ bis $21 \text{ u/e}$                          | 10        |
| 2.1.1 Übersicht   | 10        |
| 2.1.2 Der mittlere Verstärkungsfaktor des Detektors   | 11        |
| 2.1.3 Legung der Basislinie und anschließende Signal-Integration  | 12        |
| 2.1.4 Der Toggle  | 13        |
| 2.1.5 Der E-Analysator als Massenanalysator   | 14        |
| 2.1.6 Die molekülabhängige relative Detektor-Nachweisempfindlichkeit  | 15        |
| 2.2 Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im $\text{H}_3\text{O}^-$ -Ion                                    | 18        |
| 2.3 Das D/H-Verhältnis im $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion   | 19        |
| 2.4 Zusammenfassung der Publikation 'The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley' | 20        |
| 2.5 Publikation: The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley                      | 22        |
| <b>3 Formaldehyd (<math>\text{H}_2\text{CO}</math>) in der Koma des Kometen P/Halley</b>                            | <b>40</b> |
| 3.1 Einleitung  | 40        |
| 3.2 Die Auswertung der Neutralspektren des NMS  | 41        |
| 3.2.1 Das Programm <i>synt.pas</i>  | 44        |
| 3.2.2 Das ionenchemische Modell <i>co.pba</i>   | 45        |
| 3.3 Methanol- sowie Ethanolproduktionsraten   | 46        |
| 3.4 Wasserstoffcyanid-, Acetylen-, Ethylen- und Ethanproduktionsraten   | 48        |
| 3.4.1 Die HCN-Häufigkeit  | 48        |
| 3.4.2 Acetylen-, Ethylen- und Ethan-Häufigkeit  | 52        |
| 3.4.3 Beiträge von schweren Kohlenwasserstoffen   | 54        |
| 3.5 Die Korrektur der Masse $30 \text{ u/e}$  | 55        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.6 Zusammenfassung der Häufigkeiten und daraus berechnete Dichteprofile   | 57         |
| 3.7 Die räumlich ausgedehnte H <sub>2</sub> CO-Quelle  | 62         |
| 3.8 H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup> -Profil abgeleitet aus den gemessenen H <sub>2</sub> CO-Dichten                                     | 66         |
| 3.8.1 Die Protonentransferreaktion $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+$ | 69         |
| 3.8.2 Dissoziative Elektronenrekombination von H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>  | 71         |
| 3.9 Die ausgedehnte CO-Quelle  | 74         |
| 3.9.1 Das Modell <i>dust.pas</i>   | 77         |
| 3.10 H <sub>2</sub> CO-Häufigkeiten im Vergleich mit anderen Kometen   | 83         |
| 3.11 Polyoxymethylene in der Koma  | 85         |
| 3.12 Interstellare Körner im Kometen   | 86         |
| 3.13 Folgerungen zum Formaldehyd   | 90         |
| <b>4 Schlussfolgerungen und Ausblick</b>   | <b>91</b>  |
| <b>Anhang</b>  | <b>97</b>  |
| A: Begründung der 1/R-Abhängigkeit für die H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -Ionen  | 97         |
| B: Verschiedene Methoden zur Inter- bzw. Extrapolation der auswertbaren Ionendichten mit der Masse 19 u/e                              | 99         |
| C: Verschiedene Methoden zur Inter- bzw. Extrapolation der auswertbaren Ionendichten mit der Masse 18 u/e                              | 105        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>114</b> |
| <b>Verdankungen</b>  | <b>124</b> |
| <b>Lebenslauf</b>  | <b>125</b> |

# 1 Einleitung

## 1.1 Kometen

Das Wort 'Komet' stammt von der griechischen Sprache ab und bedeutet 'der Langhaarige'. Schon seit Urzeiten sind Kometen als aussergewöhnliche Himmelserscheinungen dokumentiert worden. Ihr plötzliches Auftauchen und Verschwinden am Himmel sowie die ungewöhnliche Form dieser Himmelskörper - Kometen bestehen aus einem hellen Kopf ('coma') sowie aus einem langgezogenen von der Sonne wegweisenden Schweif - zog das Interesse der Leute an. Die erste Aufzeichnung eines Kometen stammt aus China und datiert zurück ins Jahr 1000 v.Chr. Erste wissenschaftliche Erklärungen über diese Himmelserscheinungen findet man bei den Babyloniern und Griechen. Aristoteles beschreibt 300 v.Chr. die Kometen als bewegte Himmelskugeln, welche sich an der Erdatmosphäre reiben und sich entzünden. Diese Theorie hielt sich bis ins späte Mittelalter. Man schrieb zu jener Zeit den Kometen, stärker denn je, Anzeichen für Unglück zu. So meinte man um 1450 n. Chr., dass das Erscheinen von Kometen Fieber, Krankheit, Pestilenz und Untergang bedeute, um hier nur ein paar dieser möglichen schauderhaften Folgen zu nennen. Tycho Brahe mass im Jahre 1577 die Parallaxe an Kometen und zeigte damit, dass ihre Distanz zur Erde mehr als 230 Erdradien beträgt. Damit war die Theorie von Aristoteles widerlegt. Während des 17. Jahrhunderts war es den Leuten nicht klar, ob Kometen zu unserem Sonnensystem gehören oder ob sie vom interstellaren Raum her kommen und uns auf parabolischen oder hyperbolischen Bahnen mit der Sonne als Brennpunkt besuchen. Es wurde dann von Newton (1687) und später von Halley (1705) gezeigt, dass Kometen auf stark exzentrischen Ellipsen um die Sonne kreisen und demnach zu unserem Sonnensystem gehören.

Erst in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts wurde das grundsätzliche Wesen von Kometen erkannt. Whipple (1950, 1951) beschreibt einen Kometenkern als Zusammenschluss von Staub und Eis, welches vorwiegend aus C, N, O und H zusammengesetzt ist. Das Modell von Whipple beschreibt den Kern als 'schmutzigen Schneeball'. Oort (1950) schloss aus der Beobachtung von verschiedenen Kometenbahnen, dass das Sonnensystem von einem kugelschalenförmigen Reservoir an Kometenkernen bei einer heliozentrischen Distanz von einigen  $10^4$  AU ( $1 \text{ AU} = 1.496 \cdot 10^{11} \text{ m}$ ) umgeben ist (Oort'sche Wolke). Kuiper (1951) postulierte ein weiteres Reservoir an Kometenkernen, welches ausserhalb der Neptunbahn liegt ('Kuiper Gürtel'). Mit Hilfe dieses Kometengürtels könnten die kurzperiodischen Kometen erklärt werden. Jewitt & Luu (1993a) entdeckten zum ersten Mal das sogenannte Trans-Neptun-Objekt 1992 QB<sub>1</sub>, welches zum Kuiper-Gürtel gehören könnte. Weitere Beobachtungen von Luu (1994) erhärten die Argumente für die Existenz dieses Reservoirs.

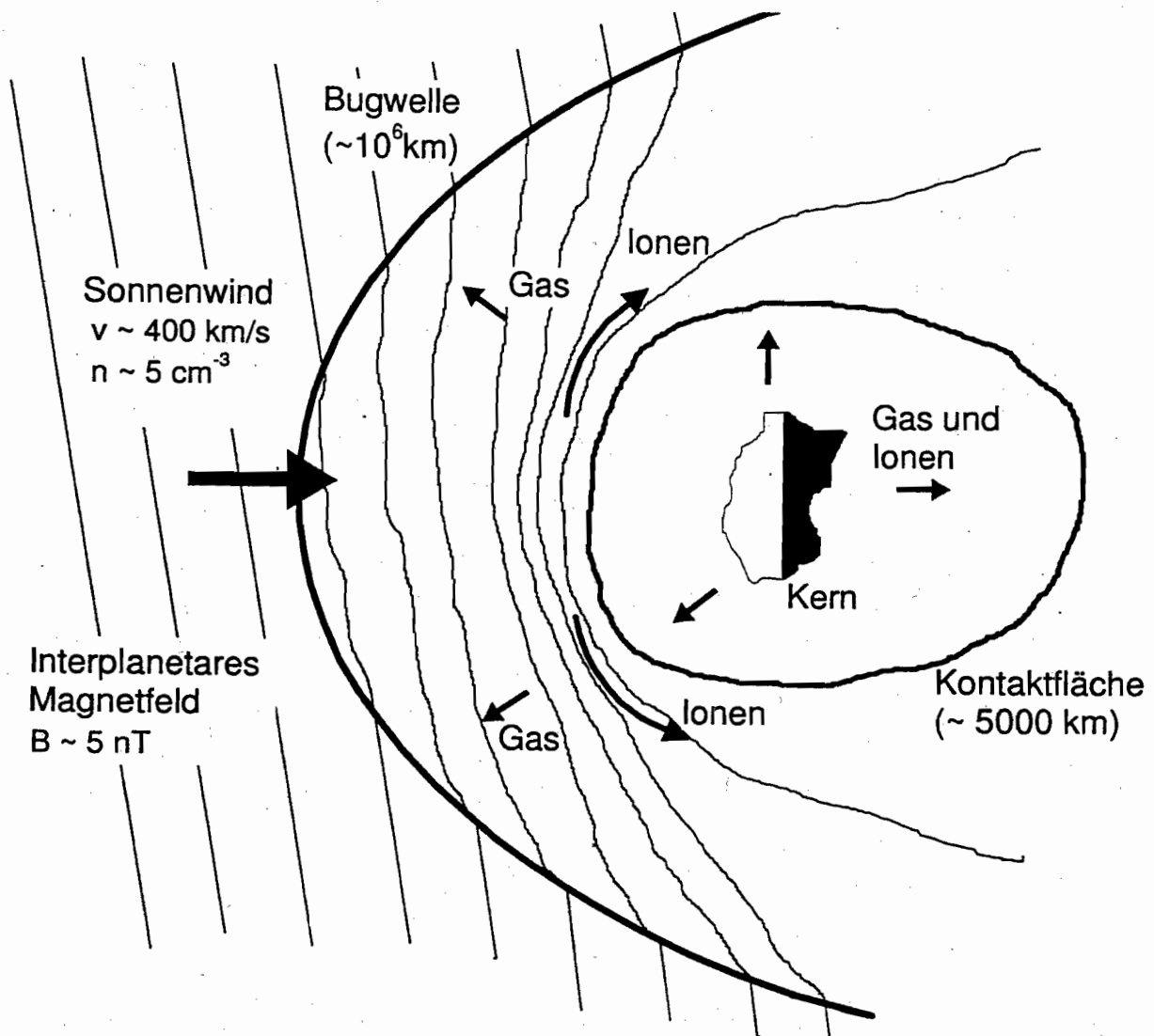
Der Komet P/Halley wurde zum ersten Mal im Jahre 240 v. Chr. am Himmel beobachtet. Diese erste Aufzeichnung stammt aus China und ist bei Ho (1962) beschrieben. Der sehr helle Komet wurde in verschiedensten Chroniken in den darauffolgenden Jahrhunderten stets wieder erwähnt. Eine chronologische Auflistung der Beobachtungen von P/Halley findet sich unter anderem im Buch von Yeomans (1991). Nach der Beobachtung von P/Halley im Jahre 1301 nahm Giotto di Bondone den Kometen in seine Freske in der Scrovegni Kapelle in Padua auf (1305). Er malte ihn anstelle des bekannten 'Sterns von Betlehem' in die in der Freske dargestellte Szene. Jahrhunderte später, nämlich 1985/86 war P/Halley Ziel einer weltweiten Kampagne zum besseren Verständnis von Kometen. Im Übergang dieser beiden Jahre

tauchte der Komet nämlich wieder am Himmel auf und er wurde einerseits von der Erde aus und andererseits mit in situ Messungen erforscht ('Halley watch' campaign). Von den sechs Raumsonden (Vega 1, Vega 2, Suisei, Sakigake, ICE und Giotto), welche zu P/Halley flogen, näherte sich die europäische Sonde Giotto am 14. März 1986 mit einer Distanz von 596 km am nächsten dem Kern (Reinhard, 1988). Die Universität Bern war an zwei der zehn wissenschaftlichen Experimenten an Bord von Giotto massgeblich beteiligt. Das eine ist das Neutralmassenspektrometer NMS (Krankowsky et al., 1986a), das andere ist das Ionen Massenspektrometer IMS (Balsiger et al., 1986b). Dieser Arbeit liegen Daten des Neutralmassenspektrometers zugrunde, wobei schwergewichtig nur der Massenanalysator des NMS angesprochen wird.

Kometen sind die weitaus primitivsten Körper in unserem Sonnensystem. Die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Kometenmaterials hat sich seit dessen Bildung kaum geändert. Ebenso geht man davon aus, dass der Heizeffekt durch intrinschen radioaktiven Zerfall unbedeutend ist. Der Kern könnte nur wesentlich durch  $^{26}\text{Al}$  ( $7.4 \cdot 10^5$  Jahre Halbwertszeit) geheizt werden, falls er während der Bildung unseres Sonnensystems innerhalb der ersten  $10^6$  Jahre entstand, der Kerndurchmesser mehr als 10 km beträgt und der Kern einen Anteil von etwa 10 % chondritischem Material enthält (in welchem das Zerfallsprodukt  $^{26}\text{Mg}$  festgestellt wurde) (Wallis, 1986). Hinzu kommt, dass die Oort'sche Wolke wie auch der Kuiper-Gürtel derart weit weg von der Sonne liegen, dass man nicht mit wesentlichen chemischen Veränderungen des Materials im Kometenkern, auch über lange Zeiten, rechnen muss.

Kometen wurden verschiedentlich gebraucht, um das Wasser (e.g. Anders & Owen, 1977) und sogar das Leben auf der Erde zu erklären (Hoyle & Wickramasinghe, 1981). Vor allem der zweite erwähnte Punkt scheint sehr hypothetisch zu sein. Nichts desto trotz haben Meteoriten- sowie Kometeneinschläge auf der Erdoberfläche ihre Spuren hinterlassen.

Aus Beobachtungen an der Form und Bewegung von Kometenschweiften postulierte Biermann (1951) den Sonnenwind. Die Wechselwirkung dieses Sonnenwindes mit kometären Ionen, welche durch die UV-Strahlung der Sonne gebildet werden, lässt den Ionenschweif des Kometen entstehen. Es wurden viele Modelle entwickelt, um die Wechselwirkung zwischen dem Sonnenwind und der kometären Koma zu studieren. In Figur 1.1 ist eine Übersicht über die Regionen, in denen die Prozesse dieser Wechselwirkung ablaufen, am Beispiel von P/Halley zusammengefasst.



**Figur 1.1:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Sonnenwind und der kometären Atmosphäre für Komet P/Halley. An der Bugwelle wird der Sonnenwind durch 'Mass loading' mit kometären Ionen auf Unterschall-Geschwindigkeit abgebremst. Innerhalb der Kontaktfläche formt sich eine Magnetfeld-freie Zone. Ausserhalb des subsolaren Punktes an der Kontaktfläche beginnen sich die Magnetfeldlinien um das Hindernis zu falten.

Während des Giotto-Vorbeifluges an P/Halley wurden zwei wesentliche Grenzen festgestellt, welche durch die Wechselwirkung des Sonnenwindes mit den kometären Teilchen zustande kommen. Bei einer kometozentrischer Distanz von  $1.6 \cdot 10^6$  km haben Neubauer et al. (1986) und Rème et al. (1986) eine Bugwelle entdeckt. Hier werden die Teilchen des Sonnenwindes auf Unterschall abgebremst und ihre Temperatur erhöht. Bei der Distanz 4'660 km fiel die Stärke des interplanetaren Magnetfelds auf null ab - die Raumsonde durchquerte die Kontaktfläche und drang in die Magnetfeld-freie Zone ein. Diese zwei Grenzflächen bilden drei Gebiete mit unterschiedlichen Plasmaeigenschaften. Weit ausserhalb der Bugwelle werden die kometären neutralen Teilchen durch das solare UV ionisiert und durch den Sonnenwind aufgenommen ('Pick-up'-Ionen), ohne den Sonnenwind gross zu beeinflussen ('Mass loading'-Prozess). Mit kleiner werdender kometozentrischer Distanz und deshalb

vergrößerter Neutraldichte der kometären Teilchen wird der 'Mass loading'-Prozess effektiver und der Sonnenwind beginnt sich abzubremesen. Die Bugwelle stellt die Grenze zwischen dem mit Überschall strömenden Sonnenwind und dem auf Unterschall abgebremsten Plasma dar, welches um den Kometenkern herumzufließen beginnt. Innerhalb der Bugwelle finden wir eine Mischung von Sonnenwind- und kometären Ionen und für Distanzen kleiner  $1 \cdot 10^5$  km beginnt das kometäre Plasma zu überwiegen (Gringauz et al., 1986; Balsiger et al., 1986b). Die Geschwindigkeit des Plasmas an der Bugwelle beträgt etwa 150 km/s (z.B. Schmidt et al., 1988). Durch weiter andauerndes 'Mass loading' wird das Plasma zunehmend gegen den Kometenkern hin verlangsamt. Die Geschwindigkeit der Ionen entlang der Sonnen-Kometen Linie fällt beim subsolaren Punkt auf der Kontaktfläche auf Null ab. Wegen dem Impuls-Transfer zwischen den Ionen und den vom Kometenkern abströmenden neutralen Teilchen kann das Plasma mit dem Magnetfeld nicht durch die Kontaktfläche eindringen. Innerhalb der Kontaktfläche formt sich ein Magnetfeld-freier Raum, welcher nur kometäre Teilchen aufweist. Wegen dem fehlenden Magnetfeld sind die Ionen- und die Gastemperatur wie auch die Abströmgeschwindigkeit der Ionen und des Gases identisch. Die Magnetfeldlinien bleiben an diesem Hindernis hängen und drapieren sich um die Kavität herum. Auf der von der Sonne abgewandten Seite entsteht der gerade Ionenschweif bestehend aus zwei Halbzylindern mit unterschiedlicher Magnetfeldrichtung. Mit dem abströmenden kometären Gas werden Staubteilchen aus dem Kern mitgerissen. Der Strahlungsdruck und die Gravitation der Sonne bewirken, dass die Staubkörner auch einen Schweif bilden. Jedes Staubteilchen bewegt sich wie der Kometenkern auf einer Keplerbahn um die Sonne, wobei die Halbachse von der Korngrösse abhängt.

## 1.2 Motivation und Aufbau der Arbeit

Kometenkerne sind die am wenigsten modifizierten Körper in unserem Sonnensystem, welche während der Bildung unseres Sonnensystems entstanden. Ein charakteristisches Merkmal der Kometen ist ihr hoher Gehalt an flüchtigem Material. Dies unterscheidet sie von anderen kleinen Körpern in unserem Sonnensystem. Man nimmt an, dass der Aufbau und die Zusammensetzung des Kerns charakteristisch ist für das Material, aus welchem er geformt wurde (Mumma et al., 1993). Der Kometenkern ist, wie bereits weiter oben erwähnt, ein fester Körper aus Eis und Staubkörnern, dessen detaillierter Aufbau den Akkumulationsprozess aufzeigt. Damit genaue Aussagen über die Prozesse in der Koma, über die Struktur, die Entwicklung und das Verhalten von Kometenkernen sowie deren Ursprung gemacht werden können, braucht es genaue Bestimmungen von Molekühlhäufigkeiten und Isotopenverhältnissen im Kern sowie in der Koma des Kometen. Da wir mit den Experimenten beim Kometen P/Halley die Zusammensetzung des wegsublimierenden Materials messen konnten und nicht die des Kerns, werden wir mit Hilfe von chemischen Modellrechnungen die Zusammensetzung des Kerns berechnen müssen. Die vorliegende Arbeit befasst sich im wesentlichen mit zwei Komponenten, welche den Kometen sowie dessen Entstehungsgeschichte charakterisieren helfen. Einerseits bestimmen wir die D/H- sowie  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in Wasser von P/Halley. Andererseits setzen wir uns mit Formaldehyd und der daraus entstehenden Photodissoziationsprodukte auseinander. Die Arbeit ist in vier Teile gegliedert.

In einem ersten Teil werden wir kurz das Neutralmassenspektrometer (NMS) erläutern, welches mit der Raumsonde Giotto mitflog und uns die Daten lieferte. Dabei erklären wir



schwerpunktmässig den M-Analysator, von welchem die meisten Daten stammen, welche dieser Arbeit zugrunde liegen.

Im zweiten Teil gehen wir auf die Messung und Berechnung der D/H- sowie  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse ein. Dabei werden wir zu Beginn kurz die nötigen gerätebedingten Korrekturfaktoren beschreiben, welche bei der Auswertung der Signale zu berücksichtigen waren. Das Aufbereiten der Rohdaten im Massenbereich 18 u/e bis 21 u/e für kometozentrische Distanzen kleiner als die Kontaktfläche (4'660 km) wird im selben Abschnitt diskutiert. Bei den Massen 20 u/e und 21 u/e können wir Messungen bei acht Distanzen auswerten, bei den Massen 18 u/e und 19 u/e nur vier respektive zwei. Die Gründe hierfür werden wir ebenfalls diskutieren. In den Anhängen A bis C, welche zu diesem zweiten Teil gehören, vergleichen wir verschiedene Inter- sowie Extrapolationsmethoden für die Massen 18 u/e und 19 u/e, um schlussendlich die beiden Isotopenverhältnisse bei acht Distanzen auswerten zu können. Der Hauptteil dieses zweiten Teils bildet die veröffentlichte Arbeit 'The D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in water from comet P/Halley' (Astronomy & Astrophysics, 302, 301, 1995). Diese Publikation diskutiert die Berechnung der besagten Isotopenverhältnisse im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion, zeigt, wie man die entsprechenden Verhältnisse im  $\text{H}_2\text{O}$  des Kometenkerns, unter Berücksichtigung von chemischen Reaktionen und Fraktionierungsprozessen, bestimmt und diskutiert das gefundene Isotopengemisch im erweiterten Zusammenhang. Eine Zusammenfassung der Publikation findet sich unmittelbar vor dem Abdruck der entsprechenden Seiten aus der A&A-Zeitschrift.

Im dritten Teil untersuchen wir das Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) und seine Photodissoziationsprodukte HCO und CO (Kohlenmonoxid) in der Koma von P/Halley. Wir gehen von den gemessenen Neutraldichten der Masse 30 u/e (Molekülmasse von  $\text{H}_2\text{CO}$ ) aus, wobei wir alle Messwerte im Distanzbereich zwischen der Kontaktfläche und 30'000 km berücksichtigen. Um das Dichteprofil von  $\text{H}_2\text{CO}$  zu erhalten, müssen wir die Messwerte der Masse 30 u/e um die Fragment-Anteile korrigieren, welche in der Ionenquelle von anderen Molekülen produziert werden. Es zeigte sich, dass Fragmente von Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sowie Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) berücksichtigt werden müssen. Das unfragmentierte Ethan-Ion ( $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ) trägt ebenfalls zum Ionenstrom im Massenkanal 30 u/e bei. Um die Ethan-Häufigkeit zu berechnen, muss der gesamte Massenbereich der Neutralen zwischen 24 u/e und 30 u/e global betrachtet werden, da Fragmente und Photodissoziationsprodukte von Ethan im besagten Bereich anfallen können. Dazu müssen ebenfalls Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Ethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Wasserstoffcyanid (HCN) sowie schwerere Kohlenwasserstoffe einbezogen werden, um die Ethan-Häufigkeit angeben zu können. Schlussendlich erhalten wir das Dichteprofil von  $\text{H}_2\text{CO}$  und daraus abgeleitet die Quellenstärke  $q(\text{H}_2\text{CO},\text{R})$  der räumlich ausgedehnten Quelle von  $\text{H}_2\text{CO}$ . Mit Hilfe des  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profils kann auch das gemessene Neutralprofil der Masse 28 u/e beschrieben werden. Anhand eines Staubmodells wird eine Möglichkeit gezeigt, wie man sich die räumlich ausgedehnte Produktion von  $\text{H}_2\text{CO}$  erklären kann. Ganz zum Schluss dieses dritten Teils wird der Zusammenhang zwischen dem kometären und dem interstellaren Material in bezug auf  $\text{H}_2\text{CO}$  und der in diesem Abschnitt besprochenen Prozessen hergestellt.

Der vierte Teil umfasst die Folgerungen der gesamten Dissertation sowie ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten. Dabei werden insbesondere die Zusammenhänge zwischen den Kometen und deren Ursprungsmaterie besprochen - im wesentlichen eine Erweiterung der abschliessenden Folgerungen am Ende des dritten Teils.

## 1.3 Das Neutralmassenspektrometer NMS auf Giotto

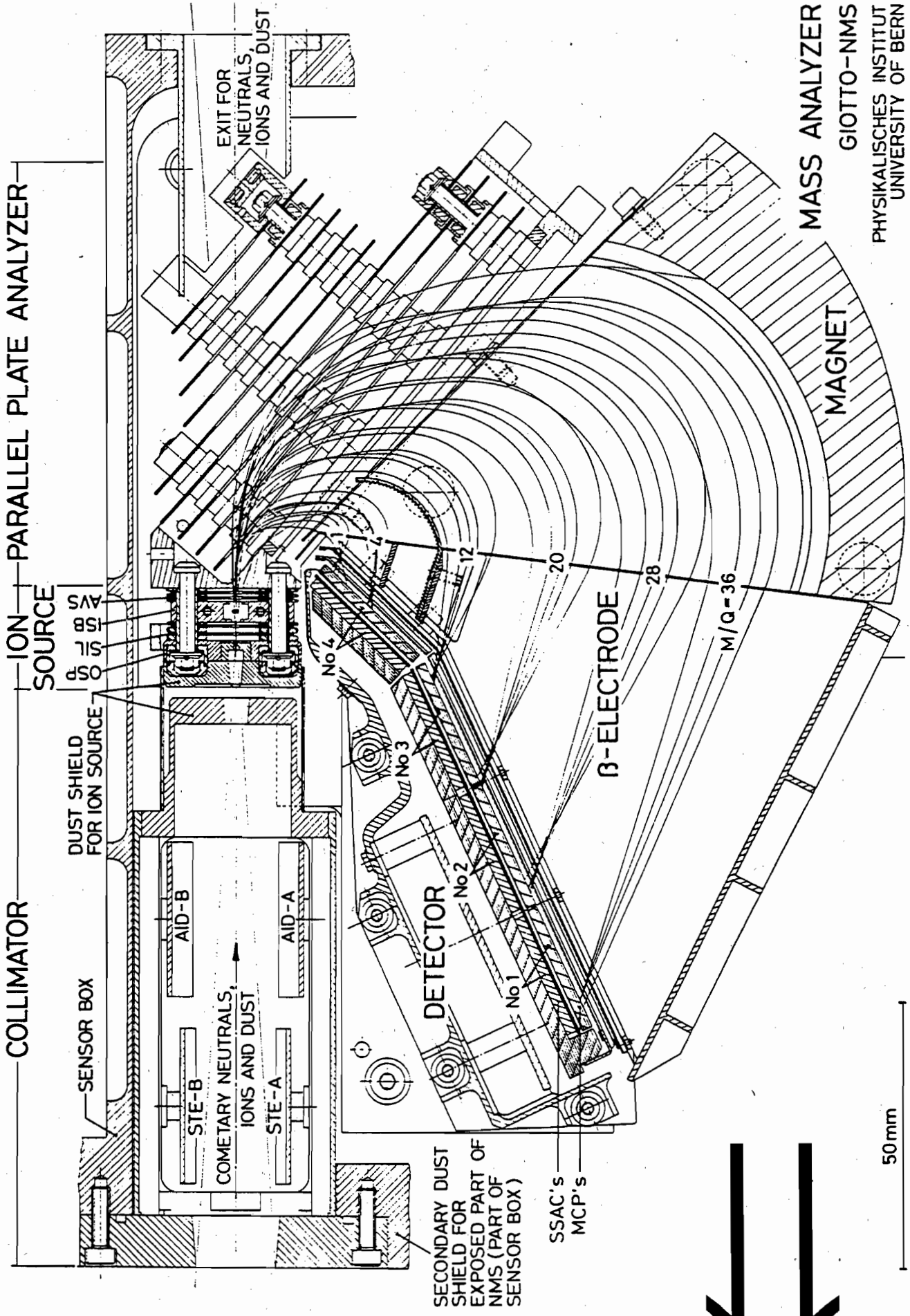
Dieses Kapitel beschreibt das Neutralmassenspektrometer (NMS), welches auf der Raumsonde Giotto mitflog und die Gas- sowie die Ionenzusammensetzung der Koma des Kometen P/Halley bestimmte. Die hohe Vorbeifluggeschwindigkeit von 68.373 km/s (Reinhard, 1988) relativ zum Kometenkern erforderte eine unkonventionelle Bauweise des Spektrometers. Eine genaue Gerätebeschreibung des NMS findet man bei Krankowsky et al. (1986a).

Unter dem Begriff NMS fasst man zwei unabhängige Instrumente zusammen: ein doppel-fokussierendes Massenspektrometer (M-Analysator) sowie ein elektrostatischer Energieanalysator mit Winkelfokussierung zweiter Ordnung (E-Analysator). Der M-Analysator misst im Massenbereich  $m/q = 1$  u/e bis 37 u/e. Der E-Analysator ist ähnlich aufgebaut wie der M-Analysator jedoch fehlt der Sektormagnet, der die Teilchen im M-Analysator nach dem Impuls selektiert. Zudem ist die aktive Detektorfläche nur halb so gross als im M-Analysator.

Gehen wir vom NMS-Bezugssystem aus, so strömen alle kometären Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit und damit massenabhängiger Energie durch die Eintrittsöffnungen des NMS. Der E-Analysator kann in diesem Fall auch eine Massenselektion vornehmen, falls die thermische Linienverbreiterung die Linienidentifikation nicht allzu sehr beeinträchtigt. Im Neutralmodus untersuchte der E-Analysator das Energieband zwischen 200 eV und 2'150 eV. Im Ionenmodus konnte der Energiebereich zwischen 20 eV und 1'420 eV erfasst werden. Für kalte Teilchen entsprechen diese Energiebereiche den Massenskalen von 8 - 86 u/e respektive 1 - 56 u/e.

Die vorliegende Arbeit stützt sich primär auf Daten des M-Analysators, ausser für die Rechnungen im Anhang 2 und 3, bei denen Messungen des E-Analysators beigezogen werden. Wir gehen im folgenden kurz auf die Geräteteile des M-Analysators ein, deren Verständnis für die Auswertungen notwendig sind. Figur 1.2 zeigt einen Schnitt durch den M-Analysator.

**Figur 1.2** (folgende Seite): Der M-Analysator im Querschnitt. Eingezeichnet sind die Ionenbahnen der Massen 1, 4, 12, 20, 28 und 36 u/e. Bei Nominalenergien (d.h. 25 eV/u) sind als Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$  und  $\alpha = \pm 3.5^\circ$ , bei einem nominalen Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$  sind die Energien  $\pm 5$  eV eingetragen. Der dicke Pfeil markiert die Flugrichtung der Raumsonde.



MASS ANALYZER  
GIOTTO-NMS  
PHYSIKALISCHES INSTITUT  
UNIVERSITY OF BERN



### *Ionenquelle*

Im Neutralmodus erfolgt die Ionisation durch Elektronenstoss. In der Ionenquelle befindet sich beidseitig zu den einfallenden neutralen kometären Teilchen je eine Elektronenquelle. Normalerweise ist nur eine Elektronenquelle in Betrieb. Die Elektronen werden aus einem geheizten Wolfram-Rhenium-Bändchen gegen ein Anodenplättchen hin beschleunigt. In der Anode ist ein Loch der Grösse  $0.5 \times 1.4$  mm eingebohrt, durch das ein Teil der Elektronen in den Ionisationsraum austritt. Die Elektronen durchqueren den kometären Gasstrahl rechtwinklig im Zentrum des Ionisationsraumes. Das gegenüberliegende inaktive Bändchen dient zur Messung des Elektronenstroms ('trap'). Der Elektronenstrahl wird durch ein magnetisches Führungsfeld gehindert, sich allzu stark durch die eigene Raumladung aufzuweiten. Die neutralen kometären Teilchen können entweder mit Elektronen der Energie 17.4 eV (LeV-Modus) oder 90 eV (HeV-Modus) ionisiert werden. In dieser Arbeit verwenden wir fast ausnahmslos Daten, welche im HeV-Modus aufgenommen wurden. Einzig für einen Vergleich qualitativer Art haben wir ein LeV-Spektrum beigezogen (Kapitel 3.9).

### *Elektrisches und magnetisches Analysierfeld*

Das elektrische Feld separiert die Ionen nach ihrer Energie. Dank rechteckförmigen Fenstern in den neun parallel angeordneten Platten können sich die Ionen im homogenen elektrischen Feld bewegen, ohne dass sie auf ein Hindernis stossen. Staubkörner sowie nicht ionisiertes Gas verlassen das Instrument geradlinig durch die Öffnungen im Parallelplattenanalysator (sog. Flight-through Geometrie). Das elektrische Ablenkkfeld beträgt abwechslungsweise 31'650 V/m (Toggle 0) oder 34'210 V/m (Toggle 1). Nach jedem Telemetryformat, d.h. alle 22.67 s, wechselt der M-Analysator auf die jeweils andere Feldstärke. Das Spektrum kann dadurch auf dem Detektor um etwa zwei Masseneinheiten hin und her geschoben werden. Auf diese Weise können Signale, welche auf defekte oder gestörte Stellen des Detektors fallen, so zumindest in der Hälfte aller Spektren ausgewertet werden. Ein Gitter schirmt das elektrische Feld gegen den Magneten hin ab. Der  $50^\circ$ -Sektormagnet weist zwischen den Polschuhen einen Spalt von 5 mm Höhe auf. Es handelt sich um einen Permanentmagneten aus einer Samarium-Praseodym-Kobalt-Legierung, welche im Zentrum des Magnetspaltes eine Feldstärke von 0.7 Tesla erzeugt.

### *Detektoreinheit*

Der Detektor besteht aus vier Microchannel Plates (MCP's), welche nebeneinander in der Fokallinie des M-Analysators stehen. Die MCP's bestehen aus einer Vielzahl von Röhrchen mit je einem Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$ , die in unserem Fall gekrümmt sind ('C-shaped'). Die Innenwände der Röhrchen sind mit einem hochohmigen Halbleitermaterial beschichtet. Eine angelegte Hochspannung zwischen der leitenden Vorder- und Rückseite der MCP's sorgt entlang der Kanäle für ein elektrisches Feld. Wenn ein Ion auf ein MCP trifft, so schlägt es Elektronen in einem der Kanäle heraus. Wegen des angelegten elektrischen Feldes entlang der Kanäle werden die Elektronen beschleunigt. Sie lösen durch weitere Kollisionen mit der Wand eine Elektronenlawine aus, welche am anderen Ende des MCP's als messbarer elektrischer Puls austritt. Störpulse durch Sekundärionen werden weitgehend durch die Krümmung der Kanäle unterdrückt. Diese Sekundärionen entstehen durch Ionisation von Restgas, das sich in den Kanälen befindet. Die Elektronenlawinen, welche aus den MCP-Kanälen austreten, werden auf einer SSACs-Platte (Self Scanning Arrays of Discrete Electron Collectors) gesammelt. Diese besteht aus 64 Halbleiterstreifen (ein solcher Streifen wird Pixel genannt und ist 5 mm hoch und 0.4 mm breit), die eine ortsabhängige Detektion ermöglichen. Die total vier SSACs-Platten - eine pro MCP - ergeben entsprechend 256 Pixel.

Die akkumulierten Ladungen auf den Pixel werden alle 62.96 ms ausgelesen und mit einem 12 bit A/D-Wandler digitalisiert und anschliessend gespeichert. 7 bis 18 Auslesungen ergeben je nach Messzyklus ein Spektrum. Jeder Pixelwert wird über die Anzahl Auslesungen gemittelt und in eine 8 bit Zahl codiert. Ein Telemetrieformat, welches zur Erde übertragen wird, beinhaltet schlussendlich Messungen, welche während einer Beobachtungszeit von 22.67 s aufgenommen wurden.

## 2 Die D/H- und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in Wasser des Kometen P/Halley

In diesem Teil der Arbeit beschreiben wir die Bestimmung der D/H- sowie  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in Wasser des Kometen P/Halley. Wir diskutieren zu Beginn die gerätebedingten Korrekturfaktoren, welche für die Auswertung der Signale im Massenbereich 18 u/e bis 21 u/e für kometozentrische Distanzen kleiner der Kontaktfläche (4'660 km) nötig sind. Bei den Massen 20 u/e und 21 u/e können wir je Messungen bei acht Distanzen auswerten, bei den Massen 18 u/e und 19 u/e nur vier respektive zwei. Die Gründe hierfür werden in den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.4 aufgezeigt. In den Anhängen A bis C diskutieren wir verschiedene Inter- bzw. Extrapolationsmethoden für die Massen 18 u/e und 19 u/e, um schlussendlich die Isotopenverhältnisse bei acht Distanzen auswerten zu können. Der Hauptteil des vorliegenden zweiten Teils bildet die veröffentlichte Arbeit 'The D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in water from comet P/Halley' (Astronomy & Astrophysics, 302, 301, 1995). Diese Publikation diskutiert die Berechnung der besagten Isotopenverhältnisse im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion, zeigt, wie man die entsprechenden Verhältnisse im  $\text{H}_2\text{O}$  des Kometenkerns, unter Berücksichtigung von chemischen Reaktionen und Fraktionierungsprozessen, bestimmt und diskutiert das gefundene Isotopengemisch im erweiterten Zusammenhang. Eine Zusammenfassung der Publikation findet sich unmittelbar vor dem Abdruck der entsprechenden Seiten aus der Zeitschrift *Astronomy & Astrophysics*.

### 2.1 Aufbereitung der Rohdaten im Massenbereich $m/q = 18 \text{ u/e bis } 21 \text{ u/e}$

#### 2.1.1 Übersicht

Das vorliegende Kapitel gibt eine Übersicht über die wichtigsten Detektoreigenschaften wie sie aus Laborversuchen und bei der Analyse der Flugdaten erkannt wurden. Zudem werden einzelne Detektorkorrekturen diskutiert. Mit Hilfe der Charakteristiken der Funktionsmoden sowie den Korrekturen können die Ionen- sowie die Neutraldichten aus den Rohdaten berechnet werden. Die Ausführungen in diesem Kapitel betreffen nur den M-Analysator und bei diesem speziell nur den sogenannten Ionenmodus. Der E-Analysator wurde in Bern geeicht, hingegen bereitete man dessen Flugdaten hauptsächlich am Max Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg auf (vgl. Wöweries, 1989). In Kapitel 2.1.5 wird kurz auf den E-Analysator eingegangen.

Die vollständigen, recht umfangreichen Detektorkorrekturen sind bei Meier (1992) beschrieben. Sie wurden alle in den neusten Versionen der Auswertprogramme implementiert. Krankowsky et al. (1986a) beschreiben detailliert den Aufbau und die Funktionsweise des NMS-Experiments (vgl. auch Kapitel 1.3). In der Folge sprechen wir meistens vom Massenbereich  $m/q = 18 \text{ u/e bis } 21 \text{ u/e}$ , wobei wir in dieser Arbeit einfachheitshalber auf die Bezeichnung  $m/q$  verzichten.

## 2.1.2 Der mittlere Verstärkungsfaktor des Detektors

Die Hochspannung MHV (Microchannel Plate High Voltage), welche zwischen Vorder- und Rückseite der MCP's (Microchannel Plates) angelegt ist, bestimmt die Detektorverstärkung (*Gain*). Für diese Hochspannung stehen 15 diskrete Werte zur Verfügung. Die Schrittweite zwischen zwei Werten ist so gewählt, dass sie einem Unterschied in der Verstärkung von etwa einem Faktor 3 entspricht. Die Verstärkung kann so schrittweise zwischen ungefähr  $10^2$  (Verstärkungsstufe hex 1) und  $10^6$  (Verstärkungsstufe hex F) variiert werden.

Auf Grund des höchsten Signals auf den MCP's Nr.1 bis 3 wählt das NMS automatisch die passende Verstärkungsstufe zwischen hex 1 und hex F. Bei jedem zweiten Spektrum erhöht das NMS die Verstärkungsstufe um drei hex-Werte gegenüber der Grundeinstellung, was einer Signalvergrößerung um einen Faktor von etwa 30 entspricht. Somit lassen sich auch Signale messen, die gegenüber dem Hauptsignal klein sind. Das unvergrösserte Spektrum wird als GS-Spektrum (Gain Step Spektrum) bezeichnet. Das entsprechend vergrösserte Spektrum, bei höherer MCP-Hochspannung aufgenommen, bezeichnen wir mit HG-Spektrum (High Gain Spektrum). Befindet sich das Instrument in der Verstärkungsstufe hex D, hex E oder hex F, so wird es lediglich um die verbleibenden Stufen auf hex F gesetzt. Eine eingehende Diskussion zum Spektrenvergleich bei verschiedenen Verstärkungsstufen findet sich bei Meier (1992). Für jede einzelne Gain-Stufe GS von hex 1 bis hex F wurde auf Grund der Eichdaten des Fluginstrumentes ein mittlerer Verstärkungsfaktor  $G_{uni}(GS)$  bestimmt ('Unified Gain'). Der Mittelwert  $G_{uni}(GS)$  bezieht sich auf die 16 zentralen Pixel der MCP's Nr.1 bis Nr. 3 (Schulte, 1989).

Ein relativer Korrekturfaktor  $REL(GS,i)$  als Funktion der Pixelnummer  $i$  sowie der Verstärkungsstufe GS gibt uns nun die Abweichung des lokalen Verstärkungsfaktors vom Mittelwert  $G_{uni}(GS)$  an. Ein zusätzlicher Nichtlinearitäts-Korrekturfaktor musste eingeführt werden, da die eben erwähnte Detektorverstärkung bei hohen Zählraten abnimmt. Diese Korrektur wurde aus den Eichdaten abgeleitet, und Schulte (1989) entwickelte dazu den sogenannten '*Bern type*'-Gain.

Untersucht man andere Ionen als das 'Eich-Ion'  $N_2^+$ , so stellt man fest, dass sich die Instrumententransmission in Abhängigkeit der Ionenmasse  $m$  und des Toggle-Status ändert. Ferner zeigt sich, dass der Detektor für jede Ionensorte leicht verschieden anspricht (Meier & Eberhardt, 1993; Meier, 1993b). Dazu muss man die molekülabhängige relative Detektor-Nachweisempfindlichkeit, den sogenannten '*Yield*', einführen, welcher näher in Kapitel 2.1.6 erklärt ist. Die entsprechenden Korrekturfaktoren sind in den Auswertprogrammen implementiert und detailliert bei Meier (1992) erläutert. Die hier verwendeten Bezeichnungen und Begriffe stammen aus derselben Literatur.

Der Massenkanal 19 u/e gefolgt von der Masse 18 u/e weisen die grössten Zählraten im Massenbereich 18 u/e bis 21 u/e auf. Befindet sich der M-Analysator im GS-Modus, so kann jede Ionendichte der Massenkanäle 17 u/e bis 21 u/e mit Hilfe des Signalanalyseprogrammes (*PEAKbas*) bestimmt werden. Schaltet man das Gerät in den HG-Modus, so erreichen die Massenkanäle 18 u/e sowie 19 u/e Sättigung und ihre Ionendichten können nicht bestimmt werden. Das Signal der Masse 21 u/e hingegen weist eine Grösse auf, welche ohne grossen Probleme ausgewertet werden kann. Das Signalhöhenverhältnis 21 u/e : 20 u/e : 19 u/e beträgt rund 4 : 3 : 2000 (vgl. Figur 1 in der Publikation, Seite 26). Diese extremen Verhältnisse



ergeben Schwierigkeiten bei der Basislinienlegung, insbesondere bei derjenigen der Masse 20 u/e. Es geht im folgenden nun darum, den Basislinienalgorithmus kurz zu erklären und die Auswertung der Signalstärke der einzelnen Massenlinie zu diskutieren.

### 2.1.3 Legung der Basislinie und anschliessende Signal-Integration

Zur Auswertung von Influg- und Labordaten des NMS-M-Analysators wurde eigens an der Universität Bern ein Programm in Basic (*PEAK.bas*) entwickelt. Der Input sind NMS-Rohdaten. Die Spektren, aufgenommen in den verschiedenen kometozentrischen Distanzen, werden Masselinie für Masselinie auf dem Bildschirm dargestellt. In der entsprechenden Fit-Routine werden normalerweise die Signale der um das Signalmaximum liegenden fünf Pixel zusammengefasst und mit einer Gauss-Funktion genähert. Da wir die Einheiten dieser Signale auf der y-Achse zehnerlogarithmisch aufrufen, ergibt sich aus der Gauss-Funktion ein entsprechendes Polynom 2. Grades, welches auf die Signale der fünf Pixel optimiert wird.

Bei extremen Signalhöhenverhältnissen (typische Werte sind weiter oben erwähnt) überlagern sich Flanken von benachbarten Masselinien. Die Basislinie für das auszuwertende Signal muss nun so gelegt werden, dass die Anteile, welche zu den Nachbarsignalen gehören, abgezogen werden können. Diese Basislinie wird vom Programmalgorithmus automatisch bestimmt, wobei sie manuell verändert werden kann. Wie bereits angedeutet, sind im Programm die meisten Geräte-Korrekturen implementiert (Meier, 1992). Einzig die molekülabhängige Detektorempfindlichkeit *Yield*, sowie die Korrekturfaktoren zwischen den E- und M-Daten werden in einem weiteren Auswertprogramm implementiert (*Poly.bas*). Der Gesamtfehler der jeweilig integrierten Zählrate wird vom Programm aus der statistischen Schwankung des Ionenstroms sowie den statistischen und systematischen Fehlern der Basislinien-Legung und des Datenkompressions-Algorithmus errechnet. Gerätebedingte systematische Fehler werden im Programm nicht berücksichtigt. Der gesamte Auswertalgorithmus ist näher in verschiedenen internen Berichten von Schulte (1989) beschrieben.

Wir stellten fest, dass die grösste Unsicherheit im Anpassen der Basislinie besteht, insbesondere an Signale, welche sich an der Flanke eines um Grössenordnungen höheren Peaks befinden, wie es typisch in Figur 1 der Publikation (Seite 26) gezeigt ist. Um den 'wahren' Nulllinien möglichst nahe zu kommen, gingen wir im wesentlichen in zwei Schritten vor.

In einem ersten Schritt werteten wir die Rohdaten des Massenspektrums im Massenbereich 17 u/e bis 21 u/e in drei Durchgängen aus. Dabei verwendeten wir einerseits die automatische Basislinienlage, welche uns das Programm vorschlägt. Andererseits passten wir eine 'von Auge' sicher zu tiefe bzw. zu hohe Basislinie an die Signale an. Hieraus konnte das Programm die Dichten durch Integration ermitteln. Der Vergleich der drei verschiedenen Dichtewerte in einem der Massenkanäle bei einer festen kometozentrischen Distanz liefert den Einfluss der Basislinienlage auf die integrierte Ionendichte. Es zeigte sich, wie eigentlich erwartet, dass dieser Einfluss bei der Masse 20 u/e am grössten ist. Die Ionendichten verändern sich beim Verschieben der Basislinie um maximal  $\pm 20\%$ . Wir können nun den arithmetischen Mittelwert zwischen den Ionendichten bilden, welche nach der zu hohen sowie der zu tiefen Basislinie berechnet wurden. Dabei stellen wir fest, dass diese Dichte um maximal  $\pm 3.5\%$  bei



derjenigen liegt, welche das Signalauswertprogramm automatisch liefert. Bei den übrigen Massen des betrachteten Massenbereichs verhalten sich die Ionendichten stabiler bezogen auf Veränderungen der Basislinie. Die Dichten, berechnet mit Hilfe der "von Auge" zu tiefen bzw. zu hohen Basislinien, schwanken um maximal  $\pm 3\%$ . Vergleichen wir wiederum den arithmetischen Mittelwert der Ionendichten - gebildet wie oben beschrieben - mit derjenigen Dichte, welche das Programm automatisch ausgibt, so liegen sie bis auf maximal  $\pm 0.5\%$  auseinander. Um zu entscheiden, ob die gemittelte oder die nach automatischem Verfahren bestimmte Ionendichte weiter zu verwenden sei, wurden in einer zweiten Arbeitsphase Testspektren von Schulte (1989) beigezogen. Die Auswertung dieser Testspektren soll im nächsten Abschnitt kurz erläutert werden.

Schulte (1989) nahm sich Spektren zu Hilfe, welche mit dem NMS im Labor gemessen wurden. Ein massenselektionierter Ionenstrahl lieferte dazu Einzelsignale, welche Schulte anschliessend zu verschiedenen Spektren zusammensetzte. Die so künstlich generierten Testspektren besitzen Formen, welche typisch bei den in situ Messungen in der Nähe des Kometen P/Halley auftreten. Insbesondere achtete man auch darauf, dass Signalhöhenverhältnisse getestet werden können, welche man im speziellen im Massenbereich 18 u/e bis 21 u/e vorfindet. Wir können nun diese Testspektren anhand des Signalanalyseprogrammes (*PEAK.bas*) auswerten. Die Abweichung des Sollwertes aus dem Experiment vom Wert, den der automatische Algorithmus beim Integrieren der Signale ermittelt, ist im Idealfall  $< 1\%$ , im Durchschnitt  $< 3\%$ . Für extrem ungünstige Bedingungen der Signalhöhenverhältnisse (4 : 3 : 2000), wie wir es bei den Massen 19 u/e bis 21 u/e vorfinden, sind die Abweichungen kleiner als 6%. Passen wir die Basislinie in diesem Fall manuell an und bilden den arithmetischen Mittelwert zwischen einer 'von Auge' zu hohen und einer 'von Auge' zu tiefen Basislinie, so reduzieren wir den Fehler der integrierten Signale auf etwa 4%.

Wir vergleichen nun die Signalformen sowie -höhenverhältnisse jedes einzelnen Flugspektrums mit den Testspektren. Dadurch lässt sich für jedes einzelne Signal aus dem Flugspektrum abschätzen, ob die durch den Algorithmus automatisch berechnete Basislinie, die genaueste integrierte Zählrate ergibt. Wir wählen auf Grund dieses Vergleichs in jedem Spektrum bei den auswertbaren Signalen der Massen 17 u/e, 18 u/e, 19 u/e sowie 21 u/e die vom Programm vorgeschlagene Basislinie zur Berechnung der Ionendichte. Einzig für Signale der Masse 20 u/e (in jedem der acht betrachteten Spektren), welche sich an der steilen Flanke des 19 u/e-Signals befinden, ziehen wir das manuelle Anpassen der Basislinie vor. Dabei bilden wir den arithmetischen Mittelwert zwischen denjenigen Zählraten, welche sich durch eine 'von Auge' sicher zu hohe und eine 'von Auge' sicher zu tiefe Basislinie ergeben. Tabelle 2 in der Publikation (Seite 27) fasst die so bestimmten Ionendichten inklusive den Fehlern bei den verschiedenen kometozentrischen Distanzen bis hin zur Kontaktfläche bei 4'660 km zusammen.

## 2.1.4 Der Toggle

Der M-Analysator besteht, wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben, aus einem elektrischen und einem magnetischen Analysierfeld. Das elektrische Ablenkfeld E beträgt abwechslungsweise 31'650 V/m (Toggle 0) oder 34'210 V/m (Toggle 1). Nach jedem Telemetryformat, d.h. alle

etwa 22 s, wechselt der M-Analysator auf die jeweils andere Feldstärke. Das Spektrum kann dadurch auf dem Detektor um etwa 2 Masseneinheiten hin und her geschoben werden. Auf diese Weise können Signale, welche auf defekte oder gestörte Stellen des Detektors fallen, so zumindest in der Hälfte aller Spektren ausgewertet werden.

Ionen mit der Masse 19 u/e haben die Eigenschaft, dass sie im Toggle-Zustand 1 stark unterdrückt sind. Die Ionen fallen in diesem Zustand hauptsächlich zwischen die beiden MCP's 2 und 3, also zwischen Pixel 128 und 129. Aus diesem Grund können sie nicht vollumfänglich detektiert werden. Im Toggle-Zustand 0 ergeben sich diesbezüglich keine Probleme. Die restlichen Massen im Bereich 17 u/e bis 21 u/e sind von dem eben erwähnten Problem nicht betroffen.

Diese Zählratenunterdrückung durch den Toggle sowie die im Kapitel 2.1.2 erwähnte Sättigung der Signale der Massen 18 u/e und 19 u/e reduzieren die auswertbaren Datenpunkte des M-Analysators innerhalb der Kontaktzone wesentlich. Im Massenkanal 18 u/e lassen sich im M-Analysator vier Ionendichten auswerten, bei der Masse 19 u/e sind es noch deren zwei (vgl. Tabelle 2 in der Publikation, Seite 27). In den Anhängen A bis C werden verschiedene Methoden diskutiert, wie durch Inter- bzw. Extrapolation der Messwerte - mit und ohne Einbezug der E-Analysatordaten - dieser Mangel an Datenpunkten wettgemacht werden kann.

### **2.1.5 Der E-Analysator als Massenanalysator**

Die tiefen Ionentemperaturen ( $T < 300$  K) erlauben es, dass der NMS-E-Analysator innerhalb der Kontaktfläche die Energiespektren der einzelnen Massen trennen konnte. Solange wir nur die Kavität betrachten, so besitzen die Ionen, die Elektronen sowie die neutralen Komponenten die gleiche konstante Abströmgeschwindigkeit  $v(R)$  von ungefähr 1.0 km/s, wobei R die kometozentrische Distanz bezeichnet (Lämmerzahl et al., 1986). Die Relativgeschwindigkeit zwischen Sonde und Komet betrug 68.373 km/s (Reinhard, 1988). Vom NMS-Bezugssystem aus gesehen, strömen alle kometoären Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit von etwa 70 km/s durch die beiden Eintrittsöffnungen des NMS und folglich ist ihre Energie proportional zu ihrer Masse. In diesem speziellen Fall liefert ein reiner E-Analysator ein Massenspektrum. Aus der erwähnten resultierenden Geschwindigkeit berechnet man eine kinetische Energie pro Nukleon für die ins NMS eintretenden Teilchen von etwa 24.87 eV/u.

Die Datensätze des M- sowie E-Analysators wertete man vollständig unabhängig voneinander aus. Es zeigt sich, dass zwischen den Ionendichten, bestimmt durch die beiden Analysatoren, ein systematischer Unterschied herrscht, wobei die mit dem M-Analysator bestimmten Dichten über denjenigen des E-Analysators liegen. Meier et al. (1994) geben dazu hauptsächlich zwei Gründe an. Einerseits können kleine Variationen in den Hochspannungen der MCPs vorliegen, andererseits vermutet man auch langzeitige Veränderungen in der Verstärkung der MCP's. Man führte für den M-Analysator einen globalen Skalierungsfaktor von 0.67 sowie für den E-Analysator einen entsprechenden Faktor von 1.28 ein, mit dem alle in dieser Arbeit verwendeten Ionendichten des entsprechenden Analysators multipliziert sind. Ausnahmen bilden die beiden Massen 18 u/e und 19 u/e, für welche der E-Analysator nach der Korrektur 20 - 30 % höhere Dichten liefert. Meier et al. (1994) vermuten eine Überbewertung der Nicht-Linearität

der E-Analysatordaten. Die beiden Massenkanäle sind gemäss Meier et al. (1994) individuell mit einem Faktor korrigiert.

### 2.1.6 Die molekülabhängige relative Detektor-Nachweisempfindlichkeit

Meier & Eberhardt (1993) beschreiben sehr ausführlich, dass die Nachweisempfindlichkeit von MCP's, welche analog betrieben werden, unter anderem von der Struktur und der Geschwindigkeit des Projektils abhängt. Im folgenden bezeichnen wir die relative Nachweisempfindlichkeit für ein Ion  $X^+$  mit  $\mu(X^+, E, MHV)$ ; wir nennen  $\mu$  den 'Yield' der MCP's. Als Energie  $E$  verwenden wir 24.87 eV pro Nukleon plus Nachbeschleunigung im Detektor. Die Abkürzung MHV bezeichnet die MCP-Spannung der entsprechenden Verstärkungsstufe. Die relative Nachweisempfindlichkeit wurde auf einen  $N_2^+$ -Ionenstrahl bei einer Strahlenergie von 700 eV normiert.

Um den Yield für die Ionen verschiedener Moleküle, Atome und Radikale auszurechnen, gibt Meier (1993b) sechs verschiedene Methoden an. Die zuverlässigste Methode geht davon aus, dass von der betreffenden Ionensorte  $X^+$  Gain-Messungen bei mindestens drei verschiedenen Projektilgeschwindigkeiten vorhanden sind (bei gleichbleibender MHV-Spannung). Jedoch erlaubt sie keine Voraussagen für nicht gemessene Spezies und ist empfindlich für Ausreisser. Man kann nun bei festgehaltener MHV-Spannung und gleicher Projektilsorte  $X^+$  den unified Gain  $G_{uni}(X^+, v)$  als Funktion der Projektilgeschwindigkeit  $v$  auftragen und die Funktion

$$G_{uni}(X^+, v) = A(X^+) \cdot v \cdot \arctan[B(X^+) \cdot [v - C(X^+)]] \quad (2.1)$$

durch jede Messerie legen. Die Konstanten A, B und C sind von der Speziessorte  $X^+$  abhängig und wurden für jedes Datenset nach der Methode des kleinsten Chiquadrates ermittelt. Sie finden sich bei Meier & Eberhardt (1993) sowie bei Meier (1993b). Die Geschwindigkeit  $v$ , mit der ein kometares Ion auf die MCP-Oberfläche des NMS-M-Analysators auftrifft, berechnet sich bei vorgegebener MCP-Spannung in der Einheit V, wie folgt:

$$v = \left\{ \sqrt{24.87 + \frac{(MHV+102.5)}{M}} \right\} \cdot 1389 \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet M die Nukleonenzahl des Projektils. Die Konstante 24.87 eV beschreibt die kinetische Energie pro Nukleon bezogen auf den NMS-Eintrittschlitz beim Giotto-Vorbeiflug am Kometen P/Halley. Das Potential, auf dem die MCP-Rückseite liegt, beträgt 102.5 V.

Der relative Yield  $\mu(X^+, MHV)$  berechnet sich schliesslich mit der Normierung auf  $N_2^+$  anhand der Formel:

$$\mu(X^+, MHV) = \frac{G_{uni}(X^+, MHV)}{G_{uni}(N_2^+, MHV)} \quad (2.3)$$

Die anderen Methoden, die Meier (1993b) beschreibt, gehen im wesentlichen von Messungen an Elementionen aus, wobei wir die Messdaten wiederum mit der Funktion (2.1) empirisch beschreiben. Vorausgesetzt wird nun die Gültigkeit eines sogenannten Additionsmodells, um Gainkurven von nicht gemessenen Spezies zu berechnen. Der Gain eines Molekülions geht aus der Summe der Gains der Elemente gewichtet mit ihrem Vorkommen im Molekül hervor. Diese Methode hat vorzugsweise dort Gültigkeit, wo Moleküle mit verwandter chemischer Struktur verglichen werden. Hingegen erwähnt Meier (1992), dass diese Additivität insbesondere bei 1.7 kV MCP-Spannung nur näherungsweise erfüllt ist.

In einigen Fällen liefert nur gerade eine der Methoden ein Ergebnis. Falls aber verschiedene Methoden ein Resultat ergeben, welche nicht immer zusammenfallen, gibt Meier (1993b) eine geeignete Selektion, bzw. eine geeignete Mittelwertbildung an. Für jedes Molekül-Ion erhalten wir so eine individuelle Lösung. Wie man im einzelnen einen Yield  $\mu$  berechnet, beschreibt Meier (1993b) detailliert. In Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Yields aufgelistet. Die Yields in der dritten Kolonne sind bei einer MCP-Spannung von 1.2 kV (hex C) aufgenommen, die letzte Spalte enthält Daten bei MHV = 1.7 kV (hex F).

Bei der Datenkorrektur wurden in den Flugdaten die mittleren, d.h. über alle Massen gemittelten, Gain-Unterschiede der verschiedenen Verstärkungsstufen korrigiert (HG-GS-Korrektur; vgl. dazu Meier, 1992). Dabei hat man die relativen Gain-Verschiebungen auf die höchste Verstärkungsstufe hex F (MHV = 1.7 kV) im Toggle-Status 0 normiert. Somit ist bei MHV = 1.2 kV bereits ein Teil des Yields korrigiert, nämlich der über alle Massen gemittelte Yield-Unterschied. Diesem Umstand wird Rechnung getragen, indem die berechneten Yields bei MHV = 1.2 kV mit dem Faktor 1.0959 multipliziert werden (vgl. Tabelle 2.1, 3. Kolonne).

| Masse [u] | Spezies                             | MCP-Yield $\mu$ bei<br>MHV = 1.2 kV | MCP-Yield $\mu$ bei<br>MHV = 1.7 kV |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 18        | $\text{NH}_4^+$                     | 0.96                                | 0.98                                |
|           | $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$         | 0.84                                | 0.92                                |
| 19        | $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$         | 0.88                                | 0.97                                |
| 20        | $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$         | 0.80                                | 0.87                                |
|           | $\text{H}_3^{17}\text{O}^+$         | 0.86                                | 0.93                                |
|           | $\text{H}_2\text{D}^{16}\text{O}^+$ | 0.86                                | 0.93                                |
| 21        | $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$         | 0.83                                | 0.90                                |

**Tabelle 2.1:** Relative Detektorempfindlichkeit  $\mu$  des NMS-M-Analysators für die Ionen der Wassergruppe 18 u/e - 21 u/e. Die MHV-Spannung beträgt 1.2 kV (hex C) bzw. 1.7 kV (hex F) bei der Strahlenergie der Ionen von 700 eV. Alle Yields sind auf  $\text{N}_2^+$  normiert und gemäss Meier (1993b) GS-HG korrigiert.

Wir verwenden für die Auswertungen der Ionendichten innerhalb der Kontaktfläche die Yields bei MHV-Spannung = 1.2 kV. Für Neutrale kommen die Daten bei MHV = 1.7 kV zur Anwendung, da die meisten Neutraldichten in hex F aufgenommen wurden.

Genau genommen gelten die gemäss obigen Formeln (2.1 bis 2.3) berechneten Yields nur für den M-Analysator. Wir übernehmen sie aber ohne weitere Anpassungen für den E-Analysator. Meier (1993b) begründet es damit, dass für den E-Analysator bei der Datenauswertung ein globaler Renormierungsfaktor eingeführt wurde, welcher auf den unkorrigierten Daten basiert. Ein möglicher, systematischer absoluter Unterschied der Yields ist bereits in diesem Renormierungsfaktor enthalten. Bei Massenkanälen, bei denen sich die prozentuale Ionenzusammensetzung mit der Distanz zum Kometen verändert, ergeben sich entsprechende radialabhängige Yields (vgl. Meier, 1993b).

In der vorliegenden Arbeit werden Ionendichten mit Massen untersucht, welche sich aus seltenen Isotopen zusammensetzen (vgl. Tabelle 1 in der Publikation, Seite 25). Deshalb ist es unumgänglich abzuklären, ob Isotopeneffekte den Yield der MCP's beeinflussen. Obschon die Innenflächen der MCP's aus einem Halbleitermaterial bestehen, so müssen wir uns, auf Grund der veröffentlichten Literatur, auf experimentelle Daten von Elektronenemissionen bei Metallen beschränken. Der übernächste Abschnitt beschreibt kurz, dass diese Einschränkung zulässig ist.

Baragiola et al. (1979) beschreiben unter anderem Experimente mit  $\text{H}^+$ - sowie  $\text{D}^+$ -Ionen, welche sie auf reine Li-, Al-, Cr-, Cu-, Ag- sowie Au-Oberflächen schießen. Dabei messen sie die mittlere Anzahl emittierter Elektronen pro einfallendes Ion (Yield) bei verschiedenen Auftreffgeschwindigkeiten der Ionen. Sie verwenden Ionengeschwindigkeiten im Bereich (0.3 - 3.2)  $10^6$  m/s. Das Experiment zeigt, dass  $\text{H}^+$ - sowie  $\text{D}^+$ -Ionen Elektronen-Yields mit derselben Geschwindigkeitsabhängigkeit aufweisen. Ploch (1951) führte entsprechende Untersuchungen

mit  ${}^6\text{Li}^+$ ,  ${}^7\text{Li}^+$ ,  ${}^{20}\text{Ne}^+$ ,  ${}^{22}\text{Ne}^+$  sowie  ${}^{39}\text{K}^+$  und  ${}^{41}\text{K}^+$  durch. Seine Experimente fanden im Energiebereich von 1 keV bis 7 keV statt, was den Geschwindigkeitsintervallen von  $(1.83 - 4.83) 10^5$  m/s für  ${}^6\text{Li}^+$ ,  $(1.0 - 2.65) 10^5$  m/s für  ${}^{20}\text{Ne}^+$  sowie  $(0.71 - 1.89) 10^5$  m/s für  ${}^{39}\text{K}^+$  entspricht. Als Target-Material verwendete er entgaste und nicht-entgaste Mo-, Be-, Cu-, sowie Pt-Oberflächen. Auch er stellte keine Änderung des Elektronen-Yields, beim Beschuss durch die isotopen Ionen gleicher Geschwindigkeiten fest. Rechnen wir den Geschwindigkeitsbereich aus, in dem die Ionen des Massenbereichs 18 u/e - 21 u/e auf die MCP's im NMS auf-treffen (vgl. Formel 2.2), so erhalten wir ein Intervall von  $(1.0 - 1.5) 10^5$  m/s. Die von uns verwendeten MCP's weisen auf der Vorder- und Rückseite eine Beschichtung aus einer NickelChrom-Legierung auf. Die Eindringtiefe der Metallschicht in die Kanäle ist lediglich von der Grössenordnung eines halben Kanaldurchmessers. Meier (1992) schreibt, dass ein grosser Anteil aller produzierten Sekundärelektronen aus dieser Nickel-Chrom-Schicht zwischen den MCP-Kanälen erzeugt werden (ein Umpolen der Repeller-Gitterspannung reduziert die Detektorzählrate um mehr als 30 %). Die von uns verwendeten MCPs sollten also eher das Verhalten von Metallflächen zeigen, als dasjenige eines Halbleiters, obschon die Innenwände der gekrümmten Röhren mit einem hochohmigen Halbleitermaterial beschichtet sind.

Auf Grund der Resultate bei Baragiola et al. sowie bei Ploch mit Ionen im selben Geschwindigkeitsbereich und bei ähnlichen Metallen als Target-Material, wie sie bei unseren MCP's vorliegen, nehmen wir für unsere Messungen - bei identischer Geschwindigkeit der beteiligten Isotope - einen isotopen unabhängigen Yield an. Der Fehler der MCP-Yields ergibt sich im wesentlichen aus dem Vergleich der Resultate der verschiedenen Auswertmethoden. Pro Spezies können wir maximal sechs verschiedene Yields berechnen (gemäss Methoden 1 bis 6 in Meier, 1993b). Indem man die Priorität der Methode berücksichtigt, kann der Fehler abgeschätzt werden.

## 2.2 Das ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ -Verhältnis im $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion

Gemäss Tabelle 1 in der Publikation (Seite 25) können wir den Massenkanälen 19 u/e sowie 21 u/e die beiden Ionen  $\text{H}_3{}^{16}\text{O}^+$  bzw.  $\text{H}_3{}^{18}\text{O}^+$  als Hauptbeiträge zuordnen. Interferenzen der anderen Ionen dürfen vernachlässigt werden. Somit liefert uns das Verhältnis der Ionendichte im Massenkanal 21 u/e zu derjenigen der Masse 19 u/e direkt das  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ -Verhältnis im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion. Wir kürzen *yield-unkorrigierte* Ionendichten einer bestimmten Masse  $M^+$  mit  $\tilde{n}(M^+)$  ab, woraus für unser gesuchtes Verhältnis folgt:

$$\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} = \frac{\tilde{n}(21^+)}{\tilde{n}(19^+)} \cdot \frac{\mu(19^+)}{\mu(21^+)} \quad (2.4)$$

Die  $\mu(M^+)$  bezeichnen gemäss Tabelle 2.1 den Yield der entsprechenden Masse  $M^+$ . Es werden nur Messwerte innerhalb der Kontaktfläche berücksichtigt. Wie bereits in den vorderen Kapiteln beschrieben, existiert im Massenkanal 21 u/e bei jeder der acht

kometozentrischen Distanzen, wo der M-Analysator eine Messung ausführte, eine auswertbare Ionendichte. Der E-Analysator nahm in diesem Massenkanal keine Werte auf. Die Masse 19 u/e hingegen weist nur zwei auswertbare Ionendichten auf, welche durch den M-Analysator gemessen wurden. Und zwar sind es diejenigen in einer Distanz von 2'455 km respektive 3'238 km. Die anderen Ionendichten sind wie bereits in Kapitel 2.1.2 und 2.1.4 diskutiert, einerseits wegen dem Sättigungseffekt und andererseits wegen dem Toggle und der damit verbundenen Signalunterdrückung nicht auswertbar. Der E-Analysator liefert im selben Massenkanal Ionendichten bei 1'740, 2'455, 3'238 sowie 3'976 km kometozentrischer Distanz. Anhang A zeigt die Überlegung, warum die Dichte der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit zunehmender kometozentrischer Distanz R wie  $1/R$  abnimmt. Im Anhang B werden verschiedene Methoden aufgezeigt, welche die fehlenden Ionendichten der Masse 19 u/e inter- bzw. extrapolieren. Dabei wird der Einfluss der verschiedenen Methoden auf die gerechneten  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse diskutiert. Die detaillierten Rechnungen und definitiven Auswertungen sind in der Publikation (Seite 27) zu finden.

## 2.3 Das D/H-Verhältnis im $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion

Die beiden Isotope Wasserstoff H sowie Deuterium D weisen die grösste relative Massendifferenz aller Isotope auf. Aus diesem Grund ist Wasserstoff dasjenige Element, bei welchem die grössten nicht-nuklearen Isotopeneffekte in natürlichen Systemen erwartet werden können. Das D/H-Verhältnis in Wasser von Komet P/Halley kann uns unter anderem Hinweise über den Ursprung der kometaeren volatilen Elemente sowie über die Entstehungsgeschichte der Kometenkerne geben. Zu diesem Zweck werden wir den in dieser Arbeit berechneten D/H-Wert mit entsprechenden Verhältnissen aus Meteoriten, Planetenatmosphären sowie interstellaren Molekülen vergleichen (siehe Publikation Seite 33).

Protoniertes Wasser kann entweder in der Form  $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$  oder in  $\text{H}_2\text{D}^{16}\text{O}^+$  (mit den anderen zwei Permutationen  $\text{HDH}^{16}\text{O}^+$  sowie  $\text{DH}_2^{16}\text{O}^+$ ) vorkommen. Die folgende Beziehung (2.5) liefert somit das D/H-Verhältnis im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion:

$$\frac{D}{H} = \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{H_2D^{16}O^+}{H_3^{16}O^+} \right) \quad (2.5)$$

Primär tragen die Ionen  $\text{H}_2\text{D}^{16}\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3^{17}\text{O}^+$  sowie  $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$  zur Masse 20 u/e bei. Um den Anteil der  $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ -Ionen und der  $\text{H}_3^{17}\text{O}^+$ -Ionen auf der Masse 20 u/e zu berechnen, nehmen wir terrestrische  $^{16}\text{O}$ -,  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeiten an. Terrestrische Isotopenverhältnisse werden in der Folge mit dem Index T bezeichnet. In Tabelle 4 der Publikation (Seite 28) wird gezeigt, dass das Verhältnis  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in Wasser im Kometen P/Halley verträglich ist mit dem terrestrischen Wert von  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_T = 0.0020048$  (Standard Mean Ocean Water SMOW, gemäss DeBièvre et al., 1993). Um die  $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ -Korrektur vorzunehmen, benötigen wir ferner das Mischverhältnis von  $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  im Massenkanal 18 u/e. Meier et al. (1994) beschreiben in ihrem Modell unter der Annahme einer  $\text{NH}_3$ -Kernproduktionsrate von 1.5 % relativ zu



Wasser die Ionenchemie im Massenbereich 17 u/e bis 19 u/e innerhalb der Kontaktfläche. Aus diesem Modell lässt sich der prozentuale distanzabhängige Anteil an  $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$  im Massenkanal 18 u/e berechnen, welchen wir im folgenden mit  $p(\text{H}_2^{16}\text{O}^+)$  bezeichnen. Die Ionendichte der Masse 19 u/e (gemäß Tabelle 1 in der Publikation, Seite 25, hauptsächlich bestehend aus  $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ ) bestimmen wir mit Hilfe des terrestrischen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses aus der Ionendichte der Masse 21 u/e (vgl. dazu Formel 2.4). Dadurch erhält man im Massenkanal 19 u/e ebenfalls acht auswertbare Datenpunkte und eine Inter- bzw. Extrapolation der besagten Masse wird für die Berechnung des D/H-Verhältnisses hinfällig.

Von Formel (2.5) ausgehend sowie mit den soeben diskutierten Dichtekorrekturen lässt sich das D/H-Verhältnis anhand der folgenden Beziehung (2.6) berechnen. Dabei bezeichnet  $\tilde{n}(M^+)$  die yield-unkorrigierte Ionendichte des entsprechenden Ions  $M^+$  und  $\mu(M^+)$  dessen Yield.

$$\frac{D}{H} = \frac{1}{3} \cdot \left[ \frac{\mu(21^+) \cdot \tilde{n}(20^+)}{\mu(20^+) \cdot \tilde{n}(21^+)} \cdot \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_T - \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O}^+) \cdot \mu(21^+) \cdot \tilde{n}(18^+)}{\mu(18^+) \cdot \tilde{n}(21^+)} \cdot \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_T^2 - \left( \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_T \right] \quad (2.6)$$

Wir bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert, verfügen wir über M-Analysatordaten der Masse 18 u/e in vier verschiedenen kometozentrischen Distanzen. Ebenfalls haben wir E-Analysatordaten in denselben Distanzen zur Verfügung. Auf den Massen 20 u/e und 21 u/e können wir auf acht M-Analysator Ionendichten zurückgreifen. Bei diesen beiden Massenkanälen liefert uns der E-Analysator keine Werte.

Im Anhang C sind die verschiedenen Möglichkeiten erklärt, wie wir die nicht auswertbaren Ionendichten der Masse 18 u/e mit Inter- bzw. Extrapolieren ergänzen können. Das Endresultat des D/H-Verhältnisses bestimmen wir mit zwei unterschiedlichen Mittelwertberechnungen. Einerseits berechnen wir mit Hilfe der bereits eingeführten Formel (2.6) in acht verschiedenen Distanzen die D/H-Verhältnisse und bilden anschliessend einen gewichteten Mittelwert über die acht Messpunkte. Bringen wir Formel (2.6) in eine andere Form, so können wir andererseits mittels einer Linearen Regression (vgl. dazu auch Anhang C) das D/H-Verhältnis ausrechnen. Der Einfluss der verschiedenen Methoden auf die gerechneten D/H-Verhältnisse sind ebenfalls in Anhang C diskutiert. Die detaillierten Rechnungen und definitiven Auswertungen sind in der Publikation (Seite 27) zu finden.

## 2.4 Zusammenfassung der Publikation 'The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley'

Eberhardt et al. (1987a) werteten kurz nach dem Vorbeiflug von Giotto an P/Halley die ersten Ionenspektren aus und berechneten ein D/H-Verhältnis in Wasser von P/Halley im Bereich zwischen  $0.6 \cdot 10^{-4}$  und  $4.8 \cdot 10^{-4}$ . Dieses Resultat deutet bereits darauf hin, dass Deuterium im kometären Wasser gegenüber dem Deuterium-Gehalt von  $2.6 \cdot 10^{-5}$  in protosolarem  $\text{H}_2$  (Geiss, 1993) angereichert ist. In der vorliegenden Arbeit haben wir die NMS-Ionendaten der Massen



18 u/e bis 21 u/e innerhalb der Kontaktfläche detailliert ausgewertet. Ausgehend vom  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion und seinen Isotopen mit Massen 20 u/e und 21 u/e konnten wir ein D/H-Verhältnis von  $(2.55 \pm 0.18) 10^{-4}$  und ein  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von  $(2.13 \pm 0.18) 10^{-3}$  im kometären  $\text{H}_3\text{O}^+$  bestimmen.

Fraktionierungsprozesse in der kometären Koma sind nicht vernachlässigbar. Wir zeigen, dass die Isotopen-Austauschreaktion  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HDO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{DO}^+ + \text{H}_2\text{O}$  die Deuterium-Fraktionierung dominiert. Zusätzlich werden Fraktionierungsprozesse diskutiert, welche beim Expandieren und bei der Sublimation von  $\text{H}_2\text{O}$  sowie innerhalb des Kerns auftreten können. Es zeigte sich jedoch, dass keine wesentliche Fraktionierung zwischen dem  $\text{H}_2\text{O}$  im Eis des Kerns und der Koma auftritt. Berücksichtigen wir all diese Überlegungen, erhalten wir nach einer umfangreichen Rechnung die Deuterium-Häufigkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  im Eis des Kometenkerns  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = (3.02 \pm 0.22) 10^{-4}$ . Dieselben Rechnungen wenden wir für die Isotopenfraktionierung des Sauerstoffs in Wasser an. Es zeigt sich, dass die Einflüsse der entsprechenden Fraktionierungsprozesse wesentlich kleiner sind als für das Deuterium und wir denselben Wert  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = (2.13 \pm 0.18) 10^{-3}$  erhalten wie für das Verhältnis in  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Von den Daten des IMS (Ionen Massen Spektrometer) haben Balsiger et al. (1995) ebenfalls die Deuterium- und  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeit in  $\text{H}_3\text{O}^+$  bestimmt. Wenden wir unsere Fraktionierungskorrekturen auf ihre Daten an, so ergibt uns das ein  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = (3.43 \pm 0.43) 10^{-4}$  respektive  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = (1.93 \pm 0.18) 10^{-3}$ . Um das verlässlichste Resultat zu erhalten, kombinieren wir diese beiden unabhängig bestimmten Isotopenvorkommen zu  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = (3.16 \pm 0.34) 10^{-4}$  und  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = (2.03 \pm 0.15) 10^{-3}$  für das Wasser im Kometenkern. Deuterium ist somit um einen Faktor 12 gegenüber dem protosolaren Wert angereichert. Relativ zum terrestrischen Wert  $(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} = 1.56 10^{-4}$  beträgt der Anreicherungsfaktor 2. Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung entspricht dem gemittelten Wert im Sonnensystem  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} = 2.005 10^{-3}$ .

Im Sonnennebel führt die Isotopenaustauschreaktion  $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HDO}$  zu einer Deuterium-Anreicherung in Wasser des Sonnensystems. Diese Reaktion ist aber sehr langsam. Lécluse & Robert (1994) zeigen in ihren Rechnungen, dass für die günstigsten Bedingungen (langsam abkühlender Sonnennebel, Maximum der Fraktionierung bei 3.5 AU, Wassereis im Gleichgewicht mit  $\text{H}_2$  aus dem Sonnennebel) ein Anreicherungsfaktor von 5.3 erreicht werden kann. Mit diesem Anreicherungsfaktor kann zwar der terrestrische Deuterium-Gehalt in  $\text{H}_2\text{O}$  erklärt werden aber nicht derjenige des kometären Wassers.

Jacq et al. (1990) haben in heißen Kernen von Molekülwolken - typische Sternentstehungsgebiete -  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse gemessen, welche einer Deuterium-Anreicherung zwischen 15 und 30 gegenüber dem protosolaren Wert entsprechen. Aus dieser Beobachtung kann man folgern, dass zumindest ein Teil des Wassers in P/Halley direkt und unverändert vom interstellaren Material her stammt und dass auf diese Weise der hohe Deuterium-Gehalt erklärt werden kann.

## **2.5 Publikation:**

### **The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley**

**Astron. Astrophys. 302, 301 - 316, 1995**

# The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley

P. Eberhardt<sup>1</sup>, M. Reber<sup>1</sup>, D. Krankowsky<sup>2</sup>, and R.R. Hodges<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Physikalisches Institut, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>2</sup> Max-Planck-Institut für Kernphysik, Bereich Atmosphärenphysik, Postfach 103 980, D-69029 Heidelberg, Germany

<sup>3</sup> University of Texas at Dallas, M.S. FO 2.2, Richardson, TX 75083-0688, USA

Received 9 February 1995 / Accepted 25 February 1995

**Abstract.** From a detailed evaluation of the ion currents measured by the Neutral Mass Spectrometer (NMS) on the Giotto spaceprobe in the 17.5 amu/e to 21.5 amu/e mass range inside the contact surface of P/Halley we derive the cometary ion densities for masses 18 amu/e to 21 amu/e. From these we calculate the deuterium and  $^{18}\text{O}$  abundances in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion to be  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_3\text{O}^+} = (2.55 \pm 0.18) \times 10^{-4}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2.13 \pm 0.18) \times 10^{-3}$ . The errors are  $3\sigma$ -errors of the means of eight measurements at different distances. These results are in agreement with the preliminary evaluation (Eberhardt et al. 1987a) but the errors are considerably smaller. In a detailed discussion we show that for deuterium the isotope fractionation between the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion and the  $\text{H}_2\text{O}$  gas in the coma is not negligible, mainly due to the isotope exchange reaction  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HDO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{DO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Based on extensive calculations we obtain for the deuterium abundance in the water of the coma  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = (3.02 \pm 0.22) \times 10^{-4}$ . We show that no significant D/H fractionation between the  $\text{H}_2\text{O}$  in the coma and the ice in the nucleus is expected. We also apply our fractionation correction to the D/H determination in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion based on the measurements of the Ion Mass Spectrometer (IMS) (Balsiger et al. 1995) which agree within errors with our results. From the independent results of the NMS and IMS we obtain as best value for the isotopic composition in the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ -ice of P/Halley the values  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = (3.16 \pm 0.34) \times 10^{-4}$  and  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = (2.03 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ .

The oxygen isotopic composition in P/Halley is identical with the average solar system value. Deuterium in P/Halley's water is enriched by a factor of 12 relative to the protosolar D/H ratio and by a factor of 2 relative to the terrestrial D/H. We show that this strong deuterium enrichment cannot be explained by processes in the solar nebula such as the  $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$  isotope exchange reaction. The deuterium enrichment in P/Halley is rather similar to the enrichment observed by Jacq et al. (1990) in interstellar  $\text{H}_2\text{O}$ , implying an interstellar origin of at least a sizeable fraction of the cometary water. This model and other implications of the high D/H in P/Halley are discussed.

**Key words:** comets: P/Halley – comets: general – molecular processes – plasmas

## 1. Introduction

Only limited information on the isotopic composition of cometary matter is available from remote observations. Schleicher et al. (1986) derived from IUE observations of comet P/Halley an upper limit of  $\text{OD}/\text{OH} < 4 \times 10^{-4}$ . From classical spectroscopy of the Swan band system of  $\text{C}_2$  several observers derived  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios in a few comets (see review by Vanysek 1991). Within the rather wide error limits the  $\text{C}_2$  isotopic composition is identical to terrestrial carbon. From the violet CN band Wyckoff et al. (1989) reported a significant enrichment of  $^{13}\text{C}$  in comet P/Halley. However, a more careful analysis of the data by Kleine et al. (1991) and Wyckoff et al. (1993) cast doubts on the validity of the reported  $^{13}\text{C}$  enrichment.

Some of the instruments on the Giotto and Vega spacecraft were able to make in situ measurements of isotopic abundances. The PUMA dust mass spectrometer detected a few cometary grains heavily depleted in  $^{13}\text{C}$  ( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  up to 5000, Jessberger & Kissel 1991). From ion mass spectra recorded by the Neutral Mass Spectrometer (NMS) close to the nucleus Eberhardt et al. (1987a) derived  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (0.0023 \pm 0.0006)$  and  $0.6 \times 10^{-4} < \text{D}/\text{H} < 4.8 \times 10^{-4}$  for cometary water. A very preliminary evaluation resulted also in an essentially terrestrial  $^{34}\text{S}^+/^{32}\text{S}^+$  ratio (Krankowsky et al. 1986a).

In this paper we present a more detailed and precise evaluation of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and D/H ratios in P/Halley based on the ion mass spectra measured by the Giotto NMS inside the contact surface. Compared to our earlier evaluation we are able to improve the accuracy for the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio by a factor of 3 and for the D/H by more than one order of magnitude.

## 2. Method

The in situ measurement of the isotopic composition of the volatile light elements (H, C, N, O) in a cometary coma with

Send offprint requests to: P. Eberhardt

a mass spectrometer is difficult, because the low abundance isotopes (D,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) are always heavier than the abundant ones ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) and can thus be masked by hydrides ( $\text{H}_2$ , CH, NH, OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ). A mass resolution  $m/\Delta m$  between 1000 and 5000 would be required to separate these isobaric interferences. None of the mass spectrometers on the Giotto spaceprobe had such a high resolving power.

For the protonated water ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  the situation is more favorable. Further protonation is not possible and other interferences for the  $\text{H}_2\text{DO}^+$  and  $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$  ions are limited to a few possible species, and corrections can be applied with sufficient accuracy. Table 1 gives an overview of the possible cometary ions contributing to the mass channels  $18^+$  to  $21^+$  (to facilitate reading we abbreviate mass designations for cometary ions by using  $18^+$  instead of 18 amu/e). The approximate relative contribution of the individual ions to the total ion density of the mass channel is given in brackets. These contributions were calculated for a distance of 3000 km, assuming terrestrial isotopic abundances, except D/H = 316 ppm<sup>a</sup>. Doubly charged ions are not considered. Ions containing one minor isotope at  $18^+$  or  $19^+$  contribute less than 0.1% to the total ion densities and can be neglected. Molecules containing 2 minor isotopes contribute at least two orders of magnitude less and are not listed.

The solar system abundance of F is low ( $\text{F}/\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$ , Anders & Grevesse 1989) and the ionization potentials of F and HF are high (17.4 eV and 16.0 eV respectively). The proton affinities of F and HF are low (3.5 eV and 5.1 eV respectively) and proton transfer from  $\text{H}_3\text{O}^+$  or other cometary ions is not possible. We thus do not expect an appreciable contribution of  $\text{F}^+$ ,  $\text{HF}^+$ , and  $\text{H}_2\text{F}^+$  to masses  $19^+$  to  $21^+$ .

Neon is a very volatile element (condensation temperature at  $10^{-6}$  bar is 8 K, for  $\text{H}_2$  it is 7 K). Bar-Nun et al. (1985) have demonstrated that Ne is not trapped in ice for  $T > 25$  K. The available evidence implies a formation temperature of approximately 50 K for P/Halley's ice (Bar-Nun & Kleinfeld 1989), and, hence, Ne should not be trapped in the ice and the Ne in P/Halley should be heavily depleted. Furthermore, Ne has a very high ionization potential of 21.5 eV, and we do not expect any significant  $\text{Ne}^+$  contribution to  $20^+$  and  $21^+$ .

Contributions of molecules with two low abundance isotopes at  $20^+$  and  $21^+$  are negligibly small. Inspection of Table 1 shows that the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion can be directly obtained from

$$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = \frac{n(21^+)}{n(19^+)} \quad (1)$$

where  $n(19^+)$  and  $n(21^+)$  are the measured ion densities on masses  $19^+$  and  $21^+$ . For the calculation of the  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  ratio from the abundance of mass  $20^+$ , corrections for the  $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$  and  $\text{H}_3^{17}\text{O}^+$  contributions are necessary. These can be

<sup>a</sup> To increase readability we use for isotopic ratios when appropriate the abbreviation ppm (parts per million =  $10^{-6}$ ).

made based on the  $\text{H}_2\text{O}^+$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  densities and the measured  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and inferred  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratios. We obtain

$$\frac{\text{H}_2\text{DO}^+}{\text{H}_3\text{O}^+} = \left[ \frac{n(20^+)}{n(19^+)} - \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} p(\text{H}_2\text{O}^+) \frac{n(18^+)}{n(19^+)} \right] \quad (2)$$

with

$$p(\text{H}_2\text{O}^+) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}^+)}{n(18^+)} \quad (3)$$

where  $n(18^+)$  and  $n(20^+)$  are the measured ion densities on masses  $18^+$  and  $20^+$ . The  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  ratio can also be calculated using the mass  $21^+$  ion density instead of  $19^+$  from the relation

$$\frac{\text{H}_2\text{DO}^+}{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \left[ \frac{n(20^+)}{n(21^+)} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} p(\text{H}_2\text{O}^+) \frac{n(18^+)}{n(21^+)} - \frac{^{17}\text{O}}{^{18}\text{O}} \right] \quad (4)$$

The deuterium abundance in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions is then

$$(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{1}{3} \frac{\text{H}_2\text{DO}^+}{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (5)$$

The relation between the  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  and the  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$  ratios and the deuterium abundance in P/Halley's water will be discussed in Sect. 5.

It is evident from Eqs. (1) to (5) that for the calculation of the isotopic ratios only ion density ratios have to be known. Uncertainties in the absolute densities do not introduce any error. For calculating the  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  ratio the relative contribution of the  $\text{H}_2\text{O}^+$  ion to mass  $18^+$  must be known. This ratio  $p(\text{H}_2\text{O}^+)$  can be calculated with an ion chemical model from the known  $\text{NH}_3$  abundance. We use the model described by Meier et al. (1993) and a relative  $\text{NH}_3$  abundance of  $Y(\text{NH}_3) = Q(\text{NH}_3)/Q(\text{H}_2\text{O}) = 0.015$  (Meier et al. 1994). This  $\text{NH}_3$  production rate was derived from the ion composition measured by the NMS and is essentially based on the observed mass  $17^+$  density inside the contact surface. The  $p(\text{H}_2\text{O}^+)$  values increase from 0.58 at 1500 km distance from the nucleus to 0.90 at 4500 km. We assume an uncertainty of  $\pm 30\%$  in the  $(1-p(\text{H}_2\text{O}^+))$  value to reflect the uncertainty in  $Y(\text{NH}_3)$ .

### 3. Data base

The NMS on the Giotto cometary probe comprised two sensors, an energy analyzer (E-analyzer) and a double focussing mass spectrometer (M-analyzer) (Krankowsky et al. 1986b). The two sensors alternately measured the composition of the neutral gas and of the ions in the coma of comet P/Halley. Because of the high fly-by velocity of 68.393 km/s the cometary particles had, in the spacecraft frame of reference, a ram energy of approximately 25 eV/amu. For low ion temperatures such as inside the contact surface, the energy spectrum recorded by the E-analyzer corresponds to a mass spectrum. However, even at the low ion

**Table 1.** Ions contributing to masses 18 to 21 amu/e. Numbers in brackets are relative contributions of ions to total ion density of that mass calculated for a distance of 3000 km (see text). For 18 and 19 amu/e the ions containing two low abundance isotopes are not listed

| Mass            | Number of low abundance isotopes in molecule<br>[approximate relative contribution to ion density] |        |   |           |   |           |
|-----------------|--|--------|---|-----------|---|-----------|
|                 | 0  |        | 1   |           | 2   |           |
| 18 <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>  | [82%]  | <sup>18</sup> O <sup>+</sup>                  | [41 ppm]  |   |           |
|                 | <sup>14</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | [18%]  | <sup>17</sup> OH <sup>+</sup>                 | [41 ppm]  |   |           |
|                 |  |        | <sup>15</sup> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | [700 ppm] |   |           |
|                 |  |        | <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | [<4 ppm]  |   |           |
|                 |  |        | <sup>16</sup> OD <sup>+</sup>                 | [35 ppm]  |   |           |
|                 |  |        | <sup>14</sup> NH <sub>2</sub> D <sup>+</sup>  | [180 ppm] |   |           |
|                 |  |        | <sup>12</sup> CH <sub>4</sub> D <sup>+</sup>  | [<1 ppm]  |   |           |
|                 |  |        |   |           |   |           |
| 19 <sup>+</sup> | H <sub>3</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>  | [100%] | <sup>18</sup> OH <sup>+</sup>                 | [55 ppm]  |   |           |
|                 | <sup>19</sup> F <sup>+</sup>   | [*]    | H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O <sup>+</sup>   | [76 ppm]  |   |           |
|                 |  |        | <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | [170 ppm] |   |           |
|                 |  |        | HD <sup>16</sup> O <sup>+</sup>               | [130 ppm] |   |           |
|                 |  |        | <sup>14</sup> NH <sub>3</sub> D <sup>+</sup>  | [57 ppm]  |   |           |
| 20 <sup>+</sup> | H <sup>19</sup> F <sup>+</sup>   | [*]    | H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O <sup>+</sup>   | [26%]     | <sup>15</sup> NH <sub>3</sub> D <sup>+</sup>  | [130 ppm] |
|                 | <sup>20</sup> Ne <sup>+</sup>  | [*]    | H <sub>3</sub> <sup>17</sup> O <sup>+</sup>   | [24%]     | D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>   | [13 ppm]  |
|                 |  |        | H <sub>2</sub> D <sup>16</sup> O <sup>+</sup> | [50%]     | HD <sup>17</sup> O <sup>+</sup>               | [30 ppm]  |
|                 |  |        |   |           |   |           |
| 21 <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> <sup>19</sup> F <sup>+</sup>  | [*]    | H <sub>3</sub> <sup>18</sup> O <sup>+</sup>   | [100%]    | HD <sup>18</sup> O <sup>+</sup>               | [130 ppm] |
|                 |  |        | D <sup>19</sup> F <sup>+</sup>                | [*]       | H <sub>2</sub> D <sup>17</sup> O <sup>+</sup> | [150 ppm] |
|                 |  |        | <sup>21</sup> Ne <sup>+</sup>                 | [*]       | HD <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>  | [250 ppm] |

\*Zero contribution assumed, see text

temperatures prevailing inside the contact surface the abundance sensitivity for adjacent masses was somewhat limited. The E-analyzer data are therefore not suitable for accurately measuring the abundance of rare isotopes such as H<sub>2</sub>DO<sup>+</sup>.

The M-analyzer was a novel double focussing mass spectrometer especially developed for the Halley fly-by conditions where all ions had approximately the same velocity, independent of mass. It used a combination of an electrostatic parallel plate analyzer with homogeneous electrical field followed by a sector magnet. A 10 cm long position-sensitive detector with 256 pixels located in the focal surface allowed the simultaneous measurement of all masses from 1 amu/e to 38 amu/e. Figure 1 shows the mass 18-21 amu/e region of two ion spectra, one recorded inside the contact surface (ion temperature  $T_i \approx 200$  K) and one taken at 14 790 km ( $T_i \approx 5000$  K). The high ion temperature does not visibly degrade the mass resolution, documenting the good velocity focussing properties of the M-analyzer. The valley between adjacent peaks of similar magnitude is about 1% of the peaks and the contribution at the center of the neighboring mass is less than 0.1%.

For the small 20<sup>+</sup> peak adjacent to the very intense mass 19<sup>+</sup> signal the contribution from the mass 19<sup>+</sup> signal is of course larger, amounting to about 15% of the 20<sup>+</sup> signal. An appropriate algorithm was developed to make the necessary baseline correction. This algorithm was tested on synthetic spectra that were obtained by superimposing properly scaled and mass shifted monoisotopic N<sub>2</sub><sup>+</sup> peaks recorded during instrument calibration to simulate a spectrum similar to the one obtained in flight for

the mass 18<sup>+</sup> to 21<sup>+</sup> region. For mass 20<sup>+</sup> the background correction was accurate to within about  $\pm 6\%$  ( $2\sigma$ -level) of the peak height. To further substantiate this background correction, the 20<sup>+</sup> peaks were also evaluated by manually adjusting the background baseline. For each peak two baselines were visually selected, one marginally overestimating and one marginally underestimating the baseline correction. The resulting average baseline correction was in good agreement ( $\pm 3.5\%$ ) with the result of the automatic baseline algorithm. For mass 21<sup>+</sup> the baseline correction is small, amounting to about 4%. The uncertainty in this correction is thus about  $\pm 1.5\%$  ( $2\sigma$ -level) of the 21<sup>+</sup> signal.

Synchronized with the telemetry formats, the electric field in the parallel plate section of the M-analyzer was toggled every 22 s (i.e. 4 ion spectra) between two fixed values. This gave a shift of the mass peaks on the detector by about 2 amu/e. The toggling of the mass scale was introduced to avoid complete data loss for a mass channel if single or adjacent pixels in the ion detector should become defective. No such defect occurred during flight until the massive dust impact a few seconds before closest encounter lead to the destruction of the detectors in both sensors of the NMS. The exact position of the mass peaks on the detector during fly-by was difficult to predict as it depended on the unknown temperature of the sector magnet. It was, therefore, a somewhat unfortunate coincidence that in toggle 1 mass 19<sup>+</sup> fell exactly onto the 0.3 mm wide gap between two MCPs in the detector, and no reliable mass 19<sup>+</sup> data are thus available for toggle 1.

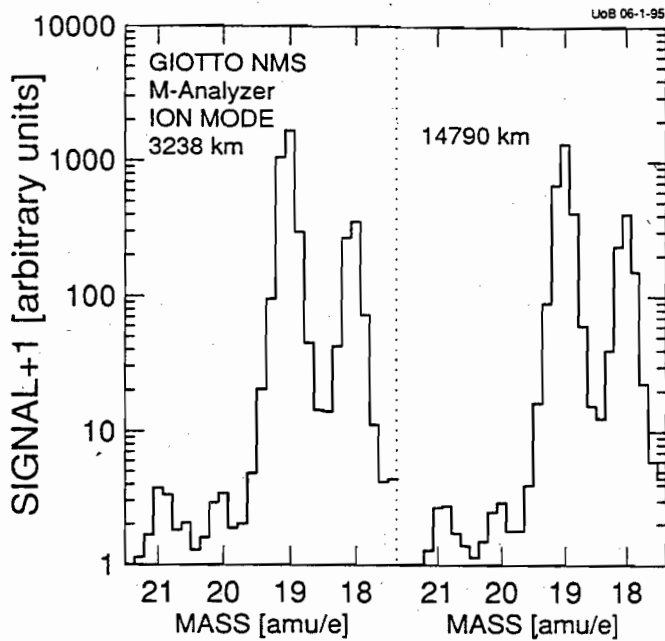


Fig. 1. Mass 18-21 amu/e region of ion mass spectra recorded by the NMS M-analyzer inside the contact surface (3238 km) and in the turbulent pile-up region (14 790 km) (uncorrected, raw data)

The sensitivity of the ion detector was automatically adjusted to avoid overload by the most intense mass peaks. This was done by selecting the appropriate MCP high voltage from a set of 16 predetermined values. Between adjacent gainsteps (GS) the detector sensitivity differed by about a factor of 3. For every second ion spectrum the detector gain was augmented by about a factor 30 (i.e. 3 gainsteps) by selecting a higher MCP high voltage. This was done to facilitate the exact measurements of small ion peaks such as masses 20<sup>+</sup> and 21<sup>+</sup>. In these high gain (HG) spectra the mass channels with the most abundant ion species such as H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and mass 18<sup>+</sup> saturated the detector. Therefore, in the eight ion spectra recorded in about 400 km intervals between the contact surface and 1740 km, we have 18<sup>+</sup> densities from four and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> densities from only two spectra (toggle problem).

Because of the high dynamic range of the ion detectors (larger than 40 000 for a given gain step) and an efficient algorithm for automatically adjusting the gain step we were able to derive accurate mass 20<sup>+</sup> and 21<sup>+</sup> ion densities not only from the HG- but also from the normal GS-spectra. Between the contact surface and 1740 km we have thus eight measurements for these masses. To derive isotopic ratios from all these measurements the mass 18<sup>+</sup> and 19<sup>+</sup> data must be interpolated. We assumed for both masses essentially a  $1/R$  dependence of the ion density (Balsiger et al. 1986) and fitted a function of the form  $n(R) = a + b/R$  to the data points. As Fig. 2 shows we obtain for 18<sup>+</sup> a good fit with the data. For 19<sup>+</sup> we cannot check independently the quality of the fit as we have only 2 data points but the radial constancy of the calculated  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios confirms the validity of our extrapolation (see Sect. 4.1). To take the uncertainty introduced by the inter- and extrapolation into

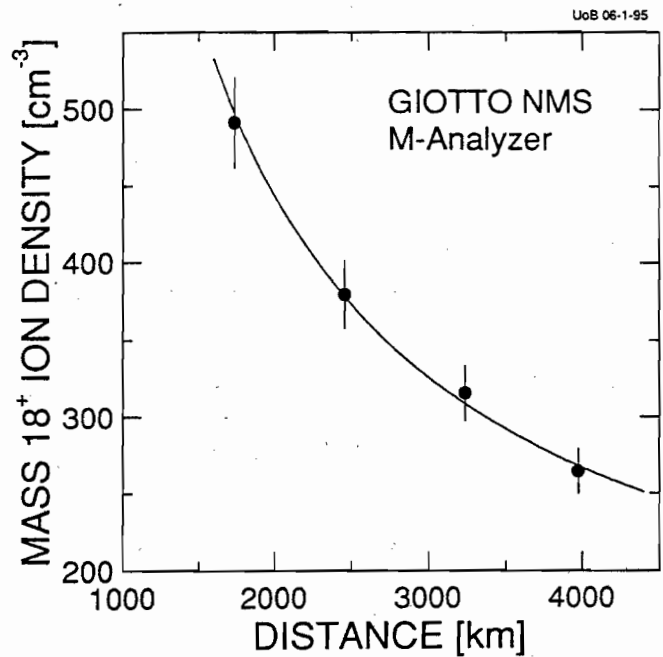


Fig. 2. Mass 18 amu/e ion density measured by the NMS M-analyzer inside the contact surface. The curve is a  $1/R$  best fit to the data and is used for interpolation, see text. The errors shown do not include the uncertainty in the absolute sensitivity of the instrument

account we increased the error by 4% for mass 18<sup>+</sup> and 5-10% for mass 19<sup>+</sup> ( $2\sigma$ -level).

The ion current for each pixel was measured with 12 bit accuracy and summed 13 times giving an effective resolution in excess of 15 bits. The available telemetry rate allowed only transmission of 8 bit. A logarithmic data compression scheme was therefore used with a  $\pm 1.7\%$  accuracy ( $3\sigma$ -level). For very small signals ( $< 10^{-3}$  of full scale) the error introduced by the data compression increased somewhat. The uncertainty due to the limited resolution of the data transmission is taken into account for calculating the error of individual mass peaks.

The gain of the microchannel plates (MCP) used in the ion detector showed local variations. We estimate that the necessary correction ("flat fielding") is accurate to within  $\pm 5\%$  ( $2\sigma$ -level). The gain of the MCPs depends somewhat on the ion species (Meier & Eberhardt 1993). For the ions relevant for the present study these yield differences are relatively small. Furthermore, as we are calculating only density ratios the absolute uncertainty is irrelevant. We estimate that the error in the yield of the different water ion species relative to each other is  $\pm 2\%$  ( $2\sigma$ -level). For the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion we assume a  $\pm 4\%$  uncertainty in the yield relative to H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>.

In Table 2 the measured ion densities for masses 18<sup>+</sup> to 21<sup>+</sup> as well as the interpolated values for 18<sup>+</sup> and 19<sup>+</sup> are listed.

**Table 2.** Ion densities for masses  $18^+$  to  $21^+$  measured by the M-analyzer of the NMS between 1740 km and the contact surface. The errors given correspond to the  $2\sigma$ -level and include the uncertainties due to the data compression for transmission, baseline correction, finite number of ions recorded, flat fielding, relative yield correction. Not included are the errors introduced if data taken in different gain steps are compared and errors not relevant for calculating ratios such as the uncertainty in the absolute sensitivity of the instrument. Values in parenthesis are interpolations between measurements. For further details see text

| Dist.<br>[km] | Ion Density [ $\text{cm}^{-3}$ ] |               |                 |                 |
|---------------|----------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
|               | $18^+$                           | $19^+$        | $20^+$          | $21^+$          |
| 1740          | $491 \pm 29$                     | (2238)        | $3.85 \pm 0.61$ | $5.67 \pm 0.73$ |
| 2057          | (434)                            | (1934)        | $2.88 \pm 0.28$ | $3.90 \pm 0.21$ |
| 2455          | $379 \pm 22$                     | $1663 \pm 91$ | $2.74 \pm 0.29$ | $3.67 \pm 0.37$ |
| 2824          | (341)                            | (1480)        | $2.31 \pm 0.23$ | $3.09 \pm 0.17$ |
| 3238          | $315 \pm 18$                     | $1325 \pm 72$ | $2.15 \pm 0.21$ | $2.99 \pm 0.20$ |
| 3568          | (289)                            | (1227)        | $1.88 \pm 0.13$ | $2.38 \pm 0.13$ |
| 3976          | $264 \pm 15$                     | (1128)        | $1.84 \pm 0.20$ | $2.67 \pm 0.20$ |
| 4351          | (252)                            | (1054)        | $1.66 \pm 0.13$ | $2.06 \pm 0.11$ |

**Table 3.**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and D/H ratios calculated from NMS ion data at 8 different distances inside the contact surface of comet P/Halley. Errors correspond to  $1\sigma$ -level

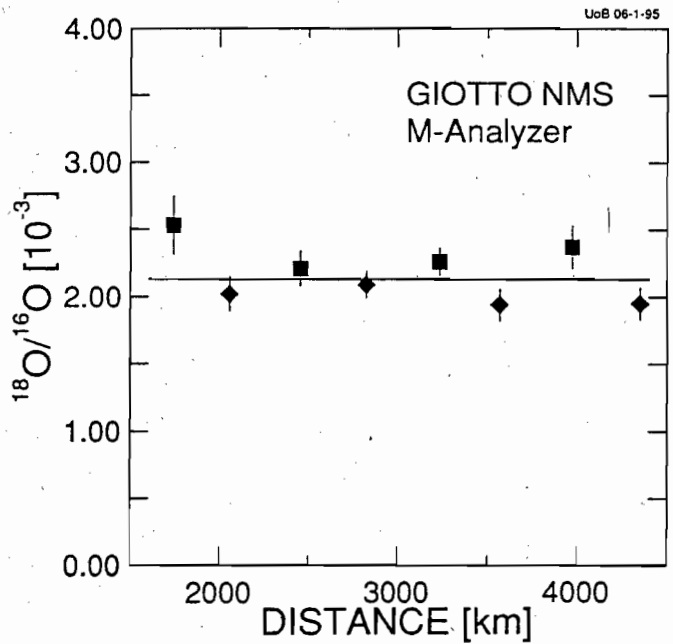
| Distance<br>[km] | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$<br>[ppm] | D/H<br>[ppm] |
|------------------|--|--------------|
| 1740             | $2530 \pm 220$                         | $257 \pm 45$ |
| 2057             | $2020 \pm 130$                         | $265 \pm 27$ |
| 2455             | $2210 \pm 130$                         | $270 \pm 36$ |
| 2824             | $2090 \pm 100$                         | $257 \pm 26$ |
| 3238             | $2260 \pm 100$                         | $239 \pm 27$ |
| 3568             | $1940 \pm 120$                         | $264 \pm 23$ |
| 3976             | $2370 \pm 160$                         | $220 \pm 29$ |
| 4351             | $1950 \pm 120$                         | $268 \pm 24$ |

## 4. Results

### 4.1. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio

From the data in Table 2 and Eq. (1) the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios can be calculated. The results are given in Table 3 and depicted in Fig. 3. Every second  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio (diamonds in Fig. 3) is based on a HG-spectrum. In these spectra the  $n(21^+)$  and the interpolated  $n(19^+)$  densities were measured with a detector gain different by about a factor of 30. A small uncertainty in this factor might explain why these ratios are systematically somewhat smaller (this uncertainty is not included in the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  errors). For the present discussion we have not tried to apply any correction for this difference and treat all eight ratios as one data set.

For the standard deviation of the eight individual ratios we obtain  $\sigma = \pm 160$  ppm. This is somewhat larger than the stan-



**Fig. 3.**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion. Error bars correspond to the  $1\sigma$ -level. Squares: GS-spectra, diamonds: HG-spectra; see text

dard error of the individual ratios and reflects the systematic difference between HG and GS data. As weighted mean and associated  $3\sigma$ -error we obtain  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2130 \pm 180$  ppm (see also Table 4).

### 4.2. The D/H ratio

From the data in Table 2, the  $p(\text{H}_2\text{O})$  from Meier et al. (1994) and Eq. (4) we can calculate the D/H ratio for eight distances within the contact surface. The discussion in Sect. 4.1 has shown that the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion is, within the error limit, identical to the average terrestrial value. We therefore use in Eq. (4) the terrestrial  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  values which are known with very high precision. By employing Eq. (4) instead of (2) we avoid using mass  $19^+$  where we have only two measurements available. The resulting D/H ratios in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion are given in Table 3 and shown in Fig. 4.

Within the experimental uncertainties the 8 independent D/H ratios agree. A weighted least square best fit line to the 8 points has no slope within the error limits. Therefore, no significant trend with distance exists. The standard deviation of the eight individual ratios is  $\sigma = \pm 16$  ppm, somewhat smaller than the individual uncertainties. As weighted mean and associated  $3\sigma$ -error we obtain  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+ = 765 \pm 54$  ppm and  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_3\text{O}^+} = 255 \pm 18$  ppm (see also Table 4).

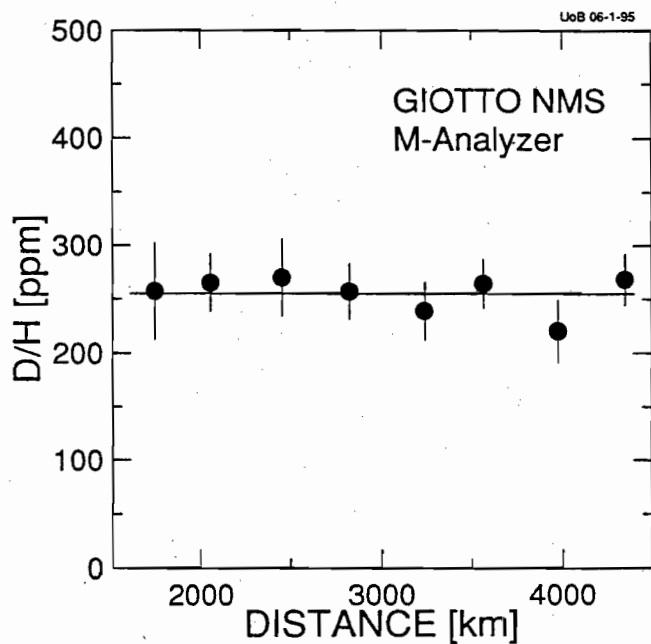
## 5. The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in cometary water

The D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios derived in Sect. 4 represent the deuterium and  $^{18}\text{O}$  abundance in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion in the cometary coma. To obtain the abundances of these two isotopes in the



**Table 4.** Hydrogen and oxygen isotopic composition in different reservoirs of comet P/Halley: Results from Neutral Mass Spectrometer (NMS, this paper) and from Ion Mass Spectrometer (IMS, Balsiger et al. 1995). The IMS data were corrected for fractionation as outlined in the text. The errors given for the  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are purely statistical  $3\sigma$ -errors of the weighted mean. The error given for the  $\text{H}_2\text{O}$  ice includes also the uncertainty of the D/H fractionation between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$ . For details see text

| Reservoir   | NMS                    |                                     | IMS  |                                     |
|---|------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
|   | D/H [ppm]              | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [ppm] | D/H [ppm]  | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [ppm] |
| $\text{H}_3\text{O}^+$ in coma  | $255 \pm 18$           | $2130 \pm 180$                      | $308 \pm 48$                                       | $1930 \pm 180$                      |
| $\text{H}_2\text{O}$ in coma  | $302 \pm 22$           | $2130 \pm 180$                      | $343 \pm 43$                                       | $1930 \pm 180$                      |
| $\text{H}_2\text{O}$ ice in nucleus<br>(weighted average<br>from NMS and IMS) | D/H = $316 \pm 34$ ppm |                                     | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ = $2030 \pm 150$ ppm |                                     |



**Fig. 4.** D/H ratio in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion. Error bars correspond to the  $1\sigma$ -level

water molecules in the coma and in the frozen water in the nucleus we must consider possible isotopic fractionation effects in the coma of a comet and during the release of water from the nucleus. We will concentrate our discussion on deuterium as the isotope effects in deuterated species are typically one order of magnitude larger compared to the effects in  $^{18}\text{O}$  substituted molecules (Richet et al. 1977).

### 5.1. Fractionation in the ion-neutral chemistry

Large fractionations of the D/H ratio can occur in ion-molecule reactions at very low temperatures. Enrichment factors of deuterium as high as  $10^3$  have been observed in the cold (10 K) interstellar cloud TMC-1 (van Dishoeck et al. 1993). The temperatures in the region of the cometary coma discussed in this

paper are much higher and the expected isotope fractionation is much smaller. A detailed discussion is still necessary to assess possible D/H fractionation between the  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

The 3 main reactions in the formation of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion from  $\text{H}_2\text{O}$  and the  $\text{H}_3\text{O}^+$  loss are:



Reactions (6) and (7) contribute more than 75% to the total  $\text{H}_2\text{O}^+$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  production, and (8) more than 75% to the total  $\text{H}_3\text{O}^+$  loss (at 3000 km). We can thus study the isotope effects in a pure  $\text{H}_2\text{O}$  coma without introducing relevant uncertainties. This greatly facilitates the calculations as we must consider only five deuterated species (D, HD, OD, HDO,  $\text{H}_2\text{DO}$ ) and the corresponding ions.

Virtually no measurements of rate coefficients for fast ion-neutral reactions involving a deuterated species exist (see compilation of Anicich 1993). Fast exothermic reactions occurring essentially at the collision rate should not show any isotope effects except for the slightly different collision cross section and rate. We thus calculated rate coefficients for these reactions based on the measured cross section for the undeuterated species and using the ADO theory (Su & Bowers 1973). The resulting differences in the rate coefficient are a few percent. No slow reactions which could show larger isotope effects are of importance in the water group chemistry.

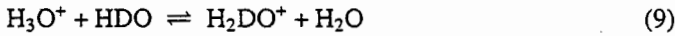
Mul et al. (1983) measured the cross section for the dissociative recombination of  $\text{D}_3\text{O}^+$  with electrons. For center of mass energies between 0.01 and 0.1 eV they obtained a 15% lower cross section for  $\text{D}_3\text{O}^+$  than for  $\text{H}_3\text{O}^+$ . We therefore use for the singly deuterated ions  $\text{H}_2\text{DO}^+$ ,  $\text{HDO}^+$ , and  $\text{OD}^+$  a 5% lower rate constant than for the undeuterated ions.

The absorption spectra of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HDO}$  are almost the same within the experimental uncertainties and the photodestruction rates of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HDO}$  are identical (Crovisier 1994). The photolysis of  $\text{HDO}$  in the first absorption band favors the production

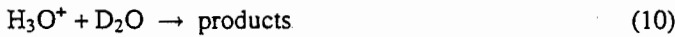


of OD with respect to OH by a factor of four (Shafer et al. 1989). Nothing is known for photolysis in the second absorption band, which has a similar rate (Crovisier 1994). We therefore assume that the OD production is favored with respect to OH by a factor of two. We have no data available for the photoionization and other photoreactions of the singly deuterated species and assume rate constants identical to the undeuterated species. We will show that these assumptions are not critical.

For the discussion of isotope effects also the isotope exchange reaction



must be considered. For the analogue reactions with fully deuterated species



Smith et al. (1980) determined rate coefficients of  $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  and  $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , essentially in agreement with the theoretical rate coefficients based on the ADO collision cross section. Therefore, in reaction (9) the formation of the intermediate complex should also proceed with the collision rate and we estimate  $k_c = 2.03 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . As the exchange reaction (9) has one product channel and one single intermediate cluster ion  $\text{H}_4\text{DO}_2^+$  with rapid shuttling the net rate with which  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HDO}$  is converted to  $\text{H}_2\text{DO}^+ + \text{H}_2\text{O}$  is in good approximation  $k_f = 1/2k_c$  (Adams et al. 1982; Henschman & Paulson 1989).

At 3000 km the mean lifetime of an  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion is about 400 s (Eberhardt & Krankowsky 1995). The  $\text{H}_2\text{O}$  density is approximately  $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  and an  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion will make about 5 collisions with an  $\text{H}_2\text{O}$  molecule during its mean life. Reaction (9) will therefore be the dominant factor in determining the deuterium abundance in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion and we have included it in our ion-chemical model. The equilibrium constant for reaction (9) is (see Appendix)

$$K(T) = \frac{[\text{H}_2\text{DO}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HDO}]} \quad (12)$$

and hence the forward and backward rate coefficients of reaction (9) are related by

$$k_f = K(T)k_b. \quad (13)$$

In the distance range discussed in this paper the gas and ion temperatures should be similar. Schwenn et al. (1987) measured an ion temperature of  $T_i \approx 300 \text{ K}$  whereas Lämmerzahl et al. (1987) obtained  $T_i \approx 200 \text{ K}$ . For the gas temperature  $T_g$  Lämmerzahl et al. (1987) obtained only an upper limit of  $T_g \leq 300 \text{ K}$ . Models give generally low temperatures in the distance range discussed in this paper (Crifo 1991) and we will use  $T_g = T_i = 200 \text{ K}$ , independent of distance. Selecting a 50 K lower or 100 K higher temperature would change the fractionation correction by only  $\pm 3.5 \%$ . This is considerably smaller than the inherent uncertainty of equilibrium constant  $K(T)$  (see Appendix).

For the detailed calculation of the deuterium fractionation in an  $\text{H}_2\text{O}$  coma we use the same ion-chemical model as Meier et al. (1993). We find that the fractionation factor

$$f_2 = \frac{\text{D/H from H}_3\text{O}^+}{\text{D/H from H}_2\text{O}} \quad (14)$$

for the deuterium abundance in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion changes by only about 2% between 2000 km and 4000 km. We thus report only fractionation factors for 3000 km distance. We obtain

$$f_2 = 0.844. \quad (15)$$

Deuterium is thus somewhat depleted in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion and we must multiply the measured D/H with a factor of 1.185 to obtain the correct deuterium abundance in the cometary  $\text{H}_2\text{O}$  in the coma of  $(\text{D/H})_{\text{H}_2\text{O}} = 302 \pm 22 \text{ ppm}$  (see also Table 4). A more detailed calculation using a distance dependent fractionation factor for correcting the individual D/H ratios leads to the same result.

We also calculated the deuterium fractionation making some extreme assumptions for the rate coefficients of the deuterated species. Increasing all photorates for deuterated species by 50% changed  $f_2$  by less than 2%. Assuming exclusively OD production in the photolysis of HDO altered  $f_2$  by less than 0.2%. Lowering the rate coefficient for the deuterated equivalents of reaction (7) by 20% gave 4% change in  $f_2$ . Similarly, decreasing the rate coefficient for the dissociative recombination of  $\text{H}_2\text{DO}^+$  by 10% resulted in a change of  $f_2$  by 2%. This clearly demonstrates that the exchange reaction (9) dominates the D/H fractionation between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , at least inside the contact surface.

Some  $\text{H}_3\text{O}^+$  is also produced by proton transfer to  $\text{H}_2\text{O}$  from heavier ions such as  $\text{H}_3\text{CO}^+$  and  $\text{HCO}^+$  (Eberhardt & Krankowsky 1995). This could influence the  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  ratio if in these heavier ions the D/H ratio is significantly different from the ratio in cometary water. About 80% of the  $\text{H}_3\text{CO}^+$  production occurs by proton transfer from water group ions to  $\text{H}_2\text{CO}$ . An anomalous D/H in the formaldehyde would thus influence the deuterium abundance in the  $\text{H}_3\text{CO}^+$  and consequently also the  $\text{H}_2\text{DO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  ratio. A relatively high deuterium content in cometary  $\text{H}_2\text{CO}$  cannot a priori be excluded as in interstellar formaldehyde  $\text{HDCO}/\text{H}_2\text{CO}$  ratios as high as 0.14 have been observed (Turner 1990). Photoionization of  $\text{H}_2\text{CO}$  contributes about 10% of the  $\text{HCO}^+$  production. The remainder is mostly produced in reactions with water-derived ions. An anomalous deuterium abundance in  $\text{H}_2\text{CO}$  would thus influence the  $\text{DCO}^+/\text{HCO}^+$  ratio not very strongly. Balsiger et al. (1995) made detailed calculations and came to the conclusion that the enrichment of deuterium in  $\text{H}_3\text{O}^+$  due to formaldehyde is less than 5%. However, Balsiger et al. (1995) neglected the exchange reaction (9). This reaction strongly couples the D/H in  $\text{H}_3\text{O}^+$  to the D/H in  $\text{H}_2\text{O}$  and decreases the influence of  $\text{H}_2\text{CO}$ . We can thus neglect the influence of the  $\text{H}_3\text{CO}^+$  and  $\text{HCO}^+$  ions on the measured D/H in  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A similarly detailed evaluation of possible <sup>18</sup>O isotope fractionations between the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule and the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion is not

possible as the zero point energy and other relevant parameters of the  $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$  ion are not known. The relative mass difference between the  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  isotopes is much smaller than for the D-H pair and we expect much smaller isotope effects. This is borne out by calculations and observations of carbon and oxygen isotope fractionation in dense interstellar clouds (Langer et al. 1984; Langer & Graedel 1989) and by the observation that in the terrestrial  $\text{H}_2\text{O}$ -system  $\delta\text{D} \approx 8 \times \delta^{18}\text{O}$  holds (Dansgaard 1964). We thus assume for  $^{18}\text{O}$  a fractionation factor  $f_{18} = 1 \pm 0.04$ .

### 5.2. Fractionation in the $\text{H}_2\text{O}$ expansion

Two processes could lead to a D/H fractionation in the water molecules in the coma:

- Mass dependence of flow field
- Isotope dependence of photodestruction rate.

Within the contact surface the water densities are high ( $> 2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ) and the mean free path relatively is small ( $< 1000 \text{ km}$ ) compared with the geometrical dimensions. Also the gas and ion velocities are identical in this region of the coma (Lämmerzahl et al. 1987). Thus the flow velocity and direction are the same for all parent species and no mass dependent fractionation can occur.

As already discussed, the photodestruction rates of the isotopomers HDO and  $\text{H}_2\text{O}$  are identical within the experimental uncertainties. We have no information on the photodestruction rate of the  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . The mean life of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule is about 50 000 s and only about 10% of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are destroyed by photodissociation from the nucleus until they reach the contact surface. Thus even a 10% faster or slower photodestruction rate for the isotopomers would change the isotopic ratio at the distance of the contact surface by only about  $\pm 1\%$  and could thus be disregarded.

### 5.3. Fractionation during sublimation

It is well known that equilibrium evaporation or sublimation of  $\text{H}_2\text{O}$  from the liquid or solid phase, respectively, leads to isotopic fractionation. Relative to the condensed phase the vapor is isotopically light. The fractionation factors depend strongly on the temperature, increasing with decreasing temperature. Merlivat & Nief (1967) have measured the equilibrium fractionation factors for the sublimation of ice in the  $-40^\circ\text{C}$  to  $0^\circ\text{C}$  range. They find for the fractionation factor  $\alpha_2$

$$\alpha_2 = \frac{\text{D}/\text{H}(\text{ice})}{\text{D}/\text{H}(\text{vapor})} = e^{-0.0945+16289/T^2} \quad (16)$$

For the typical sublimation temperature of exposed ice at 0.89 AU of about 200 K the fractionation factor is  $\alpha_2(200) = 1.37$ . Thus a D/H = 316 ppm in the vapor phase would correspond to D/H = 433 ppm in the ice.

During the Giotto encounter the water production rate was  $Q(\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ t/s}$  (Krankowsky et al. 1986a). The area of the nucleus showing strong activity was estimated to be of the order of  $40 \text{ km}^2$  (Keller 1990). This leads to an  $\text{H}_2\text{O}$  mass loss rate of  $0.14 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . For an estimated density for the loosely

packed ice of  $0.5 \text{ g/cm}^3$  this loss rate corresponds to a layer of about 3 mm which is removed in one hour. At these high loss rates equilibrium will not hold as the sublimed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules will have negligible probability to recondense which would be necessary for establishing equilibrium. Furthermore, if initially some fractionation occurs HDO will become enriched at the surface counteracting the fractionation in the sublimation. We thus expect on the average no relevant difference in the isotopic composition of the  $\text{H}_2\text{O}$  vapor and the ice near the cometary surface.

### 5.4. Fractionation within the nucleus

Some of the water released from the nucleus will not originate directly from the surface but from deeper layers. When a comet is first perturbed from an orbit in the Oort cloud or the Kuiper belt onto a trajectory reaching the inner solar system the resulting heat wave will slowly penetrate to deeper layers. If at all present amorphous ice will be converted to the cubic and finally the hexagonal version. Because of the heat released during the transformation the conversion will not be continuous but episodic, each time affecting a layer of tens to hundreds of meters thickness (Priainik & Bar-Nun 1987; Espinasse et al. 1991). During such a transformation some vapor transport of  $\text{H}_2\text{O}$  will occur. However, as the vapor pressure at the transformation temperatures of  $\approx 140 \text{ K}$  and  $\approx 160 \text{ K}$  is still fairly low and the transformation occurs deep inside the cometary nucleus we do not expect any significant gas loss and hence no change in the overall isotopic composition.

Processes close to the surface can also lead to isotope fractionation. However, as the mass loss rate is high (see Sect. 5.3) these effects should be small. In a comet simulation (KOSI) experiment Klinger et al. (1989) observed a deuterium enrichment in the remaining surface material. The effect was small,  $\delta\text{D} \approx 1\%$ . Furthermore, mass conservation requires that in a steady state condition the isotopic composition of the material leaving the comet is identical to the average composition of the active surface of the comet.

This conclusion is substantiated by the presence of much more volatile species than  $\text{H}_2\text{O}$  in the gas released from the nucleus. During the Giotto encounter a  $\text{CO}_2$  abundance of about 3% was measured (Krankowsky et al. 1986a). The vapor pressure of  $\text{CO}_2$  in the 100-200 K range is 5 and more orders of magnitude larger than the vapor pressure of  $\text{H}_2\text{O}$ . The vapor pressure ratio  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{HDO})$  is only about 1.4 at 200 K (Van Hook 1972). Hence, any vapor process which leads to a fractionation of the  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$  ratio should drastically affect the much more volatile  $\text{CO}_2$  and lead to an essentially complete  $\text{CO}_2$  loss. Thus, the presence of sizeable amounts of  $\text{CO}_2$  in the gas released from the nucleus is a strong argument against a major fractionation of the D/H between the cometary ice and the  $\text{H}_2\text{O}$  in the coma. Some CO is also released from the nucleus as well as from the extended source (Eberhardt et al. 1987b), and the presence of this highly volatile molecule in the nucleus is a strong confirmation of this conclusion.

### 5.5. Comparison with IMS-results

Balsiger et al. (1995) have evaluated the D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion from the ion densities measured by the High Intensity Sensor (HIS) of the Ion Mass Spectrometer (IMS) on the Giotto spaceprobe. The HIS count rate in the mass channels  $20^+$  and  $21^+$  was rather low and isotopic ratios derived from individual measurements have a considerable statistical error. By extending the data evaluation to distances of 30 000 km they obtain more than 40 individual D/H determinations (less for  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ). By averaging this larger number of individual measurements they can reduce the statistical error of the mean and obtain as average isotopic compositions for the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion in the 1500-30 000 km distance range  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_3\text{O}^+} = 308 \pm 48$  ppm and  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1930 \pm 180$  ppm. Balsiger et al. quote  $2\sigma$ -errors, to facilitate comparison with our results we have recalculated them to the  $3\sigma$ -level used by us. Within the experimental uncertainties, which are substantially larger than our errors for the D/H, the isotopic ratios given by Balsiger et al. agree with our results (see also Table 4). Balsiger et al. give only a somewhat cursory discussion of the isotope fractionation between the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion and neutral  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{H}_2\text{O}$  ice. They come to the conclusion that isotope fractionation is negligible and report for the  $\text{H}_2\text{O}$  the same isotopic composition as for  $\text{H}_3\text{O}^+$  (with slightly larger errors). Especially they fail to recognize and discuss the importance of the  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HDO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{DO}^+ + \text{H}_2\text{O}$  isotope exchange reaction. In order to derive a D/H abundance ratio valid for the  $\text{H}_2\text{O}$  in the coma and nucleus of comet P/Halley from the Balsiger et al. results we have extended our fractionation calculations to the region outside the contact surface. We apply the model of Eberhardt & Krankowsky (1995) to a pure  $\text{H}_2\text{O}$  coma which also includes deuterated species. The resulting  $\text{H}_3\text{O}^+$  profile agrees within about  $\pm 10\%$  with the measured profile and reproduces the trend with distance, including the density maximum at 12 000 km. Thus neglecting the non-water species does not introduce any sizeable error in the calculation of the fractionation factor. We use the effective temperature  $T_{\text{eff}}$  as defined by Eq. (18) of Eberhardt & Krankowsky for calculating the distance dependent equilibrium constant  $K(T)$  of reaction (9) as outlined in the appendix. In the distance range from 5000 km to 20 000 km the resulting fractionation factor varies only between a minimum value of  $f_2(12\ 000\ \text{km}) = 0.893$  and a maximum value of  $f_2(8500\ \text{km}) = 0.950$ . The average for the 5000-20 000 km range is  $\langle f_2 \rangle = 0.922$ . Outside the contact surface the fractionation of the D/H between the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion and the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule is thus distinctly smaller than inside the contact surface but still not negligible. Correcting the individual D/H ratios depicted in Fig. 2 of Balsiger et al. (1995) with the distance dependent fractionation factor we obtain for the fractionation corrected mean  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} = 343 \pm 43$  ppm. The error given is the purely statistical  $3\sigma$ -error of the weighted mean. Within the  $3\sigma$ -errors the D/H ratios obtained from the NMS and from the IMS agree (see Table 4).

### 5.6. Summary

Our discussion shows that the deuterium fractionation in the ion-neutral chemistry in the inner coma is not negligible. It leads to a deuterium depletion in the oxonium ion, which can be accurately modeled. No isotope fractionation occurs for the water parent molecule in the inner coma. The possible fractionation processes in the sublimation and within the nucleus are more difficult to model. However, our discussion shows that for the conditions prevailing during the Giotto encounter no sizeable isotope fractionation occurred. The isotopic compositions obtained for the  $\text{H}_2\text{O}$  in the coma apply thus also to the water ice in the nucleus.

To obtain the most reliable value for the D/H in P/Halley's water we can now combine the independent determinations by the NMS and IMS. If we use the inverse square of the statistical errors of the individual results as weighing factors, then the more precise NMS results would dominate the final value. As some of the difference between the values obtained from the two instruments might be due to systematic biases of the two mass spectrometers we prefer to use the simple inverse of the statistical errors as weighing factors. The uncertainty in the fractionation correction is not included in the errors of the  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ratios calculated for the NMS and IMS (see Table 4 and Sect. 5.5). We include this uncertainty (see Appendix) in our final value for the  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}$ . We use the same approach for calculating the average  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio from the NMS and IMS measurements and assume, as outlined in Sect. 5.1, a fractionation factor  $f_{18} = 1 \pm 0.04$ . The resulting values for the deuterium and  $^{18}\text{O}$  abundance in P/Halley's water are (see also Table 4)

$$\begin{aligned} (\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}} &= 316 \pm 34 \text{ ppm} \\ (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} &= 2030 \pm 150 \text{ ppm}. \end{aligned}$$

As discussed, these values also hold for the ice in the nucleus. In Standard Mean Ocean Water (SMOW) these isotopic abundances are  $(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} = 155.76 \pm 0.05$  ppm and  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} = 2005.20 \pm 0.45$  ppm (Hagemann et al. 1970; Baertschi 1976). In geo- and cosmochemistry isotopic abundances are very often given in the  $\delta$ -notation relative to a standard. The definition is  $\delta = (R/R_S - 1) \times 1000$  per mill where  $R$  is the isotopic ratio in the sample and  $R_S$  the isotopic ratio in the standard. For deuterium and  $^{18}\text{O}$  the SMOW is used as standard. In this notation the isotopic composition of P/Halley's water is

$$\begin{aligned} \delta\text{D} &= (1030 \pm 220) \text{ per mill} \\ \delta^{18}\text{O} &= (12 \pm 75) \text{ per mill}. \end{aligned}$$

The  $^{18}\text{O}$  abundance is thus identical with the terrestrial one whereas deuterium is enriched by a factor of 2.

## 6. Discussion

### 6.1. Oxygen isotopes

The abundance of  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}$  in macroscopic solar system reservoirs (earth, moon, different meteorite parent bodies)

shows small (per mill level) but significant variations which are not the result of a simple mass dependent fractionation process (Clayton 1993). These variations are much smaller than the accuracy of the present  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determination in P/Halley. Furthermore, an independent measurement of the  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio is required for the interpretation of these oxygen isotope anomalies. It is thus clear that we will have to await the results from ESA's Rosetta mission for a discussion of the oxygen isotope systematics of comets. Very large (factor of more than 10) oxygen isotope variations have been observed in individual micron-sized graphite grains from meteorites (Hoppe et al. 1992). These variations are of nucleosynthetic origin and the analyzed grains are of direct interstellar origin. The anomalies are limited to single grains, and in a large number of interstellar grains the individual variations are averaged out resulting in an approximately terrestrial oxygen composition. Thus, even if P/Halley is an assemblage of little altered interstellar grains we would not expect large  $^{18}\text{O}$  isotopic anomalies in the bulk  $\text{H}_2\text{O}$ , in agreement with our results.

## 6.2. Deuterium

The situation is different for the D/H ratio. Figure 5 shows D/H ratios in different solar system reservoirs. The bulk D/H in the protosolar material (gas and solids) was deduced from the present day  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio in the sun. It is about a factor of 2 larger than the value in the present day interstellar medium, reflecting the continuous deuterium destruction in stars since the formation of the solar system, 4.6 Gy ago.

In the water of comet P/Halley the deuterium is enriched by a factor of 12 relative to the protosolar deuterium abundance. We will discuss two possible models for the enhanced D/H ratio:

- Enrichment in the protosolar nebula.
- Direct interstellar origin of a sizeable fraction of the cometary  $\text{H}_2\text{O}$ .

It has been recognized a long time ago that the isotope exchange reaction



could lead to deuterium enrichments in water in the solar nebula (Geiss & Reeves, 1972, Black 1973). With decreasing temperature the equilibrium is shifted to the right side. At 273 K the fractionation factor  $\alpha = (\text{D}/\text{H})_{\text{water}}/(\text{D}/\text{H})_{\text{hydrogen}}$  is already 4 (Bottinga 1969) and increases further for lower temperatures. A temperature of about 220 K would be required to obtain the approximately sixfold deuterium enrichment observed in terrestrial  $\text{H}_2\text{O}$ . However, at low temperatures the rate coefficient for reaction (17) is very small and it seemed doubtful that equilibrium could be reached even within the life-time of the solar system (see Fegley 1993). Grinspoon & Lewis (1987) concluded that also catalysis on grains does not accelerate the equilibration appreciably. They estimated that the equilibration time, even under favorable conditions, becomes longer than the nebular life-time for temperatures below 560 K.

Recently, Lécluse & Robert (1994) made a very careful and detailed study of the reaction rate coefficients for hydrogen isotope exchange for molecular hydrogen with water and methane. They also studied the influence of catalytic effects on grain surfaces and found them to be negligible. With these new rate coefficients Lécluse & Robert calculated the deuterium enrichment at 1 AU and 3.5 AU in a fast (lifetime  $2 \times 10^5$  y) and slowly (lifetime  $2 \times 10^6$  y) cooling solar nebula. They obtain the highest deuterium enrichment in water for the slowly cooling nebula at 3.5 AU. Just before ice formation starts they find a 3.1fold deuterium enrichment in the  $\text{H}_2\text{O}$  vapor relative to  $\text{H}_2$ . An additional deuterium enrichment occurs in the condensation of the  $\text{H}_2\text{O}$  vapor. The ice in equilibrium with the vapor has a 1.7 times larger D/H ratio than the vapor. Thus the overall deuterium enrichment factor between  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  ice at 3.5 AU is 5.3. As the condensation continues the deuterium is depleted in the  $\text{H}_2\text{O}$  vapor reservoir as it is essentially decoupled from the much larger deuterium reservoir in  $\text{H}_2$  due to the very slow exchange rate at the low temperatures. Thus the D/H ratio in the ice decreases with progressing  $\text{H}_2\text{O}$  condensation. After the whole  $\text{H}_2\text{O}$  vapor has frozen the average D/H in the ice will be identical with the D/H in the original vapor (conservation of mass).

Gautier et al. (1994) have extended the calculations of the deuterium fractionation between  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the cooling solar nebula to heliocentric distances from less than 1 AU to 30 AU. They find that the highest fractionations occur at about 3.5 AU. We can thus use the results of Lécluse & Robert (1994) to obtain an upper limit for the D/H in water ice which equilibrated with the solar nebula  $\text{H}_2$ . With  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2} = 26$  ppm (Geiss 1993) for the protosolar  $\text{H}_2$  we obtain as upper limit for ice equilibrated in the solar system  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}} \leq 140$  ppm. Using the slightly higher  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2} = 34$  ppm value proposed by Anders & Grevesse (1989) for protosolar  $\text{H}_2$  we obtain  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}} \leq 180$  ppm. These limits hold for the initial few percent of ice formed. As the condensation proceeds, which is the most likely case, the D/H ratios will drop and after the condensation is essentially complete the average D/H ratios in the ice will be  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}} = 81$  ppm (protosolar value from Geiss assumed), or  $(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ice}}} = 110$  ppm (protosolar value from Anders & Grevesse assumed).

Isotope fractionation between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2$  in the solar nebula could thus marginally explain the terrestrial D/H = 156 ppm. It would require that the earth acquired its  $\text{H}_2\text{O}$  inventory as ice representing the first 10 to 20 percent of the ice formed. The D/H = 316 ppm in Halley's water is not compatible with a solar nebula origin. The deuterium enrichment is a factor of 2 higher than the highest enrichment possible in the  $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}$  exchange reaction. Photochemical processes in the outer solar system have been discussed as an alternate mechanism for deuterium enrichment in solar system  $\text{H}_2\text{O}$  (Yung et al. 1988). However, the timescales for processing an appreciable fraction of the material is considerably longer than the estimated lifetime of the solar nebula. Thus, we have at present no viable mechanism in the solar nebula which could produce the deuterium enrichment observed in the water of P/Halley.

The calculations by Tielens (1983) predict  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$  ratios in the icy mantles of interstellar grains of about 0.01 at a gas

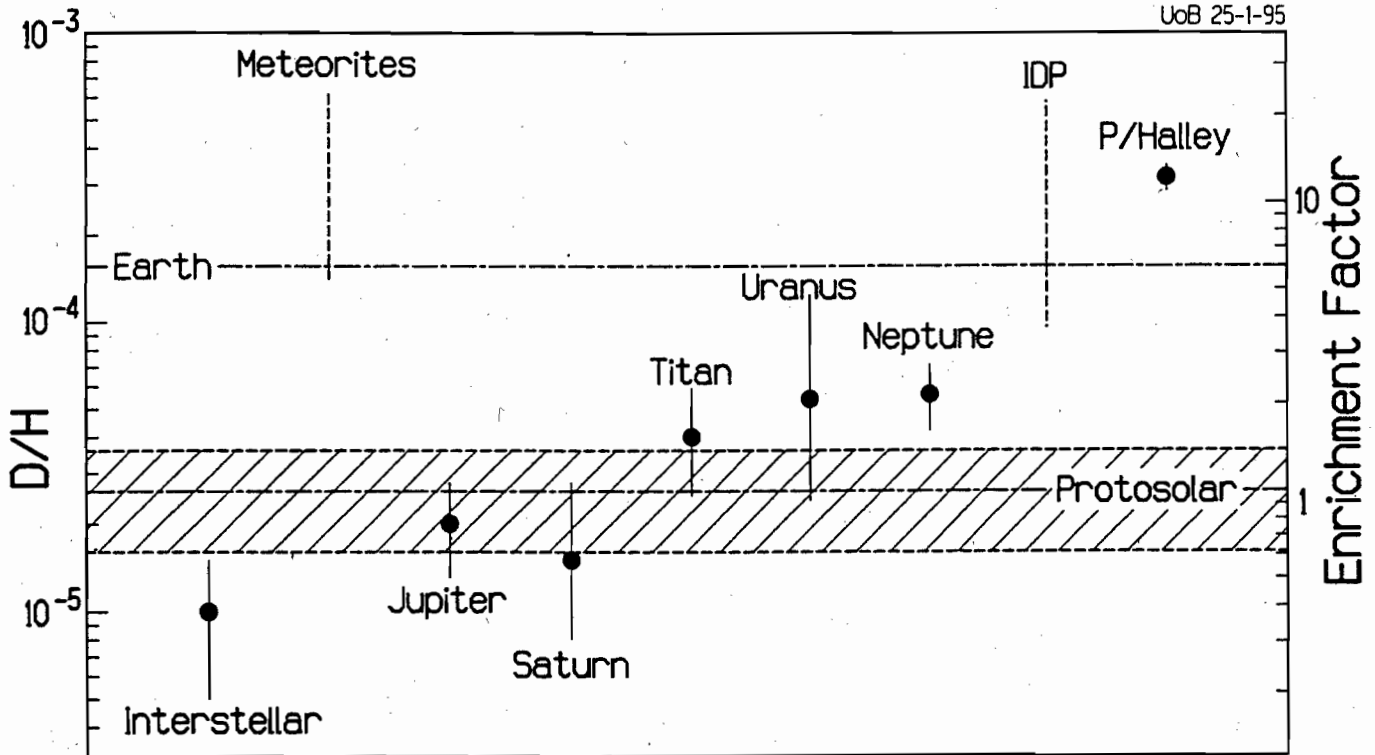


Fig. 5. D/H ratios in different reservoirs. **Earth:** Standard Mean Ocean Water (SMOW), Hagemann et al. (1970). **Protosolar gas:** Geiss (1993). **Interstellar gas:** Vidal-Madjar (1991); Linsky et al. (1993) report a slightly higher  $D/H = 1.65 \cdot 10^{-5}$  in the local interstellar medium. **Meteorites:** Shown is range of D/H ratios observed in the stepwise pyrolysis of whole rock samples from different meteorites, see review of Zinner (1988) and references quoted therein. **Interplanetary Dust Particles (IDP):** Shown is range of D/H values measured on about  $5 \mu\text{m}$  scale with ion-microprobe (McKeegan et al. 1987 and references quoted therein). **Jupiter, Saturn, Neptune, Uranus:** Shown is D/H ratio in  $\text{H}_2$  calculated from observed  $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$  abundances of Gautier & Owen (1989), Noll & Larson (1990), Orton et al. (1992), de Bergh et al. (1986) with the fractionation factors of Lécluse et al. (1995). Uncertainty in fractionation correction included in errors shown. **Titan:** Initial D/H from measurement of Orton (1992), corrected for the enrichment factor over the history of the satellite according to Pinto et al. (1986). Earlier measurements by de Bergh et al. (1988) and Coustenis et al. (1989) gave factor 2 higher D/H with larger uncertainties

density of  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  ( $D/H \approx 15 \text{ ppm}$  in the gas assumed). With increasing gas density the deuterium enrichment increases further. For a gas density of  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  the calculated  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$  ratio is about 0.5. No observational evidence for such high deuterium enrichments in interstellar water ice is available. Using microwave techniques, Jacq et al. (1990) have measured  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$  ratios in hot cores to be typically in the range from 300 ppm to 600 ppm. Compared to the present interstellar  $D/H = 10 \text{ ppm}$  (Vidal-Madjar 1991) this corresponds to an about 15- to 30fold deuterium enrichment in the interstellar  $\text{H}_2\text{O}$ . In these regions evaporating grain mantles should strongly influence the gas composition. Hence, the low deuterium enrichment is in contradiction with the predictions of Tielens (1983), and the ratio measured by Jacq et al. (1990) may be more representative for the  $\text{H}_2\text{O}$  in the icy mantles of interstellar grains. The  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O} = 632 \text{ ppm}$  we measured in the water of comet P/Halley is in excellent agreement with the value obtained by Jacq et al. for the interstellar  $\text{H}_2\text{O}$ . Thus a direct, essentially unaltered interstellar origin of the cometary water is a viable explanation for the D/H enrichment in P/Halley.

An interstellar origin of the  $\text{H}_2\text{O}$  in comet P/Halley does not necessarily imply that the interstellar grains with their icy grain

mantles were incorporated essentially unaltered in the cometary nucleus. The temperature in the region of cometary nuclei formation might have been high enough for evaporation of a large part or all of the icy grain mantles. The requirements are that the temperature was so low that the exchange reaction  $\text{H}_2 + \text{HDO}$  was, on the timescales of the solar nebula, kinetically inhibited and that radial mixing with inner regions of the solar nebula was limited. From Fig. 6 of Lécluse & Robert (1994) we estimate this upper temperature limit to be about 270 K. At this temperature  $k_{\text{HD}+\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-30} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  and for  $p_{\text{H}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$  the time constant for the exchange reaction would be about  $10^8 \text{ y}$ . After the region of comet formation has cooled to 160-170 K condensation of the isotopically unaltered  $\text{H}_2\text{O}$  vapor would begin, probably preferentially on the remaining cores of the interstellar grains. Other volatiles such as  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ , etc. would recondense possibly forming clathrates. The resulting ice-covered grains would at least superficially be rather similar to the original interstellar grains.



### 6.3. Comparison with meteorites

During the Giotto fly-by the material (dust and volatiles) in the coma of P/Halley had a hydrogen to magnesium ratio  $[\text{H}]/[\text{Mg}] \approx 40$  (Jessberger & Kissel 1991). In the dust alone this ratio was about 20. The most volatile-rich meteorites, the CI carbonaceous chondrites, have a much lower hydrogen abundance of  $[\text{H}]/[\text{Mg}] \approx 5$  (Anders & Grevesse 1989). The CM2 and CR2 carbonaceous chondrites have similar hydrogen contents, whereas in chondrites of higher metamorphic grade (CO3, CR3, LL3.X, L3.X) the hydrogen is further depleted by one to two orders of magnitude (see review by Zinner 1988). Thus not only are the true cometary volatiles ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.) missing in meteorites but also the volatiles associated with silicates are much less abundant. Nevertheless, a brief comparison of the meteoritic and cometary deuterium abundances is of interest. In carbonaceous chondrites the  $\delta\text{D}$ -values for bulk meteorite samples range from about -200 per mill to about +2000 per mill (Kerridge 1985). Strong variability of the  $\delta\text{D}$  from sample to sample shows that this isotope is inhomogeneously distributed within individual meteorites. Even much higher  $\delta$ -values up to several thousand per mill were observed in unequilibrated ordinary chondrites (see reviews by Pillinger 1984; Zinner 1988). One of the carriers of the heavy hydrogen has been identified from measurements on acid-treated residues as a kerogen-like acid insoluble organic material. Another carrier phase is a deuterium-rich acid soluble component, possibly of organic composition.

Some of the interplanetary dust particles (IDP) collected by high-flying aircraft are possibly of cometary origin (Bradley & Brownlee 1986). They have of course lost their cometary type volatiles. Only for one particle is an estimate for the hydrogen concentration available. The concentration is about twice that in CI chondrites (Zinner 1988). About half of the IDPs analyzed by ion microprobe show excess deuterium with  $\delta\text{D}$  up to several 1000 per mill (McKeegan et al. 1987; Zinner 1988). The carrier of the excess deuterium is probably also organic material and most of the deuterium is concentrated in D-rich spots.

It is generally assumed that the D-rich carriers in meteorites and IDPs represent remnant interstellar cloud material. Under interstellar cloud conditions strong deuterium enrichments in molecules occur (van Dishoeck et al. 1993). These molecules condense on interstellar grains and are processed to form a refractory organic mantle (Greenberg 1990). In the region of the solar nebula where the building blocks for the meteorite parent bodies originated the interstellar organic material must have at least survived to a sufficient degree to retain some of its unique isotopic signature. This does not exclude some sublimation, mobilization, alteration etc. of the interstellar organic material in the solar nebula as the initial deuterium enrichment might have been considerably higher and partial equilibration with normal solar system material would not completely obliterate the deuterium enrichment. This scenario is quite analogous to the link of cometary  $\text{H}_2\text{O}$  with interstellar water proposed to explain the high deuterium abundance in P/Halley.

Ion probe measurements of individual 10  $\mu\text{m}$  grains from Renazzo showed an unusual association of the deuterium excess (McKeegan & Zinner 1984). The  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^-$  signals and the  $\delta\text{D}$  are correlated, indicating that the deuterium excess might be associated with water of hydration in the silicates. The highest  $\delta\text{D}$ s are similar to the  $\delta\text{D}$  observed for P/Halley's water.

### 7. Conclusions

From the ion composition measurements made by the NMS inside the contact surface of comet P/Halley we derived the hydrogen and oxygen isotopic composition of P/Halley's water. Compared with terrestrial abundances deuterium is enriched by about a factor of two. No anomaly is observed for  $^{18}\text{O}$ .

We have no data available for other comets and the question arises whether P/Halley's D/H is characteristic for comets or whether other comets are expected to have significantly different D/H ratios. The abundance of volatile parent molecules relative to water shows some variability from comet to comet. The methanol mixing ratio  $Y(\text{CH}_3\text{OH}) = Q(\text{CH}_3\text{OH})/Q(\text{H}_2\text{O})$  varies in eight comets by a factor of ten with the values about randomly distributed between 0.6% and 6% (Eberhardt et al. 1994). For  $\text{H}_2\text{S}$  the variability is less pronounced with  $Y(\text{H}_2\text{S})$  in four comets lying between 0.2% and 0.5% (Eberhardt et al. 1994). In addition, volatiles such as  $\text{H}_2\text{CO}$  originating from extended sources also show strong abundance variations from comet to comet (Meier et al. 1993). Several factors might contribute to these differences in the parent composition of the volatiles. Volatiles could be unevenly distributed in the cometary nucleus. It has been suggested that in P/Halley one active area alone contributes a sizeable fraction of the observed CO from the extended source (Samarasinha & Belton 1994). Such a geometrically variable distribution could be explained by the primordial rubble pile model (Weissman 1986) if the individual building blocks of a cometary nucleus had different compositions. Aging of comets may be another process leading to compositional differences (Meech 1991) with a depletion of the more volatile species with age expected. Furthermore, some of the differences might reflect experimental artifacts. These differences in composition between comets point to a heterogeneous source region. Variable degrees of processing of interstellar grains (sublimation, chemical reactions, recondensation, etc.) could have led to chemical heterogeneities. Such processes would certainly also affect the D/H ratio. Isotopic effects are generally much smaller than chemical fractionation between different molecular species. Thus, the processes leading to the factor of 3 and more differences in molecular composition might influence the D/H ratio only at the few percent level and the D/H measured in P/Halley's water might be representative for a sizeable fraction of the cometary population.

The situation is different if we compare comets originating from the Kuiper belt and the Oort cloud. It has been suggested that the short period comets stem mostly from a belt or ring of comets well beyond the orbit of Neptune (Kuiper 1951; Duncan et al.; 1988; see also reviews by Fernández & Ip 1991; Festou et al. 1993). The initial density in this region of the solar neb-

ula was probably still high enough to allow the formation of icy planetesimals. The Oort cloud comets would have formed in the outer planet region (Jupiter to Neptune) and were subsequently transferred to the large distances of the inner and outer Oort cloud. This scenario implies that Oort cloud (long period) comets formed in a warmer region of the solar nebula than the Kuiper belt (short period) comets. The temperature difference should be reflected in the chemical and isotopic compositions of the two comet classes. Kuiper disk comets should have retained more of the interstellar characteristics whereas the Oort cloud comets should show stronger solar nebula-like features. With its retrograde orbit, P/Halley is probably an Oort cloud comet. This suggests that the deuterium enrichment observed in P/Halley is probably representative for the Oort cloud comets and that short period comets of the Kuiper belt could be even more enriched in deuterium.

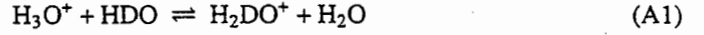
Cometary water has a unique isotopic signature in the solar system (see Fig. 5). Jovian and Saturnian hydrogen has a D/H ratio compatible with the protosolar value. These two planets are thus relatively unfractionated samples of the solar nebula. Uranus, Neptune, and Titan seem to have slightly higher D/H ratios. This could either be the result of the addition of solar system water or water-ice enriched in deuterium or it could be due to an infall of comets on these two planets. The sixfold deuterium enrichment for terrestrial hydrogen could be marginally explained by isotope fractionation in the solar nebula. An alternate explanation will be discussed below. P/Halley's water has a distinctly different isotopic composition from the large hydrogen reservoirs in the outer planets and Titan that cannot be explained by processes occurring in the solar nebula. Instead it reflects a heritage from interstellar matter. The D/H in the cometary water reservoir falls well within the range of D/H ratios observed in meteorites and IDPs.

It has been argued by several authors (Anders & Owen 1977; Sill & Wilkening 1978; Dreibus & Wänke 1987) that the earth and other terrestrial planets acquired their volatiles, including the  $\text{H}_2\text{O}$ , by a late bombardment with volatile-rich bodies such as comets or carbonaceous chondrites. The high D/H ratio measured in the water of P/Halley limits the extent of a possible contribution of infalling comets to the terrestrial reservoirs of volatiles. There are at present no processes known which could lower an initial terrestrial D/H = 316 ppm to the present day value of 156 ppm. Gravitational escape of H, escape of energetic photodissociation fragments, removal as ions in the polar regions (polar wind) all favor the loss of the lighter species. Only mixing with isotopically light hydrogen could lower the cometary D/H to the terrestrial value. As outlined above water or water-ice formed or equilibrated in the solar nebula shows some deuterium enrichment. A typical enrichment factor at 1 AU for the vapor phase is 2.7 corresponding to D/H = 70 ppm. It is unlikely that temperatures at 1 AU were low enough for the formation of  $\text{H}_2\text{O}$ -ice. Thus we could consider the terrestrial D/H as representing a mixture of solar nebula and cometary  $\text{H}_2\text{O}$ . To explain  $(\text{D}/\text{H})_{\text{terr}} = 156$  ppm would require a mixing ratio  $\text{H}_2\text{O}_{\text{comet}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{solar}} \approx 0.5$ .

*Acknowledgements.* We would like to thank Drs. R. Meier and W. Schulte for support in the data evaluation and Dr. D. Gautier for discussions. This research was supported by the Swiss National Science Foundation, the Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn (grant 01OF85120), and by NASA (grant NAGW-1665).

## Appendix A

The equilibrium constant of the reaction



is given by

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{DO}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HDO}]} \quad (\text{A2})$$

with the quantities in square brackets representing the number densities of the corresponding species. The equilibrium constant can be calculated from the partition functions  $Q$  of the different species

$$K = \frac{Q(\text{H}_2\text{DO}^+)Q(\text{H}_2\text{O})}{Q(\text{H}_3\text{O}^+)Q(\text{HDO})} \quad (\text{A3})$$

In good approximation each partition function can be expressed as a product of contributions from translational, rotational, and vibrational motion. None of the ground states is degenerated and for the low temperatures in the inner cometary coma the contribution from electronic excitation can be neglected. We can thus represent the equilibrium constant as a product

$$K = K_{\text{tr}}K_{\text{rot}}K_{\text{vib}} \quad (\text{A4})$$

with

$$K_{\text{tr}} = \frac{Q_{\text{tr}}(\text{H}_2\text{DO}^+)Q_{\text{tr}}(\text{H}_2\text{O})}{Q_{\text{tr}}(\text{H}_3\text{O}^+)Q_{\text{tr}}(\text{HDO})} \quad (\text{A5})$$

$$K_{\text{rot}} = \frac{Q_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{DO}^+)Q_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{O})}{Q_{\text{rot}}(\text{H}_3\text{O}^+)Q_{\text{rot}}(\text{HDO})} \quad (\text{A6})$$

$$K_{\text{vib}} = \frac{Q_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{DO}^+)Q_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O})}{Q_{\text{vib}}(\text{H}_3\text{O}^+)Q_{\text{vib}}(\text{HDO})} \quad (\text{A7})$$

and the indices tr, rot, and vib denoting the translational, rotational, and vibrational motion. The calculation of the translational partition functions from the known masses  $M$  of the reactants is straight forward and we obtain

$$K_{\text{tr}} = \left[ \frac{M(\text{H}_2\text{DO}^+)M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_3\text{O}^+)M(\text{HDO})} \right]^{1.5} = 0.996 \quad (\text{A8})$$

For an asymmetric molecule the classical rotational partition function is given by

$$Q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{0.5}}{\sigma} \left[ \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right]^{1.5} (I_A I_B I_C)^{0.5} \quad (\text{A9})$$

**Table A1.** Symmetry numbers and principal moments of inertia. Data from Landolt-Börnstein (1994;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ ), and Larson & McMahon (1988;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{DO}^+$ )

| Species                 | $\sigma$ | $I_A$                 | $I_B$ | $I_C$ | $I_3$                              |
|-------------------------|----------|-----------------------|-------|-------|------------------------------------|
|                         |          | [amu $\text{\AA}^2$ ] |       |       | [amu <sup>3</sup> $\text{\AA}^6$ ] |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 2        | 0.605                 | 1.161 | 1.817 | 1.276                              |
| $\text{HDO}$            | 1        | 0.720                 | 1.852 | 2.631 | 3.508                              |
| $\text{H}_3\text{O}^+$  | 3        | 1.475                 | 1.571 | 2.579 | 5.976                              |
| $\text{H}_2\text{DO}^+$ | 1        | 1.524                 | 2.486 | 3.365 | 12.749                             |

where  $\sigma$  is the symmetry number of the molecule and  $I_A$ ,  $I_B$ , and  $I_C$  are the principal moments of inertia of the molecule. This relation is only valid if the temperature is high compared with the characteristic rotational temperatures, that is

$$T \gg \frac{h^2}{8\pi^2 k I} \quad (\text{A10})$$

for all three principal moments of inertia. The symmetry numbers and principal moments of inertia of the four reactant species are listed in Table A1. For the lowest moment of inertia ( $I_A$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ) the rotational temperature  $\Theta_{\text{rot}}$  is 40 K and hence the inequality (A10) is not strictly fulfilled at lower temperatures. To correct for this we use the asymptotic expansion of the partition function of the asymmetric top developed by Stripp & Kirkwood (1951) (see also Richet et al. 1977). This requires multiplication of the classical rotational partition function given by Eq. (A9) with the correction factor

$$s = 1 + \frac{\xi_A}{6} + \frac{\xi_B}{6} + \frac{\xi_C}{6} - \frac{\xi_A \xi_B}{12 \xi_C} - \frac{\xi_B \xi_C}{12 \xi_A} - \frac{\xi_A \xi_C}{12 \xi_B} + \dots, \quad (\text{A11})$$

where  $\xi_A$ ,  $\xi_B$ , and  $\xi_C$  are the ratios  $\Theta_{\text{rot}}/T$  for the three principal moments of inertia. For  $\text{H}_2\text{O}$  this results in an  $\approx 1\%$  lower partition function at 200 K. Thus we obtain

$$K_{\text{rot}} = \frac{\sigma(\text{H}_3\text{O}^+) \sigma(\text{HDO}) s(\text{H}_2\text{DO}^+) s(\text{H}_2\text{O})}{\sigma(\text{H}_2\text{DO}^+) \sigma(\text{H}_2\text{O}) s(\text{H}_3\text{O}^+) s(\text{HDO})} \left[ \frac{I_3(\text{H}_2\text{DO}^+) I_3(\text{H}_2\text{O})}{I_3(\text{H}_3\text{O}^+) I_3(\text{HDO})} \right]^{0.5} \quad (\text{A12})$$

with  $I_3$  representing the product  $I_A I_B I_C$  of the three principal moments of inertia. Using the values from Table A1,

$$K_{\text{rot}}(200 \text{ K}) = 1.326 \quad (\text{A13})$$

$$K_{\text{rot}}(300 \text{ K}) = 1.324 \quad (\text{A14})$$

results. The temperature dependence of  $K_{\text{rot}}$  introduced by the correction factor  $s$  is thus very small and could be neglected for temperatures above 200 K.

To facilitate the calculation of the vibrational partition function we use as energy zero the ground vibrational level. Then the vibrational partition function is given by

$$Q_{\text{vib}} = e^{-E_z/kT} \sum_{\text{modes}} \sum_i g_i^m e^{-\epsilon_i^m/kT} \quad (\text{A15})$$

where  $\epsilon_i^m$  is the energy of the  $i^{\text{th}}$  excited state of the vibration mode  $m$  and  $g_i^m$  the corresponding statistical weight. According to our selection of the energy zero point we have  $\epsilon_0^m = 0$  for all modes. The quantity  $E_z$  is the total zero point energy of the molecule (degenerate states included). For harmonic oscillators Eq. (A15) transforms to

$$Q_{\text{vib}} = e^{-E_z/kT} \prod_{\text{modes}} \left[ 1 - e^{-h\nu_m/kT} \right]^{-g^m} \quad (\text{A16})$$

where  $\nu_m$  are the fundamental frequencies of the different vibration modes and  $g^m$  their statistical weights. For the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HDO}$  molecules the wave numbers of all fundamental oscillations are larger than  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (Richet et al. 1977) and the corresponding vibrational temperatures  $\Theta_{\text{vib}} = h\nu/k$  are larger than 2000 K. Even for a temperature as high as 300 K the product over all modes in Eq. (A16) deviates by less than 0.5% from unity and only the zero point energy  $E_z$  contributes to  $Q_{\text{vib}}$ .

For the two oxonium ions the situation is more complicated. The  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  modes have vibrational temperatures  $\Theta_{\text{vib}}$  in excess of 2000 K (Colvin et al. 1983). However, the  $\nu_2$  (umbrella) fundamental mode has a much lower frequency and shows a strong anharmonicity. The potential function for this inversion mode as well as the energies of the lowest levels in the  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{D}_3\text{O}^+$  ions have been measured (see Sears et al. 1985). The potential function is invariant against the degree of deuteration of the oxonium ion and we used a linear interpolation between the measured  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{D}_3\text{O}^+$  energy levels to obtain those of the  $\text{H}_2\text{DO}^+$  ion. Because of the strong anharmonicity we must use Eq. (A15) for the calculation of the vibrational partition function and we obtain

$$Q_{\text{vib}}(\text{H}_3\text{O}^+) = e^{-E_z(\text{H}_3\text{O}^+)/kT} \times \left[ 1 + e^{-80/T} + e^{-835/T} + e^{-1371/T} + e^{-2116/T} \right] = u_0(T) e^{-E_z(\text{H}_3\text{O}^+)/kT} \quad (\text{A17})$$

and

$$Q_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{DO}^+) = e^{-E_z(\text{H}_2\text{DO}^+)/kT} \times \left[ 1 + e^{-61/T} + e^{-774/T} + e^{-1223/T} + e^{-1888/T} \right] = u_1(T) e^{-E_z(\text{H}_2\text{DO}^+)/kT} \quad (\text{A18})$$

where  $u_0(T)$  and  $u_1(T)$  represent the expressions in the square brackets. We thus obtain

$$K_{\text{vib}} = \frac{u_1(T)}{u_0(T)} e^{-\Delta E_z/kT} \quad (\text{A19})$$



where

$$\Delta E_z = E_z(\text{H}_2\text{DO}^+) + E_z(\text{H}_2\text{O}) - E_z(\text{H}_3\text{O}^+) - E_z(\text{HDO}) \quad (\text{A20})$$

is the difference in the zero point energy between the products and the reactants. Henschman et al. (1982) have evaluated the zero point energies of the water system and based on their data we estimate  $\Delta E_z/k \approx 45$  K. Graul et al. (1990) have studied the deuterium isotope fractionation in protonated water clusters. Applying the same formalism as discussed above to the product distributions measured by Graul et al. (1990) we derive  $\Delta E_z/k = 20$  K. These two estimates for the zero point energy difference agree reasonably well and we will use  $\Delta E_z/k = (32 \pm 15)$  K for the further calculations. The vibrational equilibrium constant is the only one showing a somewhat stronger temperature dependence in the temperature range relevant for the inner cometary coma and we obtain

$$K_{\text{vib}}(200 \text{ K}) = 1.044 \times 0.852 = 0.890 \quad (\text{A21})$$

$$K_{\text{vib}}(300 \text{ K}) = 1.039 \times 0.899 = 0.934. \quad (\text{A22})$$

The main uncertainty in the equilibrium constant results from the uncertainty in the zero point energy. The uncertainties due to the other contributions to the equilibrium constant should be small, of the order of one or two percent. Taking this and the uncertainty of the zero point energy difference into account we obtain

$$K(200 \text{ K}) = 1.18 \pm 0.10 \quad (\text{A23})$$

$$K(300 \text{ K}) = 1.23 \pm 0.08. \quad (\text{A24})$$

If we want to calculate the equilibrium constant also for the higher temperatures prevailing outside the contact surface then the contributions from the different vibrational modes must also be taken into account. Also additional levels for the umbrella oscillation which we estimated to be at 3350 K, 3843 K, and 5941 K for  $\text{H}_3\text{O}^+$  and at 2888 K, 3341 K, and 5004 K for  $\text{H}_2\text{DO}^+$  must be considered in Eqs. (A17) and (A18). We have done this detailed calculation for 16 discrete temperatures up to 10 000 K and find that the equilibrium constant can be approximated within 1% in the temperature range  $100 \text{ K} < T < 10\,000 \text{ K}$  by the expression

$$K(T) = -2.8875 + 3.5850 \log T - 0.99467 \log^2 T + 0.088680 \log^3 T. \quad (\text{A25})$$

## References

- Adams, N.G., Smith, D., Henschman, M.J. 1982, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 42, 11
- Anders, E., Grevesse, N. 1989, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197
- Anders, E., Owen, T. 1977, *Science* 198, 453
- Anicich, V.G. 1993, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 1469
- Baertschi, P. 1976, *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 341
- Balsiger, H., Altwegg, K., Bühler, F., Geiss, J., Ghielmetti, A.G., Goldstein, B.E., Goldstein, R., Huntress, W.T., Ip, W.H., Lazarus, A.J., Meier, A., Neugebauer, M., Rettenmund, U., Rosenbauer, H., Schwenn, R., Sharp, R.D., Shelley, E.G., Ungstrup, E., Young, D.T. 1986, *Nat* 321, 330
- Balsiger, H., Altwegg, K., Geiss, J. 1995, *J. Geophys. Res.* 100, 5827
- Bar-Nun, A., Herman, G., Laufer, D., Rappaport, M.L. 1985, *Icarus* 63, 317
- Bar-Nun, A., Kleinfeld, I. 1989, *Icarus* 80, 243
- Black, D.C. 1973, *Icarus* 19, 154
- Bottinga, Y. 1969, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 49
- Bradley, J.P., Brownlee, D.E. 1986, *Science* 231, 1542
- Clayton, R.N. 1993, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 21, 115
- Colvin, M.E., Raine, G.P., Schaefer III, H.F., Dupuis, M. 1983, *J. Chem. Phys.* 79, 1551
- Coustenis, A., Bezaud, B., Gautier, D. 1989, *Icarus* 82, 67
- Crifo, J.F. 1991, In: *Comets in the Post-Halley Era*. Newburn Jr., R.L., Neugebauer, M., Rahe, J. (eds.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 937
- Crovisier, J. 1994, *J. Geophys. Res.* 99, 3777
- Dansgaard, W. 1964, *Tellus XVI*, 436
- de Bergh, C., Lutz, B.L., Owen, T., Braut, J., Chauville, J., 1986, *ApJ* 311, 501
- de Bergh, C., Lutz, B.L., Owen, T., Chauville, J. 1988, *ApJ* 329, 951
- Dreibus, G., Wänke, H. 1987, *Icarus* 71, 225
- Duncan, M., Quinn, T., Tremaine, S. 1988, *ApJ* 328, L69
- Eberhardt, P., Dolder, U., Schulte, W., Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Hoffman, J.H., Hodges, R.R., Berthelier, J.J., Illiano, J.M. 1987a, *A&A* 187, 435
- Eberhardt, P., Krankowsky, D., Schulte, W., Dolder, U., Lämmerzahl, P., Berthelier, J.J., Woveries, J., Stubbemann, U., Hodges, R.R., Hoffman, J.H., Illiano, J.M. 1987b, *A&A* 187, 481
- Eberhardt, P., Meier, R., Krankowsky, D., Hodges, R.R. 1994, *A&A* 288, 315
- Eberhardt, P., Krankowsky, D. 1995, *A&A* 295, 795
- Espinasse, S., Klinger, J., Ritz, C., Schmitt, B. 1991, *Icarus* 92, 350
- Fegley Jr., B. 1993, In: *Chemistry of Life's Origins*. Greenberg, M., Mendoza-Gomez, C.X., Pirronello, V. (eds.) Vol. 416. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, p. 75
- Fernández, J.A., Ip, W.H. 1991, In: *Comets in the post-Halley era*. Newburn Jr., R.L., Neugebauer, M., Rahe, J. (eds.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 487
- Festou, M.C., Rickman, H., West, R.M. 1993, *A&AR*, 4, 363 and 5, 37
- Gautier, D., Owen, T. 1989, In: *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*. Atreya, S.K., Pollack, J.B., Matthews, M.S. (eds.) University of Arizona Press, Tucson, p. 487
- Gautier, D., Lécluse, C., Robert, F. 1994, *BAAS*, 26, 1089
- Geiss, J., Reeves, H. 1972, *A&A* 18, 126
- Geiss, J. 1993, In: *Proc. Internat. Symposium on Origin and Evolution of the Elements*. Prantzos, N., Vangioni-Flam, E., Casse, M. (eds.) Cambridge University Press, p. 89
- Graul, S.T., Brickhouse, M.D., Squires, R.R. 1990, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 631
- Greenberg, J.M. 1990, In: *Comet Halley, Investigations, Results, Interpretations*, vol. 2. Mason, J.W. (ed) Ellis Horwood, New York, p. 99
- Grinspoon, D.H., Lewis, J.S. 1987, *Icarus* 72, 430
- Hagemann, R., Nief, G., Roth, E. 1970, *Tellus* 22, 712

- Henchman, M.J., Smith, D., Adams, N.G. 1982, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 42, 25
- Henchman, M., Paulson, J.F. 1989, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 85, 1673
- Hoppe, P., Amari, S., Zinner, E., Lewis, R.S. 1992, *Meteoritics* 27, 235
- Jacq, T., Walmsley, C.M., Henkel, C., Baudry, A., Mauersberger, R., Jewell, P.R. 1990, *A&A* 228, 447
- Jessberger, E.K., Kissel, J. 1991, In: *Comets in the Post-Halley Era*. Newburn Jr., R.L., Neugebauer, M., Rahe, J. (eds.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 1075
- Keller, H.U. 1990, In: *Comet Halley, Investigations, Results, Interpretations*, vol. 2. Mason, J.W. (ed.) Ellis Horwood Ltd., New York, p. 133
- Kerridge, J.F. 1985, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1707
- Kleine, M., Wyckoff, S., Wehinger, P.A., Peterson, B.A. 1991, in: *Asteroids, Comets, Meteors 1991*, LPI Contribution No 765. Houston, Texas, p. 116
- Klinger, J., Eich, G., Bischoff, A., Joó, F., Kochan, H., Roessler, K., Stichler, W., Stöffler, D. 1989, *Adv. Space Res.* 9, (3), 123
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Herrwerth, I., Woweries, J., Eberhardt, P., Dolder, U., Herrmann, U., Schulte, W., Berthelier, J.J., Illiano, J.M., Hodges, R.R., Hoffman, J.H., 1986a, *Nat* 321, 326
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Dörflinger, D., Herrwerth, I., Stubbemann, U., Woweries, J., Eberhardt, P., Dolder, U., Fischer, J., Herrmann, U., Hofstetter, H., Jungck, M., Meier, F.O., Schulte, W., Berthelier, J.J., Illiano, J.M., Godefroy, M., Gogly, G., Thévenet, P., Hoffman, J.H., Hodges, R.R., Wright, W.W. 1986b, *ESA SP-1077*, p. 109
- Kuiper, G.P. 1951, In: *Astrophysics. A topical symposium*. Hynek, J.A. (ed.) McGraw-Hill, New York, p. 357
- Lämmerzahl, P., Krankowsky, D., Hodges, R.R., Stubbemann, U., Woweries, J., Herrwerth, I., Berthelier, J.J., Illiano, J.M., Eberhardt, P., Dolder, U., Schulte, W., Hoffman, J.H. 1987, *A&A* 187, 169
- Landolt-Börnstein, 1994, *New Series, II/19b*. Springer, Berlin.
- Langer, W.D., Graedel, T.E., Frerking, M.A., Armentrout, P.B. 1984, *ApJ*, 277, 581
- Langer, W.D., Graedel, T.E. 1989, *ApJS*, 69, 241
- Larson, J.W., McMahon, T.B. 1988, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1087
- Lécluse, C., Robert, F. 1994, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2927
- Lécluse, C., Robert, F., Gautier, D., Guirand, M. 1995, *Icarus* submitted
- Linsky, J.L., Brown, A., Gayley, K., Diplas, A., Savage, B.D., Ayres, T.R., Landsman, W., Shore, S.N., Heap, S.R. 1993, *ApJ*, 402, 694
- McKeegan, K.D., Swan, P., Walker, R.M., Wopenka, B., Zinner, E., 1987, *Lunar Planet. Sci. XVIII*, 627
- McKeegan, K.D., Zinner, E. 1984, *Lunar Planet. Sci. XV*, 534
- Meech, K.J. 1991, In: *Comets in the Post-Halley Era*. Newburn Jr., R.L., Neugebauer, M., Rahe, J. (eds.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 629
- Meier, R., Eberhardt, P. 1993, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 123, 19
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D., Hodges, R.R. 1993, *A&A* 277, 677
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D., Hodges, R.R. 1994, *A&A* 287, 268
- Merlivat, L., Nief, G. 1967, *Tellus XIX*, 122
- Mul, P.M., McGowan, J.W., Defrance, P., Mitchell, J.B.A. 1983, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 16, 3099
- Noll, K.S., Larson, P.H. 1990, *Icarus* 89, 168
- Orton, G.S. 1992, In: *Proc. Symposium on Titan*. ESA SP-338. ESA Publications Division, ESTEC, Noordwijk
- Orton, G.S., Lacy, J.H., Achterman, J.M., Parmar, P., Blass, W.E. 1992, *Icarus* 100, 541
- Pillinger, C.T. 1984, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2739
- Pinto, J.P., Lunine, J.I., Kim, S.J., Yung, Y.L. 1986, *Nat* 319, 388
- Prialnik, D., Bar-Nun, A. 1987, *ApJ*, 313, 893
- Richet, P., Bottinga, Y., Javoy, M. 1977, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65
- Samarasinha, N.H., Belton, M.J.S. 1994, *Icarus* 108, 103
- Schleicher, D.G., A'Hearn, M.F., the NASA and ESA IUE teams for comet Halley, 1986, *Proc. IUE conference*, London
- Schwenn, R., Ip, W.H., Rosenbauer, H., Balsiger, H., Bühler, F., Goldstein, R., Meier, A., Shelley, E.G. 1987, *A&A*, 187, 160
- Sears, T.J., Bunker, P.R., Davies, P.B., Johnson, S.A., Spirko, V. 1985, *J. Chem. Phys.* 83, 2676
- Shafer, N., Satyapal, S., Bersohn R. 1989, *J. Chem. Phys.* 90, 6807
- Sill, G.T., Wilkening, L.L. 1978, *Icarus* 33, 13
- Smith, D., Adams, N.G., Henchman, M.J. 1980, *J. Chem. Phys.* 72, 4951
- Stripp, K.F., Kirkwood, J.G. 1951, *J. Chem. Phys.* 19, 1131
- Su, T., Bowers, M.T. 1973, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 12, 347
- Tielens, A.G.G.M. 1983, *A&A* 119, 177
- Turner, B.E. 1990, *ApJ*, 362, L29
- van Dishoeck, E.F., Blake, G.A., Draine, B.T., Lunine, J.I., 1993, In: *Protostars and Planets III*. Levy, E.H., Lunine, J.I. (eds.) Univ. of Arizona Press, p. 163
- Van Hook, A.W. 1972, *J. Phys. Chem.* 76, 3040
- Vanysek, V. 1991, In: *Comets in the Post-Halley Era*. Newburn Jr., R.L., Neugebauer, M., Rahe, J. (eds.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 879
- Vidal-Madjar, A. 1991, *Adv. Space Res.* 11, (11)97
- Weissman, P.R. 1986, *Nat* 320, 242
- Wyckoff, S., Lindholm, E., Wehinger, P.A., Peterson, B.A., Zucconi, J.M., Festou, M.C. 1989, *ApJ*, 339, 488
- Wyckoff, S., Kleine, M., Wehinger, P., Peterson, B. 1993, *BAAS*, 25, 1065
- Yung, Y.L., Friedl, R.R., Pinto, J.P., Bayes, K.D., Wen, J.S., 1988, *Icarus* 74, 121
- Zinner, E. 1988, In: *Meteorites and the early solar system*. Kerridge, J.F., Matthews, M.S. (eds.) University of Arizona Press, Tucson, p. 956

This article was processed by the author using Springer-Verlag L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X A&A style file version 3.



# 3 Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) in der Koma des Kometen P/Halley

## 3.1 Einleitung

Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) wird sehr häufig in interstellaren Wolken beobachtet. Als erste entdeckten Snyder et al. (1969) gasförmiges Formaldehyd in Molekularwolken mit Hilfe der Mikrowellentechnik. Van Dishoeck et al. (1992) geben eine Häufigkeit von  $\text{H}_2\text{CO}$  relativ zu  $\text{H}_2$  von der Grössenordnung von einigen  $10^{-8}$  an. Das Molekül wurde erst kürzlich von Schutte et al. (1994) in Eismänteln von interstellaren Körnern gemessen. Sie schätzen auf Grund ihrer Messungen in der interstellaren Wolke AFGL 2136 eine vergleichbare Häufigkeit von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{CO}$  ab und kommen so auf ein Verhältnis von  $\text{H}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O} \sim 3\%$ . Zuvor haben Bass et al. (1980) festes Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} \sim 7\%$ ) in der Umgebung des Protosterns W 33A beobachtet, welches durch Photoprozesse aus Formaldehyd oder durch Oberflächenprozesse an  $\text{H}_2\text{CO}$ -Eis entstanden sein könnte. Diese Prozesse werden bei Tielens & Hagen (1982) sowie bei Shalabiea & Greenberg (1994) diskutiert.

Die erste erfolgreiche Beobachtung von  $\text{H}_2\text{CO}$  in einem Kometen stammt von einem Infrarot-Spektrum, welches am 6. März 1986 vom IKS Sensor (Infrarot Spektrometer auf der Raumsonde VEGA) beim Vorbeiflug an P/Halley aufgenommen wurde (Sagdeev et al., 1986). Aus diesen Daten schätzen Combes et al. (1988) eine  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate von 4 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Mit einem weiterentwickelten Modell berechnen Mumma & Reuter (1989) aus denselben Rohdaten eine  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate relativ zu Wasser von  $(4.5 \pm 0.5)\%$ . Snyder et al. (1989) erhalten mit ihren Messungen der 6 cm Radiowellenlänge für P/Halley ähnliche Resultate. Krankowsky (1991) schätzt aufgrund der Messungen mit dem NMS (Neutralmassenspektrometer) auf Giotto eine  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit in P/Halley von 4.5 % relativ zu Wasser. Diese Häufigkeit berücksichtigt den Beitrag einer räumlich ausgedehnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle. Meier et al. (1993) werteten die Ionenspektren des Neutralmassenspektrometers (NMS) auf Giotto aus. Sie geben für P/Halley eine totale  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate von mindestens 3.8 % relativ zu Wasser an (mit 2.9 % Produktion innerhalb der Kontaktfläche), wobei die Kernquellenproduktion mit null verträglich ist. Der gesamte Anteil des Formaldehyds stammt aus einer räumlich ausgedehnten Quelle (vgl. Kapitel 3.7).

Mit Hilfe des IRAM-30m Radioteleskops hat man Formaldehyd in den Kometen P/Brorsen-Metcalf 1989 X, Austin 1990 V, Levy 1990 XX und P/Swift-Tuttle 1992 XXVIII mit Kernquellenproduktionsraten von nur etwa 0.3 bis 1 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  entdeckt (Colom et al., 1992; Schloerb & Ge, 1992; Bockelée-Morvan et al., 1994c). Die Produktionsraten sind ein bis zwei Grössenordnungen tiefer als die gemessenen von P/Halley. Crovisier (1994) deutet an, dass die im IR- und Radiobereich bestimmten Häufigkeiten untere Limiten für die wahre  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion darstellen. Die Annahme von ausgedehnten Quellen würde wahrscheinlich die Häufigkeit erhöhen. Erst kürzlich haben verschiedene Messungen am Kometen Hyakutake C/1996 B2 eine Kernquellenproduktion für  $\text{H}_2\text{CO}$  von  $\sim 0.5\%$  ergeben (vgl. Datenzusammenstellung in Eberhardt, 1996).

Die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit im Kometen P/Halley kann auch aus dem Neutralmodus des Neutralmassenspektrometers (NMS) abgeleitet werden (vgl. Kapitel 3.6). Mit Hilfe der Masse 30 u/e und entsprechenden Korrekturen, welche in Kapitel 3.5 beschrieben sind, kann die Dichte

$n(\text{H}_2\text{CO})$  von Formaldehyd als Funktion der kometozentrischen Distanz  $R$  bestimmt werden. Daraus lässt sich die Ionendichte mit der Massenzahl  $31^+$  verifizieren, welche man unter anderem auch mit dem Massen-Analysator (M-Analysator) des NMS gemessen hat. Diese Massenzahl kann hauptsächlich mit protoniertem Formaldehyd  $\text{H}_3\text{CO}^+$  gedeutet werden (vgl. Meier et al., 1993 sowie Kapitel 3.8).

Die Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}$  durch das solare UV produziert Kohlenmonoxid CO. Mit Hilfe des in dieser Arbeit ausgewerteten Radialprofils der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichte am Kometen P/Halley kann auch der radiale Verlauf der CO-Dichte verstanden werden (Kapitel 3.9). Eine räumlich ausgedehnte Quelle von CO wurde bereits durch Eberhardt et al. (1987b) aufgrund von ersten NMS-Resultaten beschrieben.

### 3.2 Die Auswertung der Neutralspektren des NMS

Die NMS-Ionenquelle erzeugt durch Elektronenstoss aus den neutralen kometaeren Molekülen nur teilweise die entsprechenden einfach ionisierten Molekülionen. Es entstehen daneben eine ganze Reihe von Fragment-Ionen. Solche Fragmente von verschiedenen Molekülen her stammend, belegen vielfach dieselbe Massenlinie. Deshalb benötigen wir zur Auswertung der Neutralspektren Wirkungsquerschnitte für Elektronenstossionisation der entsprechenden Moleküle, welche das Fragmentierungsverhalten quantitativ angeben.

Die folgenden Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\text{tot}}$  sind ein Mass dafür, wieviele Ionen insgesamt bei 90 eV Elektronenenergie produziert werden (diese Elektronenenergie entspricht dem HeV-Modus der NMS-Ionenquelle; siehe Gerätebeschreibung, Kapitel 1.3). Beispielsweise beschreibt der erst genannte Wirkungsquerschnitt (1) für  $\text{H}_2\text{CO}$  die Reaktion  $\text{H}_2\text{CO} + e^- \rightarrow$  Summe aller produzierten  $\text{H}_2\text{CO}^+$ -Ionen, inklusive Fragment-Ionen.

|   |                                      |   |     |
|---|--------------------------------------|---|-----|
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{CO}, 90\text{eV})$           | $= 4.26 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Srivastava, 1995)                          | (1) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{CH}_3\text{OH}, 90\text{eV})$          | $= 4.74 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Srivastava, 1996)                          | (2) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 90\text{eV})$ | $= 6.71 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Duric et al., 1989)                        | (3) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_2, 90\text{eV})$          | $= 5.09 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Meier, 1993a)                              | (4) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_4, 90\text{eV})$          | $= 5.79 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Nishimura & Tawara, 1994)                  | (5) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6, 90\text{eV})$          | $= 6.73 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Meier, 1993a;<br>Nishimura & Tawara, 1994) | (6) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{HCN}, 90\text{eV})$                    | $= 3.75 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Meier, 1993a)                              | (7) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{CO}, 90\text{eV})$                     | $= 2.04 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Meier, 1993a)                              | (8) |

Die partiellen Wirkungsquerschnitte können mit Hilfe der relativen Häufigkeiten der Fragment-Ionen berechnet werden. Für die in diesem Abschnitt diskutierten Moleküle sind in den Tabellen 3.1 bis 3.7 die relativen Häufigkeiten der Fragment-Ionen sowie die entsprechenden partiellen Wirkungsquerschnitte aufgeführt. Wir normieren die Wirkungsquerschnitte auf den Wert  $\pi a_0^2$  ( $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$ , Bohrscher Radius), da die gemessenen Neutraldaten auf denselben Wirkungsquerschnitt normiert sind.

| $\text{H}_2\text{CO}^+$<br>30 u/e | $\text{HCO}^+$<br>29 u/e | $\text{CO}^+$<br>28 u/e | $\text{CH}_2^+$<br>14 u/e | $\text{CH}^+$<br>13 u/e | $\text{C}^+$<br>12 u/e | $\text{H}^+$<br>1 u/e | $\text{H}_2^+$<br>2 u/e |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 66.5                              | 100                      | 32.8                    | 9.8                       | 7.9                     | 14.1                   | 43.4                  | 3.7                     |
| 1.16                              | 1.74                     | 0.57                    | 0.17                      | 0.14                    | 0.25                   | 0.75                  | 0.07                    |

**Tabelle 3.1:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $\text{H}_2\text{CO}$  relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Srivastava, 1995). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\text{m}^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigelegt.

| $\text{CH}_3\text{OH}^+$<br>32 u/e | $\text{CH}_2\text{OH}^+$<br>31 u/e | $\text{CHOH}^+$<br>30 u/e | $\text{CHO}^+$<br>29 u/e | $\text{CO}^+$<br>28 u/e | $\text{CH}_3^+$<br>15 u/e | $\text{H}_2^+$<br>2 u/e |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 73.2                               | 100                                | 7.8                       | 59.3                     | 7.4                     | 25.4                      | 16.3                    |
| 1.32                               | 1.80                               | 0.14                      | 1.07                     | 0.13                    | 0.45                      | 0.29                    |

**Tabelle 3.2:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Srivastava, 1996). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\text{m}^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Ionen mit Häufigkeiten unter 5 % sind nicht tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigelegt.

| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$<br>46 u/e | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$<br>45 u/e | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$<br>43 u/e | $\text{H}_3\text{CO}^+$<br>31 u/e | $\text{H}_2\text{CO}^+$<br>30 u/e | $\text{HCO}^-$<br>29 u/e | $\text{C}_2\text{H}_3^-$<br>27 u/e |
|---|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 18.0  | 44.0                                       | 14.0                                       | 100                               | 6.0                               | 15.0                     | 18.0                               |
| 0.06  | 0.15                                       | 0.05                                       | 3.39                              | 0.20                              | 0.51                     | 0.61                               |

**Tabelle 3.3:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Ethanol) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (NIST, 1990). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\text{m}^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Ionen mit Häufigkeiten unter 5 % sind nicht tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigelegt.

| $C_2H_2^+$<br>26 u/e | $C_2H^+$<br>25 u/e | $C_2^+$<br>24 u/e | $CH^+$<br>13 u/e | $C^+$<br>12 u/e | $H^+$<br>1 u/e |
|----------------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|
| 100                  | 21.2               | 6.0               | 4.9              | 2.5             | 1.0            |
| 4.27                 | 0.90               | 0.26              | 0.21             | 0.11            | 0.04           |

**Tabelle 3.4:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $C_2H_2$  (Acetylen) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Meier, 1993a). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\pi a_0^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigegefügt.

| $C_2H_4^+$<br>28 u/e | $C_2H_3^+$<br>27 u/e | $C_2H_2^+$<br>26 u/e | $C_2H^+$<br>25 u/e | $CH_2^+$<br>14 u/e |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| 100                  | 65.2                 | 62.0                 | 12.1               | 5.9                |
| 2.56                 | 1.66                 | 1.59                 | 0.31               | 0.10               |

**Tabelle 3.5:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $C_2H_4$  (Ethylen) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Rudolph & Melton, 1966). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\pi a_0^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Ionen mit Häufigkeiten unter 5 % sind nicht tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigegefügt.

| $C_2H_6^+$<br>30 u/e | $C_2H_5^+$<br>29 u/e | $C_2H_4^+$<br>28 u/e | $C_2H_3^+$<br>27 u/e | $C_2H_2^+$<br>26 u/e | $C_2H^+$<br>25 u/e | $CH_3^+$<br>15 u/e |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| 24.3                 | 20.1                 | 100                  | 38.0                 | 26.9                 | 5.1                | 6.1                |
| 0.79                 | 0.66                 | 3.28                 | 1.25                 | 0.89                 | 0.16               | 0.20               |

**Tabelle 3.6:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus  $C_2H_6$  (Ethan) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Meier, 1993a; Grill et al., 1993). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\pi a_0^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Ionen mit Häufigkeiten unter 5 % sind nicht tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigegefügt.



| HCN <sup>+</sup> | CN <sup>+</sup> |
|------------------|-----------------|
| 27 u/e           | 26 u/e          |
| 100              | 16.3            |
| 3.41             | 0.56            |

**Tabelle 3.7:** Häufigkeit von Fragment-Ionen aus HCN (Wasserstoffcyanid, Blausäure) relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei einer Elektronenenergie von 90 eV (Meier, 1993a). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\pi a_0^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls aufgeführt. Ionen mit Häufigkeiten unter 5 % sind nicht tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigefügt.

CO geht bei Elektronenstossionisation (90 eV Elektronenenergie) mit einem normierten Wirkungsquerschnitt von  $2.32 \pi a_0^2$  zu 78 % über in  $\text{CO}^+$  (Meier, 1993a). Weitere verwendete Wirkungsquerschnitte sowie relative Häufigkeiten von Fragment-Ionen sind im Tabellenwerk von Meier (1993a) zusammengefasst.

Es geht im folgenden darum, aus den Zählraten der Neutralen mit Masse 30 u/e die Dichte der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle zu bestimmen. Die Zählraten müssen um den Anteil der Fragment-Ionen korrigiert werden, welche nicht von  $\text{H}_2\text{CO}$ -Molekülen her stammen. Die wichtigsten Beiträge stammen von Fragmenten aus  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Ethan),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol) sowie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Ethanol). Um die Häufigkeit dieser Moleküle und deren Fragmente auf Masse 30 u/e abzuschätzen, ist eine globale Betrachtung der Neutraldaten im Massenbereich 24 bis 31 u/e sowie des Ionenspektrums der Masse 28 u/e unumgänglich. Da wir es mit Kernquellen sowie mit räumlich ausgedehnten Quellen zu tun haben, müssen wir in der Folge die Nomenklatur genau definieren. Wir übernehmen die Bezeichnungen aus Meier et al. (1993):

$Q(A_i)$ : Kernproduktionsrate des Moleküls  $A_i$

$q(A_i, R)$ : Quellenstärke der räumlich ausgedehnten Quelle des Moleküls  $A_i$  bei einer kometozentrischen Distanz  $R$

$Y(A_i) = Q(A_i)/Q(\text{H}_2\text{O})$ : Kernproduktionsrate des Moleküls  $A_i$  relativ zur Wasserproduktionsrate

$y(A_i, R) = q(A_i, R)/Q(\text{H}_2\text{O})$ : Quellenstärke der räumlich ausgedehnten Quelle des Moleküls  $A_i$  relativ zur Wasserproduktionsrate bei einer Distanz  $R$

$Q(\text{H}_2\text{O})_{\text{Halley}} = 5.5 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-1}$  (Krankowsky et al., 1986b)

### 3.2.1 Das Programm *synt.pas*

Das Pascal-Programm *synt.pas* hat zum Ziel, die Neutralspektren des NMS in ihrer Gesamtheit möglichst überschaubar zu untersuchen (Meier, 1993a). Als Datengrundlage dienen uns Spektren, welche über sechs aufeinanderfolgende Massenspektren in einem Format addiert wurden. Das entsprechende Datenfile trägt den Namen '*ebheva-4.out*'. Die

Kernzusammensetzung sowie ausgedehnte Quellen können zu Beginn über ein Menu eingegeben werden. Das Programm berechnet nun die Dichten der neutralen Spezies als Funktion der Distanz. Berücksichtigt werden neben den Muttermolekülen auch deren Tochter- sowie Tochter-Tochter-Produkte, analog zum Zerfall eines radioaktiven Nuklids. Unter Einbezug all dieser Tochter- und Tochter-Tochter-Produkte sowie von Isotopenbeiträgen werden für jedes Muttermolekül die Beiträge zu den einzelnen Massen in den Neutralspektren als Funktion der kometozentrischen Distanz ermittelt. Der MCP-Yield (vgl. Kapitel 2.1.6), die effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  gegen Photodestruktion, das Fragmentierungsverhalten mit den entsprechenden Wirkungsquerschnitten für Elektronenstossionisation bei 90 eV Elektronenenergie (Kapitel 3.2) sowie Isotopenverhältnisse werden im Programm für die vorgegebenen Moleküle berücksichtigt. Die effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  bezieht sich auf die heliozentrische Distanz von 0.902 AU und der Sonnenaktivität zum Zeitpunkt des Giotto-Vorbeifluges an P/Halley mit  $\kappa = 0.21$  (vgl. dazu Meier et al., 1994). Wir verwenden die Isotopenverhältnisse  $D/H = 3.16 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2.03 \cdot 10^{-3}$  (beide Werte aus Eberhardt et al., 1995),  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 3.81 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 3.67 \cdot 10^{-3}$ ,  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S} = 7.89 \cdot 10^{-3}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 4.43 \cdot 10^{-2}$ ,  $^{36}\text{S}/^{32}\text{S} = 2.11 \cdot 10^{-4}$  sowie  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.11 \cdot 10^{-2}$  (terrestrische Werte, DeBièvre & Taylor, 1993).

Am Ende der Rechnung können die Resultate graphisch dargestellt werden (vgl. z.B. Figur 3.3). Je nach Wahl lassen sich die Totalsumme aller Beiträge oder aber nur Beiträge ausgewählter Muttermoleküle zu einer Masse mit den Messungen vergleichen. Damit beliebige Vergleiche möglich sind, werden die Messdaten auf den Wirkungsquerschnitt  $\sigma = \pi a_0^2$  normiert, wo  $a_0$  den Bohr'schen Radius bezeichnet. Wir werden im folgenden diese normierten Dichten mit  $\tilde{n}$  bezeichnen. Das Molekülalter  $\tau(R)$ , welches wir in den Rechnungen wie auch zur Vereinfachung der Diskussion in einigen Figuren benötigen, ist wie folgt definiert:

$$\tau(R) = R_n \int_{r/R}^1 \frac{dr}{v(r)} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen  $R_n$  den Radius des Kometenkerns und  $v(R)$  die distanzabhängige Gasgeschwindigkeit. Für  $v(R)$  verwenden wir die von Lämmerzahl et al. (1987) gemessene  $\text{H}_2\text{O}$ -Expansionsgeschwindigkeit. Bis 30'000 km kann das Geschwindigkeitsprofil mit dem Polynom  $a_0 + a_1 \cdot R + a_2 \cdot R^2$  approximiert werden, wobei für  $a_0 = 7.56 \text{ km s}^{-1}$ ,  $a_1 = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $a_2 = -2.01 \cdot 10^{-10} \text{ km}^{-1} \text{ s}^{-1}$  einzusetzen sind (vgl. Krankowsky & Eberhardt, 1989).

### 3.2.2 Das ionenchemische Modell *co.pba*

Ein ionenchemisches Modell ist notwendig, um in der kometären Koma aus den gemessenen Neutraldichten die Ionendichten (oder umgekehrt) herzuleiten. Wir verwenden das ionenchemische Modell, welches bei Eberhardt & Krankowsky (1995) beschrieben ist. Dieses Modell ist eine Erweiterung zu demjenigen, welches Meier et al. (1993, 1994) sowie Eberhardt et al. (1994) benutzten. Im wesentlichen haben Eberhardt & Krankowsky (1995) ihr Modell für Simulationen bis zu kometozentrischen Distanzen von 20'000 km erweitert. Für die Expansionsgeschwindigkeit der Neutralen  $v_{\text{neut}}$  setzen sie das gemessene  $\text{H}_2\text{O}$ -Geschwindigkeitsprofil von Lämmerzahl et al. (1987) ein. Innerhalb der Kontaktfläche nehmen die Autoren

die gleiche Expansionsgeschwindigkeit für das Gas und die Ionen an. Die radiale Geschwindigkeit der Ionen wird zwischen 4'660 km und 20'000 km auf  $v_{\text{ion}} = 0.1 v_{\text{neut}}$  gesetzt, um den entsprechenden Messungen von Schwenn et al. (1987) sowie Korth et al. (1987) Rechnung zu tragen. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Altwegg et al. (1993), welche auf denselben Messungen beruhen. Das Modell geht von sphärischer Symmetrie aus. Weiter führen Eberhardt & Krankowsky temperaturabhängige Reaktionskonstanten für Ionen-Neutral-Reaktionen ein. Diese Temperaturabhängigkeit basiert auf der ADO-Theorie (Average Dipole Orientation Theory), welche bei Su & Bowers (1973a) beschrieben ist. Als Temperatur definieren die Autoren im Modell die effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$ , welche aus der Iontemperatur  $T_i$  und der Gastemperatur  $T_n$  zusammengesetzt ist:

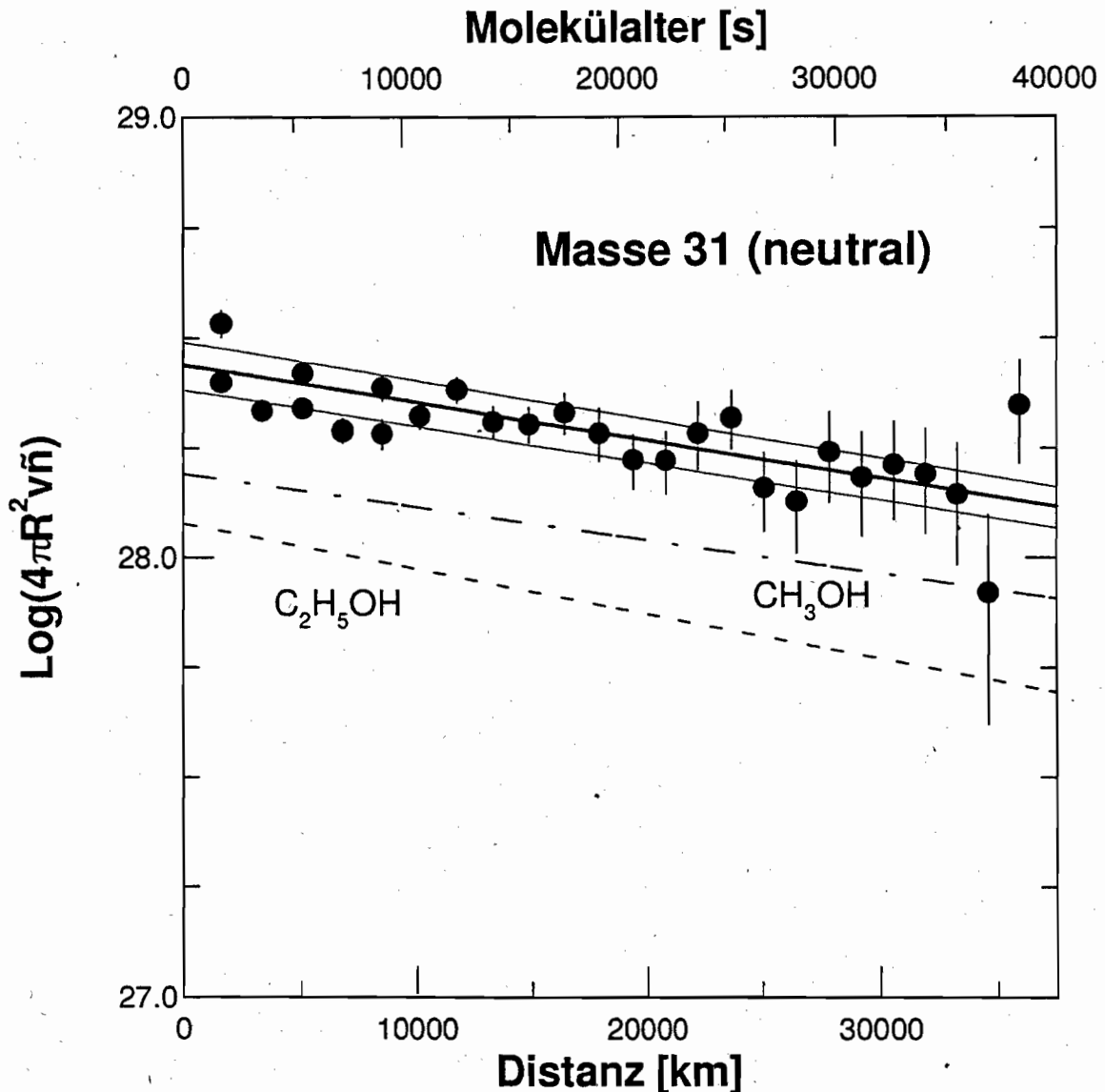
$$T_{\text{eff}} = \frac{m_n \cdot T_i + m_i \cdot T_n}{m_i + m_n} \quad (3.2)$$

Die Parameter  $m_i$  und  $m_n$  bezeichnen die Massen des Ions respektive des neutralen Teilchens, welche an der Reaktion beteiligt sind. Die Gastemperatur wird als konstant bei  $T_n = 300$  K angenommen (Lämmerzahl et al., 1987). Das Iontemperaturprofil basiert auf Messungen von Schwenn et al. (1987) sowie von Lämmerzahl et al. (1987). Altwegg et al. (1993) publizieren Resultate für die Iontemperatur, welche mit den früheren Werten gut übereinstimmen. Eberhardt & Krankowsky können mit Hilfe dieser Modellerweiterungen den Verlauf der Elektronentemperatur in der Koma von P/Halley bis zu einer Distanz von 20'000 km bestimmen. Dieser Temperaturverlauf ist im hier besprochenen Modell ebenfalls eingebaut. Die Profile für die Temperaturabhängigkeit der Elektronenrekombinationen stammen von DuBois et al. (1978) sowie von Mul et al. (1983).

### 3.3 Methanol- sowie Ethanolproduktionsraten

Unter Verwendung des Programms *synt.pas* lassen sich nun die gemessenen Neutralspektren mit gerechneten Dichten bei vorgegebener Kernzusammensetzung vergleichen. In diesem Kapitel schätzen wir anhand der gemessenen Neutraldaten mit Masse 31 u/e die Ethanolproduktionsrate ab. Figur 3.1 zeigt die Rechnung im Vergleich mit den gemessenen Dichten. In x-Richtung ist unten die kometozentrische Distanz und oben das korrespondierende Molekülalter  $\tau(R)$  aufgetragen, welches mit Hilfe der Beziehung (3.1) definiert ist. Auf der y-Achse ist die normierte Dichte eingezeichnet, wobei diese mit  $4\pi R^2 v$  multipliziert ist, um der Gasexpansion Rechnung zu tragen. Die ausgefüllten Kreise bezeichnen Messungen im Massenkanal 31 u/e des NMS-Neutralmodus. Die mit Hilfe des Programms *synt.pas* gerechneten Profile sind mit den eingezeichneten Kurven dargestellt. Bei der Rechnung gaben wir die folgenden Kernquellenproduktionen vor:  $Y(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.7$  % (Eberhardt et al., 1994),  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.7$  %. Andere Moleküle sind vorderhand nicht berücksichtigt, da sie keinen Einfluss auf die hier berechneten Häufigkeiten haben. Alle Fragmente der vorgegebenen Moleküle, welche in der Elektronenstossionisationsquelle entstehen, sind in der Rechnung miteinbezogen. Ebenfalls berücksichtigt sind - wie weiter oben bereits erwähnt - alle Photodissoziationsprodukte der beteiligten Moleküle sowie deren Fragmente. Die einzelnen Beiträge sind mit den gestrichelten Linien dargestellt, wobei das Muttermolekül die entsprechende Kurve bezeichnet (Figur 3.1). Die Lebensdauern stammen aus Huebner et al. (1992).

Wie man in Figur 3.1 erkennt, können wir die Messungen im Massenkanal 31 u/e mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol) alleine nicht erklären (strichpunktierte Linie). Meier (persönliche Kommunikation, 1993) schlägt  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Ethanol) vor, um die gemessenen Dichten der Masse 31 u/e zu verstehen. Unter der Annahme, dass keine weiteren Bruchstücke anderer Moleküle auf Masse 31 u/e fallen, schätzen wir eine obere Grenze der Kernproduktionsrate für Ethanol von  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.7\%$  ab (fest ausgezogene Linie). Die eingefügten dünnen Linien stellen Rechnungen mit  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.5\%$  respektive  $0.9\%$  dar. Die Massen 32 u/e sowie 33 u/e werden durch entsprechende Fragmente kaum beeinflusst (siehe Tabelle 3.3). Die so bestimmte obere Limite für Ethanol in P/Halley ist in guter Übereinstimmung mit der Messung an Levy 1990 XX, bei dem Crovisier et al. (1993) eine obere Grenze von  $0.5\%$  Ethanol angeben.



**Figur 3.1:** Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Masse 31 u/e) des Gasmassenspektrums mit dem erwarteten Profil. Aufgetragen ist gegen die kometozentrische Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Bei der Rechnung wurde folgende Kernzusammensetzung vorgegeben:  $Y(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.7\%$  und  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.7\%$ . Die Anteile der Fragmente sind mit den entsprechenden Muttermolekülen bezeichnet. Die dünn ausgezogenen Linien zeigen Rechnungen mit  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.5\%$  (unten) respektive  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.9\%$ .

## 3.4 Wasserstoffcyanid-, Acetylen-, Ethylen- und Ethanproduktionsraten

Das unfragmentierte Molekül-Ion  $C_2H_6^+$  (Ethan) trägt ebenfalls zum Ionenstrom im Massenspektrum 30 u/e bei (vgl. Tabelle 3.6). Um die Ethan-Häufigkeit im Kometen abzuschätzen, müssen wir den gesamten Massenbereich zwischen 24 und 30 u/e betrachten, da  $C_2H_6$ -Fragmente im gesamten Massenbereich anfallen können. Da wir mehrere Neutral- sowie Ionenmassen zugleich im Auge behalten müssen, ist für das Finden der passenden Kernzusammensetzung ein iteratives Vorgehen unumgänglich. Das Ziel ist es, mit der Angabe von oberen Grenzen an Häufigkeiten im Kometenkern, möglichst umfassend die gemessenen Neutral- wie auch Ionenspektren zu erklären. Die Rechnungen, die in den folgenden Kapiteln (3.4 bis 3.6) beschrieben sind, wurden mehrmals hintereinander ausgeführt. Um unsere Vorgehensweise genau darzustellen, ist ein solch einzelner Iterationsschritt exemplarisch erläutert (Kapitel 3.4 und 3.5). Das optimierte Endresultat wird in Kapitel 3.6 diskutiert.

### 3.4.1 Die HCN-Häufigkeit

Wasserstoffcyanid (HCN) wurde in P/Halley als erstes mit Hilfe von Mikrowellen-Beobachtungen entdeckt (Despois et al., 1986; Schloerb et al., 1986; Winnberg et al., 1987). Alle drei Arbeiten geben eine Produktionsrate  $Y(\text{HCN}) \approx 0.1\%$  an. Ip et al. (1990) nehmen das vom IMS (Ion Mass Spectrometer; siehe Balsiger et al., 1986b) in situ gemessene Ionenspektrum der Masse 28 u/e zu Hilfe. Sie berechnen aus der gemessenen Dichte dieser Masse in einem ersten Schritt mit einem chemischen Modell die Dichte des protonierten Wasserstoffcyanids  $\text{HCNH}^+$ . Im wesentlichen ziehen sie von den Messwerten der Masse 28 u/e die Anteile von  $\text{CO}^+$  sowie  $\text{N}_2^+$  ab. Der zweite Schritt führt mit Hilfe des chemischen Modells von  $\text{HCNH}^+$  zu HCN. Ip et al. berechnen auf diese Weise eine Produktionsrate  $Y(\text{HCN}) \leq 0.02\%$ .

Wir gehen ähnlich wie Ip et al. vor, indem wir vom Ionenspektrum der Masse 28 u/e des NMS ausgehen und dessen Dichte mit Hilfe des ionenchemischen Modells *co.pba* (vgl. Kapitel 3.2.2) zu erklären versuchen. Ein grosser Anteil zur Masse 28 u/e trägt das  $\text{CO}^+$ -Ion bei, welches primär durch Photoionisation aus CO sowie  $\text{CO}_2$  entsteht. Ebenfalls können die Ionen  $\text{HCNH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  sowie  $\text{N}_2^+$  zur Dichte der Masse 28 u/e beitragen. Wir vernachlässigen  $\text{N}_2^+$  in der weiteren Rechnung. Das Verhältnis  $\text{N}_2/\text{CO} = 0.002$  basierend auf dem gemessenen Verhältnis  $\text{CO}^+/\text{N}_2^+$  in der Koma von P/Halley (Womack et al., 1992) rechtfertigt diese Annahme. Das Ethylenion  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ , welches hauptsächlich aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  sowie  $\text{C}_2\text{H}_6$  entsteht, vernachlässigen wir an dieser Stelle ebenfalls, um das Vorgehen zu vereinfachen. Wir werden es in Kapitel 3.5 wieder aufgreifen und in allen Programmen implementieren.

Wir geben im ionenchemischen Modell die Zusammensetzung  $Y(\text{CO}) = 3.5\%$ ,  $Y(\text{CO}_2) = 3.0\%$ ,  $Y(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.7\%$ ,  $Y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.7\%$ ,  $Y(\text{H}_2\text{S}) = 0.41\%$  und  $Y(\text{NH}_3) = 1.5\%$  vor, welche wir für alle folgenden Rechnungen als **Standardzusammensetzung** verwenden (vgl. Eberhardt, 1996). Zudem ist ein  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil implementiert, welches für diese Rechnung den gemessenen, unkorrigierten Neutraldaten der Masse 30 u/e entspricht. Um die Häufigkeit von HCN zu bestimmen, müssen wir kurz auf die Reaktionen eingehen, welche das Ion  $\text{HCNH}^+$  produzieren. Die je vier wichtigsten Produktions- und Verlustreaktionen für  $\text{HCNH}^+$

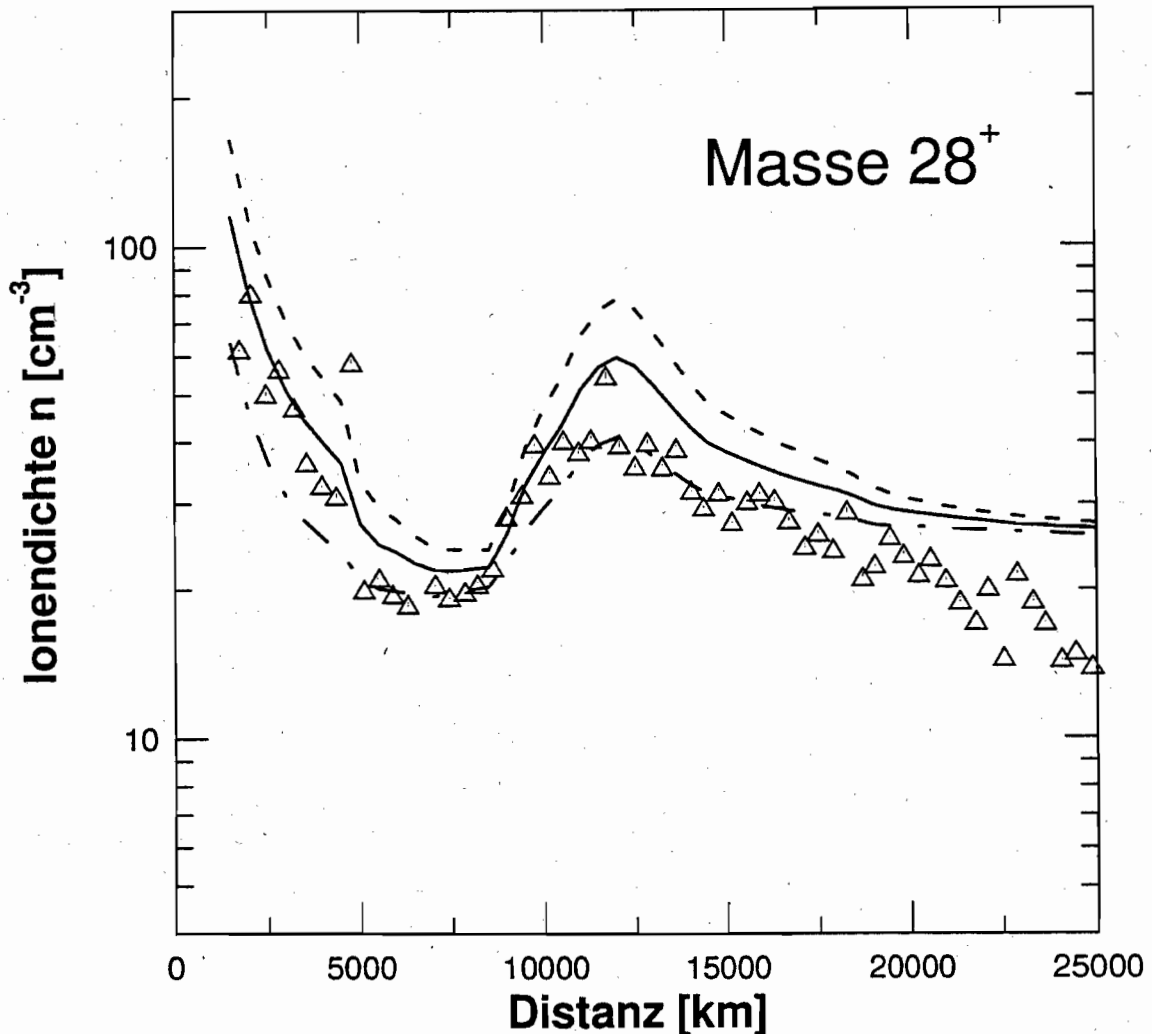
sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die Reaktionskonstanten für die Produktion stammen aus der UMIST-Zusammenstellung von Millar et al. (1991). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Da der grösste Teil des produzierten  $\text{HCNH}^+$  aus der Reaktion des Hydroniumions mit HCN stammt, ist die Ionenmasse 28 u/e ein guter Indikator für die Häufigkeit von HCN. Die Elektronenrekombinationen mit anschliessender Dissoziation sind die hauptsächlichsten Verlustreaktionen von  $\text{HCNH}^+$ . Ihre Reaktionskonstanten stammen aus Adams & Smith (1988) und Mitchell (1990). Die Profile für die Temperaturabhängigkeit der Elektronenrekombinationen stammen von Mul et al. (1983).

| Reaktion   | Reaktionskonstante<br>bei<br>T = 300 K<br>[ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ] | relativer Beitrag<br>bei 10'000 km |
|--|--|------------------------------------|
| <b>Produktion:</b>   |  |                                    |
| $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}_2\text{O}$   | $4.0 \cdot 10^{-9}$  | 79.2 %                             |
| $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{OH}$            | $1.1 \cdot 10^{-9}$  | 9.1 %                              |
| $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$  | 1.9 %                              |
| $\text{CH}_2^+ + \text{NH}_2 \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}_2$                 | $1.0 \cdot 10^{-9}$  | 1.3 %                              |
| <b>Verlust:</b>  |  |                                    |
| $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{CN} + \text{H} + \text{H}$                    | $1.8 \cdot 10^{-7}$  | 41.7 %                             |
| $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$                              | $9.0 \cdot 10^{-8}$  | 21.0 %                             |
| $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{HNC} + \text{H}$                              | $9.0 \cdot 10^{-8}$  | 21.0 %                             |
| $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2$                             | $1.8 \cdot 10^{-8}$  | 4.2 %                              |

**Tabelle 3.8:** Liste der wichtigsten Reaktionen zum Aufbau und zum Verlust von  $\text{HCNH}^+$ . Die gewählten Reaktionskonstanten sind im Text diskutiert.

Geben wir nun zu der oben beschriebenen Standardzusammensetzung eine Kernproduktionsrate  $Y(\text{HCN}) = 0.2 \%$  hinzu, so ergibt die Rechnung die in Figur 3.2 dargestellte Ionendichte für die Masse 28 u/e (ausgezogene Kurve). Die offenen Dreiecke stellen die gemessenen Ionendichten der Masse 28 u/e dar. Wir erkennen, dass die gerechnete Kurve eher etwas höher als die Messpunkte liegt, gehen aber davon aus, dass  $Y(\text{HCN}) = 0.2 \%$  eine obere Schranke darstellt. Die auf diese Weise bestimmte HCN-Häufigkeit liegt um mindestens eine Grössenordnung höher als der Wert von Ip et al. (1990), ist aber im selben Bereich wie die Ergebnisse von Despois et al. (1986), Schloerb et al. (1986) und Winnberg et al. (1987). Die anderen beiden Kurven in Figur 3.2 stellen Rechnungen mit  $Y(\text{HCN}) = 0.1 \%$  (strichpunktiert) sowie  $Y(\text{HCN}) = 0.3 \%$  (gestrichelt) dar. Die gestrichelte Kurve liegt deutlich zu hoch und die

strichpunktierte zumindest innerhalb der Kontaktfläche und bei etwa 15'000 km zu tief gegenüber den Messwerten.

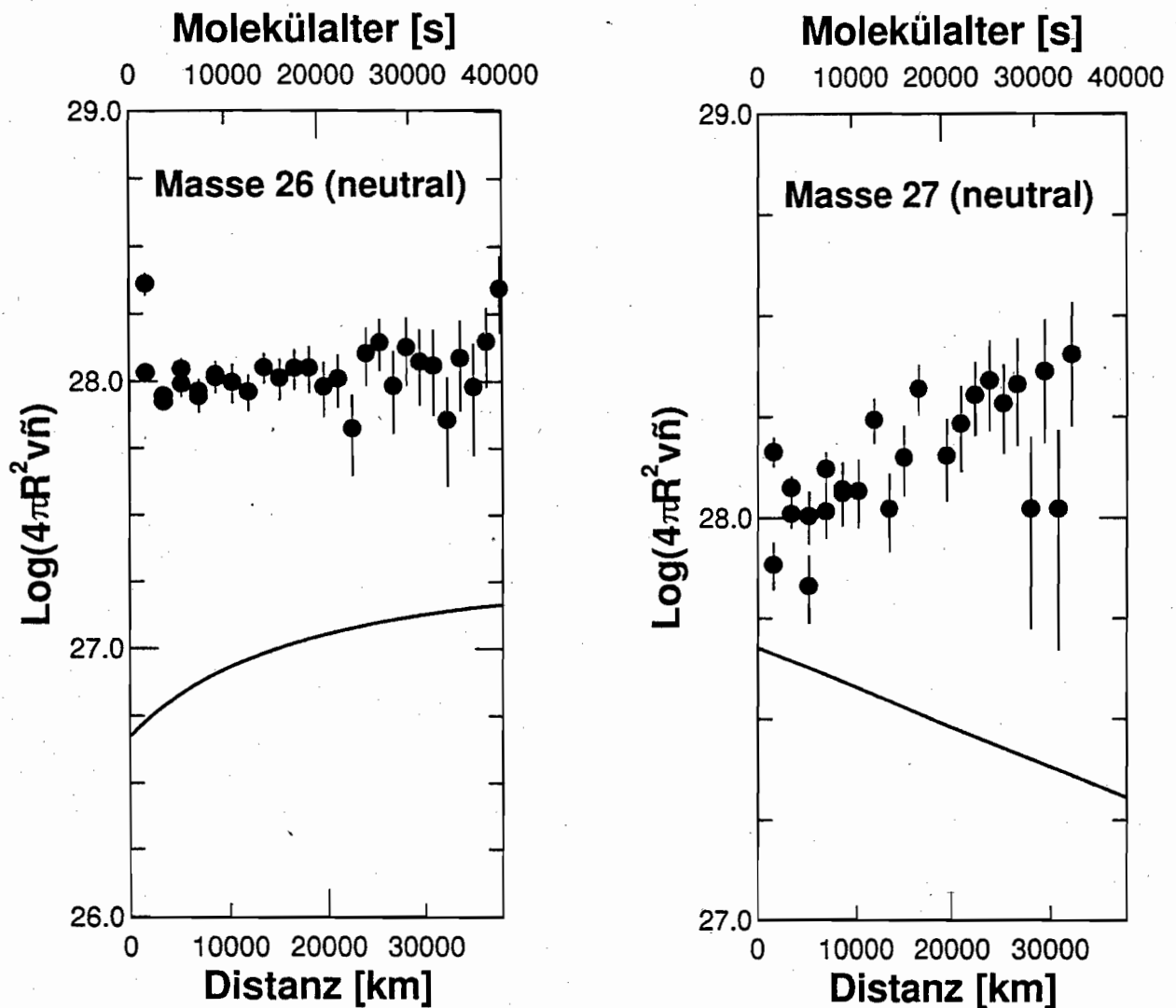


**Figur 3.2:** Vergleich des gemessenen  $28^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir aus dem ionenchemischen Modell erwarten. Die Kurven stellen Rechnungen mit den folgenden HCN-Häufigkeiten dar: ausgezogene Kurve mit  $Y(\text{HCN}) = 0.2 \%$ , strichpunktierte Linie mit  $Y(\text{HCN}) = 0.1 \%$  und gestrichelte Kurve mit  $Y(\text{HCN}) = 0.3 \%$ . Die übrige Kernzusammensetzung ist im Text erläutert.

Eberhardt (1996) fasst die Messungen von HCN am Kometen Hyakutake C/1996 B2 zusammen. Er gibt einen Wert  $Y(\text{HCN}) \approx 0.15 \%$  an. Messungen von  $Y(\text{HCN})$  an weiteren Kometen liegen zwischen  $0.05 \%$  (Austin 1990 V) und  $0.3 \%$  (P/Swift-Tuttle 1992 XXVIII), wobei es sich stets um Mikrowellenbeobachtungen handelt (vgl. Eberhardt, 1996). Unser Resultat  $Y(\text{HCN}) \leq 0.2 \%$  ist in guter Übereinstimmung mit HCN-Häufigkeiten in anderen Kometen. Im Kometen Hyakutake haben Irvine et al. (1996) das Molekül Iso-Wasserstoffcyanid HNC entdeckt. Sie geben ein Verhältnis relativ zu HCN von  $\text{HNC}/\text{HCN} = 0.06 \pm 0.014$  an. Für die Rechnungen in dieser Arbeit nehmen wir kein HNC an.



Betrachten wir nun die Gasmassenspektren des NMS und implementieren im Auswertprogramm *synt.pas* die definierte Standardzusammensetzung mit dem eben abgeschätzten Wert  $Y(\text{HCN}) = 0.2\%$ . Die ausgewertete Rechnung ist in Figur 3.3 dargestellt. Die ausgefüllten Kreise bezeichnen Messungen im entsprechenden Massenkanal des NMS-Neutralmodus. Das anhand des Programmes *synt.pas* gerechnete Profil ist mit der ausgezogenen Linie dargestellt. Wir erhalten auf Masse 27 u/e primär den Anteil an  $\text{HCN}^+$  und auf Masse 26 u/e denjenigen an  $\text{CN}^+$ . Das  $\text{CN}^+$ -Ion entsteht einerseits durch Photodissoziation in der kometären Koma  $\text{HCN} + h\nu \rightarrow \text{CN} + \text{H}$  (Lebensdauer von HCN:  $\tau = 46'815\text{ s}$ ) mit anschließender Elektronenstossionisation in der NMS-Ionenquelle und andererseits infolge Fragmentierung bei der Ionisation des Muttermoleküls HCN in der NMS-Ionenquelle. In Figur 3.3 sehen wir deutlich, dass die gerechnete Kurve bei beiden Massen wesentlich tiefer liegt als die gemessenen Dichten. Eine mögliche räumlich ausgedehnte Quelle von HCN respektive von CN wird bei unseren Rechnungen nicht berücksichtigt.



**Figur 3.3a/b:** Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Massen 26 bzw. 27 u/e) des Gasmassenspektrums mit den gerechneten Profilen. Aufgetragen ist gegen die Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Die vorgegebene Kernzusammensetzung ist im Text erläutert.

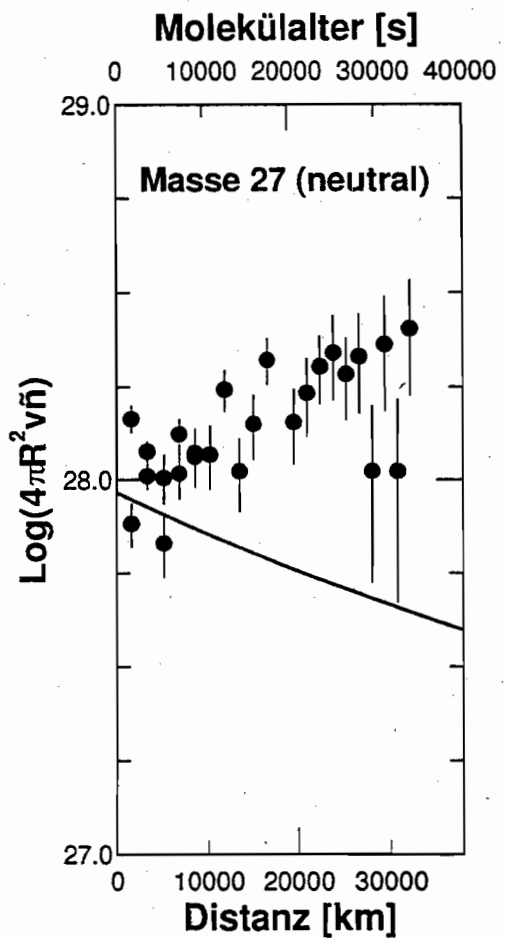
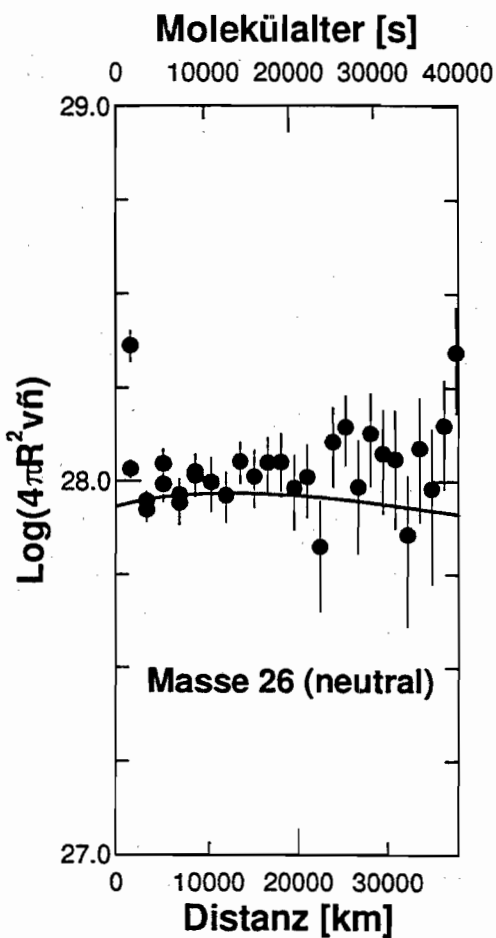
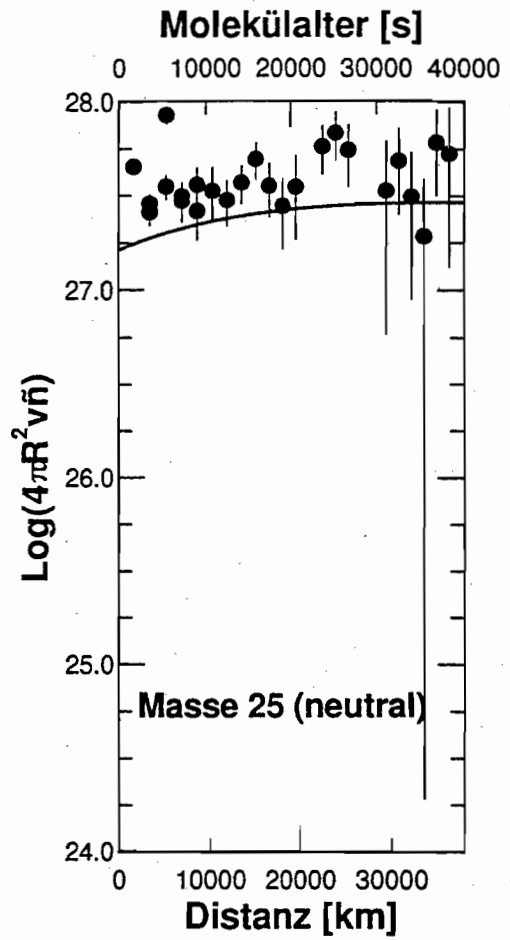
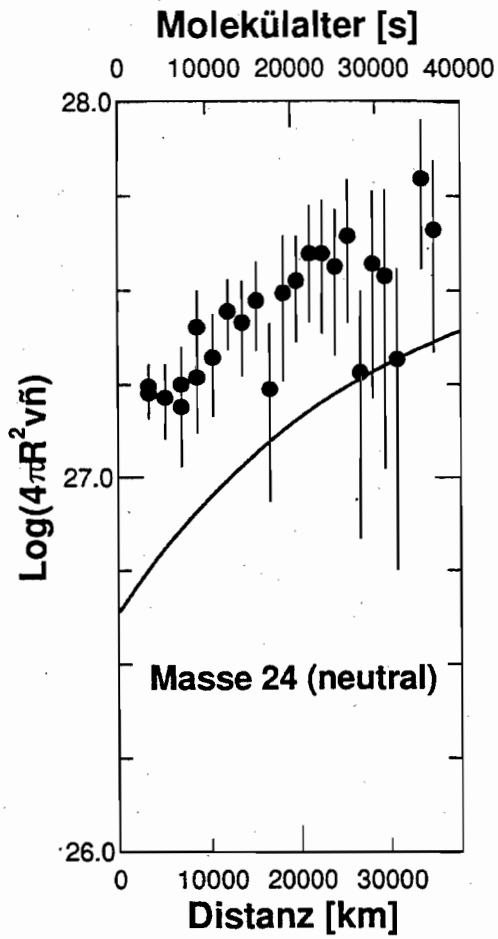
Die Diskrepanz zwischen den Messwerten und den gerechneten Profilen versuchen wir in der Folge mit zusätzlichen Molekülen zu erklären, welche unter anderem Fragmente bzw. Dissoziationsprodukte im Massenbereich 24 u/e bis 30 u/e bilden.

### 3.4.2 Acetylen-, Ethylen- und Ethan-Häufigkeit

Geiss et al. (1991) beschreiben in ihrer Arbeit, dass Kohlenwasserstoffe wie  $C_2H_2$  (Acetylen),  $C_2H_4$  (Ethylen) und  $C_2H_6$  (Ethan) im Kometen P/Halley mit einer Häufigkeit von 1 % bis 2 % vorhanden sein könnten. Erst kürzlich hat man im Kometen Hyakutake eine Acetylen-Produktionsrate von  $Y(C_2H_2) \sim 0.2\%$  mit Hilfe von Infrarot-Spektren gemessen (Brooke et al., 1996). Ebenfalls in Hyakutake haben Mumma et al. (1996) mit Hilfe von Infrarot-Spektren Ethan mit einer Produktionsrate von  $Y(C_2H_6) = 0.4\%$  nachgewiesen.

Wir untersuchten unsere Neutralspektren auf diese drei Kohlenwasserstoffe unter Berücksichtigung des Fragmentierungsverhaltens, wie es in den Tabellen 3.4 bis 3.6 beschrieben ist. Für die Rechnungen mit dem Programm *synt.pas*, gingen wir von der Standardzusammensetzung und den im vorderen Kapitel bestimmten  $Y(HCN) = 0.2\%$  aus. Durch Variation der Produktionsraten von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  sowie  $C_2H_6$  ermittelten wir eine optimale Zusammensetzung, so dass möglichst viele gemessene Spektren im Massenbereich 24 u/e bis 30 u/e erklärt werden können. Es zeigte sich, dass die gerechneten Dichten der Massen 28 u/e bis 30 u/e von der Zugabe dieser drei Kohlenwasserstoffe wenig beeinflusst werden. Einerseits kommt für die Massen 29 u/e und 30 u/e nur  $C_2H_6$  in Frage, das Fragmente oder Photodissoziationsprodukte mit diesen beiden Massenzahlen produzieren kann. Nach Tabelle 3.6 erkennt man aber, dass der Wirkungsquerschnitt für die Bildung der Ionen in diesem Massenbereich sehr klein ist. Andererseits ist die Signalstärke auf Masse 28 u/e um eine Größenordnung grösser als bei den übrigen Massen im besprochenen Massenbereich. Die Zugabe von geringen  $C_2H_4$ - und  $C_2H_6$ -Häufigkeiten beeinflusst die Rechnung kaum. Die Masse 28 u/e ist vor allem durch  $CO^+$  dominiert. Wir richten unser Augenmerk hauptsächlich auf die Massen 24 u/e bis 27 u/e. In Figur 3.4 sind die gerechneten Dichten (ausgezogene Linien) mit den gemessenen normierten Werten verglichen (ausgefüllte Kreise).

**Figur 3.4 a-d** (folgende Seite): Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Massen 24 bis 27 u/e) des Gasmassenspektrums mit den gerechneten Profilen. Aufgetragen ist gegen die Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Die vorgegebene Kernzusammensetzung ist im Text erläutert. Es handelt sich um ein Zwischenresultat.



Für die in Figur 3.4 dargestellte Rechnung ergänzen wir die Standardzusammensetzung (inkl.  $Y(\text{HCN}) = 0.2 \%$ ) mit den Produktionsraten  $Y(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.3 \%$ ,  $Y(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.3 \%$  sowie  $Y(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.4 \%$ . Die Häufigkeiten sind in guter Übereinstimmung mit den kürzlich gemessenen Werten am Kometen Hyakutake. Wir erkennen, dass die gerechneten Kurven für die Massen 24 u/e und 25 u/e zu tief liegen. Für diese beiden Massen kommen im wesentlichen nur Beiträge von  $\text{C}_2^+$ - respektive  $\text{C}_2\text{H}^+$ -Fragmenten in Frage. Diese beiden Bruchstücke können von praktisch beliebig vielen Molekülen her stammen, welche mindestens eine C-H Bindung aufweisen (vgl. Tabellenwerk NIST, 1990). Masse 26 u/e kann mit der vorgegebenen Kernzusammensetzung gut erklärt werden. Weitere  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ -Bruchstücke von schwereren Kohlenwasserstoffen würden die von uns angenommenen Häufigkeiten entsprechend verringern. Eine räumlich ausgedehnte Quelle für CN, wie sie Klavetter & A'Hearn (1994) vorschlagen, ist in unseren Rechnungen nicht berücksichtigt. Bei Masse 27 u/e stellen wir auf dem gesamten Distanzbereich zu niedrig gerechnete Werte fest. Ebenfalls vernachlässigen wir eine mögliche räumlich ausgedehnte Quelle für HCN, welche als Quelle von CN dienen könnte (Klavetter & A'Hearn, 1994). Gehen wir nur von einer HCN-Kernquelle aus, wie in Kapitel 3.4.1 diskutiert, so müsste die Rechnung zumindest innerhalb  $R < 10'000 \text{ km}$  mit den Messungen übereinstimmen. Monte-Carlo-Simulationen von Klavetter & A'Hearn haben gezeigt, dass das Maximum der CN-Produktion oder eines möglichen Muttermoleküls wie bspw. HCN bei etwa  $R = 10'000 \text{ km}$  liegt, so dass wir näher beim Kern hauptsächlich Moleküle messen, welche vom Kern stammen. Nichts desto trotz, die Rechnungen geben selbst bei kleinen kometozentrischen Distanzen zu geringe Werte. Eine Möglichkeit würde darin bestehen, die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Häufigkeit zu erhöhen (vgl. Tabelle 3.5). Unsere Rechnungen haben aber gezeigt, dass bei einer weiteren Erhöhung der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Häufigkeit die Messwerte der Neutralen auf Masse 26 u/e überschritten würden. Wir versuchen im nächsten Kapitel die Diskrepanz zwischen den Messwerten und den Rechnungsergebnissen auf Masse 27 u/e mit Fragmenten von schwereren Kohlenwasserstoffen zu erklären.

### 3.4.3 Beiträge von schweren Kohlenwasserstoffen

Dieses Kapitel zeigt eine Möglichkeit auf, wie die Masse 27 u/e der Neutralen anhand weiterer Moleküle im Kometenkern erklärt werden kann. In unserer Untersuchung gehen wir von den drei im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Molekülen aus und beziehen systematisch schwerere Kohlenwasserstoffe ein. Bei dieser Suche haben wir uns zwei Kriterien gesetzt. Erstens sollen es möglichst leichte Moleküle sein, und zweitens sollen bei der Ionisation primär Fragmente mit der Masse 27 u/e entstehen. Die vier Moleküle 1-Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 1,3-Butadien ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 1,2-Butadien ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) und 2-Butyne ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) erfüllen die zwei Kriterien am besten. Folgend sind die totalen sowie in Tabelle 3.9 die partiellen Wirkungsquerschnitte dieser vier Moleküle aufgeführt. Es sind nur die Fragmente in dem von uns ausgewerteten Massenbereich tabelliert. Für alle vier Moleküle schätzen wir eine effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}} = 50'000 \text{ s}$  ab.

|   |                                      |                            |
|---|--------------------------------------|----------------------------|
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_3\text{H}_6 \text{ (1-Propen)}, 90\text{eV})$     | $= 9.17 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ | (Nishimura & Tawara, 1994) |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_6 \text{ (1,3-Butadien)}, 90\text{eV})$ | $= 8.0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  | (Schätzwert)               |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_6 \text{ (1,2-Butadien)}, 90\text{eV})$ | $= 8.0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  | (Schätzwert)               |
| $\sigma_{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_6 \text{ (2-Butyne)}, 90\text{eV})$     | $= 7.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  | (Schätzwert)               |

|                          | $C_2H^+$<br>25 u/e | $C_2H_2^+$<br>26 u/e | $C_2H_3^+$<br>27 u/e | $C_2H_4^+$<br>28 u/e | $C_2H_5^+$<br>29 u/e |
|--------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1-Propen<br>$C_3H_6$     | 3.3<br>0.10        | 13.9<br>0.41         | 41.7<br>1.22         | 1.6<br>0.05          | 0                    |
| 1,3-Butadien<br>$C_4H_6$ | 5.3<br>0.1         | 29.1<br>0.55         | 68.1<br>1.28         | 45.5<br>0.85         | 1.2<br>0.02          |
| 1,2-Butadien<br>$C_4H_6$ | 3.2<br>0.07        | 16.9<br>0.39         | 61.8<br>1.43         | 30.0<br>0.69         | 0.5<br>0.02          |
| 2-Butyne<br>$C_4H_6$     | 0                  | 7.4<br>0.21          | 44.3<br>1.26         | 13.5<br>0.38         | 0.3<br>0.01          |

**Tabelle 3.9:** Häufigkeit von Fragment-Ionen der Moleküle, welche in der ersten Kolonne aufgeführt sind, relativ zum meist vorkommenden Fragment in [%] für Elektronenstossionisation bei 90 eV Elektronenenergie (nach NIST, 1990). Die zugehörigen partiellen Wirkungsquerschnitte sind in der Einheit [ $\pi a_0^2$ ] unter der Prozentangabe ebenfalls tabelliert. Bei den Fragmentbezeichnungen ist die jeweilige Massenzahl beigefügt.

Wiederum mit Hilfe des Auswertprogramms *synt.pas* können wir nun die Produktionsraten so variieren, dass Masse 27 u/e gefüllt wird, und die restlichen Massenkanäle im Bereich 24 u/e bis 30 u/e weitgehend unbeeinflusst bleiben. Es zeigt sich, dass die Ergänzung der bisher ermittelten Häufigkeiten mit  $Y(C_3H_6, 1\text{-Propen}) = 0.2\%$ ,  $Y(C_4H_6, 1,3\text{-Butadien}) = 0.2\%$ ,  $Y(C_4H_6, 1,2\text{-Butadien}) = 0.1\%$  und  $Y(C_4H_6, 2\text{-Butyne}) = 0.1\%$  die Messungen der Masse 27 u/e nahe am Kern erklären können. In Figur 3.5 im übernächsten Kapitel ist dies deutlich zu sehen.

### 3.5 Die Korrektur der Masse 30 u/e

Aus all diesen Überlegungen in den vorangegangenen Kapiteln können wir nun die Häufigkeiten in der Tabelle 3.10 zusammenfassen, welche wir aufgrund der Neutral- und Ionenspektren gefunden haben. Es handelt sich um provisorische Werte, welche wir nun verwenden, um die Messungen der Masse 30 u/e zu korrigieren. Erst am Ende der gesamten Iteration können wir die definitiv berechneten Produktionsraten angeben (Kapitel 3.6).

| Molekül                                      | Kernproduktionsrate $Q(A_i)/Q(H_2O)$ [%] |
|--|--|
| HCN  | ~ 0.2                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH             | ~ 0.7                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                | ~ 0.3                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                | ~ 0.3                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                | ~ 0.4                                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1-Propen)     | ~ 0.2                                    |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (1,3-Butadien) | ~ 0.2                                    |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (1,2-Butadien) | ~ 0.1                                    |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (2-Butyne)     | ~ 0.1                                    |

**Tabelle 3.10:** In dieser Arbeit hergeleitete relative Produktionsraten (provisorische Werte).

Es geht nun darum, die nötigen Korrekturen im Massenkanal 30 u/e vorzunehmen, um schlussendlich das Dichteprofil von H<sub>2</sub>CO zu erhalten. Um das Signal-zu-Rauschen Verhältnis in den Neutralspektren zu verbessern, addieren wir jeweils sechs aufeinanderfolgende Massenspektren in einem Format. Das verwendete Datenfile trägt den Namen 'ebheva-4.out'. Die grössten Beiträge von Fragment-Ionen, welche auch eine Masse von 30 u/e aufweisen, sind das Methanol- wie auch Ethanolfragment CHOH<sup>+</sup> sowie das unfragmentierte C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>-Ion, das vom Ethan her stammt. Um diese Anteile zu berechnen, bestimmen wir mit Hilfe der Beziehung (3.3) die Dichten des entsprechenden Moleküls bei denjenigen Distanzen, bei denen auch Messwerte der Masse 30 u/e vorliegen. Die Funktion (3.3) kann aus der Kontinuitätsgleichung für ein radial expandierendes Gas hergeleitet werden (Meier et al., 1993).

$$n(R) = \frac{Q(A_i)}{4\pi R^2 v(R)} e^{-\frac{\tau(R)}{\tau_{\text{eff}}}} \quad (3.3)$$

Dabei bedeuten  $n(R)$  die Moleküldichte und  $v(R)$  die radial abhängige Gasexpansionsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.2.1). Der Parameter  $\tau_{\text{eff}}$  bezeichnet die effektive Lebensdauer des entsprechenden Moleküls (vgl. dazu Kapitel 3.2.1). Wir verwenden für Methanol  $\tau_{\text{eff}} = 61'460$  s, für Ethanol  $\tau_{\text{eff}} = 45'420$  s sowie für Ethan  $\tau_{\text{eff}} = 59'687$  s. Die Werte stammen aus Huebner et al. (1992). Die Funktion  $\tau(R)$  gibt das in Kapitel 3.2.1 beschriebene Molekülalter an. Der Parameter  $Q(A_i)$  bezeichnet die absolute Kernproduktionsrate des Moleküls  $A_i$ . Mit Hilfe der partiellen Wirkungsquerschnitte (Tabelle 3.1 bis 3.7) lassen sich nun aus den Dichten die Anteile berechnen, welche bei der Neutralmessung des NMS in den Massenkanal 30 u/e fallen.

Zudem subtrahieren wir Isotopenbeiträge von C<sup>18</sup>O, DCO, H<sup>13</sup>CO sowie HC<sup>18</sup>O von der Zählrate der Masse 30 u/e (Isotopenverhältnisse nach Kapitel 3.2.1). Dazu nehmen wir an, dass die Massen 28 u/e aus CO<sup>+</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> respektive 29 u/e nur aus HCO<sup>+</sup> bestehen. Beiträge von N<sub>2</sub><sup>+</sup> werden vernachlässigt. Beiträge von NO werden ebenfalls vernachlässigt (Eberhardt

et al., 1987b; Geiss et al., 1991). Nach der Korrektur mit der relativen Detektor-Nachweisempfindlichkeit für  $\text{H}_2\text{CO}$  (sogenannter 'Yield', siehe Tabellenwerk von Meier, 1993b sowie Kapitel 2.1.6), erhalten wir die Dichte  $n$  für  $\text{H}_2\text{CO}$ , welche wir im weiteren mit  $n(\text{H}_2\text{CO})$  bezeichnen.

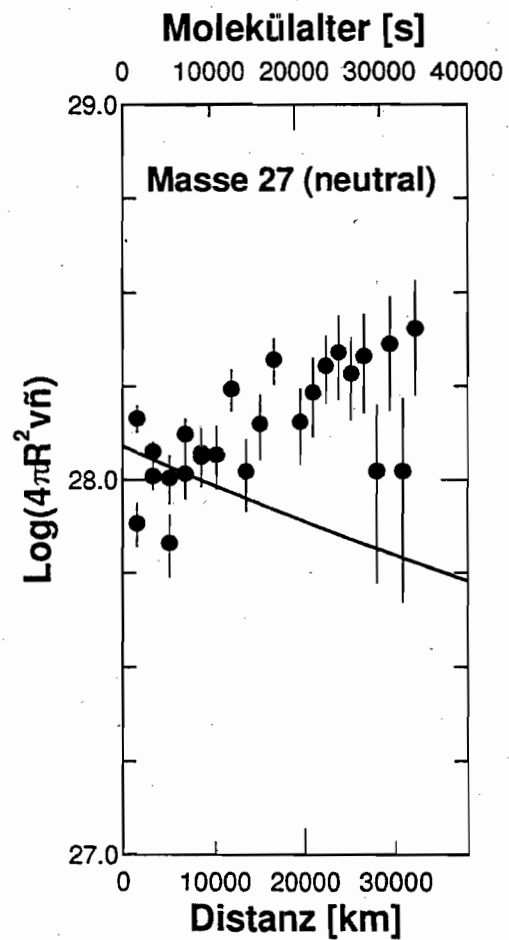
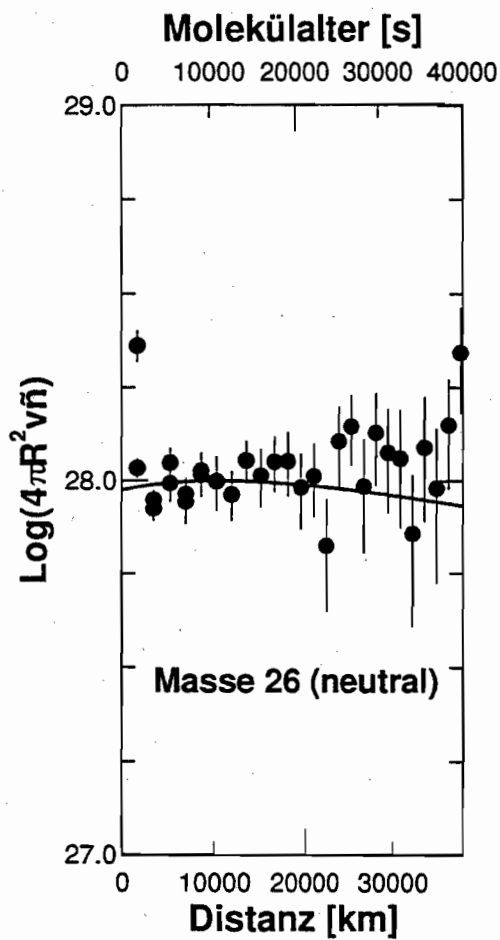
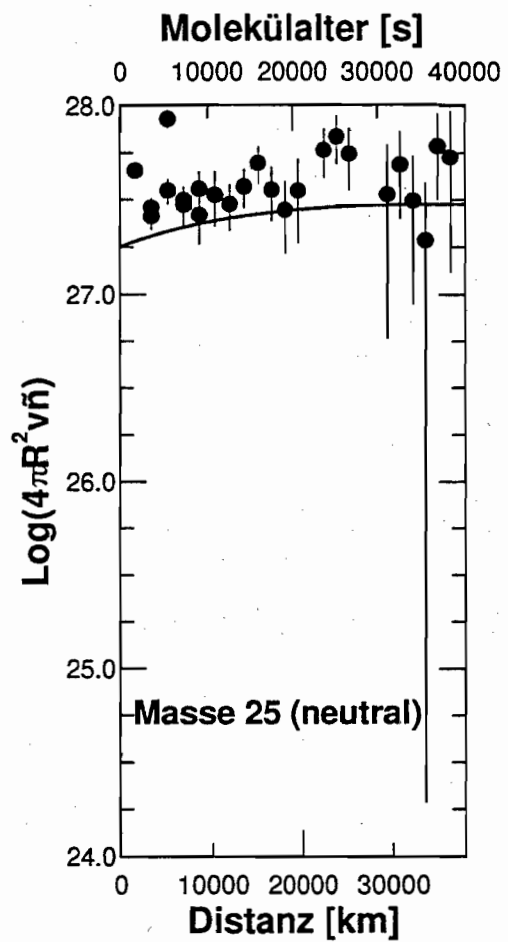
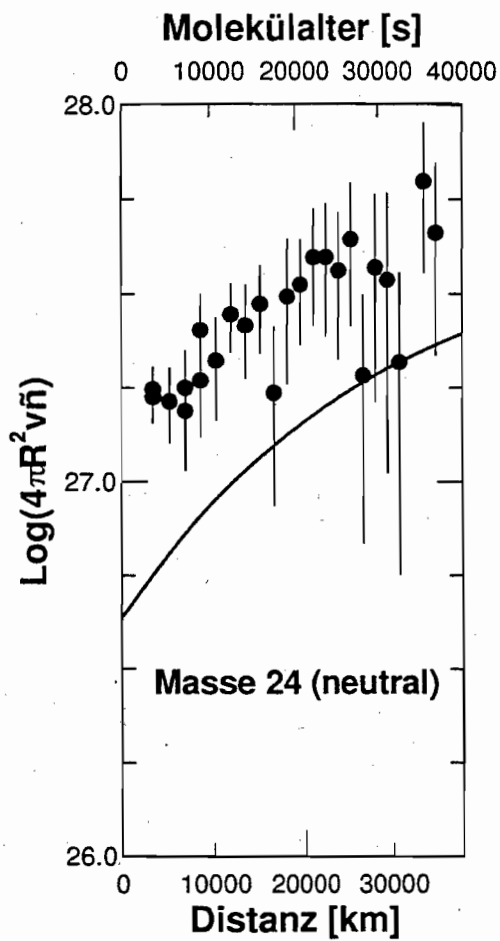
Wie wir bereits zu Beginn von Kapitel 3.4 geschrieben haben, müssen wir nun in allen bis anhin ausgeführten Rechnungen den soeben bestimmten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteverlauf implementieren. Durch Ändern der in Tabelle 3.10 aufgeführten Häufigkeiten können die gerechneten Dichteprofile so lange variiert werden, bis sie möglichst gut mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Die optimalste Lösung, welche wir mit den besprochenen Spezies erreichen können, ist im nächsten Kapitel zusammengefasst.

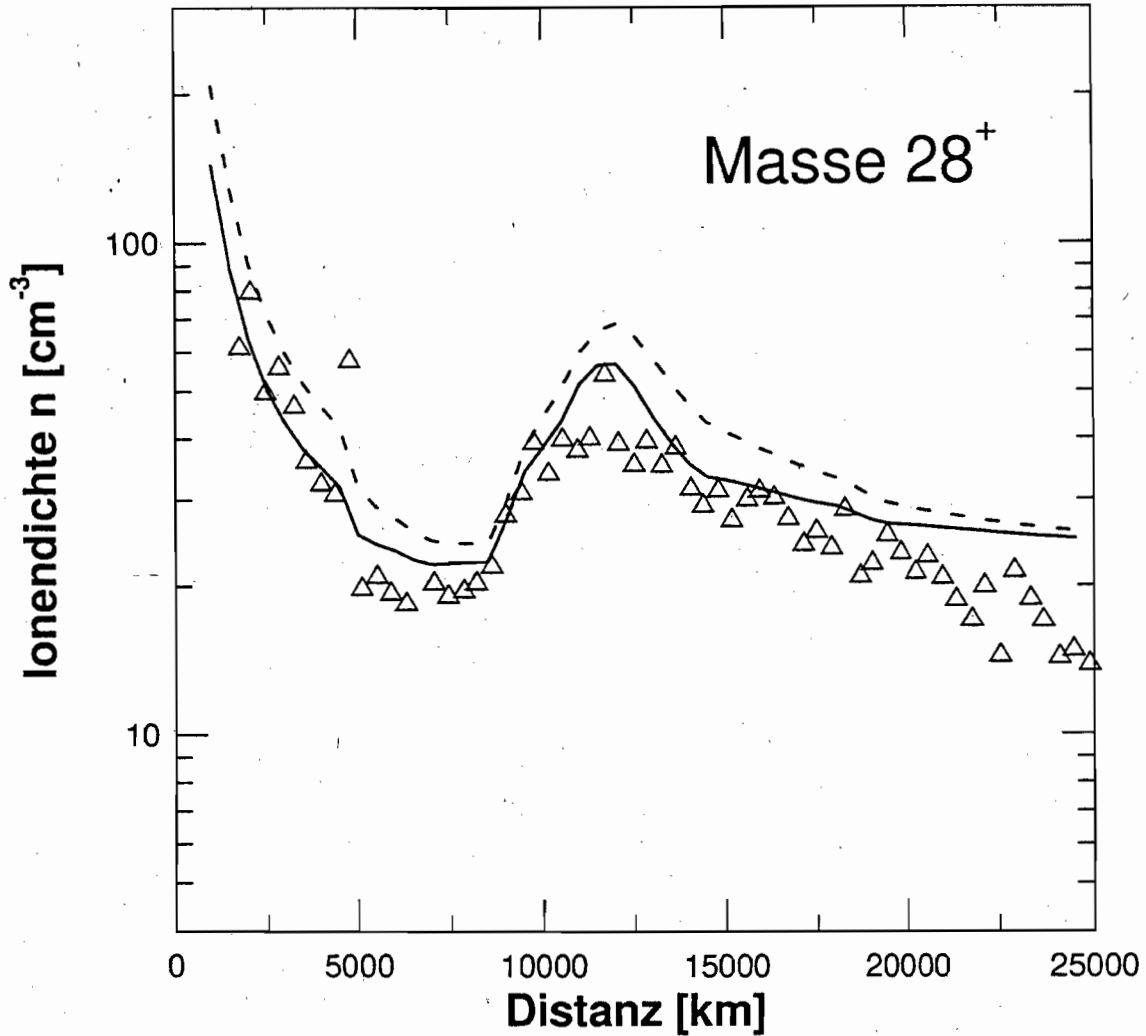
### 3.6 Zusammenfassung der Häufigkeiten und daraus berechnete Dichteprofile

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 3.4 erwähnt, gingen wir in all unseren Auswertungen iterativ vor. Da durch Photodissoziation und anschließender Ionisation aus  $\text{H}_2\text{CO}$  das Ion  $\text{CO}^+$  entstehen kann (vgl. folgendes Kapitel 3.7) und wir in Kapitel 3.4 als erste Näherung die unkorrigierten Messwerte der Masse 30 u/e als  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil interpretierten, müssen wir nun die Simulation für die Ionenmasse 28 u/e sowie alle folgenden Rechnungen wiederholen. Dazu setzen wir das soeben berechnete  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil im ionenchemischen Modell *co.pba* ein. Unter Einbezug aller in den vorderen Abschnitten diskutierten Moleküle konnten wir die folgenden Profile für Neutrale und Ionen rechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen. Die dazu verwendete Kernzusammensetzung ist in Tabelle 3.11 zusammengefasst. In Figur 3.5 sind die Neutralspektren der Massen 24 u/e bis 27 u/e dargestellt. Die Masse 28 u/e wird in Kapitel 3.9 diskutiert. Die Masse 28 u/e der Ionenspektren ist in Figur 3.6 gezeigt.

**Figur 3.5 a-d** (folgende Seite): Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Massen 24 u/e bis 27 u/e) des Gasmassenspektrums mit den gerechneten Profilen. Aufgetragen ist gegen die Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Die vorgegebene Kernzusammensetzung ist in Tabelle 3.11 zusammengefasst.







**Figur 3.6:** Vergleich des gemessenen  $28^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir aus dem ionenchemischen Modell *co.pba* erwarten. Die Kernzusammensetzung ist in Tabelle 3.11 erläutert. Aufgetragen ist gegen die kometozentrische Distanz  $R$ . Für die dissoziative Elektronenrekombination von  $\text{HCNH}^+$  wurde einerseits  $k = 3.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (gestrichelte Linie) und andererseits  $k = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  verwendet (ausgezogene Kurve).

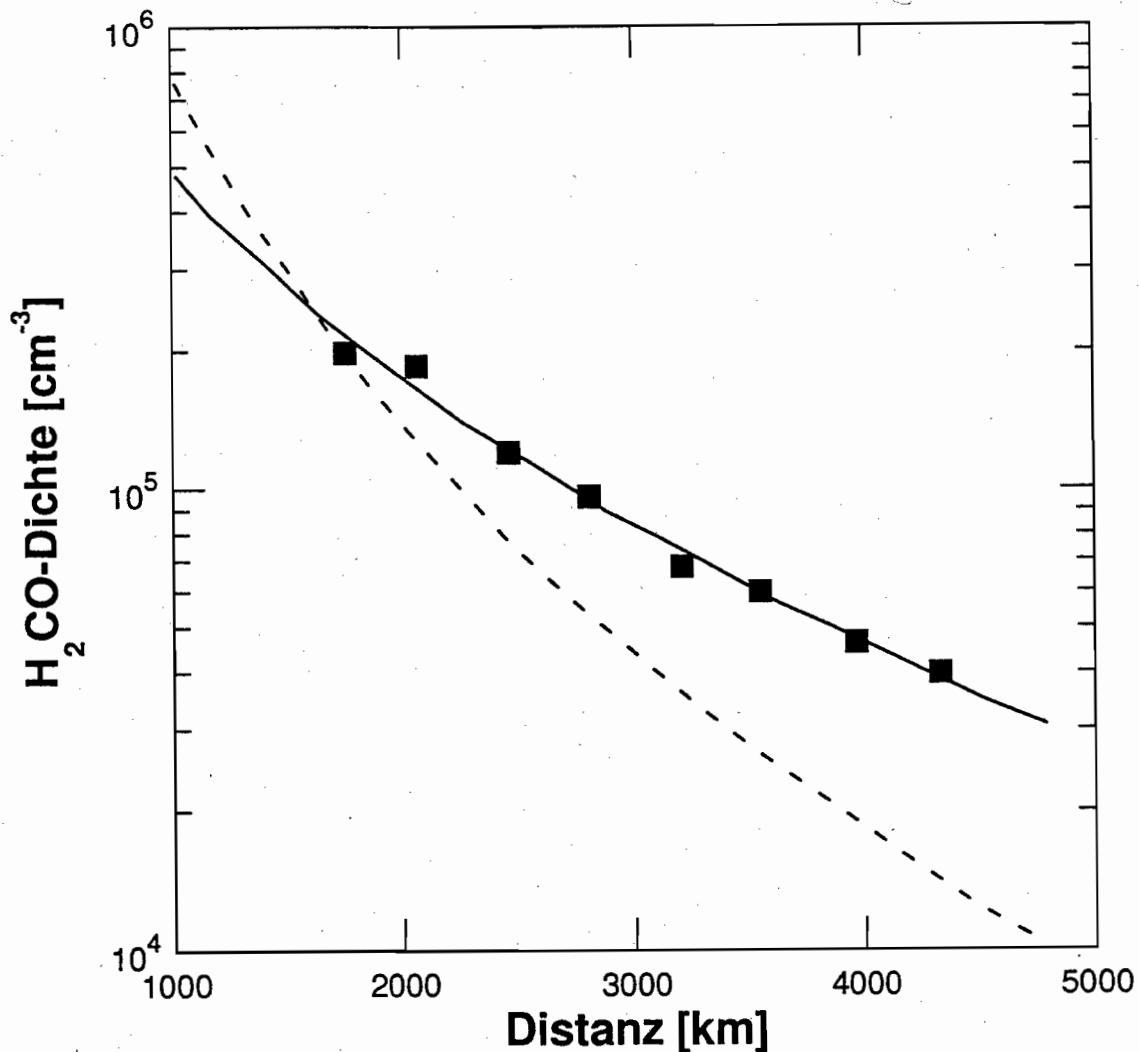
Wir sehen deutlich, dass die berechneten Dichten der Massen 24 u/e und 25 u/e nach wie vor unter den gemessenen liegen. Fragmente wie  $\text{C}_2^+$  und  $\text{C}_2\text{H}^+$  von weiteren hier nicht diskutierten Molekülen können hinzu kommen. Masse 26 u/e und in Kernnähe ebenfalls 27 u/e der Neutralen lassen sich mit den diskutierten Kohlenwasserstoffen sowie mit HCN sehr gut erklären. Auf die Masse 28 u/e werden wir in Kapitel 3.9 gesondert eingehen. Die Ionendichten der Masse 28 u/e geraten mit unseren Rechnungen stets zu hoch (gestrichelte Linie in Figur 3.6). Wenden wir uns aber nochmals der Reaktionskonstanten für die Elektronenrekombination von  $\text{HCNH}^+$  ( $k = 3.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , siehe Tabelle 3.8) zu und vergleichen sie mit derjenigen für  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $k = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), so stellen wir fest, dass die erst erwähnte Rate etwa 50 % tiefer liegt als die zweite. Schmidt et al. (1988) nehmen für ihre Modelle einen Schätzwert für die  $\text{HCNH}^+$ -Rekombination von  $k = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Erhöhen wir in unseren Rechnungen die

Rate für die  $\text{HCNH}^+$ -Rekombination um einen Faktor 2 auf  $k = 7.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  (in Bezug auf den Wert in Tabelle 3.8), so ergibt uns die Rechnung die ausgezogene Linie in Figur 3.6. Sie stimmt recht gut mit den Messungen überein. Wahrscheinlich unterschätzt der Wert  $k = 3.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  die Rekombination, so dass eine Rate in der Höhe derjenigen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  korrekt ist. Für alle weiteren Rechnungen verwenden wir die in Tabelle 3.11 zusammengefassten Häufigkeiten von P/Halley.

| Molekül                               | Kernproduktionsrate $Q(\text{A}_i)/Q(\text{H}_2\text{O})$ [%] |
|---------------------------------------|---|
| $\text{CH}_3\text{OH}$                | 1.7 (Eberhardt et al., 1994)                                  |
| $\text{CO}$                           | 3.5 (Eberhardt et al., 1987)                                  |
| $\text{CO}_2$                         | 3.0 (Krankowsky et al., 1986b)                                |
| $\text{H}_2\text{S}$                  | 0.41 (Eberhardt et al., 1994)                                 |
| $\text{NH}_3$                         | 1.5 (Meier et al., 1993)                                      |
| $\text{H}_2\text{CO}$                 | räumlich ausgedehnte Quelle wie in dieser Arbeit diskutiert   |
| $\text{HCN}$                          | 0.2   |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$       | 0.7   |
| $\text{C}_2\text{H}_2$                | 0.3   |
| $\text{C}_2\text{H}_4$                | 0.3   |
| $\text{C}_2\text{H}_6$                | 0.4   |
| $\text{C}_3\text{H}_6$ (1-Propen)     | 0.2   |
| $\text{C}_4\text{H}_6$ (1,3-Butadien) | 0.2   |
| $\text{C}_4\text{H}_6$ (1,2-Butadien) | 0.1   |
| $\text{C}_4\text{H}_6$ (2-Butyne)     | 0.1   |

**Tabelle 3.11:** Zusammenstellung der Produktionsraten, welche in den weiteren Rechnungen dieser Arbeit verwendet werden.

Meier et al. (1993) haben aus den  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ionendichten innerhalb der Kontaktfläche ein  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil mit einer Auflösung von etwa 400 km hergeleitet, welches in Figur 3.7 gezeigt ist. Die gestrichelte Linie beschreibt ein erwartetes Dichteprofil ohne ausgedehnte Quelle, welches wesentlich steiler verläuft als die ausgezogene Linie, die die Messpunkte interpoliert. Die Lebensdauer von Formaldehyd beträgt nur etwa 4000 s (vgl. Kapitel 3.7).



Figur 3.7: H<sub>2</sub>CO-Dichte innerhalb der Kontaktfläche, abgeleitet von der gemessenen H<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>-Ionendichte. Die gestrichelte Linie zeigt ein erwartetes Dichteprofil ohne räumlich ausgedehnte Quelle (aus Meier et al., 1993).

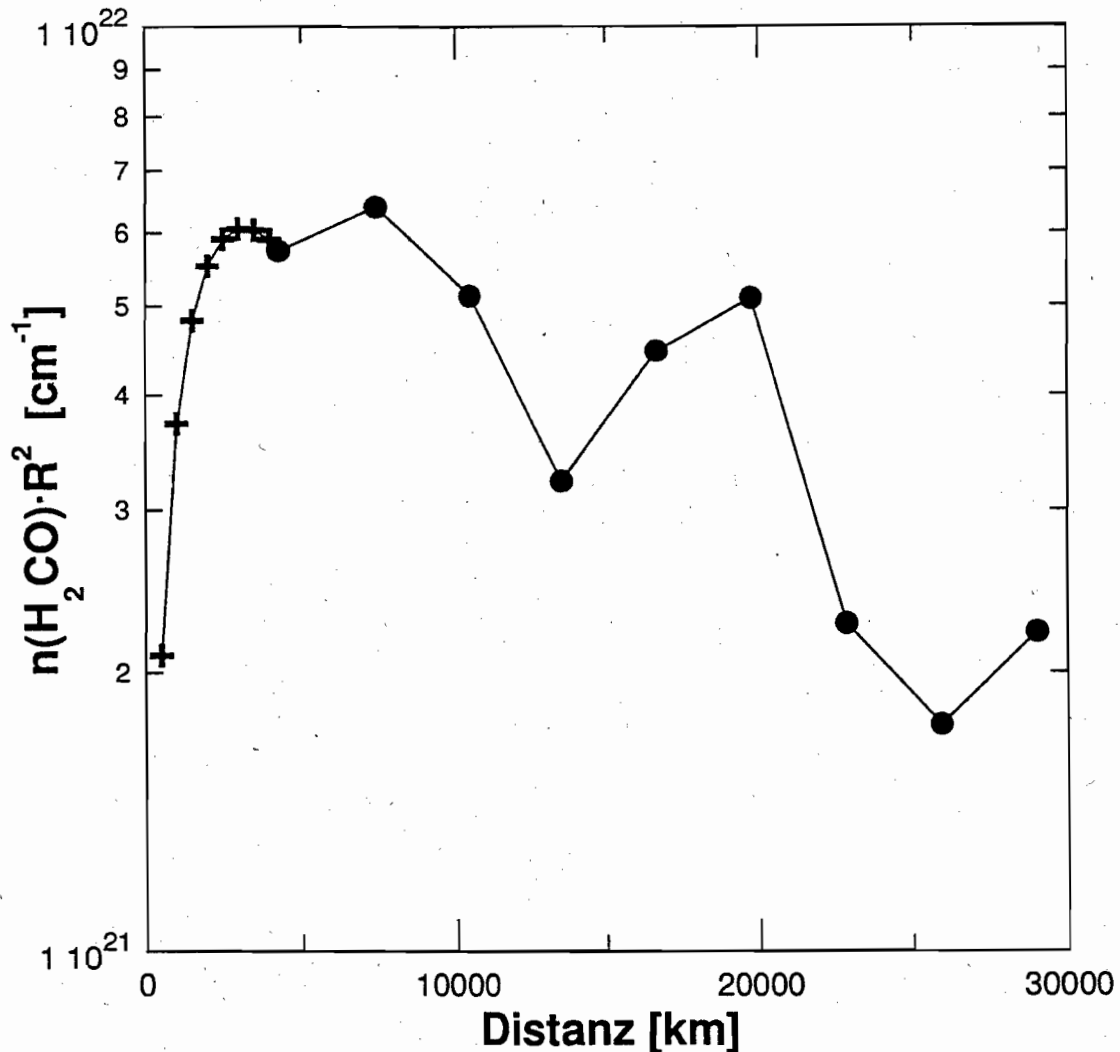
Wir vergleichen nun die H<sub>2</sub>CO-Dichten, welche einerseits aus dem Ionenmassenspektrum und andererseits aus dem Gasmassenspektrum bei einer kometozentrischen Distanz von 4284 km berechnet wurden:

aus Neutralspektrum (diese Arbeit):  $n(\text{H}_2\text{CO}) = 2.35 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$

aus Ionenspektrum (Meier et al., 1993):  $n(\text{H}_2\text{CO}) = 3.92 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$

arithmetischer Mittelwert:  $n(\text{H}_2\text{CO}) = (3.1 \pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$

Für die weitere Arbeit normieren wir die vom Gas- sowie Ionenmassenspektrum berechneten Dichten mit dem Faktor 1.33 respektive 0.80 auf deren arithmetischen Mittelwert. In Figur 3.8 sind die aus den gemessenen Neutraldaten der Masse 30 u/e hergeleiteten, normierten H<sub>2</sub>CO-Dichten  $n(\text{H}_2\text{CO})$  gegen die kometozentrische Distanz R aufgetragen (eingetragen mit Punkten). Die Kreuze geben ebenfalls normierte H<sub>2</sub>CO-Dichten an, welche aber von Meier et al. (1993) aus Ionenspektren berechnet wurden



**Figur 3.8:**  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil abgeleitet von Ionen- und Neutralspektren. Aufgetragen ist  $n(\text{H}_2\text{CO})R^2$  um der Gasexpansion Rechnung zu tragen. Die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten wurden mit Hilfe der Werte bei 4284 km normiert (siehe Text).

### 3.7 Die räumlich ausgedehnte $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle

Meier et al. (1993) zeigen auf Grund ihrer Auswertungen an Ionenspektren des NMS, dass für  $\text{H}_2\text{CO}$  eine räumlich ausgedehnte Quelle vorliegt. Sie geben eine totale  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion von 2.9 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  für die Region innerhalb der Kontaktfläche (bei 4660 km) an. Die Extrapolation zum Kometenkern ist verträglich mit einer Kernquellenproduktionsrate  $Y(\text{H}_2\text{CO})$  von 0 % - als obere Limite geben sie  $Y(\text{H}_2\text{CO}) = 0.4$  % an. Die Extrapolation der gemessenen ausgedehnten Quelle zu Distanzen grösser als die Kontaktfläche ergibt für P/Halley eine totale  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate von 3.8 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Meier et al. schätzen einen relativen Fehler ab, welcher kleiner als 35 % ist. Dieser stammt hauptsächlich von Fehlern in den gemessenen Dichten und Unsicherheiten in den Reaktionskonstanten. Die Autoren führen an, dass die Häufigkeit von 3.8 % eine untere Grenze der totalen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion darstellt.

Für eine sich radial ausdehnende Koma lässt sich mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung die Stärke  $q(R)$  für eine ausgedehnte Quelle eines Moleküls aus dem Dichteprofil berechnen. Die detaillierten Rechnungen sind bei Meier (1992) sowie bei Meier et al. (1993) zu finden.

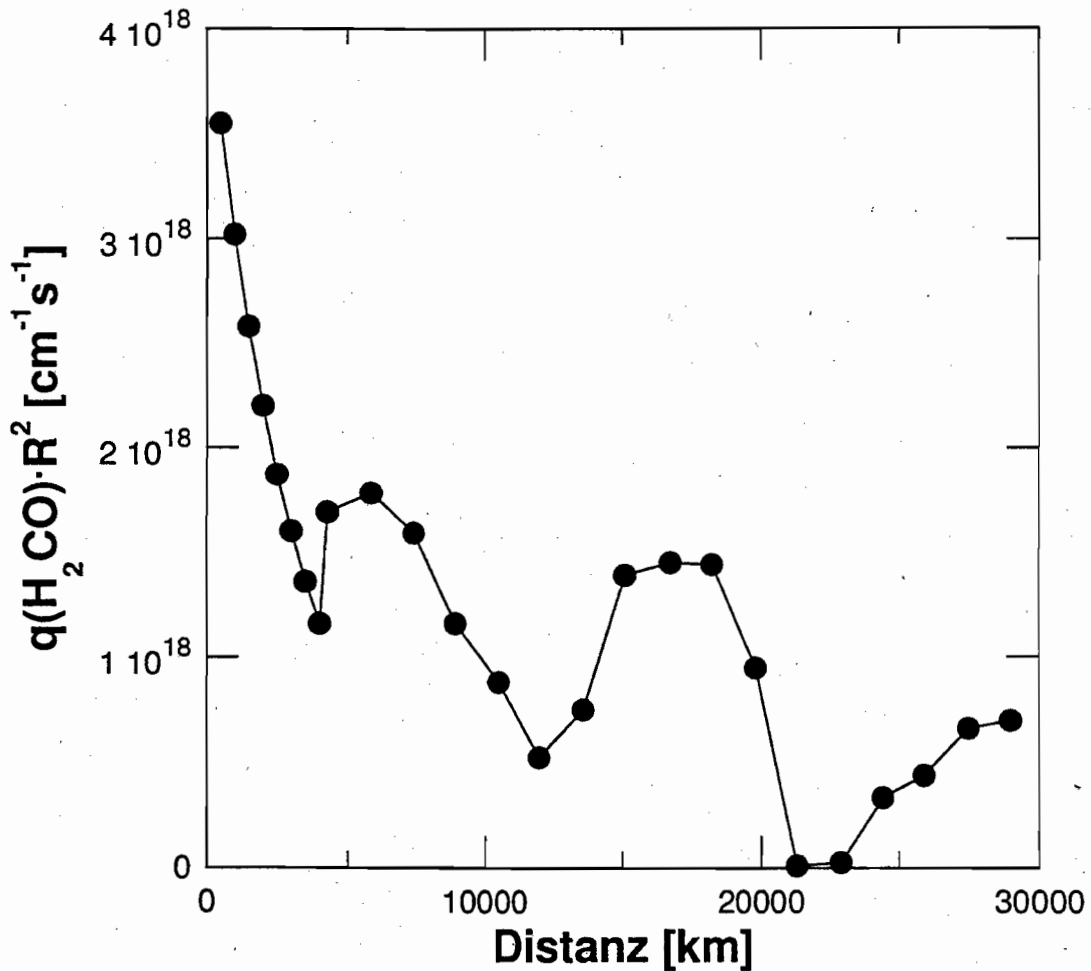
$$q(R) = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{d[n(R) \cdot v(R) \cdot R^2]}{dR} + k \cdot n(R) \quad (3.4)$$

Dabei beschreiben  $n(R)$  die Moleküldichte und  $v(R)$  die radial abhängige Expansionsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 3.2.1). Der Parameter  $k$  bezeichnet die Photodestruktionsrate des entsprechenden Moleküls für die ruhige und aktive Sonne (vgl. dazu Kapitel 3.2.1). Wir verwenden für die Photodissoziation von  $H_2CO$  dieselben Raten wie Meier et al. (1993). Die untenstehenden Reaktionskonstanten verstehen sich bei einer Distanz von 1 AU (vgl. auch Kapitel 3.2.1).

|                                   |     | ruhige Sonne                              | aktive Sonne                        |
|-----------------------------------|-----|---|-------------------------------------|
| $H_2CO + hv \rightarrow H_2 + CO$ | (1) | $k_1 = 8.80 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $8.80 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| $H_2CO + hv \rightarrow H + HCO$  | (2) | $k_2 = 9.33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $9.33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| $H_2CO + hv \rightarrow 2H + CO$  | (3) | $k_3 = 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $3.00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |

Die totale, effektive Rate für die Photodissoziation von  $H_2CO$  ergibt sich demnach durch Addition der drei Konstanten  $k_{\text{tot,eff}} = k_1 + k_2 + k_3 = 2.48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bei der Distanz Sonne-P/Halley von 0.902 AU und  $\kappa = 0.21$ , wobei  $\kappa$  die Sonnenaktivität zum Zeitpunkt des GiottoVorbeifluges an P/Halley angibt (vgl. dazu Meier et al., 1994). Diese Reaktionskonstante entspricht einer effektiven Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}} = 1/k_{\text{tot,eff}} = 4026 \text{ s}$ . Für die totale Photoionisationsrate verwenden wir die Werte aus Huebner et al. (1992), welche sie mit  $k = 7.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (1 AU, ruhige Sonne) respektive  $k = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (1 AU, aktive Sonne) angeben.

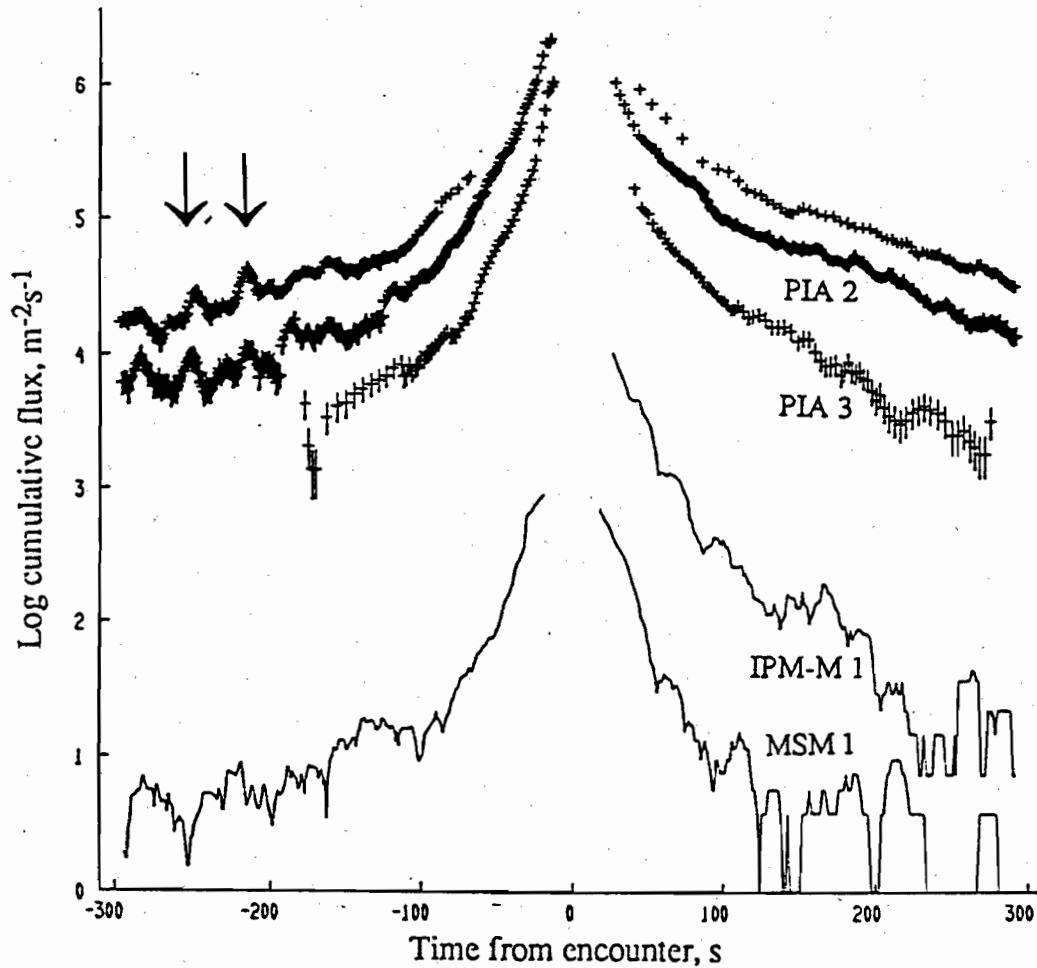
Mit Hilfe der gemessenen  $H_2CO$ -Dichten, den soeben diskutierten Photodestruktionsraten sowie der Beziehung (3.4) lässt sich die Stärke  $q(R)$  für  $H_2CO$  und deren radialen Verlauf herleiten. Figur 3.9 zeigt die Quellenstärke  $q(H_2CO, R)$  der ausgedehnten  $H_2CO$ -Quelle. Geplottet ist  $q(H_2CO, R)R^2$ , um der Gasexpansion Rechnung zu tragen. Innerhalb der Kontaktfläche basieren die Werte auf den Auswertungen von Meier et al. (1993). Ausserhalb beruhen die  $q(H_2CO, R)$ -Werte auf den gemessenen  $H_2CO$ -Dichten, welche in Kapitel 3.6 diskutiert werden.



**Figur 3.9:** Stärke  $q(\text{H}_2\text{CO},R)$  der ausgedehnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle. Geplottet ist  $q(\text{H}_2\text{CO},R)R^2$ , um der Gasexpansion Rechnung zu tragen.

Der Anstieg der Quellenstärke  $q(\text{H}_2\text{CO},R)$  bei etwa 15'000 km ist korreliert mit einer vergrößerten lokalen Staubbichte. McDonnell et al. (1989) haben an Bord von Giotto mit Hilfe des Flugzeitmassenspektrometers PIA (Particulate Impact Analyser Experiment) und des DID (Dust Impact Detector) die Flussraten von Staubkörnern im Massenbereich  $10^{-5}$  kg bis  $10^{-19}$  kg gemessen. In Figur 3.10 ist die Flussrate versus der Annäherungszeit der Giotto-Sonde zum Kometenkern aufgetragen (die Zeit  $t = 0$  s entspricht der nächsten Annäherung von Giotto zum Kern). Die drei Kurven zeigen die Messungen mit dem PIA-Experiment für die Massen  $\sim 1 \cdot 10^{-18}$ ,  $\sim 5 \cdot 10^{-17}$  und  $\sim 5 \cdot 10^{-15}$  kg in den drei Messmoden PIA 1, 2 respektive 3. Die ersten beiden Massen entsprechen einer Korngröße von etwa  $0.1 \mu\text{m}$ , die dritte Masse einer Größe von  $\sim 1 \mu\text{m}$ , unter der Annahme, dass die Dichte der Körner  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt (McDonnell et al., 1991). Die Anstiege bei PIA 1 und 2 sind deutlich zu den Zeitpunkten  $t \approx -253$  s und  $t \approx -218$  s zu erkennen, wobei die beiden Zeiten den kometozentrischen Distanzen 17'300 km bzw. 14'900 km entsprechen. Die Korrelation zwischen dem Anstieg der Staubbichte mit einer Korngröße kleiner  $1 \mu\text{m}$  und dem Anstieg der lokalen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate erhärtet die Idee, dass der Staub als räumlich ausgedehnte Quelle für Formaldehyd dient (vgl. dazu Kapitel 3.9). Dieser Zusammenhang wurde bereits von Meier et al. (1993) diskutiert.





**Figur 3.10:** PIA-Messungen der Staubflussraten von P/Halley. Aufgetragen ist die Flussrate versus der Annäherungszeit der Giotto-Sonde zum Kometenkern. Die Zeiten  $t \approx -253$  s sowie  $-218$  s (mit Pfeilen bezeichnet) entsprechen den kometozentrischen Distanzen 17'300 km respektive 14'900 km. Die drei Messkurven beschreiben die Moden PIA 1 bis 3, welche Messungen der Kornmassen  $\sim 10^{-18}$ ,  $\sim 5 \cdot 10^{-17}$  respektive  $\sim 5 \cdot 10^{-15}$  kg entsprechen (entnommen und adaptiert aus McDonnell et al., 1989)

Durch die Integration von  $4\pi R^2 q(H_2CO, R)$  über einen Distanzbereich von  $R_1$  nach  $R_2$  erhält man die totale und relative Produktionsrate (relativ zu  $H_2O$ )  $Q_e(H_2CO, R_1, R_2)$  bzw.  $Y_e(H_2CO, R_1, R_2)$ . Diese Bezeichnungen sind auch aus Meier et al. (1993) übernommen.

$$Q_e(H_2CO, R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} dr 4\pi r^2 q(H_2CO, r) \quad (3.5)$$

respektive

$$Y_e = \frac{Q_e(H_2CO, R_1, R_2)}{Q(H_2O)} \quad (3.6)$$

Wir beschreiben den Verlauf der gemessenen Werte  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  intervallweise mit analytischen Funktionen, welche wir im jeweiligen Intervall mit Hilfe der Methode des kleinsten Abstandsquadrates ermitteln. Dies dient uns dazu, das Integral (3.5) im Distanzbereich zwischen  $R_1 = 0$  km (extrapoliert bis zum Kern) und  $R_2 = 25'000$  km kometozentrischer Distanz numerisch auszuwerten. Wir erhalten für die totale Produktion an Formaldehyd ein  $Q_e(\text{H}_2\text{CO}, 0 \text{ km}, 25'000 \text{ km}) = 4.1 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$ . Dies entspricht einer relativen Produktionsrate (rel. zu Wasser)  $Y_e = 7.5 \%$ , wobei eine Wasserproduktionsrate von  $Q(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-1}$  vorausgesetzt wird (Krankowsky et al., 1986b).

### 3.8 $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profil abgeleitet aus den gemessenen $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten

Um aus den gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten den Verlauf des  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profils herzuleiten und mit den gemessenen Ionendichten der Masse 31 u/e zu vergleichen, wenden wir das ionenchemische Modell *co.pba* an, welches in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist. Innerhalb der Kontaktfläche beschreiben wir die ausgedehnte  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle mit der analytischen Funktion gemäss Meier et al. (1993), wobei wir alle berechneten Werte mit dem Normierungsfaktor 0.80 multiplizieren (vgl. dazu Kapitel 3.6). Ausserhalb der Kontaktfläche implementieren wir das gemessene  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil zur Simulation der ausgedehnten Quelle (gemäss Figur 3.8). Damit die Auswertung bei beliebigen Distanzen zwischen 0 und 25'000 km möglich ist, interpolieren wir die gemessenen Werte multipliziert mit dem Quadrat der entsprechenden kometozentrischen Distanz linear.

| Reaktion  | Reaktionskonstante bei $T = 300\text{K}$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ] | relativer Beitrag bei |           |
|---|---|-----------------------|-----------|
|   |   | 6'000 km              | 18'000 km |
| <b>Produktion:</b>  |   |                       |           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ | $2.8 \cdot 10^{-9}$   | 51.9 %                | 40.2 %    |
| $\text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}$                   | $2.9 \cdot 10^{-9}$   | 22.5 %                | 35.9 %    |
| $\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H} + e^-$                    | $1.2 \cdot 10^{-7}$   | 5.9 %                 | 4.2 %     |
| $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^+ + \text{OH}$          | $6.6 \cdot 10^{-10}$  | 5.6 %                 | 4.2 %     |
| <b>Verlust:</b>   |   |                       |           |
| $\text{H}_3\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$                         | $2.5 \cdot 10^{-7}$   | 27.9 %                | 12.2 %    |
| $\text{H}_3\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{H}$                          | $2.5 \cdot 10^{-7}$   | 27.9 %                | 12.2 %    |
| $\text{H}_3\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$                            | $2.5 \cdot 10^{-7}$   | 27.9 %                | 12.2 %    |
| $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | a)  | 12.1 %                | 62.0 %    |

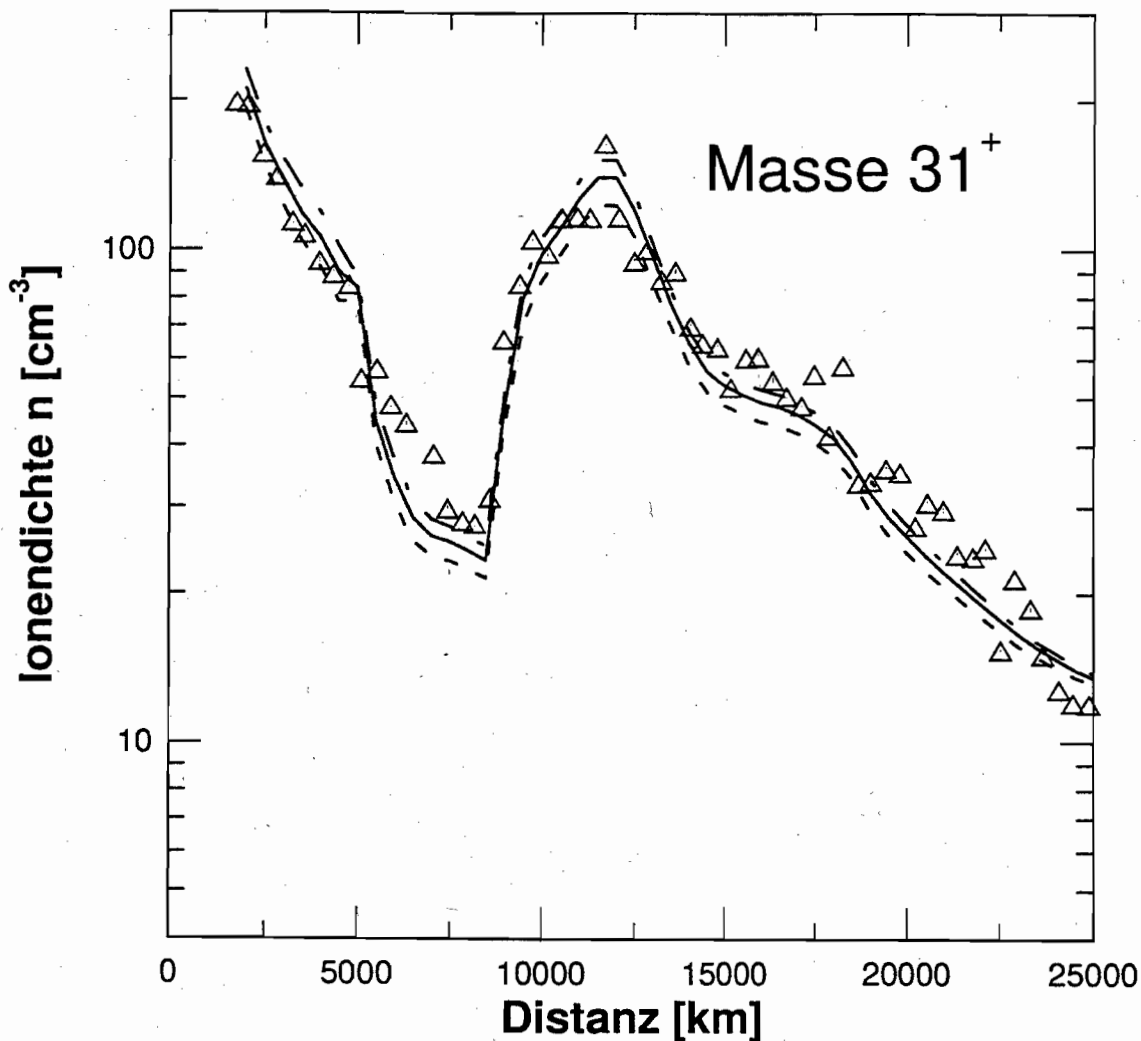
a) Reaktion ist endotherm; Ansatz zur Berechnung der Reaktionskonstanten ist im Text erklärt.

**Tabelle 3.12** (vordere Seite): Liste der wichtigsten Reaktionen zum Aufbau und zum Verlust von  $\text{H}_3\text{CO}^+$ . Die gewählten Raten sind im Text diskutiert.

Die grösste Unsicherheit im ionenchemischen Modell zur Berechnung der  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Dichten aus den gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten ist die limitierte Genauigkeit, mit welcher die Reaktionskonstanten bekannt sind. Gemessene Reaktionskonstanten für Ionen-Molekül-Reaktionen haben typische Fehler von 10 bis 30 % (vgl. Anicich & Huntress, 1986). In Tabelle 3.12 sind die vier wichtigsten Produktions- sowie Verlustreaktionen für das  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ion aufgelistet.

Die Produktion von  $\text{H}_3\text{CO}^+$  ist dominiert durch den Protonentransfer zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{CO}$ . Für diese Reaktion fanden wir in der Literatur zwei Messungen. Die eine stammt von Fehsenfeld et al. (1978), welche ein  $k = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  veröffentlichen. Tanner et al. (1979) geben eine Konstante von  $3.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  an, welche mit einer Ungenauigkeit von etwa 25 % behaftet ist. Anicich & Huntress (1986) nehmen in ihrem Tabellenwerk einen gewichteten Mittelwert aus den beiden Messungen von  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  auf. Berechnen wir die Kollisionsrate nach ADO theoretisch, so erhalten wir für diese Reaktion ein  $k_c = 2.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Da diese Reaktion einerseits für die Produktion andererseits aber auch für den Verlust von  $\text{H}_3\text{CO}^+$  (siehe Kapitel 3.8.1 für die endotherme Rückwärtsreaktion) wichtig ist, studieren wir kurz den Einfluss der Reaktionskonstanten auf das gerechnete Ionenprofil. Für alle folgenden Rechnungen, bei denen die verschiedenen Raten diskutiert werden, gehen wir von den Reaktionskonstanten gemäss Tabelle 3.12 aus. In den Figuren 3.11 bis 3.14 sind diese Simulationen jeweils mit der ausgezogenen Linie dargestellt.

**Figur 3.11** (folgende Seite): Vergleich des gemessenen  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir vom gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil erwarten. Gezeigt sind drei Simulationsrechnungen mit jeweils unterschiedlichen Reaktionskonstanten für die Protonentransferreaktion  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (Details siehe Text).



In Figur 3.11 sind drei Simulationsrechnungen mit jeweils unterschiedlichen Reaktionskonstanten für die diskutierte Protonentransferreaktion dargestellt. Die offenen Dreiecke geben die gemessenen Ionendichten mit Masse 31 u/e an. Sie sind gegen die kometozentrische Distanz aufgetragen. Es wird angenommen, dass nur  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ionen zum Ionenspektrum der Masse 31 u/e beitragen (vgl. dazu Geiss et al., 1991; Meier 1992, Meier et al., 1993). Gestrichelt dargestellt ist die Rechnung mit der niedrigsten Konstanten nach Fehsenfeld et al. (1978); die strichpunktierte Linie zeigt die Simulation mit der gemessenen Rate von Tanner et al. (1979). Der Mittelwert der beiden gemessenen Konstanten wurde bei der Simulation verwendet, welche mit der ausgezogenen Linie dargestellt ist. Ausserhalb der Kontaktfläche liegt einzig die Rechnung mit der Konstanten  $k = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  tiefer als die Messwerte. Innerhalb der Kontaktfläche kommt nur die strichpunktierte Kurve ( $k = 3.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) über den Messwerten zu liegen. Für die weitere Rechnung verwenden wir den arithmetischen Mittelwert der beiden Messungen  $k = 2.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , welcher sehr nahe bei der ADO-Kollisionsrate liegt.

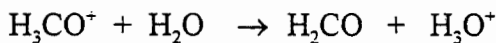
Die Reaktion von  $\text{CH}_2^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurde von Smith & Adams (1977), Karpas et al. (1978) sowie von Huntress et al. (1980) gemessen. Smith & Adams publizieren eine Rate  $k = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , die beiden anderen Publikationen geben einen wesentlich tieferen Wert von  $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Berechnen wir wiederum die theoretische Kollisionsrate nach ADO für diese Reaktion, so erhalten wir ein  $k_c = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Wir favorisieren im folgenden den höheren Messwert, der näher bei der theoretisch ermittelten Konstanten liegt. Das entsprechende Verhältnis hat somit den Wert  $k(300)/k_c = 1.16$ . Die Rate für die dissoziative Photoionisation

von Methanol stammt von Huebner et al. (1992). Die Reaktionsrate der Protonentransferreaktion von  $\text{H}_2\text{O}^+$  mit  $\text{H}_2\text{CO}$  wurde von Karpas & Huntress (1978) mit einer Genauigkeit von etwa 10 % bestimmt (vgl. Anicich & Huntress, 1986). Unsicherheiten in den beiden zuletzt erwähnten Reaktionen haben wenig Einfluss auf die Produktion von  $\text{H}_3\text{CO}^+$ , da diese beiden Reaktionen nur wenig beteiligt sind.

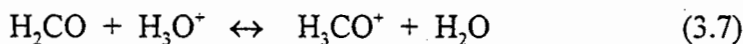
Die Verlustreaktionen von  $\text{H}_3\text{CO}^+$  sind dominiert durch die dissoziative Rekombination sowie durch den Protonentransfer mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei 6'000 km überwiegt die dissoziative Rekombination, bei 18'000 km hingegen wird der Protonentransfer wichtig. Im folgenden diskutieren wir diese beiden Reaktionen, da die Reaktionskonstanten sowie deren Temperaturabhängigkeit schlecht bekannt sind.

### 3.8.1 Die Protonentransferreaktion $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+$

Um die Reaktion



zu diskutieren, betrachten wir das Gleichgewicht:



Die Reaktionskonstante für die Vorwärtsreaktion (von links nach rechts) bezeichnen wir mit  $k_f$ , diejenige für die Rückwärtsreaktion mit  $k_b$ . Die Vorwärtsreaktion ist exotherm und wurde im vorigen Kapitel ausführlich diskutiert. Die Rückwärtsreaktion ist endotherm mit  $\Delta H \approx -0.25$  eV. Der Parameter  $\Delta H$  bezeichnet die Enthalpie der Reaktion und berechnet sich mit Hilfe der entsprechenden Protonenaffinitäten aus Lias et al. (1984). Die Reaktionskonstante  $k_b$  ist somit temperaturabhängig und bei den vorliegenden Temperaturen langsamer als die Kollisionsrate  $k_c = 2.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Anicich, 1995). Wir verwenden die in Kapitel 3.2.2 beschriebene effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$ . Karpas et al. (1978) haben die Reaktionskonstante  $k_b = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  mit Hilfe der ICR (Ion Cyclotron Resonance Methode) bestimmt. Adams et al. (1978) geben für die gleiche Reaktion eine Konstante  $k_b = 3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, wobei sie sie mit der SIFT-Technik gemessen haben (Selected Ion Flow Tube). Anicich (1995) schreibt, dass die beiden Konstanten wahrscheinlich zu gross sind, da es sehr schwierig ist, die Reaktion im thermischen Gleichgewicht ablaufen zu lassen. Zudem können angeregte Zustände der Reaktionspartner die Rate  $k_b$  stark vergrössern.

Für die Vorwärtsreaktion werden wir die gleiche Temperaturabhängigkeit verwenden, wie sie Eberhardt & Krankowsky (1995) beschreiben. Sie beruht im wesentlichen auf der ADO-Theorie (Average Dipole Orientation Theory), welche bei Su & Bowers (1973a) nachzulesen ist.

Für die Rate der Rückwärtsreaktion  $k_b$  verwenden wir den Ansatz aus der Thermodynamik

$$k_b = k_f \cdot e^{\frac{-\Delta H}{kT}} \quad (3.8)$$

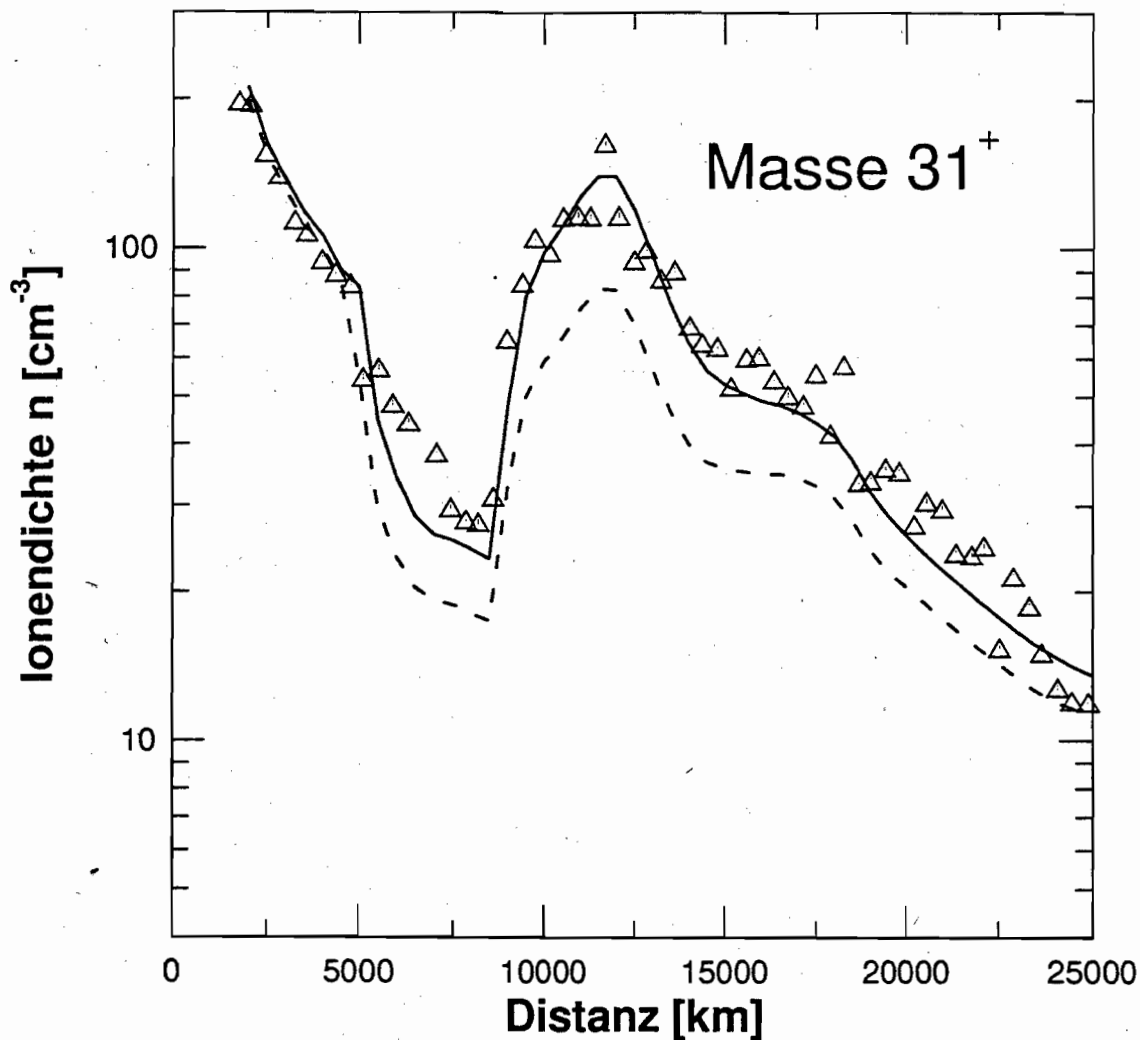
der bspw. bei Atkins (1990) beschrieben ist. Anstelle von  $\Delta H$  setzen wir den Wert 0.25 eV ein. Für  $k_f$  wird die nach Eberhardt & Krankowsky temperaturkorrigierte Konstante eingesetzt. Die folgende Tabelle 3.13 zeigt die Größenordnungen der Reaktionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur [K] | Vorwärtsrate $k_f$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] | Rückwärtsrate $k_b$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] |
|----------------|--|---|
| 200            | $3.2 \cdot 10^{-9}$                                | $1.6 \cdot 10^{-15}$                                |
| 298            | $2.8 \cdot 10^{-9}$ <sup>††)</sup>                 | $1.8 \cdot 10^{-13}$                                |
| 1'000          | $2.1 \cdot 10^{-9}$                                | $1.0 \cdot 10^{-10}$                                |
| 5'000          | $1.6 \cdot 10^{-9}$                                | $8.8 \cdot 10^{-10}$                                |
| 10'000         | $1.5 \cdot 10^{-9}$                                | $1.1 \cdot 10^{-9}$                                 |

<sup>††)</sup> Mittelwert aus gemessenen Raten (siehe Text)

**Tabelle 3.13:** Reaktionsraten für die Vor- respektive Rückwärtsreaktion von (3.7) bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit für  $k_f$  wurde nach Eberhardt & Krankowsky (1995) mit Hilfe der ADO-Theorie gerechnet. Die Konstante  $k_b$  ist aus dem entsprechenden  $k_f$  mit dem Ansatz (3.8) berechnet. Innerhalb der Kontaktfläche rechnen wir mit typischerweise  $T_{\text{eff}} \approx 300$  K; bei 20'000 km beträgt  $T_{\text{eff}} \approx 6'000$  K.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können angeregte Zustände des  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ions die Rückwärtsreaktionsrate  $k_b$  um etwa einen Faktor 1000 vergrößern (Adams et al., 1978; Karpas et al., 1978; Anicich, 1995). Wir haben mit unserem ionenchemischen Modell den Einfluss der angeregten Zustände und der damit verbundenen höheren Rate  $k_b$  untersucht. Das Resultat ist in Figur 3.12 dargestellt. Wiederum sind die gemessenen  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Dichten versus der kometozentrischen Distanz aufgetragen (offene Dreiecke). Wir gehen von den diskutierten Konstanten aus, wie sie in Tabelle 3.12 zusammengefasst sind. Die Simulation ist in der Figur mit der ausgezogenen Linie dargestellt. Wir nehmen nun an, dass 50 % der kometären  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ionen angeregt sind und eine höhere Verlustrate von  $k_b = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  besitzen (gemessener Wert von Karpas et al., 1978). Meier et al. (1993) sowie Eberhardt & Krankowsky (1995) verwenden denselben Wert, wobei wir im Gegensatz zu ihnen die Temperaturabhängigkeit nach ADO ebenfalls für diese Reaktion implementiert haben. Die entsprechende Rechnung ist in Figur 3.12 mit der gestrichelten Linie gezeigt. Innerhalb der Kontaktfläche stimmen die beiden Kurven recht gut überein. Ausserhalb der Kontaktfläche liegt die gestrichelte Kurve stets etwas tiefer als die Simulationsergebnisse mit den Konstanten nach Tabelle 3.12 und ebenfalls tiefer als die gemessenen Dichten.



**Figur 3.12:** Vergleich des gemessenen  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir vom gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil erwarten. Die Rechnung, dargestellt anhand der ausgezogenen Linie basiert auf den Konstanten nach Tabelle 3.12. Die gestrichelte Linie zeigt eine Simulation, welche annimmt, dass sich 50 % der kometären  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ionen in angeregtem Zustand befinden. Für die Reaktionen mit den angeregten Reaktionspartnern verwenden wir die gemessene Reaktionskonstante  $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  nach Karpas et al. (1978).

### 3.8.2 Dissoziative Elektronenrekombination von $\text{H}_3\text{CO}^+$

Es ist keine Messung für die Reaktionskonstante der dissoziativen Elektronenrekombination



verfügbar. Gestützt auf Resultate von vergleichbaren Molekülonen schätzen Prasad & Huntress (1980) die totale Reaktionskonstante bei 300 K auf  $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Sie geben für die drei möglichen Dissoziationskanäle (vgl. Tabelle 3.12) gleiche Wahrscheinlichkeiten an. Geiss et al. (1991) schätzen in ihrer Arbeit eine totale Rekombinationsrate für obige Reaktion von  $10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  ab.



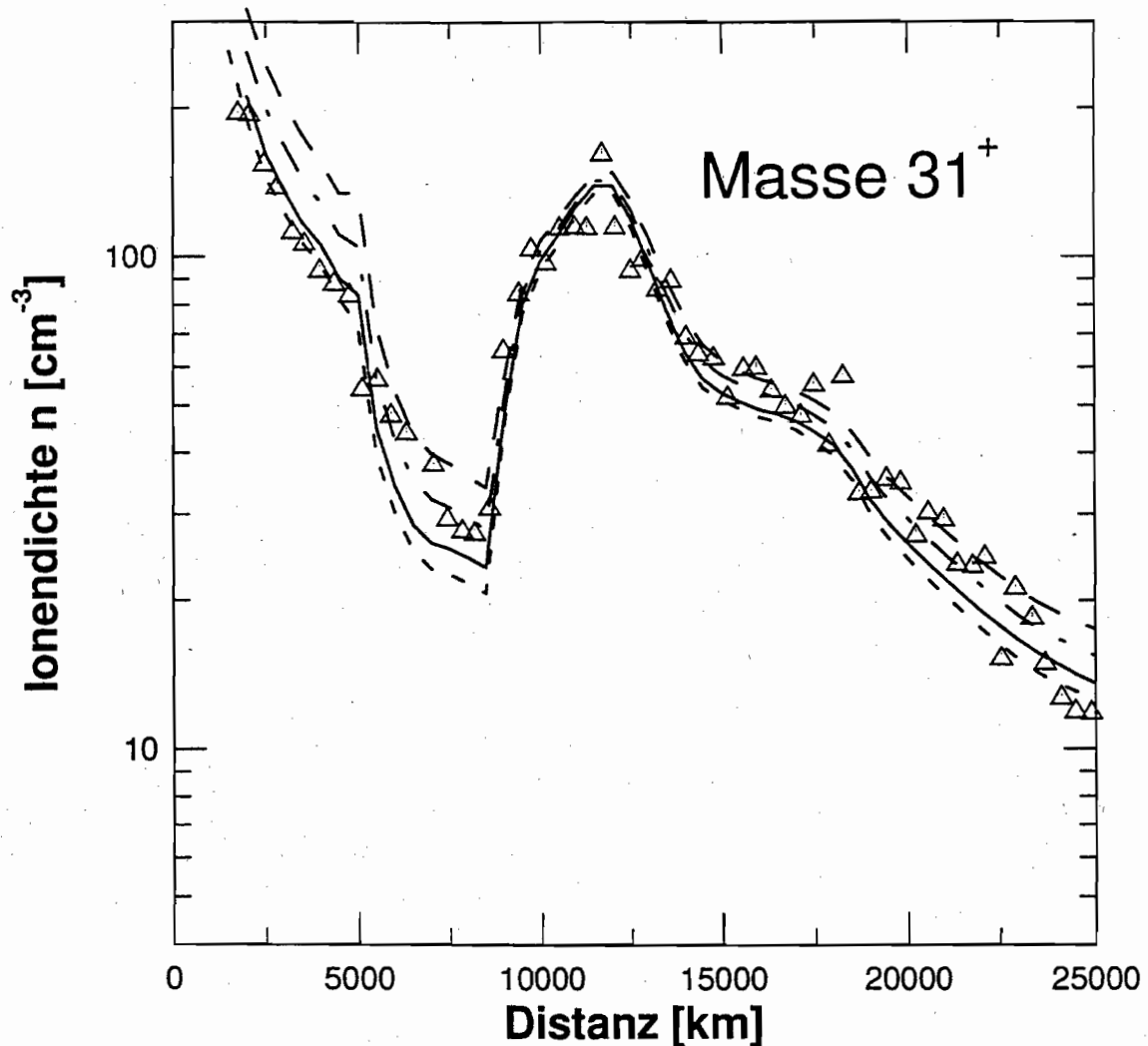
Die Rekombinationsrate für die meisten 2-atomigen Ionen zeigen eine annähernd  $T_e^{-0.5}$ -Abhängigkeit, wobei  $T_e$  die Elektronentemperatur bezeichnet. Dies gilt bis zu sehr hohen Temperaturen (Mitchell, 1990). Mehratomige Ionen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit für Temperaturen unter 1000 K. Bei höheren Temperaturen haben mehratomige Ionen vielfach einen stärkeren Abfall als  $T_e^{-0.5}$  (Heppner et al., 1976; DuBois et al., 1978; Mul et al., 1983). Wir nehmen für die dissoziative Rekombination von  $H_3CO^+$  die gleiche Temperaturabhängigkeit an, wie die gemessene für  $NH_4^+$  gemäss DuBois et al. (1978). Sie ist mit der zusammengesetzten Funktion (3.9 und 3.10) beschrieben, wobei diese auf  $T_e = 300$  K normiert ist. Wir verwenden das Elektronentemperaturprofil, wie es Eberhardt & Krankowsky (1995) bestimmten. Für Simulationen im Distanzbereich zwischen 20'000 km und 25'000 km extrapolieren wir das Profil linear.

$$k(T_e) = k(300K) \cdot 168 \cdot T_e^{-0.898} \quad \text{für } T_e < 1000 \text{ K} \quad (3.9)$$

$$k(T_e) = k(300K) \cdot 559 \cdot T_e^{-1.109} \quad \text{für } T_e \geq 1000 \text{ K} \quad (3.10)$$

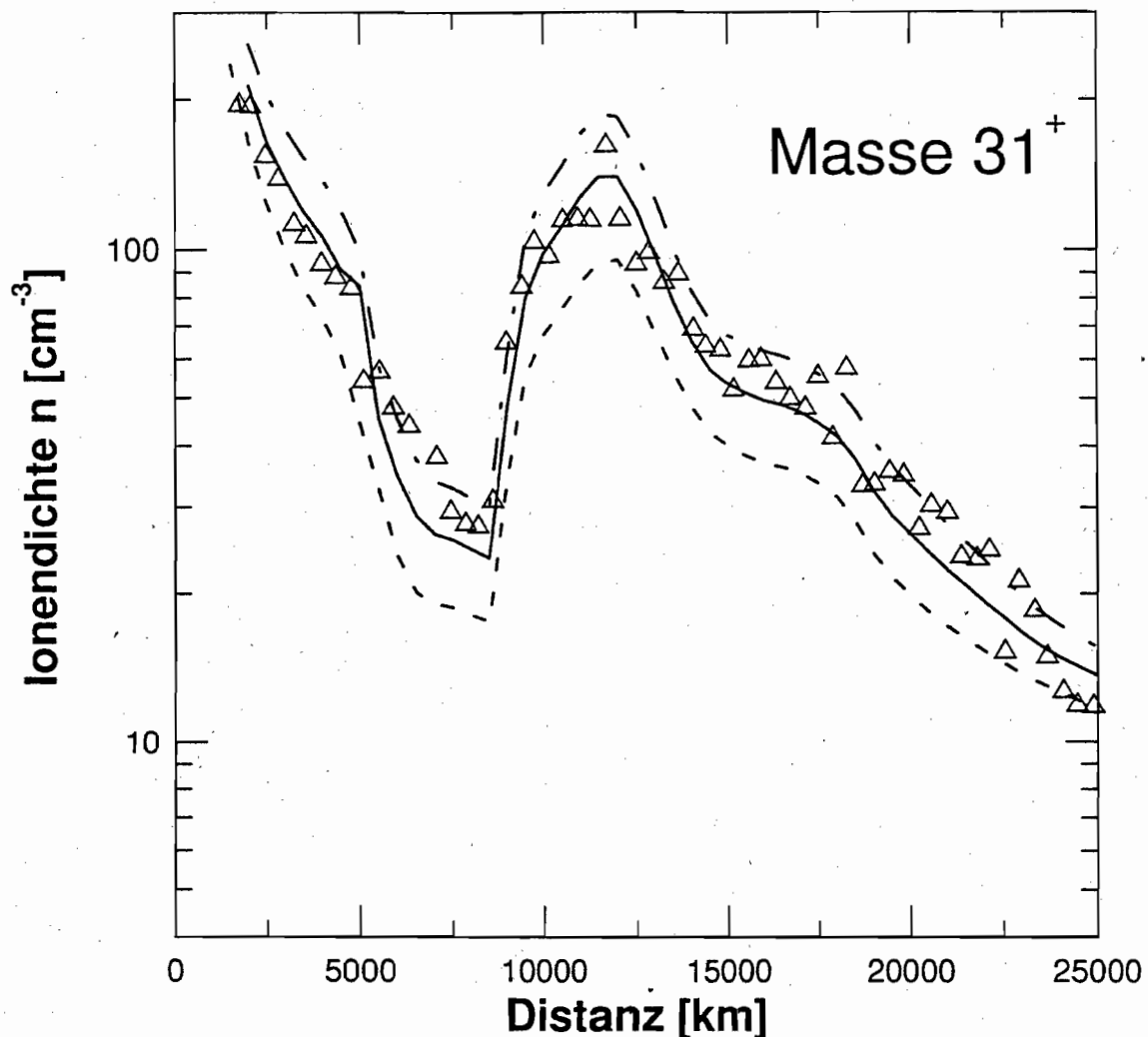
Im folgenden untersuchen wir den Einfluss der Reaktionskonstanten für die Rekombinationsreaktion auf die modellierte  $H_3CO^+$ -Dichte. In Figur 3.13 ist die Auswertung vier solcher Modellrechnungen gezeigt. Die offenen Dreiecke geben die gemessenen Ionendichten mit Masse 31 u/e an. Sie sind gegen die kometozentrische Distanz aufgetragen. Es wird angenommen, dass nur  $H_3CO^+$ -Ionen zum Ionenspektrum mit Masse 31 u/e beitragen (vgl. dazu Geiss et al. 1991, Meier 1992, Meier et al. 1993). Wir gehen aus vom veröffentlichten Wert  $k = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  gemäss Prasad & Huntress (1980). Die entsprechende Simulation ist in der Figur mit der strichpunktiierten Linie dargestellt. Sie liegt innerhalb der Kontaktfläche über den Messungen. Erhöhen wir die totale Reaktionskonstante für die Elektronenrekombination um 50 %, so erhalten wir den Dichteverlauf, wie er mit der kurz gestrichelten Linie angegeben ist. Innerhalb der Kontaktfläche stimmt die Rechnung gut mit den Messwerten überein. Beim lokalen Dichteminimum (bei etwa 9'000 km) sowie bei Distanzen grösser als 15'000 km liegt die modellierte Dichte deutlich tiefer als die gemessene. Erhöhen wir die Rekombinationsrate nur um 25 %, so stimmen Modell und Messungen recht genau überein (ausgezogene Linie). Verkleinern wir die Reaktionskonstante um 25 % so kommen deutlich zu hohe Werte (v.a. bei nahen Distanzen) bei der Rechnung heraus (lang gestrichelte Linie). Wir favorisieren deshalb eine Konstante für die dissoziative Elektronenrekombination von  $7.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (ausgezogene Linie, vgl. auch Tabelle 3.12).

**Figur 3.13** (folgende Seite): Vergleich des gemessenen  $H_3CO^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir vom gemessenen  $H_2CO$ -Profil erwarten. Gezeigt sind vier Simulationsrechnungen mit jeweils unterschiedlichen Reaktionskonstanten für die dissoziative Elektronenrekombination (Details siehe Text).



Fassen wir die vorangegangene Diskussion kurz zusammen. Wir favorisieren für unsere Rechnungen die Reaktionskonstanten, wie sie in Tabelle 3.12 zusammengestellt sind. Die dazugehörigen Rechnungen sind in den Figuren 3.11 bis 3.13 mit der jeweils ausgezogenen Linie dargestellt. Ausserhalb der Kontaktfläche stimmt das gemessene  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Ionenprofil recht gut mit den Modellrechnungen überein, welches aus den gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten hergeleitet ist. Einzig bei einer Distanz von etwa 7000 km geben die Rechnungen etwas zu tiefe Werte. Dafür stimmen auch innerhalb der Kontaktfläche die Messwerte mit dem gerechneten  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profil recht gut überein.

Wir wollen an dieser Stelle kurz diskutieren, wie sich Fehler in den  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten  $n(\text{H}_2\text{CO}, R)$  auf das  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profil auswirken. In Figur 3.14 sind drei Simulationen dargestellt. Alle Rechnungen basieren auf den Konstanten nach Tabelle 3.12. Die ausgezogene Linie zeigt die Simulation mit dem  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil, welches in Figur 3.8 gezeigt ist und bis anhin verwendet wurde (vgl. Figuren 3.11 bis 3.13, jeweils ausgezogene Linie). Die Rechnungen, die zur strichpunktiierten und zur gestrichelten Linie führen, gehen von 50 % vergrösserten respektive um 50 % verminderten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten aus. Wir gehen davon aus, dass Unsicherheiten in den  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten von maximal 50 % vorliegen. Bei einer Vergrösserung der Dichten um 50 % (strichpunktiierte Linie) stimmt die Kurve immer noch recht gut mit den Messwerten überein. Vermindern wir die Dichten um 50 %, so erhalten wir eine gegenüber den Messwerten eher etwas zu tiefe Kurve.



**Figur 3.14:** Vergleich des gemessenen  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Profils mit Ionendichten, welche wir vom gemessenen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil erwarten. Alle Rechnungen basieren auf den Konstanten nach Tabelle 3.12. Die ausgezogene Linie geht vom  $\text{H}_2\text{CO}$ -Profil aus, welches in Figur 3.8 gezeigt ist und bis anhin verwendet wurde. Die strichpunktierte Linie nimmt um 50 % vergrößerte, die gestrichelte Linie um 50 % verminderte  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten an.

### 3.9 Die ausgedehnte CO-Quelle

Kohlenmonoxid CO wurde als erstes im Kometen West 1976 VI mit Hilfe von UV-Beobachtungen von Raketen aus entdeckt (Feldman & Brune, 1976). Weitere Messungen an Kometen erfolgten mit verschiedenen Instrumenten wie bspw. mit dem IUE (International Ultraviolet Explorer) (Feldman 1991; Feldman et al., 1991). Combes et al. (1988) haben mit dem IR-Spektrometer auf VEGA-1 am CO des Kometen P/Halley den fundamentalen Vibrationsübergang bei  $4.7 \mu\text{m}$  gemessen. Erst kürzlich erschien die Arbeit von Crovisier et al. (1995), welche eine absolute CO-Produktion im Kometen P/Schwassmann-Wachmann 1 von  $5 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1}$  angibt. Gemessen wurde dieser Wert mit dem IRAM-30m Teleskop. Diese CO-Produktion ist ähnlich mit derjenigen, welche bei P/Halley in der Nähe des Perihels gemessen wurde. Eberhardt (1996) fasst die Messungen von CO zusammen. Der Bereich der Häufigkeiten ist sehr breit. UV-Messungen am Kometen Austin 1990 V ergaben eine obere Limite

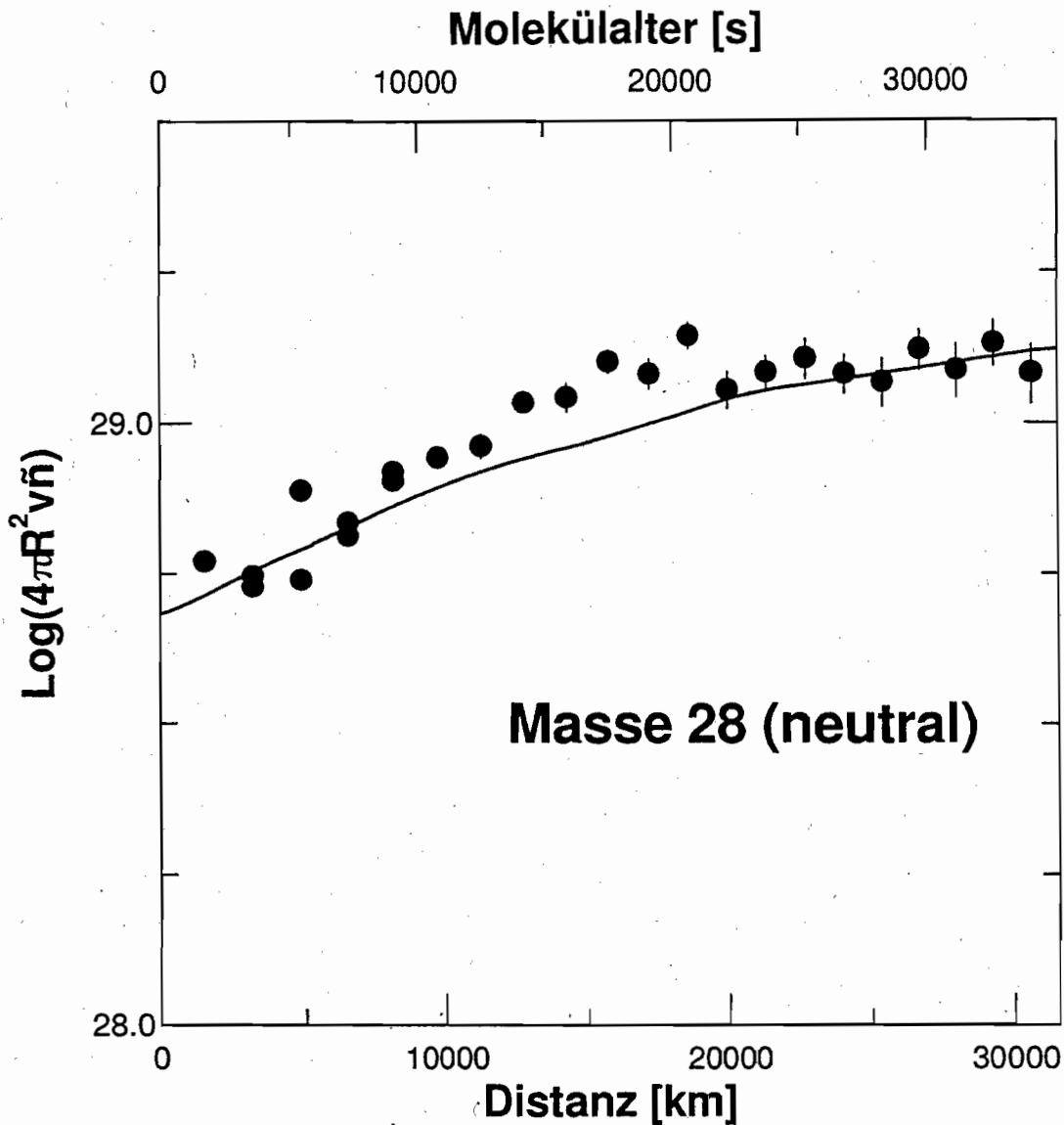
für die CO-Kernquellenproduktion von  $Y(\text{CO}) = 1.7\%$ . Bei der UV-Messung am Kometen Levy 1990 XX kam eine Häufigkeit  $Y(\text{CO}) \sim 7\%$  heraus, welche die obere Grenze von bis anhin beobachteten Kernproduktionsraten darstellt. In P/Halley ermittelten Eberhardt et al. (1987b) anhand der in situ Messung mit dem NMS eine Kernproduktionsrate von  $3.5\%$ . Die erst kürzlich durchgeführte Bestimmung von CO in Hyakutake C/1996 B2 mit Hilfe von IR-Spektren ergab eine obere Limite der Kernproduktionsrate von  $Y(\text{CO}) \sim 6\%$  (Mumma et al., 1996).

Verschiedene Autoren beobachteten im Kometen P/Halley neben der ausgedehnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle, eine ausgedehnte CO-Quelle (Woods et al., 1987; Eberhardt et al., 1987b; Meier et al., 1993). Eberhardt et al. (1987b) geben eine obere Limite für die totale Produktion von CO in P/Halley von  $15\%$  relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  an. Mikrowellenbeobachtungen an Hyakutake haben kürzlich gezeigt, dass unter Berücksichtigung einer ausgedehnten Quelle sogar mit total  $\sim 30\%$  CO-Anteil relativ zu Wasser gerechnet werden kann (Zusammenfassung von Eberhardt, 1996).

Die Sublimation von CO oder von einem kurzlebigen Muttermolekül wie  $\text{H}_2\text{CO}$  von den Staubpartikeln; insbesondere des CHON-typs (Clark et al., 1987; Kissel & Krüger, 1987), wurde bereits von Eberhardt et al. (1987b) als mögliche räumlich ausgedehnte Quelle von CO diskutiert. Es liegt somit nahe zu untersuchen, wieviel das Formaldehyd zur CO-Produktion beiträgt. Zwei unterschiedliche Kanäle der Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}$  führen zum CO (vgl. auch Kapitel 3.7), wobei hinter der jeweiligen Reaktionsgleichung die entsprechenden Reaktionskonstanten  $k$  für die ruhige und aktive Sonne angegeben sind (bei 1 AU):

|   | ruhige Sonne                            | aktive Sonne                        |
|---|---|-------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | $k = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $1.18 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$  | $k = 9.33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | $9.33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| mit anschließender Photodissoziation                            |   |                                     |
| $\text{HCO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}$            | $k = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  | $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  |

Ein Aufbrechen der C-O Bindung tritt bei Photodissoziation kaum auf. Nach Huebner et al. (1992) beträgt die Lebensdauer  $\tau$  von CO etwa  $850'000 \text{ s}$ . Die Raten für die Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}$  sind für die Auswertung kritische Parameter. Sie werden detailliert bei Meier et al. (1993) diskutiert. Wie oben ersichtlich führt ein Kanal der Photodissoziation über das Radikal HCO schlussendlich auch zum CO. Die Reaktionskonstante von HCO wird von Schmidt et al. (1988) auf  $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  geschätzt (1 AU).



**Figur 3.15:** Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Masse 28 u/e) des Gasmassenspektrums mit dem gerechneten Profil. Aufgetragen ist gegen die Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Die Zusammensetzung des Kerns entspricht derjenigen aus Tabelle 3.11. Das Molekül  $H_2CO$  wurde als räumlich ausgedehnte Quelle, wie in dieser Arbeit diskutiert, implementiert.

Mit Hilfe des Programmes *synt.pas* lässt sich die Produktion von CO aus dem gemessenen  $H_2CO$ -Profil (Figur 15) herleiten. In Figur 3.15 ist in x-Richtung die Distanz  $R$  respektive das Molekülalter  $\tau(R)$  aufgetragen. Auf der y-Achse ist die normierte Dichte eingezeichnet, wobei diese mit  $4\pi R^2 v$  multipliziert ist, um der Gasexpansion Rechnung zu tragen. Die ausgefüllten Kreise bezeichnen Messungen im Massenkanal 28 u/e des NMS-Neutralmodus. Das mit Hilfe des Programmes *synt.pas* gerechnete Profil ist mit der ausgezogenen Linie dargestellt. Bei der Rechnung wurden die Häufigkeiten nach Tabelle 3.11 sowie die räumlich ausgedehnte  $H_2CO$ -Quelle (Figur 3.8) vorgegeben. Wir erkennen deutlich, dass die gerechnete Kurve (ausgezogene Linie) im Bereich zwischen  $R = 0$  km und 10'000 km sowie von 20'000 km bis 30'000 km recht gut mit den Messungen übereinstimmt. Im Bereich dazwischen liegen die Messwerte um etwa einen Faktor 2 höher. Es ist auch sehr deutlich eine Stufe in den

Messwerten bei  $R \sim 20'000$  km zu erkennen. Im folgenden untersuchen wir Möglichkeiten, wie wir diese Diskrepanz erklären können.

Ein Instrumenteneffekt des NMS, der diese lokal höheren Zählraten verursacht, kann aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen werden. Erstens zeigen die von 28 u/e benachbarten Massenkanäle 26 u/e, 27 u/e sowie 29 u/e und 30 u/e im jeweils selben Neutralmodus keinen Sprung der Signalstärken bei  $R \approx 20'000$  km. Diese Diskontinuität hätte allenfalls auf eine sprunghafte Erhöhung der Geräteempfindlichkeit zurückgeführt werden können. Im weiteren hat man keine Anzeichen, dass diejenigen Pixel des Detektors, welche durch Teilchen der Masse 28 u/e getroffen werden, defekt sind. Die Masse 28 u/e fällt im Toggle 0 auf Pixel 61 und im Toggle 1 auf Pixel 77 des MCP-Detektors (angegeben ist das Pixel im Zentrum des jeweiligen Signals). Messungen in den beiden Toggles zeigen ähnlich hohe Messwerte, obschon die Teilchen unterschiedliche Pixel treffen. Die Erklärung des 'Toggles' findet sich in Kapitel 2.1.4. Die Messung von Neutralen mit der Masse 28 u/e im LeV-Modus ('Low Energy Mode' der Ionenquelle; Energie der Elektronen bei Elektronenstossionisation = 17.4 eV) zeigt ebenfalls erhöhte Signalstärken in demselben Distanzbereich. All diese Beobachtungen lassen einen Geräteeffekt als unwahrscheinlich erscheinen. Zudem bieten die Auswertungen der Signale mit Hilfe des Spektrenanalyse-Programms *peak.bas* (vgl. Kapitel 2.1) keine Probleme.

Ein lokales Dichtemaximum des Staubes könnte eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den Messwerten und den Modellwerten sein. Ein wichtiger Anhaltspunkt zu dieser Idee liefert die Korrelation zwischen dem Anstieg der Staubbichte mit einer Korngrösse kleiner  $1 \mu\text{m}$  (PIA-Experiment, vgl. Kapitel 3.7) und dem Anstieg der lokalen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktionsrate  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  (vgl. Figur 3.9) im Distanzbereich zwischen  $15'000$  km und  $19'000$  km. Ein mögliches Szenario könnte wie folgt aussehen. Die Giotto-Sonde trifft beim Hinflug zum Kometenkern bei etwa  $20'000$  km (Molekülalter  $\tau(20'000 \text{ km}) = 22'470$  s) auf eine örtlich begrenzte erhöhte Staubbichte. Dieser zusätzliche Staub hat sich entsprechend etwa  $22'000$  s vor dem Zusammentreffen mit der Sonde vom Kometenkern gelöst und sich in der Zwischenzeit mit der Staubgeschwindigkeit  $v_D$  radial nach aussen bewegt. Dieser zusätzliche Staub produziert während seiner radialen Expansion ebenfalls  $\text{H}_2\text{CO}$ , welches in CO photodissoziiert (siehe die entsprechenden Reaktionsgleichungen im vorliegenden Kapitel). Da die effektive Lebensdauer von  $\text{H}_2\text{CO}$  (4026 s) relativ zur Flugzeit von  $22'000$  s kurz ist, so ist der grösste Teil des anfänglich produzierten  $\text{H}_2\text{CO}$  beim Zusammentreffen des Staubbpakets mit der Sonde bereits ins CO zerfallen. Die effektive Lebensdauer des CO ist mit  $850'000$  s vergleichsweise hoch. Wir messen aus diesem Grund näher beim Kern eine zu tiefe  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichte, um das CO-Profil mit den bisherigen Rechnungen erklären zu können. Mit einem weiteren Modell untersuchen wir nun das Verhalten eines Staubbpakets, welches sich vom Kometenkern löst und sich radial nach aussen bewegt. Auf seinem Flugweg produziert es ebenfalls  $\text{H}_2\text{CO}$  mit darauffolgender Photodissoziation ins CO.

### 3.9.1 Das Modell *dust.pas*

Das Modell *dust.pas* beschreibt den Staub, welcher auf dem Kometenkern entsteht und sich kugelsymmetrisch nach aussen bewegt. Die Produktion von Staub kann zeitlich konstant oder variabel gewählt werden. Formaldehyd, welches als Monomer von der Oberfläche der Staubkörner sublimiert (siehe vorliegende Arbeit) sowie dessen Tochter- und

Tochter-Tochter-Produkte, welche durch Photodissoziation entstehen, werden im Programm berücksichtigt. Der MCP-Yield (vgl. Kapitel 2.1.6) und das Fragmentierungsverhalten in der Ionenquelle mit den entsprechenden Wirkungsquerschnitten für Elektronenstossionisation bei 90 eV Elektronenenergie (Kapitel 3.2) werden im Programm für die vorgegebenen Moleküle miteinbezogen.

In Figur 3.9 erkennen wir, dass die Quellenstärke  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  nahe am Kern stark abfällt. Trotzdem können wir bei grösseren Distanzen ( $\sim 25'000$  km) noch eine recht hohe  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion feststellen. Um den gesamten Verlauf von  $q$  erklären zu können, müssen wir in unserem Modell Staub annehmen, welcher aus zwei Komponenten besteht. Die kurzlebige Komponente erklärt den raschen Abfall von  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  nahe am Kern. Die langlebige Komponente trägt dazu bei, dass wir auch bei grösseren Distanzen den Verlauf von  $q$  verstehen können. Unsere umfassenden Simulationsrechnungen haben gezeigt, dass wir mit den Lebensdauern  $\tau_1 = 3'500$  s und  $\tau_2 = 22'000$  s der beiden Staubkomponenten den Verlauf von  $q$  am optimalsten erklären können. Dabei verwenden wir zur analytischen Beschreibung des gemessenen  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$ -Profils eine Summe von zwei Exponentialfunktionen, welche je eine Staubkomponente mit der entsprechenden Lebensdauer beschreibt (3.11). Die Anteile der beiden Komponenten zum Gesamtstaub können wir über die Koeffizienten  $A_1$  respektive  $A_2$  vorgeben. Der Staub expandiert radial mit einer Geschwindigkeit  $v_D$ , welche 10 % kleiner angenommen wird, als die am entsprechenden Ort gemessene Gasgeschwindigkeit. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den Voraussetzungen für das Monte-Carlo Staubmodell von Samarasinha & Belton (1994).

$$q(\text{H}_2\text{CO}, R) \cdot R^2 = A_1 \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int_0^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int_0^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_2}\right) \quad (3.11)$$

Das Integral im Exponenten berechnet das Alter der Staubkörner, wo  $R_N$  den Kernradius und  $v_D(R)$  die um 10 % reduzierte Gasexpansionsgeschwindigkeit bedeuten. Durch numerische Integration können wir aus  $q$  mit Hilfe der Beziehung (3.4) die Dichte  $n(\text{H}_2\text{CO}, R)$  berechnen. Um die Dichten der Tochter- bzw. Tochter-Tochter-Produkte HCO respektive CO herzuleiten, welche durch Photodissoziation aus  $\text{H}_2\text{CO}$  entstehen (vgl. Kapitel 3.7), gehen wir von der Kontinuitätsgleichung für ein sich radial ausdehnendes Gas aus. Die Überlegungen sind ähnlich wie für Formel (3.4) und können bei Meier (1993) nachgeschlagen werden. Wir erhalten die folgende Beziehung, zur Berechnung der Dichte eines Tochter- respektive eines Tochter-Tochter-Produktes (entspricht dem Haser-Modell; Haser, 1957):

$$\frac{n}{\tau} - \frac{\bar{n}}{\bar{\tau}} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{d(R^2 \bar{n} v(R))}{dR} \quad (3.12)$$

wo  $n$  und  $\tau$  die Teilchenzahldichte respektive die Lebensdauer des Muttermoleküls und die entsprechenden überstrichenen Parameter die des Tochtermoleküls bezeichnen. Die distanzabhängige Gasgeschwindigkeit ist mit  $v(R)$  beschrieben. Durch numerische Integration der obigen Formel (3.12) lässt sich das Dichteprofil von CO berechnen.



Es zeigt sich in unseren Simulationen, dass eine zeitlich konstante Kernproduktion der beiden Staubkomponenten das lokale Maximum bei einer Distanz von ~17'000 km nicht erklären kann. Wir nehmen im folgenden auf dem Kometenkern eine zeitlich variable Staubproduktion an. Je nach analytischer Beschreibung von  $q(H_2CO, R)$  unterscheiden wir die zwei Fälle A und B. Die Auswertung beider Fälle ist in den Figuren 3.16 und 3.17 zusammengefasst.

### Fall A

Wir gehen von der Funktion zur Beschreibung von  $q$  aus, wie sie in Figur 3.16 mit der lang gestrichelten Linie dargestellt ist. Sie mittelt im wesentlichen die Werte von  $q$ , welche innerhalb der Kontaktfläche von Meier et al. (1993) und bei grösseren Distanzen in der vorliegenden Arbeit berechnet werden. Für die Simulation des Staubuntergrundes setzen wir in Formel (3.11) die beiden Parameter  $A_1 = 1.4$  und  $A_2 = 0.2$  ein. Dies ergibt die Anteile von 54 % der kurzlebigen und 46 % der langlebigen Komponenten zum Gesamtstaub.

Wir nehmen an, dass die Staubdichte und -zusammensetzung mit der Zeit variieren. Zur Zeit  $t_0 = -22'000$  s (Zeit vor Zusammentreffen mit Giotto) lassen wir ein Staubpaket beim Kern starten, welches dem Untergrund überlagert ist. Wir geben dem Paket die Form einer Gaussverteilung, welche eine halbe Breite von  $\Delta t_{1/2} = 2'500$  s aufweist, und implementieren sie in Formel (3.11). Dies ergibt uns die Beziehung (3.13), wobei die erste Zeile in der Formel dem Untergrund (3.11) und die zweite Zeile dem Staubpaket entspricht. Das Paket bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $v_D$  radial nach aussen. Die Lebensdauern der beiden beteiligten Komponenten sind identisch mit denen des Staubuntergrundes. Im Staubpaket erhöhen wir die Dichte der langlebigen Komponenten um den Faktor 2.5. Der Anteil der kurzlebigen Komponenten ist stark abgereichert und beträgt nur noch etwa 1 % der entsprechenden Dichte im Staubuntergrund. Das Mischverhältnis beträgt 98 % langlebige und 2 % kurzlebige Komponente. Die Koeffizienten der entsprechenden Exponentialfunktion haben den Wert  $A_1' = 0.01$  respektive  $A_2' = 0.48$ .

$$\begin{aligned}
 q(H_2CO, R) \cdot R^2 &= A_1 \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_2}\right) + \\
 A_1' \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\Delta t_{1/2}^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_1}\right) &+ A_2' \cdot 4.5 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\Delta t_{1/2}^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{R_N \int^R \frac{dr}{v_D(r)}}{\tau_2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Figur 3.18 zeigt die zeitlich variable Staubproduktion des Kerns aufgeteilt nach den zwei Komponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern. In x-Richtung ist die Zeit bis zum Zusammentreffen mit der Giotto-Sonde aufgetragen. Die y-Achse gibt die Staubproduktion in willkürlichen Einheiten an. Die durchgezogene Linie zeigt die Gesamtproduktion als Summe der einzelnen Komponenten. Bei  $t_0 = -22'000$  s entsteht die zeitlich begrenzte erhöhte Staubdichte, welche sich radial nach aussen zu bewegen beginnt. Wiederum führen Integrationen zur Dichte von  $H_2CO$  und anschliessend, mit Hilfe von (3.12) zum Tochter- bzw.

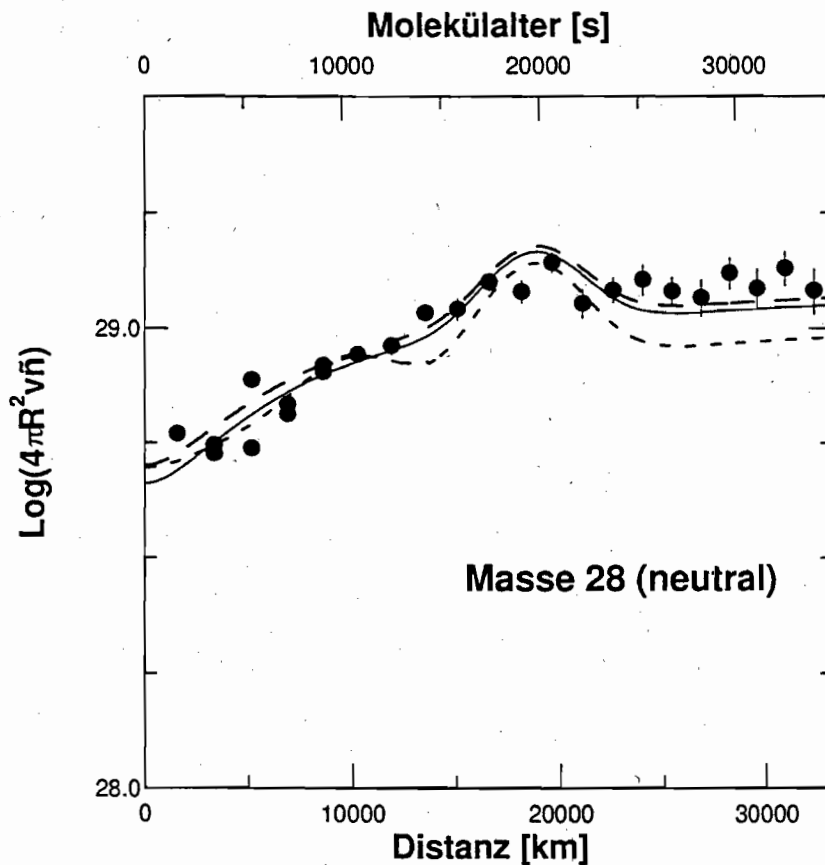
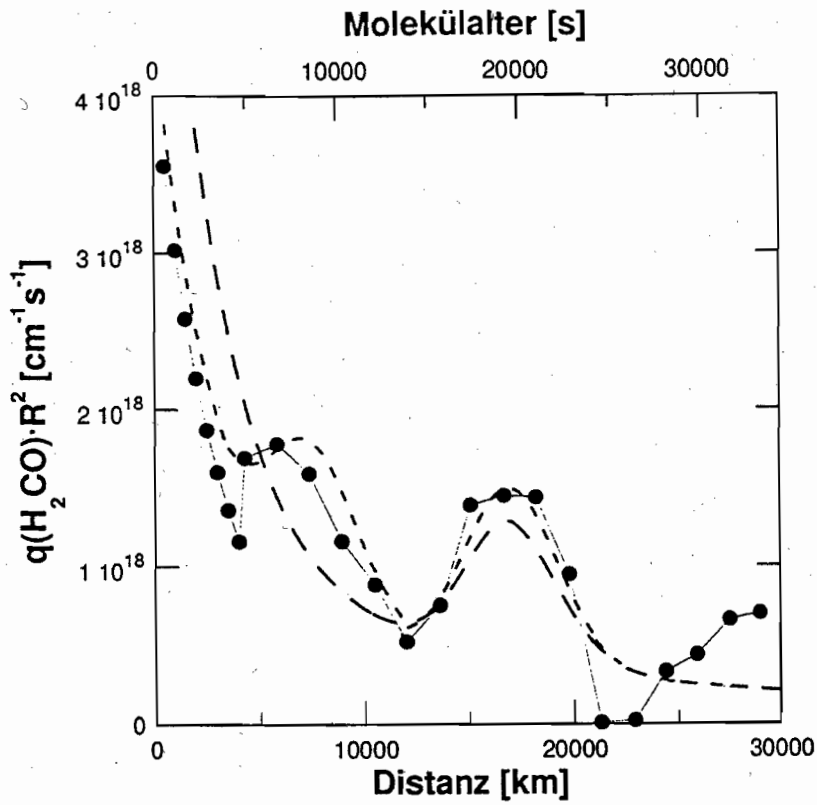
Tochter-Tochter-Produkt CO. Das Resultat ist in Figur 3.17 mit der ausgezogenen Linie dargestellt. Das Paket ist bis  $t = 22'000$  s weit gekommen.

### Fall B

Um den Verlauf des gemessenen  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  innerhalb der Kontaktfläche besser anzunehmen, vermindern wir den Anteil der kurzlebigen Komponenten. Wir gehen von der Funktion aus, wie sie in Figur 3.16 mit der kurz gestrichelten Linie dargestellt ist. Sie folgt im wesentlichen den Werten, welche von Meier et al. (1993) innerhalb der Kontaktfläche berechnet wurden. Zur Simulation des Staubuntergrundes setzen wir in Formel (3.13) die beiden Parameter  $A_1 = 0.7$  und  $A_2 = 0.2$  ein. Dies ergibt die Anteile von 64 % der langlebigen und 36 % der kurzlebigen Komponenten zum Gesamtstaub.

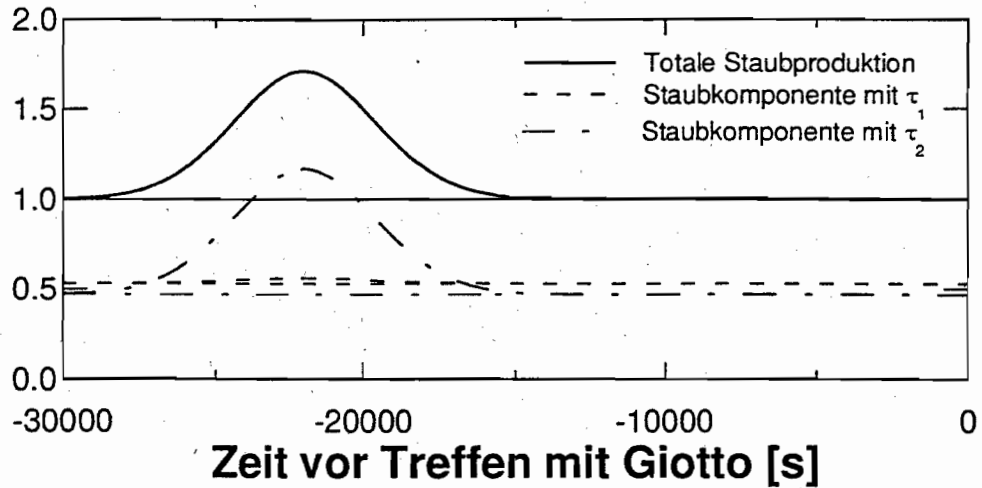
Wir gehen nun wiederum davon aus, dass die Staubdichte und -zusammensetzung mit der Zeit variieren. Zu den beiden Zeitpunkten  $t_0 = -22'000$  s (Zeit vor Zusammentreffen mit Giotto) und  $t_0 = -9'000$  s lassen wir je ein Staubpaket beim Kern starten, welches dem Untergrund überlagert ist. Die Lebensdauern der beiden beteiligten Komponenten sind identisch mit denen des Staubuntergrundes. Die Pakete bewegen sich mit der Geschwindigkeit  $v_D$  radial nach aussen. Wir geben den Paketen die Form einer Gaussverteilung, welche eine halbe Breite von  $\Delta t_{1/2} = 2'500$  s aufweist. Das Ausgasverhalten wird ebenfalls durch die Funktion (3.13) beschrieben. Im Staubpaket erhöhen wir die Dichte der langlebigen Komponenten um den Faktor 1.7. Die kurzlebige Komponente ist stark abgereichert und beträgt nur noch etwa 1 % von der entsprechenden Dichte im Staubuntergrund. Das Mischverhältnis beträgt 98 % langlebige und 2 % kurzlebige Komponente. Die Koeffizienten der entsprechenden Exponentialfunktion haben den Wert  $A_1 = 0.01$  respektive  $A_2 = 0.33$ . Figur 3.19 zeigt die zeitlich variable Staubproduktion des Kerns aufgeteilt nach den zwei Komponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern.

**Figur 3.16** (folgende Seite, oben): Stärke  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)$  der ausgedehnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle. Aufgetragen ist  $q(\text{H}_2\text{CO}, R)R^2$ , um der Gasexpansion Rechnung zu tragen. Die lang gestrichelte Linie zeigt die modellierte Kurve wie unter Fall A beschrieben, kurz gestrichelt die entsprechende Kurve aus Fall B.



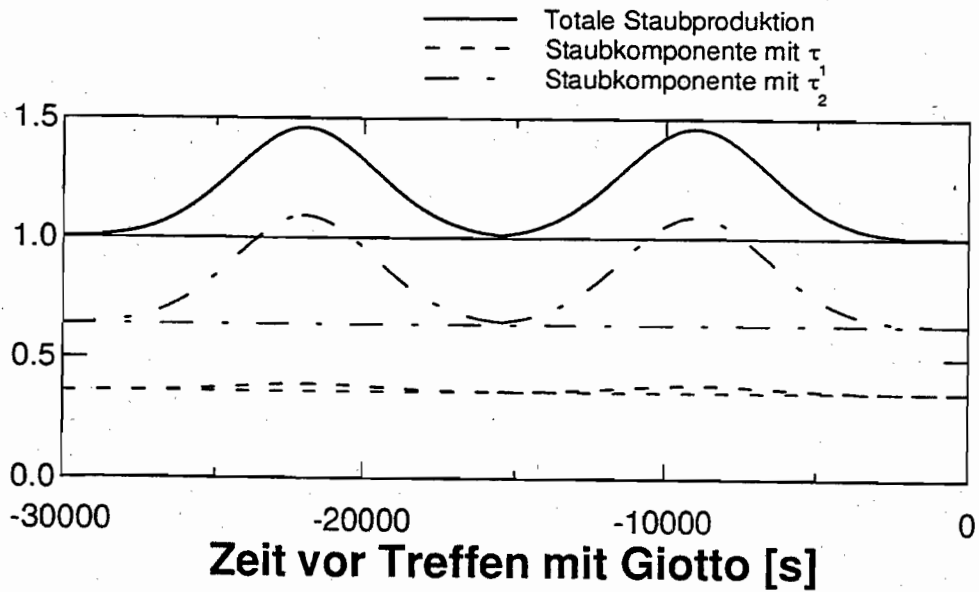
**Figur 3.17** (untere Figur): Vergleich der gemessenen normierten Dichten (Masse 28 u/e) des Gasmassenspektrums mit den modellierten Profilen. Aufgetragen ist gegen die Distanz respektive das Molekülalter  $\tau(R)$ . Die Zusammensetzung des Kerns entspricht derjenigen aus Tabelle 3.11. Die lang gestrichelte Linie zeigt die modellierte Kurve wie unter Fall A beschrieben, kurz gestrichelt die entsprechende Kurve aus Fall B. Die dünn eingetragene Linie stellt die Rechnung nach Fall A jedoch mit  $Y(\text{CO}) = 3\%$  dar.

Staubproduktion im Kern  
[willkürliche Einheiten]



**Figur 3.18:** Staubproduktion auf dem Kometenkern in Funktion der Zeit. Die Zeitskala gibt die Zeitpunkte an, wann das Staubpaket vor dem Zusammentreffen mit der Giotto-Sonde startet. Eingezeichnet sind die beiden Staubkomponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern. Die Grafik zeigt die Situation, wie sie unter Fall A beschrieben ist.

Staubproduktion im Kern  
[willkürliche Einheiten]



**Figur 3.19:** Staubproduktion auf dem Kometenkern in Funktion der Zeit. Die Zeitskala gibt die Zeitpunkte an, wann die Staubpakete vor dem Zusammentreffen mit der Giotto-Sonde starten. Eingezeichnet sind die beiden Staubkomponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern. Die Grafik zeigt die Situation, wie sie unter Fall B beschrieben ist.

Die Figuren 3.16 und 3.17 fassen die Resultate der Simulationen für die beiden Fälle A und B zusammen. Die lang gestrichelten Kurven zeigen die Rechnungen, wie sie unter Fall A beschrieben sind. Die kurz gestrichelten Linien entsprechen den Simulationen von Fall B. In Figur 3.17 ist zusätzlich eine dünn ausgezogene Kurve eingetragen. Sie zeigt eine Rechnung nach Fall A mit  $Y(\text{CO}) = 3.0 \%$ . Ansonsten sind die Häufigkeiten gemäss Tabelle 3.11

berücksichtigt. Wir erkennen, dass das Staubmodell in beiden Fällen A und B den Sprung im Profil der Masse 28 u/e bei einer Distanz  $R = 20'000$  km recht gut erklärt. Ebenfalls der Anstieg der Dichten im Distanzbereich 8'000 bis 18'000 km wird vor allem mit der Simulation nach Fall A recht gut wiedergegeben. Die Modelldaten gemäss Fall B (kurz gestrichelte Linie) sind gegenüber den Messpunkten der Masse 28 u/e im Distanzbereich 12'000 km bis 15'000 km etwas tief (Figur 3.17). Dasselbe gilt für den Bereich grösser als 20'000 km. Die kurz gestrichelte Kurve liegt bei diesen Distanzen um etwa 30 % zu tief. Offenbar wird nahe beim Kern im Untergrund zu wenig  $H_2CO$  produziert, welches dann bei grösseren Distanzen die CO-Dichte erklären könnte. Hingegen die Annahmen unter Fall A, welche eine höhere Staubproduktion für den Untergrund nahe beim Kern vorsehen, können die Dichten der Masse 28 u/e bei Distanzen grösser 20'000 km recht genau beschreiben. Im Bereich 500 km bis 7'000 km liegen die modellierten Dichten unter Fall A etwas höher als die entsprechenden Messungen. Das Herabsetzen der CO-Häufigkeit auf  $Y(CO) = 3.0$  % (dünn ausgezogene Linie) lässt die Rechnung und die Messung recht gut übereinstimmen.

Man kann auf Grund der gewonnenen Modelldaten vermuten, dass wir in den Messsignalen der Masse 28 u/e ein oder zwei örtlich begrenzte Dichtemaxima an Staub sehen. Wir nehmen an, dass der Staub aus einer langlebigen und einer kurzlebigen Komponenten zusammengesetzt ist, und dass die Anteile der beiden Komponenten zeitlich variieren. Die beiden Fälle gehen von unterschiedlich zusammengesetzten Staubuntergründen aus. Bei der einen Simulation (A) löst sich dem Untergrund überlagert ein Staubpaket vom Kern, wobei sich dieses von der Komponentenzusammensetzung her vom Untergrund unterscheidet. In den anderen Rechnungen (B) sind es entsprechend zwei Staubpakete, welche sich zusätzlich zum Untergrund vom Kern lösen. Fall B beschreibt den Verlauf von  $q$  wesentlich besser als Fall A (Figur 3.16). Das gerechnete Dichteprofil der Masse 28 u/e stimmt bei beiden Fällen recht gut mit den Messwerten überein (Figur 3.17). Einzig bei grossen Distanzen (grösser 20'000 km) haben die Modellannahmen aus Fall B Mühe, die Messungen der Masse 28 u/e zu beschreiben. Eine zusätzliche zeitlich begrenzte Staubproduktion im Kometenkern könnte wahrscheinlich diese Diskrepanz erklären. Unsere umfassenden Modellrechnungen haben gezeigt, dass in den zusätzlichen Staubpaketen die langlebige Komponente überwiegt. Hingegen ist die kurzlebige Komponente im Untergrund dominant. In Kapitel 3.12 werden wir anhand einer Rechnung zeigen, von welchen Parametern die Lebensdauer von langsam sublimierenden Körnern abhängen kann.

### **3.10 $H_2CO$ -Häufigkeiten im Vergleich mit anderen Kometen**

Meier et al. (1993) geben eine Übersicht über die  $H_2CO$ -Häufigkeiten in verschiedenen Kometen. In den meisten Fällen reicht die Auflösung von Messungen durch Fernbeobachtung nicht aus, um zwischen einer ausgedehnten Quelle und einer Kernquelle zu unterscheiden. So werden die  $H_2CO$ -Häufigkeiten meist ohne eine mögliche ausgedehnte Quelle angegeben. In Tabelle 3.14 sind  $H_2CO$ -Häufigkeiten in verschiedenen Kometen zusammengefasst.

| Komet                                      | Datum                      | $Y_{\text{total}}(\text{H}_2\text{CO})$<br>[%] |
|--|----------------------------|--|
| P/Halley 1986 III <sup>a</sup>             | 6. März 1986               | 4.5  |
| P/Halley 1986 III <sup>b</sup>             | 14. März 1986              | 3.8  |
| P/Halley 1986 III <sup>c</sup>             | 14. März 1986              | ≥ 3.8  |
| P/Halley 1986 III <sup>d</sup>             | 14. März 1986              | > 7.5  |
| P/Brosen-Metcalf 1989 X <sup>e</sup>       | 4.-7. September 1989       | 0.3  |
| Okazaki-Levy-Rudenko 1989 XIX <sup>e</sup> | 17. November 1989          | < 0.56   |
| Austin 1990 V <sup>e</sup>                 | 21.-25. Mai 1990           | 0.1  |
| Levy 1990 XX <sup>e</sup>                  | 26. August 1990            | 0.02   |
| Levy 1990 XX <sup>e</sup>                  | 30. August 1990            | 0.05   |
| P/Swift-Tuttle 1992 XXVIII <sup>f</sup>    | 7./8. Dezember 1992        | 1  |
| Hyakutake C/1996 B2 <sup>g</sup>           | verschiedene Beobachtungen | ~0.5   |

- a) Combes et al. (1988), Mumma & Reuter (1989)  
b) Geiss et al. (1991)  
c) Meier et al. (1993), Kernquelle und ausgedehnte Quelle  
d) Diese Arbeit, Kernquelle und ausgedehnte Quelle  
e) Colom et al. (1992), nur Kernquelle angenommen  
f.) Bockelée-Morvan et al. (1994c), nur Kernquelle angenommen  
g) nach Zusammenfassung Eberhardt (1996)

**Tabelle 3.14:**  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeiten in verschiedenen Kometen

Meier et al. (1993) weisen darauf hin, dass die Resultate in Tabelle 3.14 durch experimentelle Artefakte beeinflusst sind und dass Folgerungen, welche man aus den Resultaten schliesst, mit Vorsicht zu behandeln sind. Einige Autoren verwenden die höheren Photodissoziationsraten von Huebner & Carpenter (1979), um die Beobachtungsdaten auszuwerten.

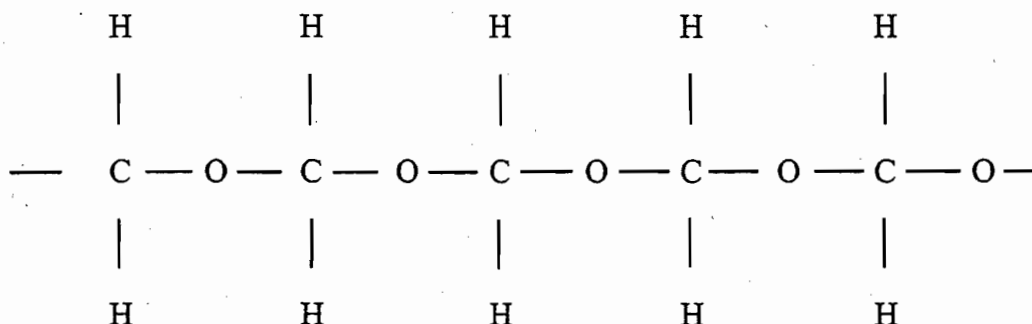
Verglichen mit sechs anderen Kometen (vgl. Tabelle 3.14) zeigt P/Halley eine 1 bis 2 Größenordnungen höhere  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit. Der Unterschied kommt hauptsächlich von der ausgedehnten Quelle, welche bei P/Halley den grössten Anteil der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion ausmacht. Die drei Kometen, bei welchen Colom et al. (1992) die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit bestimmen konnten, zeigen untereinander Unterschiede von mindestens einer Grössenordnung. Zudem weist Levy 1990 XX in der Häufigkeit zeitliche Schwankungen auf. Bockelée-Morvan et al. (1994c) bestimmen die Häufigkeiten in P/Swift-Tuttle 1992 XXVIII aus Mikrowellenbeobachtungen mit dem James Clerk Maxwell Telescope. Sie weisen darauf hin, dass die beobachtete  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linie bei 351.769 GHz auf eine räumlich ausgedehnte Quelle hindeuten könnte, wie sie bereits von Schloerb & Ge (1992) vorgeschlagen wurde. Unter der Voraussetzung, dass das Formaldehyd direkt vom Kern stammt, geben sie eine Produktionsrate von 1 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  an. Unter Annahme einer räumlich ausgedehnten Quelle mit einer Skalenlänge für  $\text{H}_2\text{CO}$  von 3000 km (vgl. Meier et al., 1993) steigt die totale Produktionsrate um etwa 15 %. Bei einer angenommenen Skalenlänge von 10'000 km würde die totale Rate auf 1.7 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  steigen. Die neusten Messungen stammen vom Kometen Hyakutake C/1996 B2, welche mit Hilfe von

Mikrowellenbeobachtungen durchgeführt wurden. Eberhardt (1996) fasst die verschiedenen Messungen der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeiten zusammen. Er gibt eine untere Grenze von  $\sim 0.5\%$  für die totale Produktion an.

Aus all diesen Beobachtungen schliessen wir, dass die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit von Komet zu Komet über mehrere Grössenordnungen variieren kann. Im weiteren stellen wir fest, dass das Verhältnis  $\text{H}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  in einem Kometen zeitlich nicht konstant ist.

### 3.11 Polyoxymethylene in der Koma

Huebner et al. (1987) und Mitchell et al. (1987) schlagen Polyoxymethylen (im weiteren Text abgekürzt mit POM) als mögliche Quelle von  $\text{H}_2\text{CO}$  vor. Dies steht wahrscheinlich mit den CHON-Teilchen in enger Verbindung (Huebner, 1987). Die Autoren stützen ihre Aussagen auf Messungen mit dem PICCA-Instrument an Bord von GIOTTO (Positive Ion Cluster Composition Analyzer), welches breite Signale bei den Massen 45, 61, 75, 91, 105 sowie 121 u/e zeigt. Der Aufbau von POM ist in Figur 3.20 gezeigt. Es ist gebildet aus einer Kette von  $\text{H}_2\text{CO}$ -Molekülen, auch bezeichnet mit  $(\text{H}_2\text{CO})_n$  oder  $\text{POM}_n$ , wo n die Anzahl Glieder an  $\text{H}_2\text{CO}$  in der Kette angibt (polymerisiertes Formaldehyd).



**Figur 3.20:** Eine kurze Kette von polymerisiertem Formaldehyd  $(\text{H}_2\text{CO})_5$ . Die Endstellen sind ungesättigt. Die C-O Verbindungen können mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit aufgespalten werden.

Die C-O Einfach-Bindung hat eine Energie von 3.8 eV, wobei diese Bindungsenergie gegen die Enden der Kette hin etwas abnimmt. Hingegen weist die C-H Bindung eine typische Energie von etwa 4.5 eV auf. Somit bevorzugt die Photodissoziation bzw. die dissoziative Elektronenstossionisation die C-O Bindungen. Mögliche Produkte aus der Dissoziation sind bei Huebner (1987) erläutert. Diese können die erwähnten Massenpeaks erklären, welche im PICCA Instrument gefunden wurden (s. weiter oben). Diese Interpretation der PICCA-Daten wurde von Mitchell et al. (1987) sowie von Raulin (1990) angezweifelt, da die erwähnten



Massenlinien auch mit anderen Molekülen, welche hauptsächlich aus C, H, O und N bestehen, erklärt werden können (CHON-Partikel).

Boice et al. (1990) führten detaillierte Rechnungen durch und leiteten ein  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil her. Sie nehmen an, dass  $\text{POM}_5$  von Staub mit einer Skalenlänge von 4700 km abdampft. Die Distanz 4700 km gibt die mittlere Flugdistanz eines Staubpartikels an, bevor  $\text{POM}_5$  von ihm abdampft. Für das Aufbrechen der C-O Bindung schätzen Boice et al. (1990) eine Reaktionskonstante von etwa  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ab, wobei sie gleiche Wahrscheinlichkeit für jede Bindung annehmen. Meier et al. (1993) diskutieren die Resultate von Boice et al. (1990) und geben für die Distanz der maximalen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion aus den  $\text{POM}_5$  die Beziehung  $\frac{m \cdot \bar{v}}{k_{\text{eff}}} + 4 \cdot 700 \text{ km}$  an. Dabei bezeichnet  $m$  die mittlere Anzahl Photonen, welche benötigt wird, um aus  $\text{POM}_5$  ein  $\text{H}_2\text{CO}$ -Molekül zu produzieren. Sie nehmen  $m \approx 3$  an. Der Parameter  $\bar{v}$  gibt die mittlere Gasexpansionsgeschwindigkeit an, wobei sie in ihrer Rechnung  $\bar{v} = 0.8 \text{ km/s}$  einsetzen. Die effektive Reaktionskonstante für die Photodissoziation, welche zu  $\text{H}_2\text{CO}$  führt, beziffern sie mit  $k_{\text{eff}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Diese effektive Rate berechnet sich aus der Rate zum Aufbrechen einer C-O Bindung multipliziert mit der Anzahl C-O Bindungen, welche in  $\text{POM}_5$  enthalten sind. Dies erklärt den Vorfaktor 9. Obige Zahlenwerte eingesetzt, ergibt eine Distanz von 7400 km für das Dichtemaximum von  $\text{H}_2\text{CO}$  produziert aus  $\text{POM}_5$ . Betrachten wir unser  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil (Figur 3.8), so stellen wir ein erstes Dichtemaximum bei etwa 7500 km fest. Das Modell von Boice et al. kann jedoch den Verlauf des  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofiles bei grösser werdenden Distanzen nicht erklären.

### 3.12 Interstellare Körner im Kometen

Viele Autoren sind der Meinung, dass Kometenkerne zu einem grossen Teil aus interstellaren Körnern bestehen (siehe z.B. Greenberg, 1995). Ein wichtiger Hinweis dazu liefert der Vergleich von Molekülhäufigkeiten in kometären Komata mit denen in der volatilen sowie organisch refraktären Komponenten von interstellaren Körnern.

| Molekül                | Häufigkeit Interstellar [%] | Häufigkeit P/Halley [%]<br>(gemessen im Gas) |
|------------------------|-----------------------------|--|
| $\text{H}_2\text{O}$   | 100                         | 100  |
| $\text{CO}_2$          | $\leq 0.4 - 10$             | 3.0 <sup>a)</sup>                            |
| CO                     | 1 - 40                      | 3.5 <sup>b)</sup>                            |
| $\text{NH}_3$          | $\leq 10$                   | 1.5 <sup>c)</sup>                            |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | $\leq 4 - 10$               | 1.7 <sup>d)</sup>                            |
| $\text{H}_2\text{CO}$  | $\leq 1 - 10$               | $> 7.5^e)$                                   |
| $\text{CH}_4$          | $\sim 2$                    | $< 1^f)$                                     |
| $\text{H}_2\text{S}$   | $\leq 0.3$                  | 0.41   |

a) Krankowsky et al., 1986b

b) nur Anteil, welcher direkt vom Kern stammt (Eberhardt et al., 1987b; Meier, 1992)

c) Meier et al., 1993

d) Eberhardt et al., 1994

e) nur Beitrag aus ausgedehnter Quelle, in dieser Arbeit besprochen; Kernproduktion mit 0 verträglich

f) Altwegg et al., 1994

**Tabelle 3.15:** Beobachtete Häufigkeiten verschiedener Moleküle in Eismänteln interstellarer Körnern und in P/Halley. Die Daten für die interstellaren Körner stammen aus der Zusammenstellung von Schutte (1995).

Tabelle 3.15 zeigt den Vergleich der beobachteten Häufigkeiten verschiedener Moleküle in Eismänteln von interstellaren Körnern mit denen in P/Halley. Die Übereinstimmung der Häufigkeiten ist recht augenfällig. Für die beiden Moleküle  $\text{H}_2\text{CO}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist zu beachten, dass chemische Prozesse das eine Molekül ins andere und umgekehrt überführen können (Shalabiea & Greenberg, 1994).

Erst kürzlich haben Schutte et al. (1994)  $\text{H}_2\text{CO}$  direkt in Mänteln von interstellaren Körnern gemessen. Sie geben eine Häufigkeit auf Grund ihrer Messung in der Quelle der interstellaren Wolke AFGL 2136 von etwa 2.5 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  an. Andere frühere Infrarot-Messungen beruhen auf der Detektion von festem Methanol, welches im Protostern W 33A durch Bass et al. (1980) beobachtet wurde. Sie geben eine Methanol-Häufigkeit von etwa 7 % relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$  an. Teile dieses Methanols können durch Photoprozesse aus  $\text{H}_2\text{CO}$  sowie durch Oberflächenprozesse an  $\text{H}_2\text{CO}$ -Eis entstanden sein (Tielens & Hagen, 1982; Shalabiea & Greenberg, 1994). Modellrechnungen von Tielens & Hagen (1982) sowie von van Dishoeck et al. (1992) für Eismäntel an interstellaren Körnern ergeben sogar Häufigkeiten von  $\text{H}_2\text{CO}$  von  $> 10\%$  relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wie bereits weiter oben erwähnt, kann durch Reaktionen von  $\text{H}_2\text{CO}$  mit H Methanol entstehen. Bei hohen Dichten und niedriger Häufigkeit von atomarem Sauerstoff in der Gasphase gibt es nur noch wenige Reaktionen mit der Oberfläche des Eismantels, so dass ein inerter Mantel aus CO und  $\text{O}_2$  entsteht. Hingegen kann bei hoher Häufigkeit an atomarem Sauerstoff CO zu  $\text{CO}_2$  oxidieren. Anschliessende UV-Photolyse lässt reaktive Radikale bilden, welche wiederum zu komplexeren Molekülen führen können (Tielens, 1989). Infrarot-Beobachtungen an interstellaren Körnern haben gezeigt, dass neben dem dominierenden amorphen  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis auch CO,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und vermutlich auch andere Moleküle in den Eismänteln vorliegen (vgl. auch Tabelle 3.15).

Unsere Auswertungen an der ausgedehnten Formaldehydquelle lassen zumindest qualitativ den Schluss zu, dass ein grosser Teil des Kometenkerns von P/Halley aus interstellaren Körnern mit Eismänteln besteht. Das flüchtigere  $\text{H}_2\text{O}$  sublimiert auf der Oberfläche des Kometenkerns oder zumindest sehr nahe am Kern. Der Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$  aus den Eismänteln der inkorporierten interstellaren Körnern kann einen grossen Anteil der totalen  $\text{H}_2\text{O}$ -Produktionsrate ausmachen (vgl. Meier et al. 1993). Während des Aufwärmens der Körner können sich aus  $\text{H}_2\text{CO}$  polymerisierte  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle bilden, sog. Polyoxymethylene (Schutte et al., 1992) (vgl. Kapitel 3.11). Diese sind wesentlich weniger flüchtig als die meisten anderen Moleküle, wie  $\text{H}_2\text{O}$  aber auch wie  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Die beiden letzt genannten Moleküle sublimieren im wesentlichen simultan mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Dies bedeutet, dass man bei

diesen beiden Spezies keine ausgedehnte Quelle beobachten kann. Eberhardt et al. (1994) unterstützen diese Aussage durch ihre Beobachtungen.

In einem Kometensimulationsexperiment wurde ein Eisgemisch mit Polyoxymethylen versetzt und einer VUV-Bestrahlung ausgesetzt (Rössler et al., 1992). Man hat beobachtet, dass die POM-Ketten bei der Sublimation und anschliessender Photolyse hauptsächlich  $\text{H}_2\text{CO}$  produzieren.

Die POMs können also - neben anderen Verbindungen - einzelne Staubkörner bedecken oder als 'Klebstoff' zwischen Staubkörnern dienen. Aufgrund der KOSI-Experimente sowie einer Diskussion in Meier et al. (1993) scheint es, dass nur ein kleiner Teil an POM mit kurzer Kettenlänge wegsublimiert, der aber wesentlich grössere Teil hauptsächlich als  $\text{H}_2\text{CO}$  verdampft. Die Sublimation von  $\text{H}_2\text{CO}$  basiert auf vielen unbekanntem Parametern, wie beispielsweise die chemische Form der POM, die Grösse und die Geometrie der Körner sowie deren Temperatur.

Um die vorliegende Rechnung zu vereinfachen, nehmen wir an, dass die Körner einzig aus Polyoxymethylen bestehen. Der komplexere Aufbau der Körner, wie man ihn sich vorstellt, ist in Kapitel 4 beschrieben. Unter der Annahme, dass Formaldehyd im Kometen P/Halley über die Polyoxymethylen-Ketten direkt von den im Kometen inkorporierten interstellaren Körnern stammt, können wir die Lebensdauern der in Kapitel 3.9.1 diskutierten Staubkörner abschätzen. Wir gehen von den Überlegungen aus, welche bei Lamy & Perrin (1988) beschrieben sind. In ihrer Arbeit untersuchen sie unter anderem CN, welches sich anfänglich in Eismänteln von interstellaren Körnern befindet. Infolge Erwärmung dieser Körner durch die Sonne, beginnt das CN von der Oberfläche wegzusublimieren. Um die Sublimationsrate zu berechnen, nimmt man dynamisches Gleichgewicht zwischen Sublimation und Rekondensation der Moleküle bezüglich der Kornoberfläche an. Die Anzahl der wegsublimierenden Moleküle pro Flächeneinheit und Zeit ist für eine Fläche in idealem Vakuum durch die kinetische Gastheorie gegeben (eine Zusammenfassung findet sich z.B. bei Lamy (1974) und Lamy & Perrin (1988)):

$$Z = p(T)N_A(2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} \quad [Z] = \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \quad (3.14)$$

Dabei bezeichnen  $p(T)$  den Dampfdruck,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $M$  die Molekülmasse,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur, welche identisch derjenigen des Kornes angenommen wird. Der Dampfdruck lässt sich auf Grund der Beziehung

$$p(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{kT}} \quad (3.15)$$

berechnen. Der Parameter  $\Delta H$  steht für die Sublimationsenthalpie. Mit Hilfe der Beziehung (3.14) können wir die Massensublimationsrate berechnen

$$\dot{E} = \frac{ZM}{N_A} \quad [\dot{E}] = \text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2} \quad (3.16)$$

und für die Lebensdauer  $\tau$  folgt, wobei  $\rho$  die Dichte und  $s_0$  den Anfangsradius des Korns bezeichnen:

$$\tau = \frac{s_0 \cdot \rho}{\dot{E}} \quad [\tau] = \text{s} \quad (3.17)$$

Setzen wir nun die Formeln (3.14), (3.15) und (3.16) in (3.17) ein, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für  $\tau$ :

$$\tau = \frac{s_0 \cdot \rho}{0.0583 \cdot p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{kT}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}} \quad (3.18)$$

Der Vorfaktor  $5.83 \cdot 10^{-2}$  berücksichtigt, dass wir  $p$  in Torr,  $M$  in u/e und  $T$  in Kelvin einsetzen können (Lamy, 1974). Wir rechnen die Formel (3.18) mit den Werten  $s_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  cm,  $\rho = 1$  g cm<sup>-3</sup> (vgl. Kapitel 3.7, McDonnell et al., 1991) und  $M = 30$  u/e aus. Die Temperatur des Korns ist abhängig von dessen Grösse. Lamy & Perrin (1988) zeigen für Tholin-Körner (ein guter Kandidat für CHON-Teilchen, Klavetter & A'Hearn, 1994), dass die Temperatur von Körnern im Submikron-Bereich zwischen  $\sim 400^\circ\text{K}$  und  $460^\circ\text{K}$  liegt, wobei die maximale Temperatur bei einer Korngrösse von  $0.2 \mu\text{m}$  erreicht wird (bezogen auf eine heliozentrische Distanz von  $\sim 1$  AU). Körner grösser als  $1 \mu\text{m}$  erreichen knapp die Schwarzkörpertemperatur von  $280^\circ\text{K}$  (1 AU). Wir nehmen für unsere Rechnungen eine durchschnittliche Temperatur  $T = 430^\circ\text{K}$  an, welche für Submikron-Körner recht gut stimmt. Um den Dampfdruck zu berechnen, benötigen wir die Sublimationsenthalpie  $\Delta H$  sowie den Druck  $p_0$ . In einer ersten Näherung setzen wir die Sublimationsenthalpie gleich der Bindungsenergie des betrachteten Moleküls an die Kornoberfläche. Boice et al. (1990) geben für die Adsorptionenergie von POM, welches an eine Kornoberfläche gebunden ist, den Wert  $1.3$  eV an. Dieser Wert stimmt gut überein mit der Energie von  $1.5$  eV, welche Lamy & Perrin (1988) für die an Staubkörner gebundenen CN-Moleküle verwenden. Wir setzen also  $\Delta H = 1.3$  eV =  $2.1 \cdot 10^{-19}$  J ein. Für  $p_0$  verwenden wir den Wert  $1 \cdot 10^8$  Torr gemäss Léger et al. (1985). Lamy & Perrin verwenden für ihre Rechnungen ebenfalls die Werte von Léger et al. Wir erhalten eine Lebensdauer der Staubkörner von  $\tau \approx 11'000$  s. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert der beiden in unserem Modell *dust.pas* verwendeten Lebensdauern  $\tau_1 = 3'500$  s und  $\tau_2 = 22'000$  s. In der Beziehung (3.18) erkennen wir, dass  $\tau$  direkt proportional zum Anfangsradius  $s_0$  sowie zur Dichte  $\rho$  des betrachteten Korns ist. In unserem Modell *dust.pas* benötigen wir zur Erklärung der gemessenen Werte ein Staubgemisch, welches aus zwei Komponenten mit unterschiedlicher Lebensdauer besteht. Wir gehen davon aus, dass sich diese zwei Komponenten in der Grösse und/oder in der Dichte unterscheiden und auf diese Weise unterschiedliche Lebensdauern aufweisen. Die obere Grenze der beteiligten Korngrösse liegt wahrscheinlich knapp über  $1 \mu\text{m}$ , da sich grössere Körner kaum mehr auf Temperaturen erwärmen, bei denen die von uns betrachteten Moleküle wegsublimieren können (Lamy & Perrin, 1988). Hingegen können sehr kleine Korngrössen vorhanden sein, welche gar nicht durch die Staubdetektoren auf Giotto und Vega gemessen werden konnten. Samarasinha & Belton (1994) sprechen von Fragmenten im Bereich  $0.001 - 0.01 \mu\text{m}$  welche innerhalb von  $\sim 100$  km kometozentrischer Distanz entstehen können. Diese kleinen Fragmente ergeben nach unseren Überlegungen kürzere Lebensdauern, würden aber die Gasproduktion erhöhen, da sich die totale Oberfläche für die Sublimation vergrössert. Im weiteren können die Körner eine poröse Struktur

aufweisen, was die Korndichte um einen Faktor 10 verkleinern kann gegenüber dem von uns angenommenen Wert (Sekanina, 1987). Dies bedeutet, dass wir es unter diesen Umständen mit Körnern der Grösse  $1 \mu\text{m}$  zu tun haben, da wir sonst eine wesentlich zu tiefe Lebensdauer von etwa  $1'000 \text{ s}$  erhalten würden.

Um das Sublimationsverhalten sowie die Grösse der Körner in Funktion der Zeit zu verstehen, würde eine Grössenverteilung der Staubkörner, der Dampfdruck in Funktion der Temperatur und die Temperatur in Abhängigkeit der Korngrösse benötigt. Da die detaillierte Struktur der kometären Körner nicht bekannt ist und das Sublimationsverhalten der beteiligten Moleküle kaum erforscht ist, bietet es Schwierigkeiten, ein komplettes Modell auszuarbeiten.

### 3.13 Folgerungen zum Formaldehyd

Die Auswertung der Neutralgasmassenspektren des NMS zeigt, dass für  $\text{H}_2\text{CO}$  eine räumlich ausgedehnte Quelle bis mindestens  $25'000 \text{ km}$  kometozentrischer Distanz vorliegt. Die totale Produktionsrate von  $\text{H}_2\text{CO}$  bis zu  $25'000 \text{ km}$  integriert, beträgt  $7.5 \%$  relativ zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Unsere  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichten stimmen innerhalb  $\pm 25 \%$  mit denjenigen überein, welche mit Hilfe der Ionenmassenspektren durch Meier et al. (1993) ausgewertet wurden.

Die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion in P/Halley, berechnet aus den NMS-Daten, ist um ein bis zwei Grössenordnungen höher als in verschiedenen anderen Kometen. Wir schlagen vor, dass dies hauptsächlich durch die räumlich ausgedehnte Quelle in P/Halley erklärt werden kann. Es könnte aber auch generell eine Schwankung der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Häufigkeit in verschiedenen Kometen die Ursache sein (vgl. auch Meier et al., 1993).

Die gemessene  $\text{H}_3\text{CO}^+$ -Dichte stimmt ausserhalb der Kontaktfläche überein mit der modellierten Dichte. Den Modellen liegt das  $\text{H}_2\text{CO}$ -Dichteprofil zugrunde, welches aus dem Gasmassenspektrum berechnet wurde.

Die erhöhte  $\text{H}_2\text{CO}$ -Produktion bei einer kometozentrischen Distanz von etwa  $15'000 \text{ km}$  ist korreliert mit einer erhöhten Staubdichte im Submikron-Bereich (McDonnell et al., 1991). Dies erhärtet die Annahme, dass das  $\text{H}_2\text{CO}$  von den Staubkörnern wegsublimiert und auf diese Weise die räumlich ausgedehnte Quelle bildet.

Es zeigt sich, dass die Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}$  in  $\text{CO}$  der grösste Beitrag zur räumlich ausgedehnten Quelle des  $\text{CO}$  liefert (vgl. Eberhardt et al., 1987b). Es ist noch etwas unklar, welches das Muttermolekül von  $\text{H}_2\text{CO}$  ist. Wir schlagen wie Meier et al. (1993) vor, dass  $\text{H}_2\text{CO}$  von Mänteln des Staubes wegsublimiert, wobei die Mäntel unter anderem polymerisiertes  $\text{H}_2\text{CO}$  enthalten, sog. POM. Unsere Resultate sind kompatibel mit der Aussage, dass die Eismäntel der interstellaren Körner den Ursprung des kometären Gases darstellt.

## 4 Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Kapitel geht es darum, die Resultate kurz zusammenzufassen und Schlussfolgerungen zu ziehen. Insbesondere wollen wir Hinweise auf den Ursprung und die Entwicklungsgeschichte von Kometen diskutieren. Am Ende dieses Kapitels geben wir einen Ausblick, welche Schwerpunkte bei der zukünftigen Kometenforschung zu setzen sind.

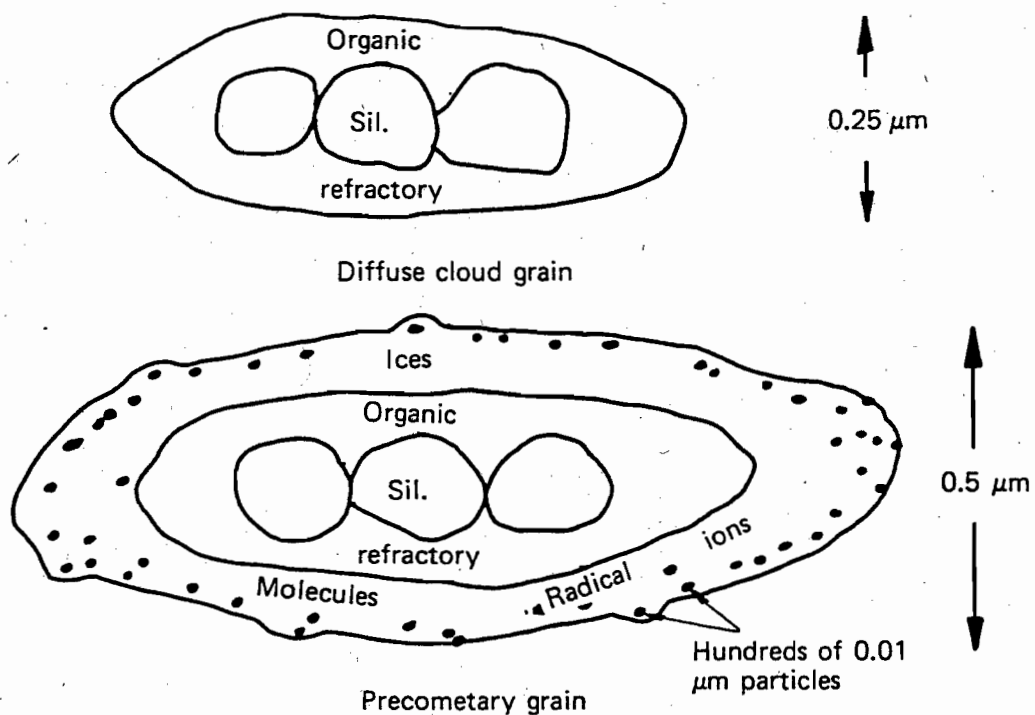
In der Literatur werden im wesentlichen zwei Möglichkeiten diskutiert, wie die Kometen während der Bildung unseres Sonnensystems entstanden sind. Einerseits existiert die Theorie, dass das kometäre Material direkt interstellarer Herkunft ist. Andererseits könnten die flüchtigen Bestandteile des Kometenkerns aus dem frühen Sonnennebel stammen. Beide Möglichkeiten sind im Artikel von Mumma et al. (1993) gegenübergestellt und diskutiert. Unsere Messungen favorisieren das direkte Einlagern von weitgehend unverändertem interstellarem Material in den Kometenkern. Wir wollen nun an die Diskussionen in den beiden Hauptkapitel 2 und 3 anknüpfen und diese Aussage begründen.

Kometäres Wasser zeigt eine aussergewöhnliche Isotopensignatur in unserem Sonnensystem (vgl. Figur 5 in der Publikation, Seite 33). Wir konnten im Wassereis des Kerns von P/Halley ein  $(D/H)_{H_2O} = (3.16 \pm 0.34) 10^{-4}$  messen, welches doppelt so hoch ist wie das terrestrische D/H-Verhältnis (SMOW) und 12 mal dem protosolaren Wert in  $H_2$  von  $2.6 10^{-5}$  (Geiss, 1993) entspricht. Das Wasser von P/Halley hat ebenfalls eine klar unterschiedliche Isotopenzusammensetzung, zum grossen Wasserstoffreservoir der äusseren Planeten und Titan. Diese Deuterium-Anreicherung in Halley's Wassereis können wir nicht über die Reaktion  $HD + H_2O \leftrightarrow H_2 + HDO$  im Sonnennebel erklären (Lécluse & Robert, 1994). Hingegen kann das D/H-Verhältnis in P/Halley verstanden werden, wenn man annimmt, dass das Wasser direkt aus dem interstellarem Material unverändert in den Kometen gelangt ist. Das D/H-Verhältnis in P/Halley's Wasser fällt sehr gut in den Bereich der D/H-Verhältnisse in Meteoriten sowie in interplanetaren Staubpartikeln. Wir nehmen an, dass das D/H-Verhältnis in P/Halley repräsentativ ist für Kometen aus der Oort'schen Wolke, von welcher P/Halley vermutlich her stammt (Vermutung auf Grund seiner retrograden Bahn). Erst kürzlich konnten Gautier et al. (1996) die 464.9 GHz HDO Linie im Kometen Hyakutake messen. Zusammen mit der Bestimmung der OH-Kolonnendichte mit anderen Methoden erhalten sie für Hyakutake  $1.95 10^{-4} < D/H < 3.50 10^{-4}$ . Dieser Bereich ist in Übereinstimmung mit dem genaueren Wert von P/Halley. All diese Überlegungen erhärten die Argumente für ein direktes Einlagern von interstellarem Material in den Kometenkern.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit konnten wir neue Moleküle mit Hilfe von Neutralgasspektren im Kometenkern von P/Halley identifizieren und ihre Häufigkeiten bestimmen. Vergleichen wir die Molekül-Häufigkeiten im Kometenkern mit denen im interstellarem Material, so stellen wir fest, dass sie recht gut übereinstimmen (siehe Tabelle 3.15). Ebenfalls im zweiten Teil berechneten wir mit Hilfe der Neutralmassenspektren die Formaldehyddichte  $n(H_2CO)$  bis zu einer kometozentrischen Distanz von 25'000 km. Das Formaldehyd stammt ausschliesslich von einer räumlich ausgedehnten Quelle ( $Y(H_2CO)_{Kern} < 0.4 \%$ ), welche ein Maximum um 17'000 km zeigt. Dieses Maximum ist korreliert mit einem Dichtemaximum des Submikron-Staubes. Formaldehyd photodissoziiert durch solares UV ins CO, wobei die ausgedehnte Quelle von  $H_2CO$  die ausgedehnte CO-Quelle erklären kann. Das Übereinstimmen des Dichtemaximums des Staubes mit dem Maximum der ausgedehnten  $H_2CO$ -Quelle, legt den Schluss nahe, dass die Staubkörner das  $H_2CO$  oder polymerisiertes  $H_2CO$  (POM)

tragen. Das  $\text{H}_2\text{CO}$  sublimiert so direkt vom POM an der Kornoberfläche. Es ist noch unklar, ob  $\text{H}_2\text{CO}$  im Kern bereits in polymerisierter Form vorliegt oder ob die Polymerisation während der Sublimation passiert. In einer Modellrechnung konnten wir zeigen, dass die Staubkörner, die zur ausgedehnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Quelle beitragen, aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern bestehen. Die beiden Komponenten unterscheiden sich wahrscheinlich in der Grösse und der Dichte der Körner, was eine theoretische Abschätzung der Sublimationsrate des Korns zeigt. Das Mischungsverhältnis der beiden Staubkomponenten ist zeitlich variabel. Auch das Resultat dieses Modells zeigt recht deutlich, dass die Staubkörner als Träger von  $\text{H}_2\text{CO}$  dienen.

Mit all diesen in der vorliegenden Arbeit diskutierten Aspekten favorisieren wir das Modell, dass Kometenkerne aus weitgehend unveränderten interstellaren Körnern aufgebaut sind. Im nächsten Abschnitt diskutieren wir kurz, wie man sich die Entstehung von Kometenkernen aus interstellaren Körnern erklärt. Wir gehen vom Kornaufbau aus, wie er dem Modell nach Greenberg & Hage (1990) entspricht. Figur 4.1 zeigt diesen Aufbau schematisch.



**Figur 4.1:** Oben: Schematische Darstellung eines interstellaren Staubkorns. Der Kern besteht aus Silikaten und der Mantel aus organischem, refraktärem Material. Unten: Ein interstellares Korn, wie es aussehen würde, nachdem zusätzliches Gas an seiner Oberfläche kondensiert ist. (Figur aus Greenberg, 1990)

Silikate sowie andere refraktäre Körner, wie beispielsweise die interstellaren SiC-, Diamant-, Kohlenstoff- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner (Anders & Zinner, 1994) kondensieren in 'Atmosphären' von Sternen mit grossem Massenverlust. In den kalten interstellaren Wolken können verschie-



denste Moleküle, welche durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstehen, an diese refraktären Kerne kondensieren. Es bildet sich ein Mantel, der aus den verschiedensten Eissorten besteht. Durch langzeitige Wechselwirkung der Kornoberfläche mit UV- und kosmischer Strahlung kann sich das anfängliche Eismisch in ein Kohlenstoff-reiches und Sauerstoff-armes refraktäres Material umwandeln, welches auch viele organische Moleküle beinhaltet (Greenberg & Hage, 1990). Ein solches Korn ist in Figur 4.1 (oben) gezeigt. Man nimmt an, dass die Körner, die im Sonnenebel vorhanden waren, einen weiteren Mantel mit flüchtigen Bestandteilen aufweisen (Figur 4.1, unten). Diese Bestandteile werden dominiert durch  $H_2O$ . Die erwarteten Massenanteile der einzelnen Komponenten zum gesamten Korn betragen 0.20 für das Silikat, 0.19 für die organisch refraktären Komponenten und 0.55 für das flüchtige Material (Eis) (Greenberg & Hage, 1990). Der Anteil an eingelagerten Kohlenstoff-Partikeln beträgt etwa 0.06. Schutte (1995b) erweiterte das Modell zur Beschreibung der mit einem Eismantel bedeckten Körner. Er geht davon aus, dass die verschiedenen Eissorten nicht homogen vermischt sind, sondern dass verschiedene Phasen des Eises mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften voneinander getrennt vorliegen. Die verschiedenen Phasen könnten im Eismantel eine Art Zwiebelschalenstruktur bilden, dessen Entstehung man sich folgendermassen erklärt. Turbulente Bewegungen in einer interstellaren Wolke bringen die Körner an die Oberfläche der Wolke, wo sie ihren alten Eismantel verlieren. Zurück bleibt der refraktäre Kern (Silikate, refraktäres organisches Material, Greenberg, 1990). Der Kern dieses Kornes taucht durch die turbulenten Bewegungen wieder ein in das dichtere und kältere Wolkeninnere. Dabei werden zuerst Moleküle, welche reich an H sind, an der Oberfläche des Kerns kondensieren. Der grösste Anteil wird  $H_2O$  sein mit kleineren Anteilen an  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2CO$  und  $CH_3CO$  (Eis des Typs I). Weiter innen in der Wolke wird bei der Kondensation  $CH_4$  und  $NH_3$  ersetzt durch  $CO$  und  $N_2$  (Eis des Typs II). Im kalten Kern der Wolke wird die Kondensation dominiert durch die apolaren Spezies wie  $CO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , wobei  $H_2O$  stark vermindert auch noch vorhanden ist (Eis des Typs III). Desorption kann im Eis des Typs I zu einer Anreicherung von  $CH_4$  führen.

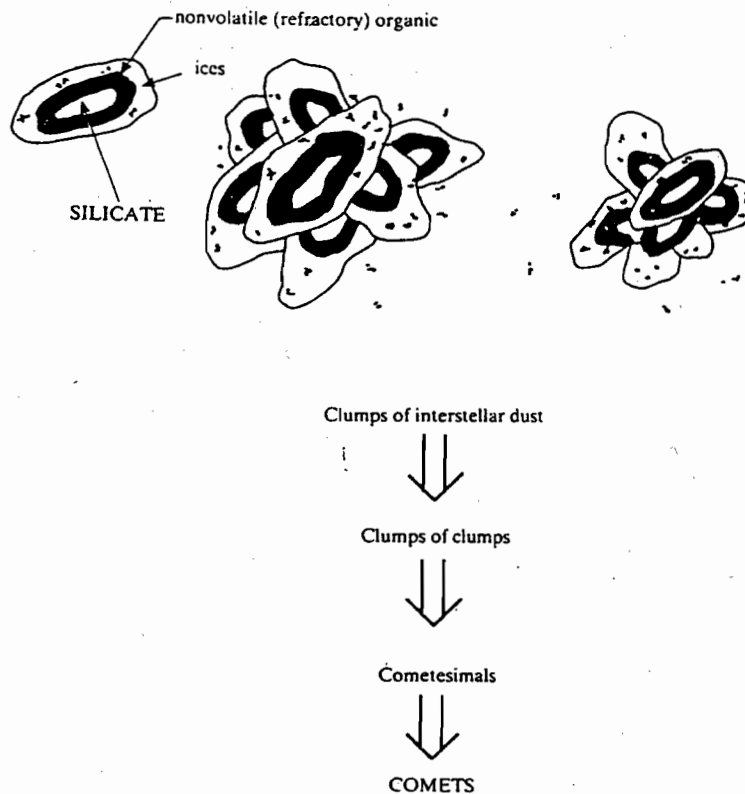
Diese Körner mit ihrer Schalenstruktur waren Bestandteil des Sonnenebels. Es stellt sich die Frage, ob das in Kometenkernen eingelagerte interstellare Material die ursprüngliche Zusammensetzung beibehalten hat. Die Körner können sich durch verschiedene Mechanismen erwärmen und Teile oder der gesamte Anteil des Eismantels verlieren. Die nächsten beiden Abschnitte diskutieren kurz verschiedene Prozesse, welche zur Erwärmung führen können.

Während des Einfalls der Körner in die Akkretionsscheibe wirken unter anderem Reibungskräfte, welche die Körner aufwärmen können (Engel et al., 1990). Im extremsten Fall (Einfallgeschwindigkeit  $6 \text{ km s}^{-1}$ , Kornradius 50 nm) wird eine Korntemperatur von 200 K erreicht, wobei die Einfallgeschwindigkeit respektive die Temperatur gegen grössere heliozentrische Distanzen abnimmt. Je nach heliozentrischer Distanz verlieren auf diese Weise einzelne Körner durch die Erwärmung Teile oder der gesamte Anteil ihrer Eisschichten. Abhängig von der Distanz können wir im äusseren Sonnenebel Körner mit unterschiedlicher Eiszusammensetzung erwarten

Der Ort, wo sich die Kometen gebildet haben, ist noch immer umstritten. Duncan et al. (1988) und Delsemme (1988) zeigen, dass die Bahnen von kurz- und langperiodischen Kometen mit zwei unterschiedlichen Regionen der Entstehung erklärt werden können. Die kurzperiodischen Kometen wurden ausserhalb der Neptunbahn im sogenannten Kuiper-Gürtel (ca. 40 bis einige 100 AU) gebildet und sind dort geblieben. Die langperiodischen Kometen haben sich in der Jupiter-Neptun-Region (5 bis 30 AU) geformt und wurden anschliessend

durch Bahnstörungen in die Oort'sche Wolke katapultiert, welche kugelschalen-förmig in einer Distanz von  $10^4$  bis  $10^5$  AU unser Sonnensystem umgibt. Nach Modellrechnungen von Cameron (1978) und Lin & Papaloizou (1985) ist die Temperatur im Sonnennebel bei 3.5 AU (Ort des Asteroiden-Gürtels) durch die sich bildende Sonne nicht über 367 K gestiegen. Bei 30 AU wurde ein maximaler Wert von  $\sim 80$  K nicht überschritten und im Kuiper-Gürtel nimmt man an, dass das Temperaturmaximum bei  $\sim 40$  K lag. Die Aggregation der interstellaren Körner durch Kollision kann eine Temperaturerhöhung von  $\sim 15$  K bewirken, falls man eine Kollisionsgeschwindigkeit von  $0.1 \text{ km s}^{-1}$  annimmt (Greenberg, 1979; Weidenschilling, 1996). Die Temperatur in der Region der Kometenbildung kann also hoch genug gewesen sein, dass, wie bereits weiter oben erwähnt, Teile oder sogar der gesamte Anteil des Eismantels eines interstellaren Korns verdampft ist. Für das in dieser Arbeit bestimmte D/H-Verhältnis im kometären Wassereis müssen wir somit voraussetzen, dass die Temperatur in der Kometenbildungszone so tief war, dass die Austauschreaktion  $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}$  in der Phase des Sonnennebels kinetisch stark unterdrückt war. Von Lécluse & Robert (1994) schätzen wir diese obere Temperaturlimite auf 270 K. Daraus berechnen wir die Reaktionskonstante  $k_{\text{HD} + \text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Für  $p_{\text{H}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$  schätzen wir die Zeitkonstante für die Austauschreaktion auf etwa  $10^8$  Jahre ab. Als weitere Voraussetzung für das D/H-Verhältnis in P/Halley müssen wir annehmen, dass eine radiale Durchmischung mit den inneren Regionen des Sonnensystems stark eingeschränkt war. Nachdem die Kometenbildungszone auf 160 - 170 K abgekühlt war, beginnt der isotopenunveränderte Wasserdampf zu kondensieren. Dies geschieht wahrscheinlich vorzugsweise an den übriggebliebenen Kernen der interstellaren Körnern. Andere Moleküle in der Gasphase (wie bspw.  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  etc.) beginnen ebenfalls zu kondensieren und bilden möglicherweise 'Clathrates'. Die so entstehenden Eismäntel um die Körner sind wahrscheinlich sehr ähnlich zu den ursprünglichen eisbedeckten interstellaren Körnern.

Die einzelnen Körner lagern sich aneinander an (Aggregation) und wachsen langsam zu Kometesimalen (Durchmesser etwa 100 m), welche Vorläufer von Kometenkernen sind (siehe Figur 4.2). Nach Weidenschilling (1996) kommt diese Aggregation hauptsächlich durch Kollisionen zwischen den einzelnen eisbedeckten Staubkörner oder zwischen Klumpen von Körnern zustande. Die Kollisionen werden primär durch Reibungseffekte im Gas verursacht, welche die Bewegung in radialer Richtung im Sonnennebel ansteigen lässt. Gravitations-Instabilitäten als Ursache für die Aggregation sind erst für Körper grösser 1 km relevant (Weidenschilling, 1995). Reibungs-induzierte Akkretion ist ebenfalls verantwortlich für die Durchmischung der unterschiedlichen Kometesimale in radialer Richtung. Daraus entstehen bei den sich bildenden Kometenkernen Inhomogenitäten der Zusammensetzung im Grössenbereich von  $\sim 100$  m (Weidenschilling, 1996). Kometesimale können sich zu Kometenkernen von der Grösse von mehreren Kilometern zusammenlagern. Der Entstehungsprozess von Kometenkernen ist in Figur 4.2 zusammengefasst (aus Greenberg, 1990).



**Figur 4.2:** Schematische Darstellung, wie das Zusammenlagern von einzelnen interstellaren Staubkörnern zu Kometenkernen abläuft (Figur entnommen aus Greenberg, 1990). Die Bestandteile der Eismäntel können interstellaren Ursprungs aber auch Kondensationsprodukte aus dem Sonnennebel sein.

Das Entstehungs- und Entwicklungs-Szenario für Kometen aus der Oort'schen Wolke bedeutet, dass diese Kometen in einem wärmeren Gebiet des Sonnennebels geformt wurden als die Kometen des Kuiper-Gürtels. Diese Temperaturdifferenz müsste sich in der chemischen Zusammensetzung und in den Isotopenverhältnissen äussern. Kometen aus dem Kuiper-Gürtel sollten mehr interstellaren Charakter zeigen als Kometen aus der Oort'schen Wolke, welche eher Anteile an flüchtigem Material aufweisen könnten, die im Sonnennebel prozessiert wurden. Kurzperiodische Kometen aus dem Kuiper-Gürtel könnten sogar eine höhere Anreicherung an Deuterium aufweisen als Kometen aus der Oort'schen Wolke.

Wir erwarten keine wesentlichen Gasverluste und Isotopeneffekte währenddem der Kometenkern in seinem Reservoir in der Oort'schen Wolke oder im Kuiper-Gürtel verweilt. Die Temperatur in der Oort'schen Wolke wird auf etwa 15 K geschätzt. Ebenso erwarten wir keine wesentlichen Veränderungen in der Zusammensetzung und im Isotopengemisch während des Aufwärmens des Kometenkerns, wenn dieser sich der Sonne nähert (Publikation, Seite 30).

Obschon wir mit dieser Arbeit Schlüsse über den Ursprung von Kometen ziehen können, ist es unabdingbar, weitere Forschungsergebnisse zu sammeln. Aus den Neutral- und Ionendaten des NMS kann noch viel an Information herausgeholt werden. Die Suche nach weiteren Molekülen und ihrer Häufigkeiten muss fortgesetzt werden, um zusätzliche Hinweise im

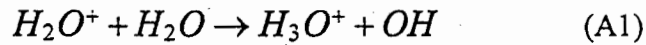
Vergleich zu den interstellaren Häufigkeiten zu erhalten. Ein weiterer Anknüpfungspunkt an diese Arbeit ist die Suche nach anderen räumlich ausgedehnten Quellen wie für HCN bzw. CN. Wichtig ist auch zu verstehen, in welcher Form das Formaldehyd im Eis der interstellaren Körner vorliegt und welche Prozesse bei der Entstehung von Formaldehyd eine Rolle spielen. All diese Mechanismen werden weitere Bausteine zur Erklärung der Herkunft von Kometenkernen liefern. Dies gibt auch Einblick in die komplexen chemischen Reaktionen, welche in der Chemie des interstellaren Gases ablaufen.

Eine zukünftige Mission zu einem Kometen muss die Aufgabe haben, die Theorie über Kometen im allgemeinen zu erhärten, was in der vorliegenden Arbeit am Beispiel des Kometen P/Halley gezeigt ist. Sie soll aber auch Unterschiede zwischen Kometen aufzeigen, welche sich vom Gebiet der Entstehung unterscheiden (Kometen aus der Oort'schen Wolke versus Kometen aus dem Kuiper-Gürtel). Häufigkeiten von Molekülen und Isotopenverhältnisse mit hoher Genauigkeit bestimmt, werden präzisere Angaben zum Entstehungsort und der Entstehungsweise erlauben. Die Suche nach schwereren organischen Molekülen wird dazu beitragen, dass man das Puzzle über die Kenntnisse der Prozesse im interstellaren Material weiter vervollständigen kann.

# Anhang

## A: Begründung der 1/R-Abhängigkeit für die $H_3O^+$ -Ionen

Das protonierte Wasserion  $H_3O^+$  wird hauptsächlich über Protonentransfer gemäss der Reaktionsgleichung



aufgebaut. Die Produktionsrate ist in Gleichung (A2) berechnet, wobei  $k_1$  die Reaktionskonstante für diesen Prozess bezeichnet. Die Destruktion von  $H_3O^+$  geschieht grösstenteils über dissoziative Rekombination mit Elektronen (Reaktionskonstante  $k_2$ ) (vgl. Mendis et al., 1985). Sie ist mit Gleichung (A3) beschrieben. Wir setzen voraus, dass es sich um eine reine Wasseratmosphäre handelt.

$$\frac{dn(H_3O^+)}{dt} = n(H_2O) \cdot n(H_2O^+) \cdot k_1 \quad (A2)$$

$$\frac{dn(H_3O^+)}{dt} = -n(H_3O^+) \cdot n(e^-) \cdot k_2 \quad (A3)$$

Die Variablen  $n(Y)$  bzw.  $n(Y^-)$  bezeichnen die Dichten des entsprechenden Moleküls  $Y$  respektive des Ions  $Y^-$ . Die Elektronendichte ist mit  $n(e^-)$  beschrieben.

Ionisierte Wassermoleküle werden zum grössten Teil über Photoionisation erzeugt. Gleichung (A4) beschreibt diesen Prozess quantitativ, wobei  $k_3$  die entsprechende Photoionisationsrate bezeichnet. Der Abbau von  $H_2O^+$  geschieht wie bereits in Gleichung (A1) erwähnt, über Protonentransfer mit einem neutralen Wassermolekül, was mathematisch mit (A5) beschrieben ist ((A5) = -(A2)). Dabei wird, wie ebenfalls in Gleichung (A1) ersichtlich,  $H_3O^+$  aufgebaut. Die dissoziative Rekombination mit Elektronen trägt bei einer Distanz von 3'000 km nur etwa 10 % zum Abbau von  $H_2O^+$  bei. Wir vernachlässigen für die vorliegenden Überlegungen diese Verlustreaktion.

$$\frac{dn(H_2O^+)}{dt} = k_3 \cdot n(H_2O) \quad (A4)$$

$$\frac{dn(H_2O^+)}{dt} = -n(H_2O) \cdot n(H_2O^+) \cdot k_1 \quad (A5)$$

Meier (1992) beginnt seine Modellrechnungen bei einer kometozentrischen Distanz von 100 km. Die Ionen haben typische Reaktionszeiten von einigen 100 s. Innerhalb dieser kurzen Zeit kann die Ionenpopulation neu aufgebaut und den neuen Bedingungen angepasst werden. Wir dürfen nun davon ausgehen, dass sich die kometäre Atmosphäre von etwa 500 km an bis hin zur Kontaktfläche bei 4'660 km kometozentrischer Distanz in lokalem chemischen Gleichgewicht befindet. Somit können wir die Produktionsrate von  $H_2O^+$  gleich dessen Destruktionsrate [(A4) = (A5)] setzen. Wir erhalten daraus die Beziehung (A6).

$$n(H_2O^+) = \frac{k_3}{k_1} \quad (A6)$$

Da wir lokales thermodynamisches Gleichgewicht voraussetzen, so dürfen wir ebenfalls die Produktions- der Destruktionsrate für  $H_3O^+$  einander gleichsetzen [(A2) = (A3)]. Ferner treffen wir die vereinfachende Annahme, dass die Elektronendichte  $n(e^-)$  gleich gross ist wie die  $H_3O^+$ -Dichte  $n(H_3O^+)$  (A7). Da  $H_3O^+$  das dominante Ion innerhalb der Kontaktfläche ist und die negativen Ionen vernachlässigt werden dürfen (vgl. Chaizy et al., 1991), folgt dies zwingend auf Grund der Ladungserhaltung.

$$n(e^-) = n(H_3O^+) \quad (A7)$$

Eingesetzt und umgeformt, erhalten wir einen Ausdruck, der die  $H_3O^+$ -Dichte in Abhängigkeit der  $H_2O$ -Dichte beschreibt (A8):

$$n(H_3O^+) = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}} \cdot \sqrt{n(H_2O)} \quad (A8)$$

Meier (1992) zeigt unter anderem in seiner Arbeit, dass die Dichte der Wassermoleküle bis auf die Photodestruktion proportional zu  $1/R^2$  abnimmt. Den Distanzbereich, den er dabei betrachtet, liegt zwischen 100 km und ca. 70'000 km. Mit Hilfe dieser Angabe ergibt sich die folgende funktionale radiale Abhängigkeit für  $H_3O^+$  :

$$n(H_3O^+) \propto \frac{1}{R} \quad (A9)$$

## B: Verschiedene Methoden zur Inter- und Extrapolation der auswertbaren Ionendichten mit der Masse 19 u/e

Dieser Anhang zeigt vier verschiedene Möglichkeiten, wie wir die Messpunkte der Masse 19 u/e inter- bzw. extrapolieren können, damit  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse bei acht kometozentrischen Distanzen ausgewertet werden können. Vorab werden die vier Methoden vorgestellt und anschliessend deren Einfluss auf die berechneten  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion diskutiert.

### Beschreibungen der Methoden

A) In dieser ersten Methode verwenden wir bei der Masse 19 u/e nur die Daten des M-Analysators. Wir passen eine Funktion der Form  $\frac{a}{R} + b$  mit Hilfe der Methode des kleinsten Abstandquadrates in die Datenpunkte ein (siehe z.B. Kreyszig, 1991), wobei R die kometozentrische Distanz bezeichnet und a sowie b freie Parameter beschreiben. Die physikalische Begründung für die 1/R-Abhängigkeit der Dichte gemessen auf Masse 19 u/e ist in Anhang A diskutiert. Tragen wir in der graphischen Darstellung auf der Abszisse die Distanz R und in Ordinate richtung die mit R multiplizierte Ionendichte  $n(19^+)$  auf, so reduziert sich das Problem der 1/R-Näherung in das Legen einer Regressionsgeraden durch die beiden Datenpunkte. Als Ergebnis erhalten wir die Funktion (B1) für die Dichte n der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in  $[\text{cm}^{-3}]$ , wobei R die kometozentrische Distanz in  $[1'000 \text{ km}]$  bezeichnet.

$$n(R) = \frac{3442}{R} + 262 \quad (\text{B1})$$

Figur B.1 zeigt die Lage der eingepassten Kurve, welche mit der ausgezogenen Linie dargestellt ist. Die ausgefüllten Kreise bezeichnen Messungen des M-Analysators, der Vollständigkeit halber sind die Messdaten des E-Analysators auch eingetragen (nicht-ausgefüllte Quadrate). Alle Ionendichten sind Yield-korrigiert.

Die ausgewerteten  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse sind in Figur B.2A dargestellt. Zu jeder Distanz R ist das Isotopenverhältnis gemäss Formel (4) inklusive den Fehlern nach Kapitel 'Fehlerabschätzung' eingezeichnet.

Die  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse berechnet in den Distanzen 1'740, 2'460, 3'240 und 3'980 km basieren auf Ionendichten, welche im HG-Modus des Gerätes aufgenommen wurden. Die anderen vier stammen vom GS-Modus. Diejenigen Verhältnisse berechnet mit den HG-Werten liegen etwa 20 % tiefer als die GS-Daten (vgl. Figuren B.2A bis B.2C). Für die vorliegende Diskussion haben wir keine Korrektur für diese Differenz implementiert. Wir behandeln alle acht Verhältnisse als ein Datenset. Mit diesen acht Verhältnissen bilden wir einen gewichteten Mittelwert. Als Gewicht verwenden wir für alle in diesem und in den folgenden Kapiteln beschriebenen Auswertungen das entsprechende reziproke Fehlerquadrat der Einzelmessung.

Wir erhalten ein  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von  $(2.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ . Dieser Wert ist in Figur B.3 unter A eingezeichnet.

B) In dieser Methode verwenden wir die E- und M-Daten der Masse 19 u/e und interpolieren sie mit einer Funktion derselben Form und mit derselben Methode wie unter A). Betrachten wir Figur B.1 qualitativ, so erkennen wir, dass der E-Analysator bei 1'740 km einen eher niedrigen Wert liefert. Wir konnten bis anhin die Ursache dieses gegenüber den Erwartungen niedrigen Messwerts nicht herausfinden. Aus diesem Grund diskutieren wir zwei Fälle. Im ersten Fall berücksichtigen wir den E-Analysatorwert bei 1'740 km (B2) im andern Fall berücksichtigen wir ihn nicht (B3). Bei denjenigen Distanzen, wo der E- und der M-Analysator auswertbare Ionendichten lieferte, berechnen wir deren arithmetischen Mittelwerte, welche zur Funktionsberechnung beitragen.

$$n(R) = \frac{1851}{R} + 694 \quad (\text{B2}) \quad (\text{mit E-Analysatorwert bei } R=1'740 \text{ km})$$

$$n(R) = \frac{3669}{R} + 172 \quad (\text{B3}) \quad (\text{ohne E-Analysatorwert bei } R=1'740 \text{ km})$$

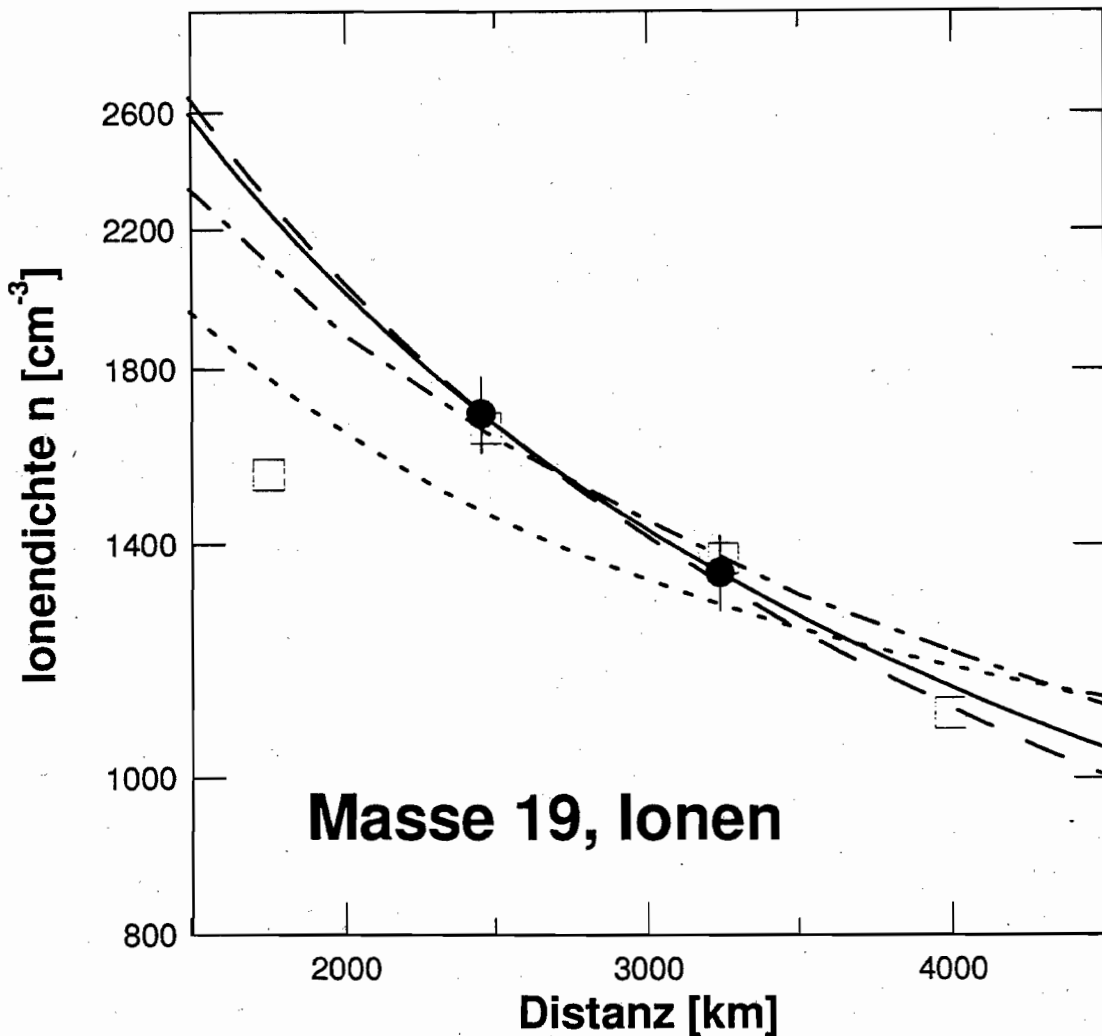
In Figur B.1 zeigt die kurz gestrichelte Linie die Lage der eingepassten Kurve, welche den E-Analysatorwert bei  $R = 1'740$  km berücksichtigt (B2). Die lang gestrichelte Linie stellt die Funktion (B3) dar. Die ausgewerteten Isotopenverhältnisse versus der kometozentrischen Distanz  $R$  sind in Figur B.2B eingetragen. Ausgefüllte Dreiecke sind Messungen, bei welchen die Funktion (B2) zur Interpolation berücksichtigt wurde, die Quadrate zeigen diejenigen Verhältnisse, ausgewertet mit Hilfe von (B3).

Der Mittelwert über die bei acht Distanzen ausgewerteten Datenpunkte, gebildet wie unter A) beschrieben, ergibt ein  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von  $(2.09 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ . Berücksichtigen wir den eher tiefen Wert des E-Analysators bei einer Distanz von 1740 km nicht, so erhalten wir ein entsprechendes Verhältnis von  $(2.02 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$  (in Figur B.3 mit einem ausgefüllten Quadrat bezeichnet).

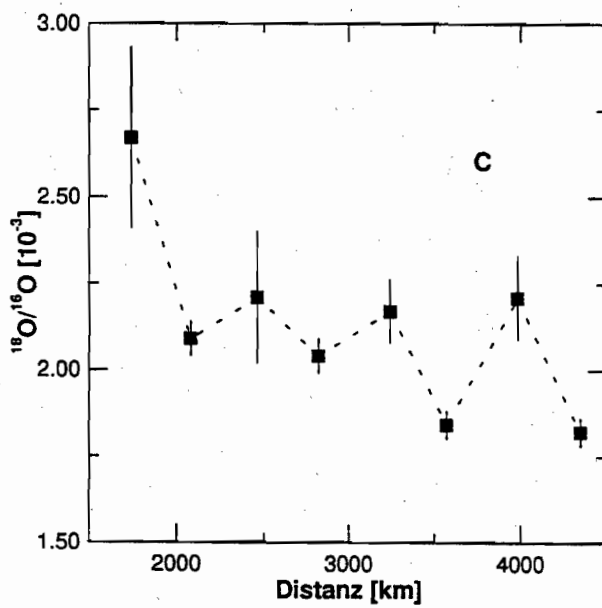
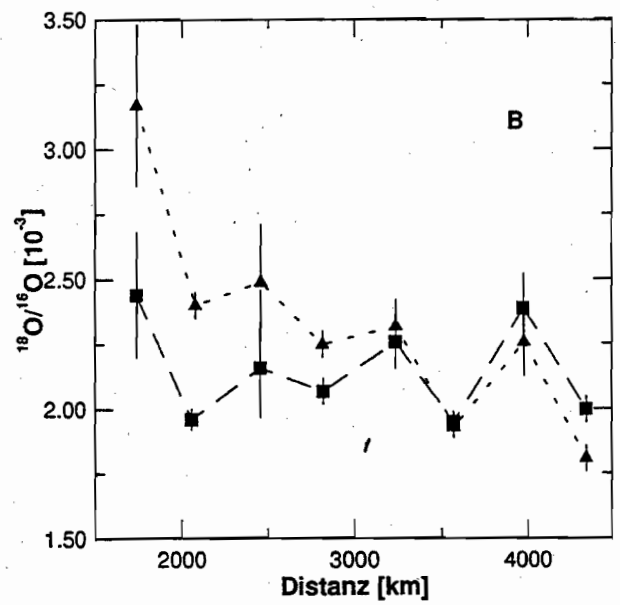
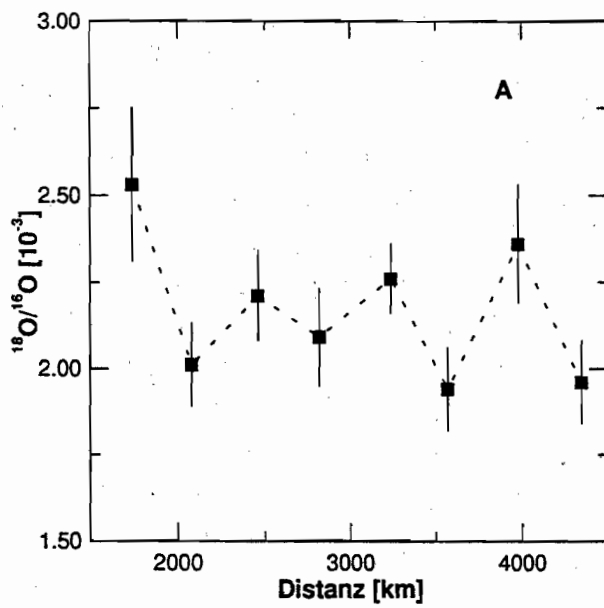
C) In diesen Auswertungen gehen wir von den Modellkurven des Massenbereichs 17 u/e bis 19 u/e aus, die Meier et al. (1994) beschreiben. Für unsere Rechnungen haben wir generell eine  $\text{NH}_3$ -Kernproduktionsrate von 1.5 % relativ zu Wasser im Kometen P/Halley vorausgesetzt (vgl. Meier et al., 1994). Aus den Modellrechnungen erhalten wir distanzabhängige Ionendichtefunktionen. Die im Modell von Meier berechnete Funktion für die Masse 19 u/e multiplizieren wir mit einer Konstanten, so dass der Abstand der Kurve zu den beiden Messpunkten des M-Analysators minimal wird. Die strichpunktierte Linie in Figur B.1 zeigt die Lage der entsprechenden Kurve. Durch Interpolation lassen sich auf diese Weise ebenfalls acht  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse inklusive den Fehlern berechnen, welche in Figur B.2C versus der kometozentrischen Distanz  $R$  dargestellt sind. Der gewichtete Mittelwert wiederum über die



acht Distanzen ausgewertet (vgl. Methode A) ), ergibt ein  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von  $(1.95 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ .



**Figur B.1:** Vier verschiedene Möglichkeiten zur Inter- bzw. Extrapolation der Ionendichten im Massenkanal 19 u/e. Auf der x-Achse ist die kometozentrische Distanz R in [1000 km] aufgetragen, die y-Achse zeigt die Ionendichte in [cm<sup>-3</sup>]. Alle Werte sind Yield-korrigiert. Ausgefüllte Kreise bezeichnen Messungen des M-Analysators, offene Quadrate stellen Werte des E-Analysators dar. Die Liniensignaturen geben die vier Interpolationsmethoden wieder: ausgezogen gemäss Formel (B1), kurz gestrichelt nach Formel (B2), lang gestrichelt gemäss Formel (B3) sowie strichpunktirt wie unter Abschnitt C beschrieben.



**Figuren B.2A-B.2C:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse ausgewertet mit Hilfe der vier Methoden der Dateninterpolation auf Masse 19 u/e. Die vier Fälle A bis C, wobei B in zwei Auswertmethoden unterteilt ist, sind im Text erläutert. Die Fehlerintervalle beinhalten nur Fehler, welche im folgenden Kapitel erläutert sind. Die x-Werte geben die Distanzen an, bei welchen das NMS eine Messung ausführte.

## Fehlerabschätzung

Für diesen Vergleich der verschiedenen Inter- bzw. Extrapolationsmethoden und deren Auswirkung auf die gerechneten  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse beschränken wir uns bei der Diskussion der Resultate auf Fehler der Ionendichten, welche wir aus dem Auswertprogramm der Signalintegration (*PEAK.bas*) erhalten. Darin eingeschlossen sind die statistischen Schwankungen des Ionenstroms sowie die Fehler der Nulllinienlage (vgl. Kapitel 2.1.3) und des Datenkompressionsalgorithmus. Fehler der molekülabhängigen Detektorempfindlichkeit  $\mu$  und Unsicherheiten in der Inter- sowie Extrapolation der Messwerte auf Masse 19 u/e sind in der Publikation (Seite 26) diskutiert und in den Schlussresultaten nach Tabelle 4 in der Publikation implementiert.

Wir rechnen mit Hilfe der Gaußschen Fehlertheorie den Fehler eines einzeln berechneten  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses aus, indem wir die Fehler berücksichtigen, die im oberen Abschnitt diskutiert sind. Sie sind als Fehlerintervalle in den Figuren B.2A bis B.2C dargestellt. Das Endresultat des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses, ausgewertet nach einer der vier Methoden, ergibt sich durch die gewichtete Mittelwertbildung der acht Einzelmessungen, wie es unter Methode A) beschrieben ist. Daraus lässt sich auch der Fehler des Mittelwertes nach Gauss berechnen.

## Diskussion der Ergebnisse

Da uns innerhalb der Kontaktzone auf der Masse 19 u/e beim M-Analysator nur zwei Ionendichten zur Verfügung stehen, die auswertbar sind, müssen die anderen Datenpunkte durch eine analytische Funktion inter- bzw. extrapoliert werden. Wir haben in vier Durchgängen jeweils eine solche Funktion in die experimentell bestimmten Daten der Masse 19 u/e nach physikalischen Gesichtspunkten eingepasst, um daraus die entsprechenden  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in jeder der acht uns verfügbaren kometozentrischen Distanzen R auszurechnen.

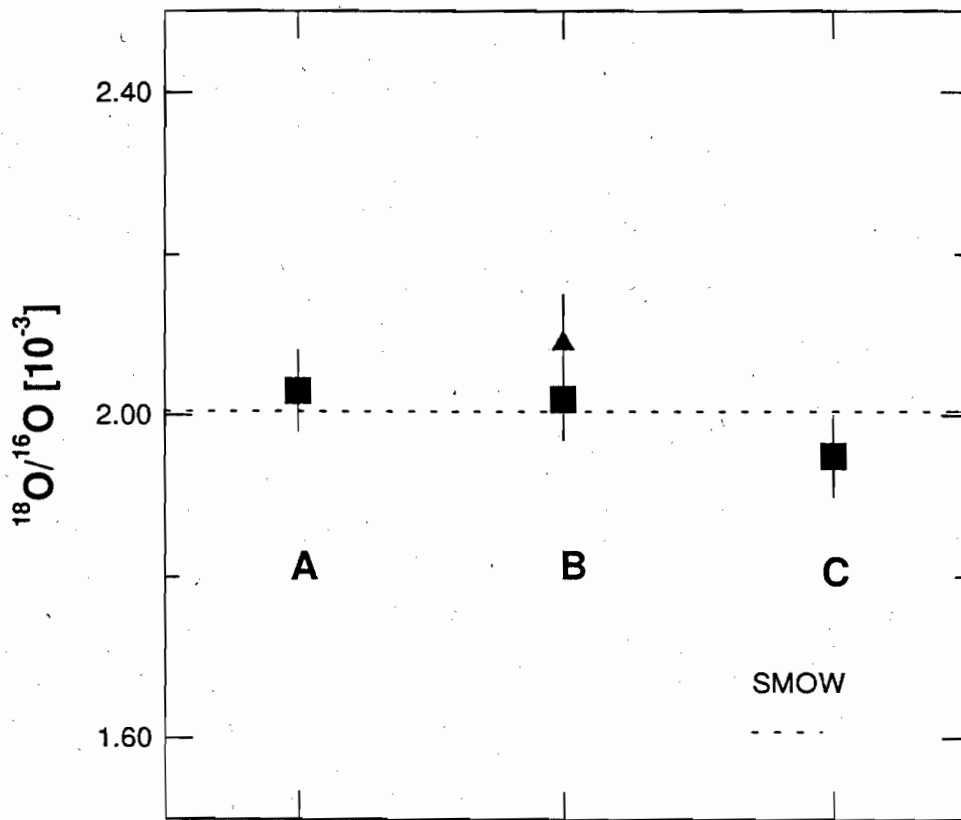
Ausser bei der Methode B liegen die acht Einzelmessungen je Methode innerhalb der Fehlerintervalle beieinander. Das nach Relation (B2) berechnete  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis (ausgefüllte Dreiecke) liegt bei der Distanz  $R = 1'740$  km um etwa 40 % höher als die übrigen Werte. Zudem stellt man fest, dass die Messdaten - mit den Dreiecken dargestellt - bei den meisten Distanzen oberhalb der anderen liegen. Bei der entsprechenden Interpolation der 19 u/e-Messdaten wurde der eher tiefe Messpunkt des E-Analysators bei  $R = 1'740$  km mitberücksichtigt. Die kurz gestrichelte Linie in Figur B.1 liegt dementsprechend tiefer als die drei anderen, was den obigen Effekt erklärt. Die Methodenwahl zeigt keinen Einfluss auf die Schwankung der einzelnen Verhältnisse bei den verschiedenen Distanzen R, was beim Vergleich der Figuren B.2A bis B.2C auffällt.

Werten wir nun die vier Methoden unabhängig voneinander aus, indem wir die über die acht  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse gewichteten Mittelwerte bilden, so erhalten wir die Zusammenstellung in Tabelle B.1 sowie die Darstellung in Figur B.3. Auf der x-Achse ist die Methodenbezeichnung zur Interpolation der Ionendichte im Massenkanal 19 u/e aufgetragen. Die y-Achse zeigt das

entsprechende gemittelte Verhältnis. Die Fehlerintervalle sind im vorderen Kapitel erläutert. Weiter eingezeichnet mit gestrichelter Linie ist das terrestrische  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis (SMOW) von 0.0020048. Die Methode A wurde schlussendlich für die Auswertung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses in der Publikation (Seite 27) verwendet.

|   | Methode A                       | Methode B (mit<br>E-Wert bei 1740<br>km) | Methode B (ohne<br>E-Wert bei 1740<br>km) | Methode C                       |
|---|---------------------------------|--|---|---------------------------------|
| $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -<br>Verhältnis<br>im $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion | $(2.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ | $(2.09 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$          | $(2.02 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$           | $(1.95 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ |

**Tabelle B.1:** Zusammenstellung der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion ausgewertet nach den Methoden A-C. Die Fehler verstehen sich im Sinne des vorangehenden Kapitels



### Interpolationsmethode der Masse 19 u/e

**Figur B.3:** Mittelwerte der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse ausgewertet nach den vier Methoden A-C. Unter B sind zwei Werte eingetragen, ihre Bedeutungen sind im Text erläutert. Die Fehlerintervalle sind im vorangehenden Kapitel beschrieben. Die gestrichelte Linie gibt den terrestrischen SMOW-Wert des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses von 0.0020048 wieder.

## C: Verschiedene Methoden zur Inter- und Extrapolation der auswertbaren Ionendichten mit der Masse 18 u/e

Dieser Anhang vergleicht vier verschiedene Funktionen, welche zum Inter- bzw. Extrapolieren der Ionendichten im Massenkanal 18 u/e dienen. Messpunkte sind in den vier kometozentrischen Distanzen 1'740 km, 2'455 km, 3'238 km sowie 3'976 km im M- und im E-Analysator vorhanden. Die Ionendichten in den anderen Distanzen sind nicht auswertbar, da das NMS in den High Gain (HG) Modus geschaltet ist und sich die entsprechenden Pixels des Detektors in Sättigung befinden. Es werden Auswertungen gezeigt, welche sich nur auf die M-Daten stützen sowie solche in denen E- und M-Daten involviert sind. Der Einfluss der verschiedenen Methoden auf die D/H-Verhältnisse im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion wird ganz am Schluss dieses Anhangs aufgezeigt.

### Beschreibung der Methoden

1) Die erste Methode verwendet nur die Daten des M-Analysators. Wir legen durch die vorhandenen Ionendichten der Masse 18 u/e mit Hilfe der Methode des kleinsten Abstandsquadrates die Funktion:

$$n(R) = \frac{744}{R} + 78 \quad (\text{C1})$$

Die Variable R bezeichnet die kometozentrische Distanz in [1000 km],  $n(R)$  ergibt die entsprechende distanzabhängige Ionendichte der Masse 18 u/e. Figur C.1 zeigt diese Funktion anhand der ausgezogene Linie graphisch. Ausgefüllte Kreise in derselben Figur bezeichnen Messungen des M-Analysators; die Messdaten des E-Analysators sind mit den nicht-ausgefüllten Quadraten bezeichnet. Alle in Figur C.1 dargestellten Ionendichten sind Yield-korrigiert.

Mit Hilfe von Formel (C1) lässt sich nun in acht verschiedenen kometozentrischen Distanzen innerhalb der Kontaktfläche das D/H-Verhältnis auswerten. In Figur C.2.1 sind die Resultate versus der kometozentrischen Distanz eingetragen. Die in dieser wie auch in allen folgenden Figuren eingetragene Fehler berücksichtigen nur Unsicherheiten gemäss dem separaten Kapitel 'Fehlerabschätzung'. Mit den acht Verhältnissen bilden wir einen gewichteten Mittelwert. Als Gewicht verwenden wir für alle in diesem und in den folgenden Kapiteln beschriebenen Auswertungen das entsprechende reziproke Fehlerquadrat der Einzelmessung. Dieser Mittelwert ergibt ein D/H-Verhältnis von  $(2.55 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$  (siehe Figur C.4 unter 1)).

2) In diesen Auswertungen gehen wir von den Modellkurven des Massenbereichs 17 u/e bis 19 u/e aus, die Meier et al. (1994) beschreiben. Für unsere Rechnungen haben wir generell eine  $\text{NH}_3$ -Kernproduktionsrate von 1.5 % relativ zu Wasser im Kometen P/Halley vorausgesetzt (vgl. Meier et al., 1994). Aus den Modellrechnungen erhalten wir distanzabhängige

Ionendichtefunktionen. Die im Modell von Meier berechnete Funktion für die Masse 18 u/e multiplizieren wir mit einer Konstanten, so dass der Abstand der Kurve zu den vier Messpunkten des M-Analysators minimal wird. Die strichpunktierte Linie in Figur C.1 zeigt die Lage der entsprechenden Kurve. Fehlende Ionendichten lassen sich nun ebenfalls inter- bzw. extrapolieren.

Mit der Beziehung (6) können wir bei acht verschiedenen kometozentrischen Distanzen das D/H-Verhältnis auswerten. Die Resultate sind in Figur C.2.2 versus der kometozentrischen Distanz eingetragen. Die Fehlerintervalle sind im separaten Kapitel 'Fehlerabschätzung' erläutert. Wir bilden den gewichteten Mittelwert über die acht Datenpunkte und erhalten so ein D/H-Verhältnis von  $(2.51 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$  (siehe Figur C.4 unter 2).

3) In dieser Methode verwenden wir die E- und M-Daten der Masse 18 u/e. Bei denjenigen Distanzen, bei welchen der E- und der M-Analysator auswertbare Ionendichten liefert, berechnen wir deren arithmetischen Mittelwert, welcher zur Funktionsberechnung beiträgt. Wir passen identisch wie unter 1) beschrieben eine Funktion in die Datenpunkte ein (C2):

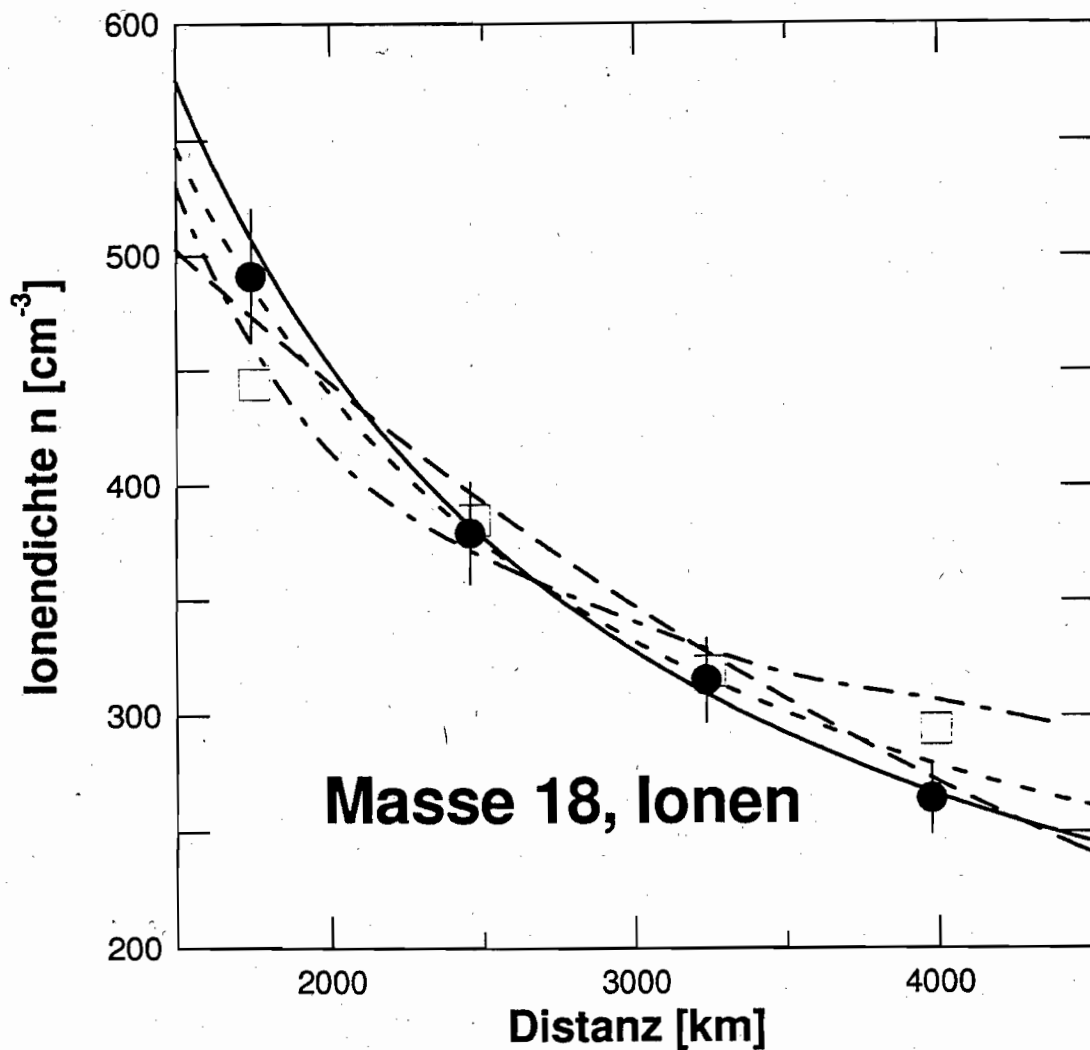
$$n(R) = \frac{645}{R} + 117 \quad (C2)$$

Figur C.1 zeigt die Lage der optimierten Kurve (kurz gestrichelte Linie). Wie bei Methode 1) und 2) lassen sich auch durch Inter- bzw. Extrapolation der Ionendichten im Massenkanal 18 u/e in acht unterschiedlichen Distanzen D/H-Verhältnisse auswerten. In Figur C.2.3 sind sie in Abhängigkeit der kometozentrischen Distanz dargestellt. Der gewichtete Mittelwert, aus den acht Verhältnissen berechnet, beträgt  $D/H = (2.54 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$ .

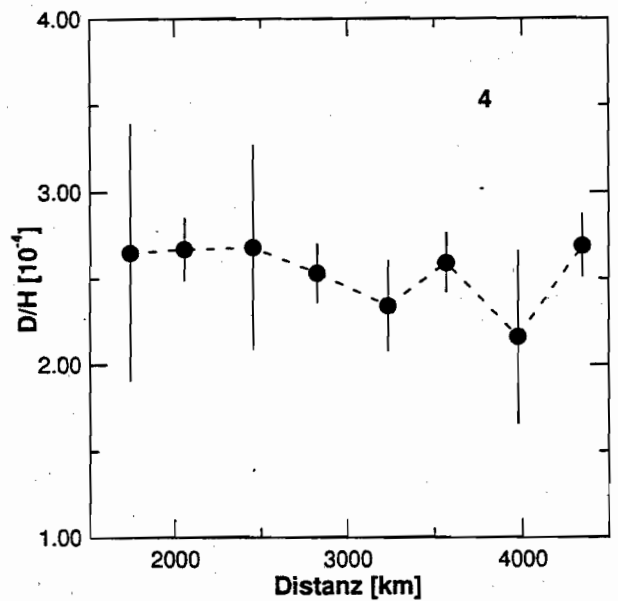
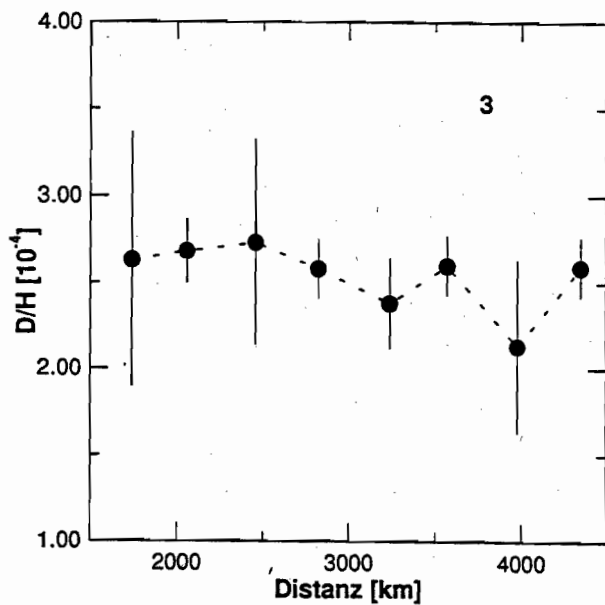
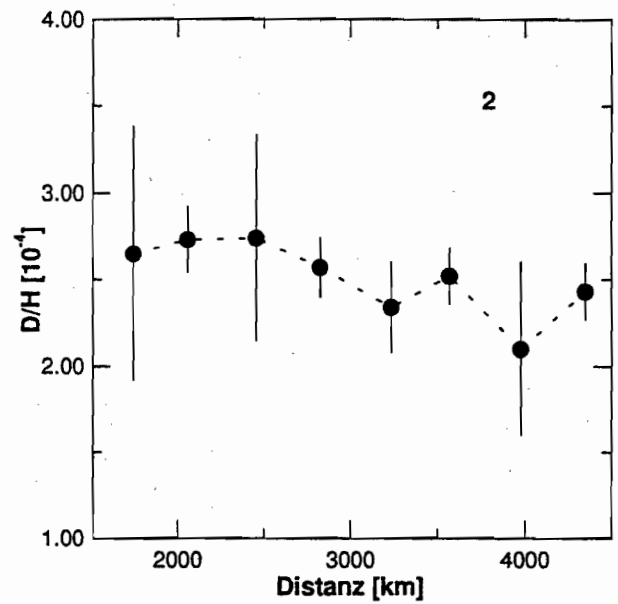
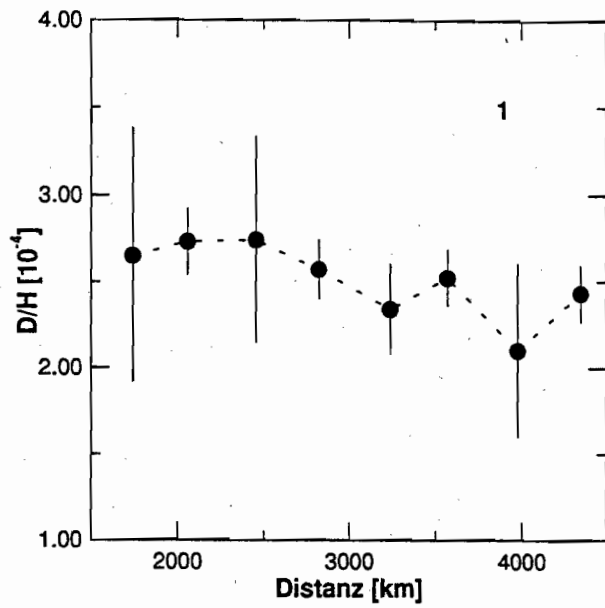
4) Wir gehen in dieser Methode gleich vor wie unter 3), jedoch verwenden wir eine Exponentialfunktion (C3) zur Interpolation der Datenpunkte (E- und M-Werte):

$$n(R) = 625 \cdot \exp(-0.25 \cdot R) \quad (C3)$$

In Figur C.1 ist diese Kurve anhand der lang gestrichelten Linie dargestellt. Rechnen wir die acht D/H-Verhältnisse aus, erhalten wir die in Figur C.2.4 eingetragenen Werte. Der gewichtete Mittelwert über alle acht Punkte berechnet, beträgt  $D/H = (2.54 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$ .



**Figur C.1:** Vier verschiedene Möglichkeiten zur Inter- bzw. Extrapolation der Ionendichten im Massenkanal 18 u/e. Auf der x-Achse ist die kometozentrische Distanz  $R$  in [1000 km] aufgetragen, die y-Achse zeigt die Ionendichte  $n$  in  $[\text{cm}^{-3}]$ . Alle Werte sind Yield-korrigiert. Ausgefüllte Kreise bezeichnen Messungen des M-Analysators, offene Quadrate stellen Messwerte des E-Analysators dar. Die Liniensignaturen geben die vier Interpolationsmethoden wieder: ausgezogen gemäss Formel (C1), lang gestrichelt nach Formel (C3), kurz gestrichelt gemäss Formel (C2) sowie strichpunktirt wie unter Abschnitt 2) beschrieben.



**Figur C.2.1-C.2.4:** D/H-Verhältnisse ausgewertet mit Hilfe von vier Methoden der Dateninterpolation auf Masse 18 u/e. Die vier Fälle 1) bis 4) sind im Text erläutert. Die Fehlerintervalle sind im separaten Kapitel 'Fehlerabschätzung' erläutert. Die x-Werte geben die Distanzen an, bei welchen das NMS eine Messung durchführte.



## D/H-Berechnung mit Hilfe einer Linearen Regression (Methode 5)

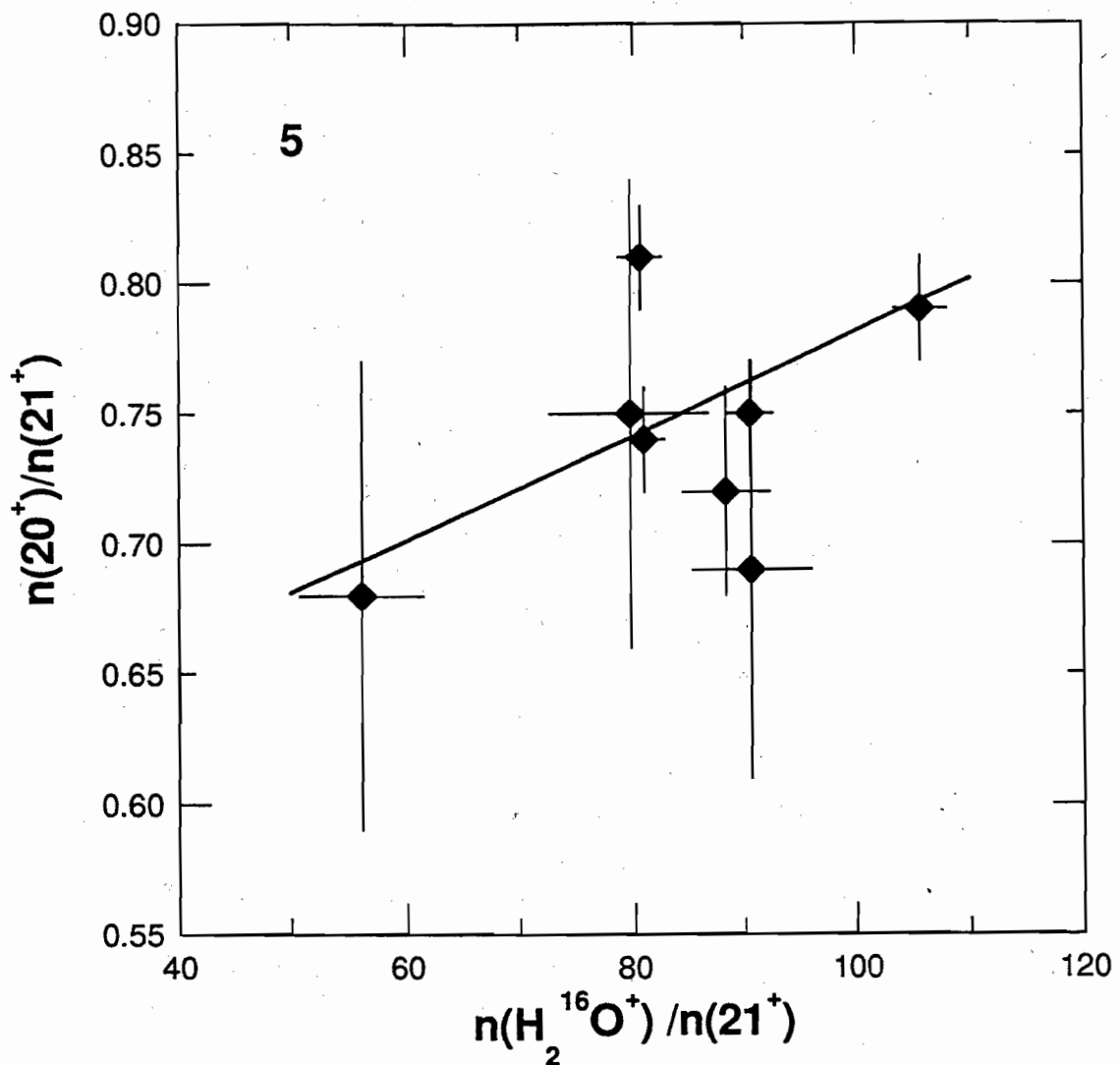
In diesem Kapitel setzen wir die Funktion (C1) zur Interpolation der Datenpunkte im Massenkanal 18 u/e voraus. Bringen wir die Gleichung zur Berechnung des D/H-Verhältnisses (6) in die folgende Form (C4), so lässt sich der D/H-Wert auch mit der Methode der Linearen Regression bestimmen:

$$\frac{\mu(21^+) \cdot \tilde{n}(20^+)}{\mu(20^+) \cdot \tilde{n}(21^+)} = \left( \frac{18\text{O}}{16\text{O}} \right)_T \cdot \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O}^+) \cdot \mu(21^+) \cdot \tilde{n}(18^+)}{\mu(18^+) \cdot \tilde{n}(21^+)} + \frac{1}{\left( \frac{18\text{O}}{16\text{O}} \right)_T} \cdot \left[ 3 \cdot \frac{D}{H} + \left( \frac{17\text{O}}{16\text{O}} \right)_T \right] \quad (\text{C4})$$

Dabei bezeichnen  $\tilde{n}(M^+)$  die Yield-unkorrigierten Ionendichten der entsprechenden Massen  $M^+$  und  $\mu(M^+)$  deren Yield. Für die Masse  $18^+$  ergibt sich ein distanzabhängiger Yield. Der Index T zeigt an, dass es sich um terrestrische Häufigkeiten handelt. Der Anteil an  $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$  im Massenkanal 18 u/e wird mit  $p(\text{H}_2^{16}\text{O}^+)$  beschrieben (siehe dazu Publikation Seite 24).

Wir können obige Beziehung in einem Diagramm darstellen, in welchem auf der x-Achse das Yield-korrigierte Dichteverhältnis  $n(\text{H}_2^{16}\text{O}^+)/n(21^+)$  und auf der y-Achse das Verhältnis  $n(20^+)/n(21^+)$ , ebenfalls Yield-korrigiert, aufgetragen ist. Die obige Formel (C4) hat in dieser Darstellung die Form einer Geradengleichung  $f(x) = a \cdot x + b$  mit dem terrestrischen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis als Steigung a und der additiven Konstanten als Achsenabschnitt b. Aus b lässt sich nun unter Voraussetzung von terrestrischen  $^{16}\text{O}$ -,  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeiten das D/H-Verhältnis berechnen.

**Figur C.3** (folgende Seite): Yield-korrigierte Ionendichtenverhältnisse  $n(20^+)/n(21^+)$  versus  $n(\text{H}_2^{16}\text{O}^+)/n(21^+)$ . Die Fehlerintervalle beinhalten nur Unsicherheiten nach Kapitel 'Fehlerabschätzung'. Die Gerade wurde unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle in x- und y-Richtung eingepasst. Die Steigung a entspricht dem terrestrischen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis. Aus dem Achsenabschnitt  $b = 0.5762$  lässt sich das D/H-Verhältnis gemäss der Formel (C4) berechnen.



In Figur C.3 sind die im vorderen Abschnitt beschriebenen Dichtequotienten auf den entsprechenden Achsen aufgetragen. Wir haben wiederum acht Datenpunkte mit Fehlerintervallen in x- und y-Richtung zur Verfügung, durch welche wir mit Hilfe der Linearen Regression (Least Square Fit) eine Gerade legen (vgl. z.B. Sen & Srivastava, 1990 oder Kreyszig, 1991). Bei dieser Geradenoptimierung, mit Hilfe einer durch uns programmierten Routine im Softwarepaket *Matlab*, werden die Fehlerintervalle der x- und y-Werte mitberücksichtigt.

Die auswertbaren Datenpunkte fallen in ein ziemlich kleines Gebiet in der entsprechenden Graphik (Figur C.3). Der ausgenutzte Definitionsbereich der Funktion (C4) liegt zwischen  $n(\text{H}_2^{16}\text{O}^+)/n(21^+) = 56$  bis 106 (Yield-korrigiert). Zwei dreier Sets an Datenpunkten weisen bis auf maximal  $\pm 2$  Einheiten denselben Abszissenwert auf. Dadurch steigen die relativen Fehler der beiden Geradenparameter a und b bis auf 50 % an. Fixieren wir jedoch die Steigung a der Geraden auf den Wert des terrestrischen SMOW- $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses, so kann nun der Achsenabschnitt  $b = 0.576$  mit einer Genauigkeit von etwa 5 % bestimmt werden. Aus der Kenntniss von b können wir das Verhältnis  $D/H = (2.61 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$  herleiten. Dieser Wert ist in Figur C.4 unter Methode 5 (ausgefüllter Rhombus) dargestellt.

## Fehlerabschätzung

Für diesen Vergleich der verschiedenen Inter- bzw. Extrapolationsmethoden und deren Auswirkung auf die gerechneten D/H-Verhältnisse beschränken wir uns bei der Diskussion der Resultate auf Fehler der Ionendichten, welche wir aus dem Auswertprogramm der Signalintegration (*PEAK.bas*) erhalten. Darin eingeschlossen sind die statistischen Schwankungen des Ionenstroms sowie die Fehler der Nulllinienlage (vgl. Kapitel 2.1.3) und des Datenkompressionsalgorithmus. Fehler der molekülabhängigen Detektorempfindlichkeit  $\mu$  und Unsicherheiten in der Inter- sowie Extrapolation der Messwerte auf Masse 18 u/e sind in der Publikation (Seite 26) diskutiert und in den Schlussresultaten nach Tabelle 4 in der Publikation implementiert.

Wir rechnen mit Hilfe der Gauss'schen Fehlertheorie den Fehler eines einzeln berechneten D/H-Verhältnisses aus, indem wir die Fehler berücksichtigen, die im oberen Abschnitt diskutiert sind. Sie sind als Fehlerintervalle in den Figuren C.2.1 bis C.2.4 dargestellt. Das Endresultat des D/H-Verhältnisses, ausgewertet nach einer der vier Methoden, ergibt sich durch die gewichtete Mittelwertbildung der acht Einzelmessungen, wie es unter Methode 1) beschrieben ist. Daraus lässt sich auch der Fehler des Mittelwertes nach Gauss berechnen.

## Diskussion und Zusammenstellung der Resultate

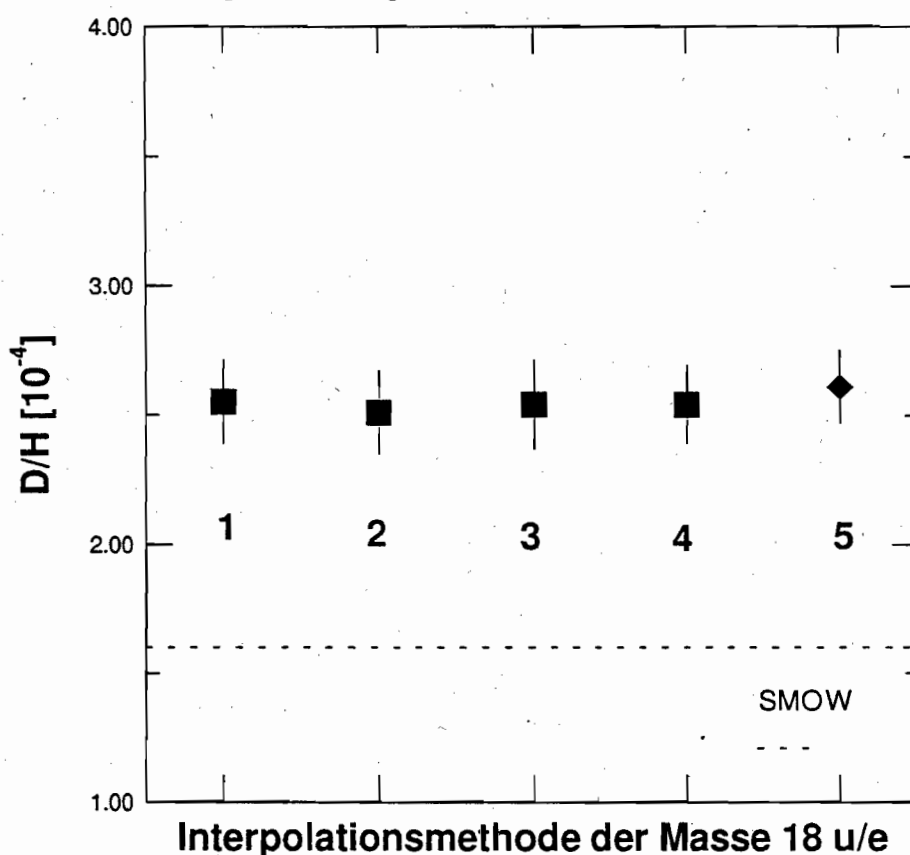
Da uns innerhalb der Kontaktzone im Masskanal 18 u/e beim M- sowie E-Analysator je nur vier Ionendichten zur Verfügung stehen, welche auswertbar sind, müssen die anderen Datenpunkte durch eine analytische Funktion inter- bzw. extrapoliert werden. Wir haben in vier Durchgängen jeweils eine solche Funktion in die experimentell bestimmten Daten der Masse 18 u/e eingepasst, um daraus die entsprechenden D/H-Verhältnisse in jeder der acht uns zur Verfügung stehenden kometozentrischen Distanzen  $R$  auszurechnen. Bei allen diesen Rechnungen setzen wir terrestrische  $^{16}\text{O}$ -,  $^{17}\text{O}$ - sowie  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeiten voraus, wobei wir in Kapitel 5 der Publikation (Seite 27) zeigen, dass das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis in Wasser im Kometen P/Halley verträglich ist mit dem entsprechenden terrestrischen SMOW-Wert. Ferner wandten wir eine Methode mit Hilfe der Linearen Regression an, um ebenfalls einen D/H-Wert auszurechnen.

In Figur C.2.1 bis C.2.4 ersehen wir, dass die berechneten D/H-Werte im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion getrennt nach Interpolationsmethode innerhalb der Fehlerintervalle beieinander liegen. Der in diesen Figuren angegebene Fehler der Einzelmessungen (nach Kapitel 'Fehlerabschätzung'), schwankt je nach Messpunkt zwischen 20 % und 35 % relativ zum jeweiligen Messwert. Bilden wir nach Methode getrennt die gewichteten Mittelwerte, so ergeben sich D/H-Verhältnisse, wie sie in Tabelle C.1 zusammengefasst und in Figur C.4 dargestellt sind. Der Fehler des Mittels, nach Gauss berechnet, beträgt in allen vier Fällen etwa 7 %. Für den D/H-Wert mit Hilfe der Linearen Regression berechnet (ausgefüllter Rhombus in Figur C.4) schätzen wir einen etwas tieferen relativen Fehler von etwa 6 % ab.

Die fünf gemittelten D/H-Werte liegen innerhalb ihrer Fehlerintervalle beieinander. Betrachten wir Figur C.4 qualitativ, so liegen alle Verhältnisse mit guter Genauigkeit auf einer horizontalen Geraden. Es zeigt sich demzufolge, dass die D/H-Verhältnisse unabhängig davon sind, welche der vier von uns gerechneten Dateninterpolationen im Massenkanal 18 u/e wir wählen. Die Methode 1 wurde schlussendlich für die Auswertung des D/H-Verhältnisses in der Publikation (Seite 27) verwendet.

|   | Method 1          | Method 2          | Method 3          | Method 4          | Method 5          |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| D/H-Wert im $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion [ $10^{-4}$ ] | $(2.55 \pm 0.16)$ | $(2.51 \pm 0.16)$ | $(2.54 \pm 0.15)$ | $(2.54 \pm 0.15)$ | $(2.61 \pm 0.13)$ |

**Tabelle C.1:** Zusammenstellung der D/H-Verhältnisse ausgewertet nach den Methoden 1) - 5). Die Fehler sind im vorangehenden Kapitel erläutert.



**Figur C.4:** Gewichtete Mittelwerte der D/H-Verhältnisse ausgewertet nach den Methoden 1) bis 5). Die Fehlerintervalle beinhalten Unsicherheiten im Sinne des vorangehenden Kapitels. Die gestrichelte Linie gibt den terrestrischen SMOW-Wert des D/H-Verhältnisses von  $1.56 \cdot 10^{-4}$  wieder (gemäss DeBièvre et al., 1992).



# Literaturverzeichnis

Adams N.G., Smith D., and Grief D., Reactions of  $\text{H}_n\text{CO}^+$  ions with molecules at 300 K, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **26**, 405, 1978

Adams N.G. and Smith D., Measurements of the dissociative recombination coefficients for several polyatomic ion species at 300 K, *Chemical Physics Letters*, **144**, 111, 1988

Altwegg K., Balsiger H., Geiss J., Goldstein R., Ip W.-H., Meier A., Neugebauer M., Rosenbauer H., and Shelley E., The ion population between 1'300 km and 230'000 km in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **279**, 260, 1993

Altwegg K., Balsiger H., and Geiss J., Abundance and origin of the  $\text{CH}_n^+$  ions in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **290**, 318, 1994

Anders E. and Owen T., Mars and Earth: Origin and Abundance of Volatiles, *Science*, **198**, 453, 1977

Anders E. and Zinner E., Kuiper Prize Lecture: Sources of solar-system carbon, *Icarus*, **112**, 303, 1994

Anders E. and Grevesse N., Abundances of the Elements: Meteoritic and solar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **53**, 197, 1989

Anicich V.G. and Huntress W.T., A Survey of Bimolecular Ion-Molecule Reactions for Use in Modeling the Chemistry of Planetary Atmospheres, Cometary Comae, and Interstellar Clouds, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **62**, 553, 1986

Anicich V.G., Fax-Transmission, 27. April 1995

Atkins P.W., Physical Chemistry, 4th edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, 1990

Balsiger H., Altwegg K., Bühler F., Fischer J., Geiss J., Meier A., Rettenmund U., Rosenbauer H., Schwenn R., Benson J., Hemmerich P., Säger K., Kulzer G., Neugebauer M., Goldstein B.E., Goldstein R., Shelley E.G., Sander T., Simpson D., Lazarus A.J., and Young D.T., The Giotto Ion Mass Spectrometer, ESA-SP 1077, 1986b

Balsiger H., Altwegg K., and Geiss J., D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratio in the hydronium ion and in neutral water from in situ ion measurements in comet Halley, *J. Geophys. Res.*, **100**, 5827, 1995

Baragiola K.A., Alonso E.V., and Florio A.O., Electron emission from clean metal surfaces induced by low-energy light ions, *Phys. Rev.*, Vol. **19**, 121, 1979

Bass A.M., Glasgow L.C., Miller C., Jesson J.P., and Filkin D.L., Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde: The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry, *Planet. and Space Sci.*, **28**, 675, 1980

Biermann L., Kometenschweife und solare Korpuskularstrahlung, *Z. Astrophys.*, **29**, 274, 1951

Bockelée-Morvan D. and Crovisier J., Formaldehyde in Comets II Excitation of the rotational lines, *Astron. Astrophys.*, **264**, 282, 1992

Bockelée-Morvan D., Padman R., Davies D.K., and Crovisier J., Observations of submillimeter lines of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$  and  $\text{H}_2\text{CO}$  in comet P/Swift-Tuttle with the James Clerk Maxwell Telescope, *Planet. Space Sci.*, **42**, 8, 655, 1994c

Boice D.C., Huebner W.F., Sablik M.J., and Konno I., Distributed coma sources and the  $\text{CH}_4/\text{CO}$  ratio in comet Halley, *Geophys. Res. Lett.*, **17**/11, 1813, 1990

Brooke T.Y., Tokunaga A.T., Weaver H.A., Crovisier J., and Bockelée-Morvan D., Detection of Acetylene and other molecules from infrared spectroscopy of comet C/1996 B2 (Hyakutake), ACM, *Cospar Colloquium* 10, 29, 1996

Cameron A.G.W., Physics of the primitive solar accretion disk, *Moon and Planets*, 18, 5, 1978

Chaizy P., Rème H., Sauvaud J.A., d'Uston C., Lin R.P., Larson D.E., Mitchell D.L., Anderson K.A., Carlson C.W., Korth A., and Mendis D.A., Negative Ions in the coma of Halley, *Nature*, 349, 393, 1991

Clark B.C., Mason L.W., and Kissel J., Systematics of the 'CHON' and other light-element particle populations in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, 187, 779, 1987

Colom P., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Despois D., and Paubert G., Formaldehyde in comets I Microwave observations of P/Borsen-Metcalf (1989 X), Austin (1990 V) and Levy (1990 XX), *Astron. Astrophys.*, 264, 270, 1992

Combes M., Moroz V.I., Crovisier J., Encrenaz T., Bibring J.-P., Grigoriev A.V., Sanko N.F., Coron N., Crifo J.F., Gispert R., Bockelée-Morvan D., Nikolsky Y.N., Krasnopolsky V.A., Owen T., Emerich C., Lamarre J.M., and Rocard F., The 2.5 to 12 mm spectrum of comet Halley from the IKS-VEGA experiment, *Icarus*, 76, 404, 1988

Cravens T.E., A magnetohydrodynamical model of the inner coma of comet P/Halley, *J. Geophys. Res.*, 94, 11A, 15025, 1989

Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Despois D., and Paubert G., A search for parent molecules at millimetre wavelengths in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX: upper limits for undetected species, *Astron. Astrophys.*, 269, 527, 1993

Crovisier J., Molecular abundances in comets, in: *Asteroids, Comets, Meteors 1993*, (eds. Milani A., Di Martino M., and Cellino A.), Kluwer Academic Publishers, 313, 1994

Crovisier J., Biver N., Bockelée-Morvan D., Colom P., Jorda L., Lellouch E., Paubert G., and Despois D., Carbon Monoxide outgassing from Comet P/Schwassmann-Wachmann 1, *Icarus*, 115, 213, 1995

DeBièvre P. and Taylor P.D.P., Table of the isotopic compositions of the elements, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 123, 149, 1993

Delsemme A.H., Have comets played a role in the primary organic synthesis, Preprint F.7.1.2. COSPAR, Helsinki, 1988

Despois D., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Schraml J., Forveille T., and Gerard E., Observations of hydrogen cyanide in comet Halley, *Astron. Astrophys.*, 160, L11, 1986

Dolder U., Der Massenanalytator des Neutralgasmassenspektrometers GIOTTO-NMS: Eichungen und erste Ergebnisse, *Dissertation*, Universität Bern, 1986

DuBois R.D., Jeffries J.B., and Dunn G.H., Dissociative recombination cross sections for  $\text{NH}_4^+$  ions and electrons, *Phys. Rev. A*, 17/4, 1314, 1978

Duncan M., Quinn T., and Tremain S., The origins of short period comets, *Astrophys. J.*, 328, L69, 1988

Duric N., Cadez I., and Kurepa M., Total electron impact ionization cross sections of methanol, ethanol, and n-propanol molecules, *Fizika*, 21 4, 339, 1989

Eberhardt P., Dolder U., Schulte W., Krankowsky D., Lämmerzahl P., Hoffman J.H., Hodges R.R., Berthelier J.J., and Illiano J.M., The D/H ratio in water from comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, 187, 435, 1987a

- Eberhardt P., Krankowsky D., Schulte W., Dolder U., Lämmerzahl P., Berthelier J.J., Woveries J., Stubbemann U., Hodges R.R., Hoffman J.H., and Illiano J.M., The CO and N<sub>2</sub> abundances in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **187**, 481, 1987b
- Eberhardt P., Meier R., Krankowsky D., and Hodges R.R., Methanol and hydrogen sulfide in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **288**, 315, 1994
- Eberhardt P. and Krankowsky D., The Electron Temperature in the inner coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **295**, 795, 1995
- Eberhardt P., Reber M., Krankowsky D., and Hodges R.R., The D/H and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in water from comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **302**, 301, 1995
- Eberhardt P., Volatiles, Isotopes and Origin of Comets, *Proceedings 1996 ACM-meeting*, submitted
- Engel S., Lunine J.I., and Lewis J.S., Solar nebula origin for volatile gases in Halley's comet, *Icarus*, **85**, 380, 1990
- Fehsenfeld F.C., Dotan I., Albritton D.L., Howard C.J., and Ferguson E.E., Stratospheric positive ion chemistry of formaldehyde and methanol, *J. Geophys. Res.*, **83**, 1333, 1978
- Feldman P.D. and Brune W.H., Carbon production in comet West (1975n), *Astrophys. J. Lett.*, **209**, L45, 1976
- Feldman P.D., Ultraviolet Spectroscopy of cometary comae, in: *Comets in the Post-Halley Era*, **2**, eds. Newburn R.L., Neugebauer M., and Rahe J., Kluwer Dordrecht, 139, 1991
- Feldman P.D., Davidsen A.F., Blair W.P. et al., Observations of comet Levy (1990c) with the Hopkins ultraviolet telescope, *Astrophys. J. Lett.*, **379**, L37, 1991
- Gautier D., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Owen T., Lis D., Keene J., Young K., Phillips T., Bergin E., Goldsmith P., Wootten A., and Despois D., Observations of HDO in C/1996 B2 Hyakutake at the Caltech submillimeter observatory, ACM 96, *Cospar Colloquium* **10**, 46, 1996
- Geiss J. and Bochsler P., On the abundances of rare ions in the solar wind, in: *Solar Wind Four*, ed. Rosenbauer H., 403, Max-Planck Inst. Aëronomie, Lindau, 1981
- Geiss J., Composition measurements and the history of cometary matter, *Astron. Astrophys.*, **187**, 859, 1987
- Geiss J., Altwegg K., Anders E., Balsiger H., Ip W.-H., Meier A., Neugebauer M., Rosenbauer H., and Shelley E.G., Interpretation of the ion mass spectra in the mass per charge range 25-35 amu/e obtained in the inner coma of Halley's comet by the HIS-sensor of the Giotto IMS experiment, *Astron. Astrophys.*, **247**, 226, 1991
- Geiss J., Primordial abundances of Hydrogen and Helium isotopes, in: *Origin and evolution of the elements*, eds: Prantzos N., Vangioni-Flam E., and Casse M., Cambridge University Press, 89, 1993
- Greenberg J.M., Grain mantle photolysis: A connection between the grain size distribution function and the abundance of complex interstellar molecules, in: *Star and Star Systems*, ed: Westerlund B.E., Reidel Dordrecht, 173, 1979
- Greenberg J.M., The evidence that comets are made of interstellar dust, in: *Comet Halley, investigations, results, interpretations*, ed. Mason J., Vol 2, 99, Ellis Horwood, 1990
- Greenberg J.M. and Hage J.I., From interstellar dust to comets: A unification of observational constraints, *Astrophys. J.*, **361**, 260, 1990
- Greenberg J.M. and Shalabiea O.M., Comets as a reflection of interstellar medium chemistry, in: *Asteroids, Comets, Meteors* 1993, (eds. Milani A., Di Martino M., and Cellino A.), Kluwer Academic Publishers, 327, 1994



**Greenberg J.M.**, Ices from interstellar space to the solar system, in: *Solar System Ices*, Abstracts of invited and contributed papers, Toulouse, 1995

**Grill V.**, Walder G., Scheier P., Kurdel M., and Märk T.D., Absolute partial and total electron impact ionization cross sections for  $C_2H_6$  from threshold up to 950 eV, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **129**, 31, 1993

**Gringauz K.I.**, Gombosi T.I., Remizov A.P., Apathy I., Szemerey I., Verigin M.I., Denchikova L.I., Dyachkov A.V., Keppler E., Klimenko I.N., Richter A.K., Somogyi A.J., Szego K., Szendro S., Tatrallyay M., Varga A., and Vladimirova G.A., First in situ plasma and neutral gas measurements at comet Halley, *Nature*, **321**, 282, 1986

**Häberli R.M.**, Altwegg K., Balsiger H., and Geiss J., Physics and Chemistry in the pile-up region of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **297**, 881, 1995

**Haser L.**, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Classes des Sciences, Ser. 5(43)*, 743, 1957

**Heppner R.A.**, Walls F.L., Armstrong W.T., and Dunn G.H., Cross-section measurements for electron- $H_2O^+$  recombination, *Physical Review A*, **13/3**, 1000, 1976

**Ho P.Y.**, Ancient and medieval observations of comets and novae in Chinese sources, *Vistas of Astronomy*, **5**, 127, 1962

**Hoyle F.** and Wickramasinghe C., Comets - A Vehicle for Panspermia, in: *Comets and the Origin of Life* (ed. Ponnamperna C.), D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1981

**Huebner W.F.** and Carpenter C.W., Solar Photo Rate Coefficients, *Los Alamos Scientific Report No. LA-8085-MS*, 1979

**Huebner W.F.**, First Polymer in Space Identified in Comet Halley, *Science*, **237**, 628, 1987

**Huebner W.F.**, Boice D.C., Sharp C.M., Korth A., Lin R.P., Mitchell D.L., and Rème H., Evidence for first polymer in comet Halley: Polyoxymethylene, in: *Symposium in the diversity and similarity of Comets*, ESA SP-278, Rolfe E.J. and Battrick B. (eds.), 163, 1987

**Huebner W.F.**, Keady J.J., and Lyon S.P., Solar Photo Rates for Planetary Atmospheres and Atmospheric Pollutants, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **195**, 1, 1992

**Huntress jr. W.T.**, McEwan M.J., Karpas Z., and Anicich V.G., Laboratory Studies of some of the major ion-molecule reactions occurring in cometary comae, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **44**, 481, 1980

**Ip W.H.**, Balsiger H., Geiss J., Goldstein B.E., Kettmann G., Lazarus A.J., Meier A., Rosenbauer H., Schwenn R., and Shelley E., Giotto IMS measurements of the production rate of hydrogen cyanide in the coma of comet Halley, *Annales Geophysicae*, **8** (5), 319, 1990

**Irvine W.M.**, Bockelée-Morvan D., Lis D.C., Matthews H.E., Biver N., Crovisier J., Davies J.K., Dent W.R.F., Gautier D., Godfrey P.D., Keene J., Lovell A.J., Owen T., Phillips T.G., Rauer H., Schloerb F.P., Senay M., and Young K., Spectroscopic evidence for interstellar ices in comet Hyakutake, *Nature*, **383**, L418, 1996

**Jacq T.**, Walmsley C.M., Henkel C., Baudry A., Mauersberger R., and Jewell P.R., Deuterated water and ammonia in hot cores, *Astron. Astrophys.*, **228**, 447, 1990

**Jewitt D.C.** and Luu J.X., The discovery of the slow moving object 1992 QB<sub>1</sub>, *Nature*, **362**, 730, 1993a

**Karpas Z.** and Huntress Jr. W.T., Reactions of  $OH^+$  and  $H_2O^+$  Ions with some diatomic and simple polyatomic Molecules, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 87, 1978

**Karpas Z.**, Anicich V.G., and Huntress jr W.T., An Ion cyclotron Resonance study of reactions of some atomic and simple polyatomic ions with water, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 84, 1978

**Kerridge J.F.** and Matthews M.S., Meteorites and the early Solar system, The University of Arizona Press Tucson, 1988

**Kissel J.** and Krueger F.R., The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1, *Nature*, **326**, 755, 1987

**Klavetter J.J.** and A'Hearn M.F., An extended source for CN Jets in Comet P/Halley, *Icarus*, **107**, 322, 1994

**Korth A.**, Richter A.K., Mendis D.A., Anderson K.A., Carlson C.W., Curtis D.W., Lin R.P., Mitchell D.L., Rème H., Sauvaud J.A., and d'Uston C., The composition and radial dependence of cometary ions in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **187**, 149, 1987

**Krankowsky D.**, Lämmerzahl P., Dörflinger D., Herrwerth I., Stubbemann U., Woweries J., Eberhardt P., Dolder U., Fischer J., Herrmann U., Hofstetter H., Jungck M., Meier F.O., Schulte W., Berthelier J.J., Illiano J.M., Godefroy M., Gogly G., Thévenet P., Hoffman J.H., Hodges R.R., and Wright W.W., The Giotto Neutral Mass Spectrometer, ESA SP-1077, 109, 1986a

**Krankowsky D.**, Lämmerzahl P., Herrwerth I., Woweries J., Eberhardt P., Dolder U., Herrmann U., Schulte W., Berthelier J.J., Illiano J.M., Hodges R.R., and Hoffman J.H., In situ gas and ion measurements at comet Halley, *Nature*, **321**, 326, 1986b

**Krankowsky D.** and Eberhardt P., Evidence for the Composition of Ices in the Nucleus of comet P/Halley, in: *Comet Halley 1986, World-wide Investigations, Results and Interpretations*, edited by Mason J.W., Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 273, 1989

**Krankowsky D.**, The composition of comets, in: *Comets in the Post-Halley Era*, 2, eds. Newburn R.L., Neugebauer M., and Rahe J., Kluwer Dordrecht, 855, 1991

**Kreyszig E.**, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, 4. unveränderte Nachdruck der 7. Auflage, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1991

**Kuiper G.P.**, On the origin of the solar system, in: *Astrophysics* (ed. Hyněk J.K.), 357, McGraw Hill, New York, 1951

**Lämmerzahl P.**, Krankowsky D., Hodges R.R., Stubbemann U., Woweries J., Herrwerth I., Berthelier J.J., Illiano J.M., Eberhardt P., Dolder U., Schulte W., and Hoffman J.-H., Expansion velocity and temperatures of gas and ions measured in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **187**, 169, 1987

**Lamy P.L.**, Interaction of interplanetary dust grains with the Solar radiation field, *Astron. Astrophys.*, **35**, 197, 1974

**Lamy P.L.** and Perrin J.-M., Optical properties of organic grains: implications for interplanetary and cometary dust, *Icarus*, **76**, 100, 1988

**Lécluse C.** and Robert F., Hydrogen isotope exchange reaction rates: Origin of water in the inner solar system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2927, 1994

**Léger A.**, Jura M., and Omont A., Desorption from interstellar grains, *Astron. Astrophys.*, **144**, 147, 1985

**Lias S.G.**, Liebman J.F., and Levin R.D., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules; Heats of Formation of Protonated Molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 13, No. 3, 695, 1984

**Lin D.N.C.** and Papaloizou J., On the dynamical origin of the solar system, in: *Protostars and Planets II*, (eds. Black D.C. and Matthews M.S.), Univ. of Arizona Press, 1985

**Lutz B.L.**, Womack M., and Wagner R.M., Ion abundances and implications for photochemistry in comets Halley (1986 III) and Bradfield (1987 XXIX), *Astrophys. J.*, **407**, 402, 1993

- Luu J.X., The Kuiper Belt, in: *Asteroids, Comets, Meteors 1993*, (eds. Milani A., Di Martino M., and Cellino A.), Kluwer Academic Publishers, 31, 1994
- McDonnell J.A.M., Green S.F., Grün E., Kissel J., Nappo S., Pankiewicz G.S., and Perry C.H., In situ exploration of the dusty coma of comet P/Halley at Giotto's encounter: Flux rates and time profiles from  $10^{-19}$  kg to  $10^{-5}$  kg, *Adv. Space Res.*, 3, 277, 1989
- McDonnell J.A.M., Lamy P.L., and Pankiewicz G.S., Physical properties of cometary dust, in: *Comets in the Post-Halley Era*, Newburn R.L. et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Vol. 2, 1043, 1991
- Meier R., Labormessungen mit dem Giotto-Neutralgasmassenspektrometer: Nacheichung des Zweitinstrumentes mit Kohlenmonoxid und Stickstoff, *Lizentiatsarbeit*, Universität Bern, 1988
- Meier R., Ammoniak, Formaldehyd, Methanol und Schwefelwasserstoff im Kometen P/Halley - Messungen mit dem Giotto Neutralmassenspektrometer, *Dissertation*, Universität Bern, 1992
- Meier R., Programm zur Auswertung von Neutralspektren, *interner Bericht*, Universität Bern, 1993a
- Meier R., MCP-Yield, *interner Bericht*, Universität Bern, 1993b
- Meier R. and Eberhardt P., Velocity and ion species dependence of the gain of microchannel plates, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 123, 19, 1993
- Meier R., Eberhardt P., Krankowsky D., and Hodges R.R., The extended formaldehyde source in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, 277, 677, 1993
- Meier R., Eberhardt P., Krankowsky D., and Hodges R.R., Ammonia in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, 287, 268, 1994
- Mendis D.A., Houppis H.L.F., and Marconi M.L., The Physics of Comets, in: *Fund. Cosmic Phys.* 10(1), edited by Canuto V.M. and Elmegreen B.G., Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris, Montreux, Tokyo, 1985
- Millar T.J., Rawlings J.M.C., Bennett A., Brown P.D., and Charnley S.B., Gas phase reactions and rate coefficients for use in Astrochemistry. The UMIST ratefile, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 87, 585, 1991
- Mitchell D.L., Lin R.P., Anderson K.A., Carlson C.W., Curtis D.W., Korth A., Rème, H. Sauvaud J.A., d'Uston C., and Mendis D.A., Evidence for chain Molecules enriched in carbon, Hydrogen, and Oxygen in Comet Halley, *Science*, 237, 626, 1987
- Mitchell J.B.A., The dissociative recombination of molecular ions, *Physics Reports*, 186, 5, 215, 1990
- Mul P.M., McGowan J.W., Defrance P., Mitchell J.B.A., Merged electron-ion beam experiment: V. Dissociative recombination of  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , and  $\text{D}_3\text{O}^+$ , *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 16, 3099, 1983
- Mumma M.J. and Reuter D., On the identification of formaldehyde in Halley's comet, *Astrophys. J.*, 344, 940, 1989
- Mumma M.J., Weissmann P.R., Stern S.A., Comets and the Origin of the solar system: Reading the Rosetta stone, in: *Protostars and Planets III*, edited by Levy E.H. and Lunine J.I., University of Arizona Press, Tucson, 1177, 1993
- Mumma M.J., DiSanti M.A., Russo N.D., Fomenkova M., Magee-Sauer K., Kaminski C.D., and Xie D.X., Detection of abundant ethane and methane, along with carbon monoxide and water, in comet C/1996 B2 Hyakutake: Evidence for interstellar origin, *Science*, 272, 1310, 1996

Neubauer F.M., Glassmeier K.H., Pohl M., Räder J., Acuna M.H., Burlaga L.F., Ness N.F., Musmann G., Mariani F., Wallis M.K., Ungstrup E., and Schmidt H.U., First results from the Giotto magnetometer experiment at comet Halley, *Nature*, **321**, 352, 1986

Nishimura H. and Tawara H., Total electron impact ionization cross sections for simple hydrocarbon molecules, *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 2063, 1994

NIST Mass Spectral Database, PC Version 3.0, 1990

Oort J.H., The structure of the cloud of comets surrounding the Solar System, and a hypothesis concerning its origin, *Bull. Astron. Inst. Neth.*, **11**, 91, 1950

Ploch W., Massenabhängigkeit der Elektronenauslösung durch isotope Ionen, *Zeitschrift für Physik*, **130**, 174, 1951

Prasad S.S. and Huntress jr. W.T., A model for gas phase chemistry in interstellar clouds: I. The basic model, library of chemical reactions, and chemistry among C, N, and O compounds, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **43**, 1, 1980

Raulin F., Proc of the 24th ESLAB Symp. on the formation of stars, and planets, and the evolution of the Solar System, ed. Battrick B., ESA SP-315, 151, 1990

Reinhard R., The Giotto mission to Halley's Comet, in: *Exploration of Halley's Comet*, eds. Grewing M., Praderie F., and Reinhard R., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 949, 1988

Rème H., Sauvaud J.A., d'Uston C., Cotin F., Cros A., Anderson K.A., Carlson C.W., Curtis D.W., Lin R.P., Mendis D.A., Korth A., and Richter A.K., Comet Halley-solar wind interaction from electron measurements aboard Giotto, *Nature*, **321**, 349, 1986

Rössler K., Sauer M., and Schulz R., Gaseous products from VUV photolysis of cometary solids, *Ann. Geophys.*, **10**, 226, 1992

Rudolph P.S. and Melton C.E., Experimental and theoretical considerations on ionization of simple hydrocarbons. H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and the rare gases by 2.2 MeV Particles and by electrons in a mass spectrometer, *J. Chem. Phys.*, **45**(6), 2227, 1966

Sagdeev R.Z., Blamont J., Galeev A.A., Moroz V.I., Shapiro V.D., Shevchenko V.I., and Szegö K., Vega spacecraft encounters with comet Halley, *Nature*, **321**, 259, 1986

Samarasinha N.H. and Belton M.J.S., The Nature of the Source of CO in Comet P/Halley, *Icarus*, **108**, 103, 1994

Schloerb F.P., Kinzel W.M., Swade D.A., and Irvine W.M., HCN production from comet Halley, *Astrophys. J.*, **310**, L55, 1986

Schloerb F.P. and Ge W., Submillimeter line observations of comet Levy (1990c), in: *Asteroids, Comets, Meteors 1991*, (eds. Harris A.W. and Bowell E.), 533, Lunar and Planetary Institute Houston, 1992

Schloerb F.P. and Ge W., Analysis of radio spectral shapes in comets, *BAAS*, **25**, 1049, 1992b

Schmidt H.U., Wegmann R., Huebner W.F., and Boice D.C., Cometary gas and Plasma flow with detailed chemistry, *Computer Physics Communications*, **49**, 17, 1988

Schulte W., Handbuch NMS-Eichungen, *interner Bericht*, Universität Bern, 1989

Schulte W., Überarbeitung des Programms PEAKW.BAS, *interne Mitteilung*, Universität Bern, 1989

Schutte W.A., Allamandola L.J., and Sandford S.A., Formation of organic molecules by formaldehyde reactions in astrophysical ices at very low temperatures, in: *Astrochemistry of cosmic Phenomena*, Singh P.D. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 29, 1992

Schutte W.A., Gerakines P.A., van Dishoeck E.F., Greenberg J.M., and Geballe T.R., Possible detection of solid formaldehyde towards the embedded source GL 2136, in: *Physical chemistry of molecules and grains in space*, 50th Intern. Meeting, Div. Chimie Physique, Soc. Francaise de Chimie, Mont Sainte-Odile (France), 1994

Schutte W.A., The formation of organic molecules in astronomical ices, *Adv. Space Res.*, 16, 2, 253, 1995a

Schutte W.A., Formation and evolution of interstellar icy grain mantles, to be published in: *The Cosmic Dust Connection*, ed. Greenberg J.M., 1995b

Schwenn G., Ip W.H., Rosenbauer H., Balsiger H., Bühler F., Goldstein R., Meier A., and Shelley E.G., Ion temperature and flow profiles in comet Halley's close environment, *Astron. Astrophys.*, 187, 160, 1987

Sekanina Z., Nucleus of comet Halley as a torque-free rigid rotator, *Nature*, 325, 326, 1987

Sen A. and Srivastava M., Regression Analysis Theory, Methods, and Applications, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1990

Shalabiea O.M. and Greenberg J.M., Two key processes in dust/gas chemical modelling: photoprocessing of grain mantles and explosive desorption, *Astron. Astrophys.*, 290, 266, 1994

Smith D. and Adams N.G., Reaction of simple Hydrocarbon ions with molecules at thermal energies, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 23, 123, 1977

Snyder L.E., Buhl D., Zuckerman B., and Palmer P., Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 679, 1969

Snyder L.E., Palmer P., and dePater I., Radio detection of formaldehyde emission from comet Halley, *Astron. J.*, 97, 246, 1989

Srivastava S.K., Fax Transmission, 2. November 1995

Srivastava S.K., Fax Transmission, 11. Januar 1996

Su T. and Bowers M.T., Ion-Polar Molecule Collisions: The effect of ion size on ion-polar molecule rate constants; the parametrization of the Average-Dipole-Orientation Theory, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 12, 347, 1973a

Tanner S.D., Mackay G.I., and Bohme D.K., *Can J. Chem.*, 70, 4023, 1979

Tielens A.G.G.M. and Hagen W., Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles, *Astron. Astrophys.*, 114, 245, 1982

Tielens A.G.G.M., Dust in dense clouds, in: *Interstellar dust, IAU Symposium 135*, Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989

van Dishoeck E.F., Blake G.A., Draine B.T., Lunine J.I., Chemical evolution of protostellar and protoplanetary matter, in: *Protostars and Planets 3*, University of Arizona Press, 1992

Wallis M.K., Composition and Evolution of Cometary Nuclei, *Comet Nucleus Sample Return - Proceedings of an ESA Workshop held at the University of Kent at Canterbury (UK) 15 - 17 July 1986*, ESA SP-249, 63, 1986

Weidenschilling S.J., Can gravitational instability form planetesimals?, *Icarus*, 116, 433, 1995

Weidenschilling S.J., Structure in cometary nuclei due to accretion in the solar nebula, *ACM 96, Cospar Colloquium 10*, 13, 1996

Whipple F.L., A comet model. I. The acceleration of comet Encke, *Astrophys. J.*, **111**, 375, 1950

Whipple F.L., A comet model. II. Physical relations for comets and meteors, *Astrophys. J.*, **113**, 464, 1951

Winnberg A., Ekelund L., and Ekelund A., Detection of HCN in comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **172**, 335, 1987

Womack M., Wyckoff S., and Ziurys L.M., Observational constraints on solar nebula nitrogen chemistry:  $N_2/NH_3$ , *Astrophys. J.*, **401**, 728, 1992

Woods T.N., Feldman P.D., and Dymond K.F., The atomic carbon distribution in the coma of comet P/Halley, *Astron. Astrophys.*, **187**, 380, 1987

Woweries J., Der Energie-Analysator des NMS-Experimentes, *Dissertation*, Ruprecht - Karls - Universität, 1989

Yeomans D.K., Comets: A Chronological history of observation, science, myth, and folklore, Wiley Science Editions, John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1991



# Verdankungen

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Peter Eberhardt danken, dass er mir diese Arbeit am Physikalischen Institut der Universität Bern ermöglichte. Seine kompetente Betreuung sowie seine hilfreichen Ratschläge wusste ich sehr zu schätzen. Besonders danken möchte ich ihm, dass er sich stets für mich Zeit nahm, um mit mir über die zu lösenden Probleme zu diskutieren.

Ein besonderer Dank gebührt Dr. Roland Meier, der mich sorgfältig und kompetent in die Arbeit mit Kometen einführte. Sein fundiertes Fachwissen unterstützte mich zu Beginn dieser Arbeit sehr.

Ich durfte viele angenehme Zeiten mit meinen Bürokollegen verbringen. Auch zeigten sie viel Verständnis, wenn es mir einmal nicht so gut ging. Ich möchte den jetzigen Bürokollegen aus dem 'oberen' Büro (113) Johnny Fritzenwallner und Philippe Annen sowie den beiden Bürokollegen im 'unteren' Auswerteraum Raoul Pärli und Stephan Zumbrunn für ihre stete Unterstützung danken. Ebenfalls Dr. Roman Häberli - ehemaliger Bürokolleg 113 - gebührt ein grosses Dankeschön.

PD Dr. Kathrin Altwegg und Dr. Roman Häberli haben sehr sorgfältig mein Manuskript durchgelesen und korrigiert. Dafür bin ich den beiden zu grossem Dank verpflichtet.

Meiner Mutter sowie meiner Freundin Anna danke ich ganz herzlich für ihr Verständnis, das sie für meine unzähligen Arbeitsstunden aufbrachten. Ihre stetige Unterstützung hat Wesentliches zu dieser Arbeit beigetragen.

Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



# Curriculum Vitae

- 8. Oktober 1966**      Martin Jürg Reber aus Schangnau BE geboren in Bern
- 1973 - 1982**            Primar- und Sekundarschule in Muri bei Bern
- 1982 - 1986**            Gymnasium in Bern. Abschluss 1986 mit der Matura Typus C
- 1987 - 1993**            Physikstudium mit den Nebenfächern Mathematik und Philosophie an der Universität Bern
- 1991 - 1993**            Diplomarbeit an der Abteilung Massenspektrometrie und Raumforschung des Physikalischen Institutes in der Gruppe von Prof. Dr. Peter Eberhardt. Thema: Entwicklung eines elektrostatischen Linsensystems zur Erzeugung von parallelen Ionenstrahlen mit hohen Stromdichten und Energien zwischen 50 eV und 300 eV
- 1993**                    Lizentiatsprüfung in Physik mit dem Titel lic.phil.nat.
- 1991 - 1997**            Assistent am Physikalischen Institut
- 1986 - 1992**            verschiedene Militärdienste, Ausbildung zum Offizier
- 1993 - 1997**            Dissertation an der Universität Bern in der Gruppe von Prof. Dr. Peter Eberhardt
- Sommer 1993**           Teilnahme an der zehnwöchigen Sommerschule der 'International Space University' (ISU) in Huntsville, AL, USA