



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**REAKTIONEN VON HEISSEM STICKSTOFF
IN WASSER-EIS BEI 77 K**

von
K. Rössler und K. Schurwanz

Jül-1990
April 1985
ISSN 0366-0885

1000

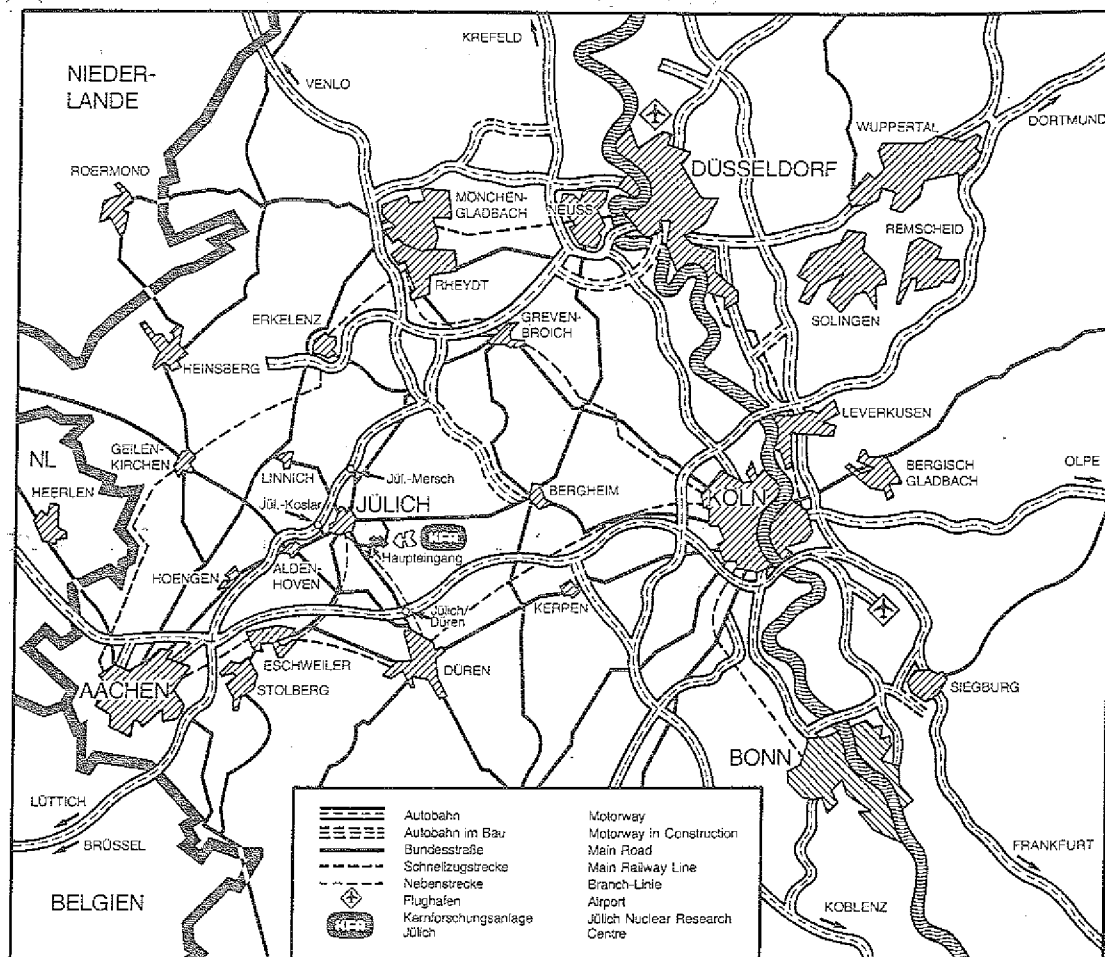
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000

1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000
1000

1000



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1990
 Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-1990

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

REAKTIONEN VON HEISSEM STICKSTOFF IN WASSER-EIS BEI 77 K

von
K. Rössler und K. Schurwanz

ABSTRACT

The reactions of hot nitrogen atoms were studied in H_2O -ice at 77 K. The nitrogen atoms were generated via the nuclear process $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$ with 20 MeV protons from a cyclotron and by implantation of 250 keV $^{14}\text{N}^+$ ions. The formation of chemical compounds of ^{13}N was studied over a wide dose range of the energy deposited by the protons from $D^* = 10^{-2}$ to 26 eV per target molecule. The ^{13}N -labeled products and their yields as depending on the dose were determined via high performance liquid chromatography (HPLC) and radio-gaschromatography (GC). The reactions of implanted $^{14}\text{N}^+$ ions were studied in H_2O -ice at 6 K. The analysis of the products was achieved by optical low-temperature spectroscopy in the near UV, visible and infrared spectral regions.

Primary (original hot) products of ^{13}N were: $^{13}\text{NH}_4^+$ with a radiochemical yield of 51 %, $^{13}\text{NO}_2^-$ (37 %), and $^{13}\text{NO}_3^-$ (9 %) as detected after irradiation with the lowest proton dose applied of $D^* = 10^{-2}$ eV. With increasing dose the $^{13}\text{NH}_4^+$ -yield rose to a broad maximum at 95 %. Correspondingly the yields of nitrite and nitrate decreased. Quite interesting is the intermediate formation of hydroxylamine in the dose range between $D^* = 3 \cdot 10^{-2}$ and 10^{-1} eV, and that of ^{13}NO in the dose range of about $D^* = 10$ eV. At doses exceeding 10 eV, the yield of $^{13}\text{NO}_3^-$ increased dramatically to more than 50 %.

The increase of reduced ^{13}N -products at doses exceeding 10^{-1} eV is caused by the formation of H-radicals and their high mobility at $T = 77$ K. When going to higher doses and dose rates, the concentration of radicals increased and also slightly the temperature of the target due to the relatively high energy deposition. The high concentrations of the very reactive OH or O_2H radicals and their somewhat increased mobility is responsible for the fact that the former reducing character is changed into an oxidative one at higher

doses. Thus, NH_4^+ is oxidized to nitrate. Primarily formed nitrogen-oxygen compounds are protected against reduction.

Applications of the studies are the preparation of ^{13}N -labeled precursor compounds for the fast synthesis of ^{13}N -radiopharmaceuticals and the laboratory simulations of chemical processes in the interplanetary and interstellar ice bodies.

The ion implantation studies gave first information on the hot formation of nitrogen-oxygen compounds. A band at 2865 cm^{-1} was preliminarily attributed to NO_2 . NH -compounds could not be found in the spectra. This reflects the ^{13}N -product distribution at high doses in the nuclear recoil experiments.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen des heißen Stickstoffs mit H_2O -Eis wurden über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(\text{p}, \gamma)^{13}\text{N}$ und über die Implantation von $^{14}\text{N}^+$ -Ionen untersucht. Die Abhängigkeit der Reaktionsprodukte des Rückstoß ^{13}N mit H_2O -Eis bei 77 K von der Bestrahlungsdosis wurde im Bereich von $D^* = 10^{-2}$ bis 26 eV untersucht. Die Ausbeute der ^{13}N -Produkte wurde mittels der Radio-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und der Radio-Gaschromatographie (GC) bestimmt. Die Reaktionen der $^{14}\text{N}^+$ -Ionen in H_2O -Eis wurden bei 6 K untersucht. Der Nachweis der Produkte erfolgte mit Hilfe der Tieftemperatur-Spektroskopie im nahen ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich.

Als Primärprodukte des Rückstoßstickstoffs ^{13}N konnten $^{13}\text{NH}_4^+$ zu 51%, $^{13}\text{NO}_2^-$ zu 37% und $^{13}\text{NO}_3^-$ zu 9% bei einer Dosis von $D^* = 10^{-2}$ eV nachgewiesen werden. Mit Erhöhung der Dosis steigt die $^{13}\text{NH}_4^+$ -Ausbeute rasch auf maximal 95% an und durchläuft ein sehr breites Maximum, während die Nitrit- und Nitrat-Ausbeuten abnehmen. Interessant ist die intermediäre Bildung von Hydroxylamin im Dosisbereich zwischen $D^* = 3 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-1} eV und von NO im Dosisbereich um $D^* = 10$ eV. Oberhalb von $D^* = 10$ eV steigt die Nitratausbeute auf über 50% an.

Die Zunahme der reduzierten Produkte im Dosisbereich über 0,1 eV ist auf die hohe Mobilität der H-Radikale bei 77 K zurückzuführen. Bei höheren Dosen steigt die Konzentration der Radikale und infolge der Energiedeposition in der Probe auch etwas die Temperatur an. Durch die erhöhte Konzentration der sehr reaktiven OH- und O_2H -Radikale und deren erhöhte Beweglichkeit kommt es bei hohen Dosen wieder zur Oxidation von NH_3 (NH_4^+) bzw. zum Schutz bereits oxidierteter Primärprodukte.

Anwendungen ergeben sich hinsichtlich der Herstellung von ^{13}N -markierten Substanzen zur Synthese von ^{13}N -Radiopharmaka und Simulationen chemischer

D^* : auf ein Targetmolekül bezogene Energiedosis

Vorgänge im Weltall.

Bei der Ionenimplantation von $^{14}\text{N}^+$ -Ionen in Eis bei 7 K konnten Hinweise auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen erhalten werden. Eine Bande bei 2865 cm^{-1} wurde vorläufig NO_2 zugeordnet. Die Bildung von NH-Verbindungen konnte durch die Spektren nicht belegt werden. Dies entspricht durchaus der Produktverteilung beim Kernrückstoß bei hohen Dosen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	
2.1. Reaktionen von atomarem Stickstoff	3
2.2. Kernphysikalische und kernchemische Eigenschaften des Stickstoff-Isotops ^{13}N	5
2.3. Reaktionen und Anwendungen des ^{13}N	8
2.4. Ionenimplantation und optische Spektroskopie	12
2.5. Radiolyse von Wasser-Eis	14
3. EXPERIMENTELLER TEIL	
3.1. Materialien	16
3.2. Radiochemische Methoden	
3.2.1. Konstruktion des Zyklotrontargets	17
3.2.2. Bestrahlungsbedingungen	18
3.2.3. Dosisberechnung	18
3.2.4. Abschätzung der Proben temperatur	19
3.2.5. Aufarbeitungsapparatur	20
3.2.6. Radio-HPLC-Trennung	21
3.2.7. Radio Gaschromatographie	22
3.2.8. Messung der Radioaktivität und Störaktivität	23
3.2.9. Aktivitätsbilanz	24
3.3. Ionenimplantationsexperiment	
3.3.1. Kryostat und Aufdampfvorrichtung	25
3.3.2. Durchführung der Ionenimplantation	29
3.3.3. Spektroskopische Untersuchungsmethoden	29

4. ERGEBNISSE

- 4.1. Dosisabhängigkeit der ^{13}N -Produkte in Wasser-Eis bei 77 K 30
- 4.2. Tieftemperaturspektroskopie der Produkte der ^{14}N -Ionen-
implantation 33

5. DISKUSSION

- 5.1. Mechanismus der Produktbildung bei der Reaktion von ^{13}N 38
in Wasser-Eis bei 77 K
- 5.2. Vergleich der Dosisabhängigkeit der Produkte von ^{11}C 44
und ^{13}N in Wasser-Eis bei 77 K
- 5.3. Vergleich mit den spektroskopischen Untersuchungen in situ 46

6. LITERATURVERZEICHNIS

49

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Reaktionen energiereicher Atome und Ionen in Eiskörpern und Eisschichten sind interessant im Hinblick auf chemische Vorgänge im Kosmos. Heiße Atome oder Ionen mit Energien von einigen keV treten z.B. im Sonnenwind, in der kosmischen Strahlung, in Strahlungsgürteln von Planeten, so wie bei Zusammenstößen interstellarer Gas- und Staubwolken auf. Die Reaktionspartner sind z.B. die Eisschichten auf interstellarem und interplanetarem Staub, Kometen und Oberflächen von Planetenmonden. Bisher sind heiße Reaktionen mit ihren besonderen kinetischen Eigenheiten (vgl. 2.3.) in der Astrophysik und Kosmochemie kaum betrachtet worden. Neben dem Einschuß der primären Ionen (C,N) spielen auch sekundäre knock-on-Prozesse im Eistarget eine wesentliche Rolle. Eine elegante Methode, um diese Reaktionen auf der Erde nachzuvollziehen, ist z.B. die Rückstoßchemie oder Ionenimplantation. Ziel dieser Arbeit soll es sein, einen Reaktionsmechanismus für die Reaktionen des energiereichen atomaren Stickstoffs in H_2O -Eis aufzustellen. Die Experimente sollen von ^{13}N ausgehen, das über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ hergestellt werden soll. Es soll die Abhängigkeit der ^{13}N -

Produktausbeute von der Protonendosis untersucht werden. Untersuchungen bei kleinsten Dosen, bei weitgehendem Ausschluß der Radiolyse, sollen Aussagen über die Primärprodukte ergeben. Weiterhin sollte untersucht werden, ob Wasser-Eis ein gutes Target für die Produktion von $^{13}\text{NH}_3$ im Hinblick auf die nuklearmedizinische Anwendung ist. Hierfür sollen ein Kryotarget entwickelt sowie Methoden zur Aufarbeitung, Trennung und Nachweis der neugebildeten chemischen Verbindungen mittels Radio-HPLC und -GC ausgearbeitet werden. Als Produkte werden reduzierte und oxidierte ^{13}N -Verbindungen erwartet. Bei den reduzierten Produkten können NH_3 , NH_2OH bzw. deren Kationen auftreten, als oxidierte Produkte N_2O , NO oder NO_2 bzw. die Anionen NO_2^- und NO_3^- .

Um eine Aussage über die Qualität des Eises zu erhalten, sollen mit Hilfe einer Aufdampfapparatur innerhalb eines Kryostaten IR- und UV-Spektren aufgenommen werden. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Rückstoßchemie sollen weiterhin einige Vorversuche zur Ionenimplantation von N^+ gemacht werden. Hier sollen die Produkte der Reaktionen mittels Tieftemperaturspektroskopie nachgewiesen werden.

Die Kombination dieser beiden Verfahren, des Kernrückstoßes mit chromatographischer Trennung und der Ionenimplantation führt zu einer sinnvollen Ergänzung. Bei den radiochemischen Untersuchungen kann man die Effekte bei kleinen Dosen untersuchen. Über die Gesamtaktivität kann eine 100%ige Produktbilanz aufgestellt werden. Es kann aber beim Verdampfen und der Aufarbeitung sowie bei den einzelnen Analysenschritten zur Veränderung metastabiler Zustände kommen, womit das primäre Produktspektrum verfälscht werden kann. Weiterhin müssen Trägersubstanzen zugesetzt werden, damit alle Produkte bei der chromatographischen Trennung vollständig von der Säule eluiert werden. Bis jetzt können nur Versuche bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs durchgeführt werden. Diese Temperatur ist zu hoch im Vergleich zu den Bedingungen im Kosmos (ca. 7-10 K). Hier kann nun die Ionenimplantation ansetzen. Mit Hilfe der Kryotechnik können Versuche bei 6 K stattfinden. Metastabile Produkte werden bei diesen Temperaturen stabilisiert. Leider können zur Zeit, wegen der relativ hohen Nachweisgrenze der Teilchen bei den angewandten spektroskopischen Methoden, nur Versuche bei hohen N^+ -Dosen ($\geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) gemacht werden.

Abschließend soll ein Vergleich zwischen den Produkten der Systeme $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ geführt werden. Dieses bietet sich an, da die Strahlenchemie des Substrates (Wasser-Eis) identisch ist.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Reaktionen von atomarem Stickstoff

1865 wurde über eine anhaltende Lumineszenz nach einer energiereichen elektrischen Entladung in Stickstoff berichtet./1/. Es zeigte sich später, daß geladene Teilchen keinen Beitrag zur Lumineszenz leisten, sondern diese auf atomaren Stickstoff in seinen niedrig angeregten Zuständen zurückgeführt werden kann. Diese Stickstoffatome werden als aktiver Stickstoff (active nitrogen) bezeichnet. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der niedrig liegenden elektronischen Zustände des atomaren Stickstoffs /2/. Dabei ist die Aufspaltung der Drehimpulsquantenzahl nicht berücksichtigt. Über weitere elektronische Zustände gibt das Termschema des Stickstoffs in Abb. 1 Aufschluß:

Tab. 1: Eigenschaften der niedrig angeregten Zustände des atomaren Stickstoffs nach /2/

elektron. Zustand	Energie	relative Lebensdauer
$2P$	3,57 eV	12 s
$2D$	3,38 eV	26 h
$4S$	0	-

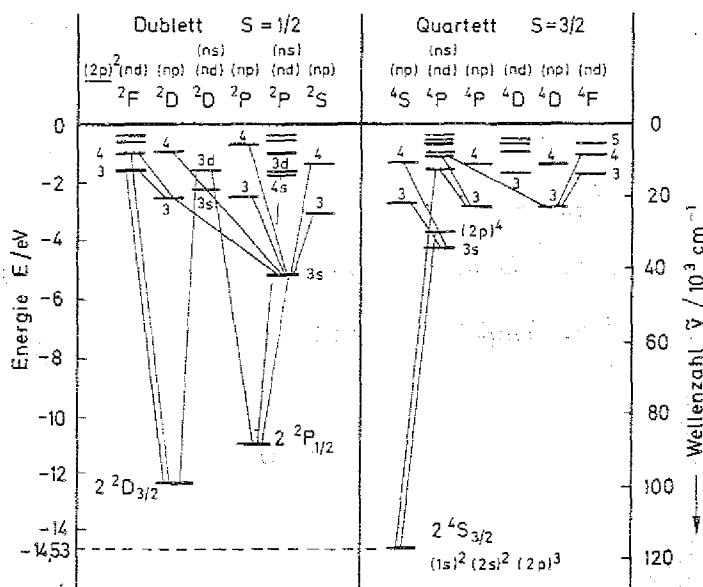


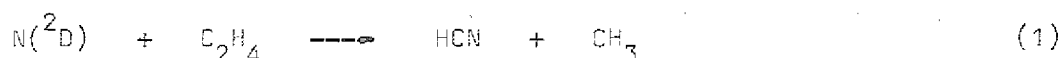
Abb. 1: Termschema des atomaren Stickstoffs nach /3/

Die Anregung des Stickstoffs kann z.B. über eine hochfrequente elektrische Entladung oder durch Elektronenstoßionisation erfolgen. Der Nachweis der verschiedenen Produktteilchen erfolgt über spektroskopische Methoden (UV, VIS, IR). Gerade die Tieftemperaturspektroskopie im Festkörper eignet sich besonders zum Nachweis der freien Radikale. Viele Moleküle zeigen bei Temperaturen unterhalb von 200 K eine stärkere Lumineszenzintensität als bei Raumtemperatur. Seitdem die Handhabung der Kryotechnik immer einfacher geworden ist, nimmt die Matrixisolationmethode für die Spektroskopie an Bedeutung zu /4,5/. Bei dieser Technik liegen die interessierenden molekularen Teilchen in einer inerten, festen Matrix (z.B. feste Edelgase) isoliert und stabilisiert vor.

Von besonderem Interesse bei den Reaktionen des atomaren Stickstoffs ist die Bildung einer großen Anzahl von Stickoxiden der allgemeinen Formel N_xO_y , deren Identifizierung nicht nur von wissenschaftlichem Interesse ist, da viele kurzlebige Stickoxide in der atmosphärischen Chemie eine wichtige Rolle spielen/6/.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des $N(^2D)$ bzw. $N(^2P)$ mit CO_2 zu NO und CO werden von Husain et al. /7/ zu $1,08 \cdot 10^8$ bzw. $7,52 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Aktiver Stickstoff geht in diesen angeregten Zuständen mit CO_2 keine exothermen Reaktionen ein. Dies steht in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen /8/. Für die H-Abstraktionsreaktion des Stickstoffs mit Wasser zu einem Nitren ergibt sich nach Schofield /2/ eine Geschwindigkeitskonstante von $1,5 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Reaktionen mit organischen Systemen sind ebenfalls oft untersucht worden. Jennings und Linnett /9/ berichten 1958, daß aktiver Stickstoff mit Ethylen nicht unter H-Abstraktion zu Ammoniak reagiert, sondern daß als einzig energetisch bevorzugte Reaktion der direkte Angriff auf

den Kohlenstoff unter Bildung von HCN in Frage kommt. Schofield /2/ bestätigt dies und gibt für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



den Wert $7,2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ an. Einen Überblick über die Reaktionen des atomaren Stickstoffs geben Wright und Winkler in ihrem Buch "Active Nitrogen" /10/.

2.2. Kernphysikalische und kernchemische Eigenschaften des Stickstoff-Isotops ^{13}N

Zur Analyse der Reaktionsprodukte des atomaren Stickstoffs kann auch das Radioisotop Stickstoff-13 herangezogen werden. ^{13}N ist das Radioisotop mit der längsten Halbwertszeit ($T_{1/2} = 9,96 \text{ min}$). Als reiner Positronenstrahler zerfällt ^{13}N direkt in ^{13}C (vgl. Abb. 2).

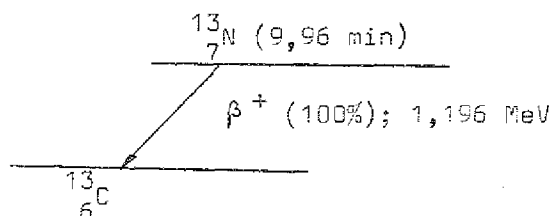


Abb.2: Zerfallsschema des ^{13}N

Der β^+ -Zerfall ist durch ein kontinuierliches Spektrum mit der Energieverteilung von 0 bis $E(\text{max})$ gekennzeichnet, das durch die gleichzeitige Aussendung eines Positrons und eines Neutrinos bewirkt wird. Die Zerfallsenergie $E(\text{max})$ berechnet sich bei Vernachlässigung der Neutrinomasse nach folgender Gleichung:

$$E(\text{max}) = \left[m_r(^{13}\text{N}) - m_r(^{13}\text{C}) - 2 \cdot m_r(e) \right] \cdot 931,5 \text{ MeV} \quad (2)$$

m_r : relative Atommasse bzw. relative Teilchenmasse

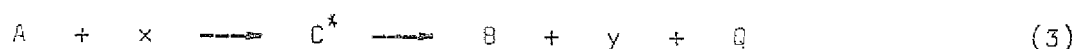
Zur Erzeugung von Stickstoff-13 stehen eine Reihe von Kernreaktionen zur Verfügung, die in Tab. 3 aufgeführt sind.

Tab. 3: Kernreaktionen zur Darstellung von ^{13}N nach /11,12/

Reaktion	Schwellenenergie MeV	maximaler Wirkungs- querschnitt mb	Teilchenenergie bei max. Wirkungsquer- schnitt MeV
$^{11}\text{B}(^3\text{He},n)^{13}\text{N}$	-	5	9,0
$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$	0,3	150(110)	4,7
$^{12}\text{C}(^3\text{He},pn)^{13}\text{N}$	7,2	128	7,6
$^{13}\text{C}(p,n)^{13}\text{N}$	3,2	211	6,9
$^{14}\text{N}(p,pn)^{13}\text{N}$	11,3	44	17,7
$^{14}\text{N}(^3\text{He},\alpha)^{13}\text{N}$	-	30	9,5
$^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$	5,5	19	17,5

In dieser Arbeit wurde ^{13}N nach der Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ hergestellt.

Es handelt sich um eine bimolekulare Reaktion vom Typ:



A : Targetkern

B : Produktnuklid

x : Geschossteilchen

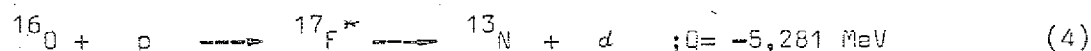
y : emittiertes Teilchen

C*: Compoundkern

Q : Reaktionsenergie

(vgl. /13/)

Bezogen auf die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ lautet die Gleichung:



Bei endoenergetischen Kernreaktionen (negativer Q-Wert) muß die Anregungsenergie zugeführt werden. Geht man davon aus, daß die kinetische Energie der Atome im Target null ist, wird die Energie vom Geschossteilchen aufgebracht und zum Teil als Impuls an den Compoundkern übertragen. Dieser gibt die Energie

an die Reaktionsprodukte weiter. Für die Anregungsenergie des Compound-Kerns E^* gilt:

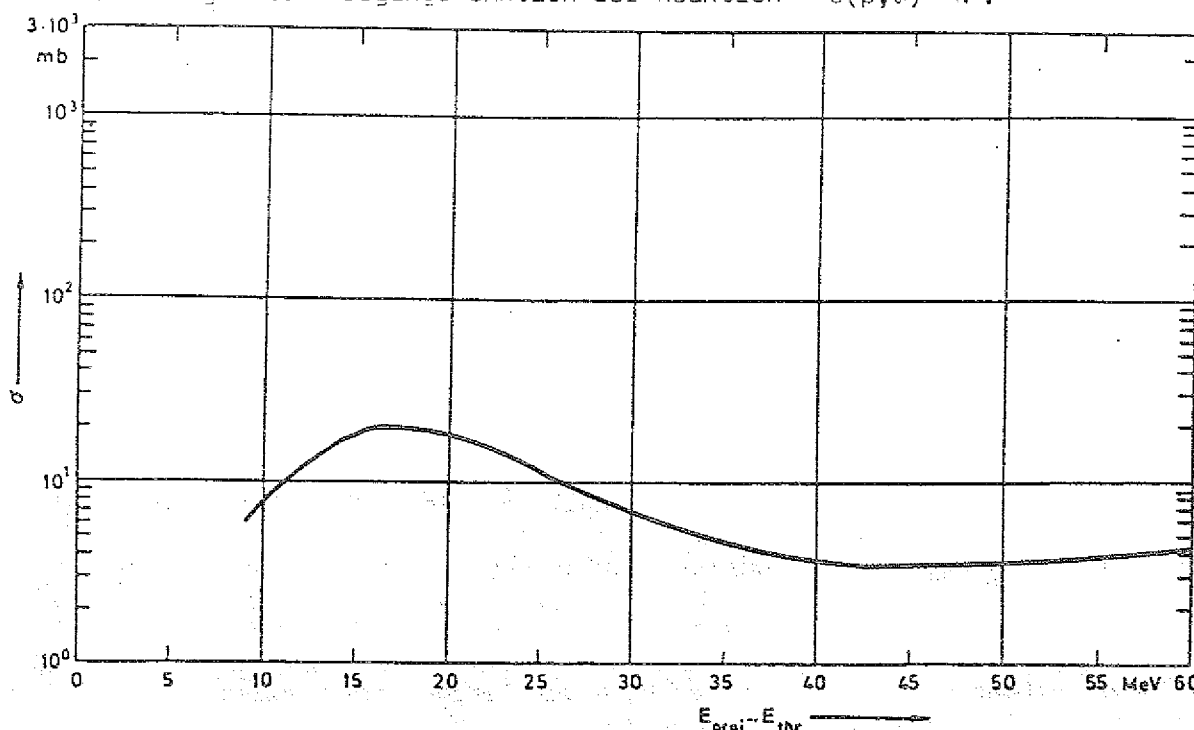
$$E^* = E(x) \frac{M_r(A)}{M_r(A) + M_r(x)} \quad (5)$$

Diese muß mindestens ebenso groß sein wie die für die Kernreaktion benötigte Energie $-Q$ (Minuszeichen, weil bei endoenergetischen Reaktionen Q negativ ist). Die Mindestenergie der Teilchen x , die zur Auslösung der Kernreaktion erforderlich ist, beträgt somit:

$$E(x)_S = -Q \left(1 + \frac{M_r(x)}{M_r(A)} \right) \quad (6)$$

Diese Energie wird als Schwellenenergie bezeichnet. Nur solche Teilchen, die mindestens diese Schwellenenergie besitzen, können die Kernreaktion auslösen. Die Schwellenenergie ergibt sich für die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ zu 5,55 MeV.

Abb. 2 zeigt die Anregungsfunktion der Reaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$.



E_{thr} : Schwellenenergie

Abb. 2: Anregungsfunktion der Reaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ nach /11/

Die als Geschossteilchen eingesetzten Protonen müssen die Coulombsche Abstos-
 sung überwinden. Diese Potentialschwelle (E_C) berechnet sich zu:

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot z_x \cdot e^2}{r_A + r_x} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} & e &= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ r &= r_0 \cdot A^{1/3}; \quad r_0 = 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ m} & z &= \text{Ladungszahl} \\ Z &= \text{Ordnungszahl} \end{aligned}$$

Für die verwendete Kernreaktion errechnet sich somit die Potentialschwelle
 zu $E_C = 2,33 \text{ MeV}$. Die kinetische Energie des Produktkerns oder Rückstoßatoms
 wird auch als Rückstoßenergie ($\bar{E}_R$) bezeichnet. Sie kann über eine von Libby
 1947 /14/ aufgestellte Beziehung berechnet werden:

$$\bar{E}_R = E(x) \left[\frac{m_R(B) \cdot m_R(x)}{(m_R(B) + m_R(y))^2} + \frac{m_R(y) (m_R(y) + m_R(B) - m_R(x))}{(m_R(y) + m_R(B))^2} \right] \quad (8)$$

$$\left(1 + \frac{Q}{E(x)} \cdot \frac{m_R(B) + m_R(y)}{m_R(y) + m_R(B) - m_R(x)} \right)$$

Für 20 MeV Protonen ergibt sich eine Rückstoßenergie von $\bar{E}_R = 4,02 \text{ MeV}$.

2.3. Reaktionen und Anwendung des radioaktiven Stickstoffs

Das bei einer Kernreaktion, z.B. $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$, in einem sauerstoffhaltigen
 Target entstandene Stickstoff 13-Atom wird durch seine Rückstoßenergie aus
 seiner alten Bindung bzw. im Festkörper von seinem Gitterplatz in die
 Umgebung geschossen. Dabei wird es sehr schnell ionisiert. Es verliert zunächst
 alle die Hüllenelektronen, deren Bohrsche Umlaufgeschwindigkeit kleiner ist
 als die des Rückstoßatoms. Durch elastische Stöße mit den Atomkernen und
 unelastischen Stößen mit der Elektronenhülle der Targetatome verliert das
 Rückstoßatom seine hohe kinetische Energie. Das Ion ändert beim Abbremsen
 seinen Ladungszustand sehr oft, bis es schließlich als neutrales oder ein-
 fach geladenes Ion in den Energiebereich der chemischen Bindungen kommt.

Jones und Koski /15/ stellten ^{13}N über die Kernreaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ mit 8 MeV-Deuteronen her und trennten die Rückstoßionen nach ihrer Ladung auf. Sie konnten Ionen mit Ladungszahlen von +2 bis +5 nachweisen. Die Verteilung schwankte in Abhängigkeit von der Deuteronenenergie. Solche geladenen Teilchen gehen jedoch keine chemischen Reaktionen ein. Erst im Energiebereich < 100 eV sind die Verweilzeiten des Rückstoßatoms oder -ions ausreichend lang, daß es von Reaktionspartnern eingefangen werden kann. Die Reaktionen werden der Chemie heißer Atome zugeordnet /16,17/.

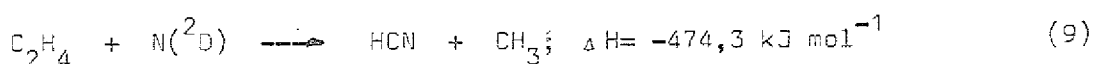
Szilard und Chalmers /18/ beobachteten schon 1934 chemische Reaktionen als Folge einer Kernumwandlung. Sie bestrahlten $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ mit Neutronen und fanden heraus, daß ein großer Teil des Iods nicht mehr als $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ vorlag.

Diese sogenannten heißen Atome sind zu einer Reihe untypischer Reaktionen fähig. Wegen ihrer hohen kinetischen Energie können sie endotherme Reaktionen induzieren und solche Reaktionen, die eine hohe Aktivierungsenergie besitzen, darunter viele Atom-Molekül-Wechselwirkungen.

Bei den Produkten unterscheidet man Primärprodukte und Radiolyseprodukte. Die Bildung der Primärprodukte ist auf die direkte Reaktion des heißen Atoms mit den Targetmolekülen zurückzuführen. Formal gibt es 3 Reaktionsmöglichkeiten. Bei den Abstraktionsreaktionen wird ein Atom aus seiner alten Bindung herausgerissen, während sich bei einer Insertionsreaktion das heiße Atom in die Bindung einschleibt. Weiterhin kann es zu einer Addition an ein Molekül kommen. Die Bildung der Primärprodukte kann besonders bei kleinen Dosen beobachtet werden, wenn die Radiolyse der Targetmoleküle noch keine Rolle spielt. Aus dem Produktspektrum lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen /19-22/. Rössler und Nebeling untersuchten die Dosisabhängigkeit der ^{11}C -Reaktionsprodukte in Wasser-Eis und vermuteten CO_2 als Primärprodukt /21,22/.

Betrachtet man das Produktspektrum in Abhängigkeit von der Dosis, so stellt man fest, daß mit ansteigender Dosis die Produkte in Folge der Radiolyse der Targetmoleküle oxidiert werden.

Stickstoff 13 kann zum Zeitpunkt der chemischen Reaktion im Grundzustand bzw. in den ersten angeregten Zuständen $N(^2D)$ und $N(^2P)$ vorliegen. Dubrin et al. /23/ untersuchten die Reaktionen von Rückstoßstickstoff in Methan und Ethylen und fanden als Hauptprodukt in beiden Systemen $HC^{13}N$. Sie erklärten dies als direkte Addition von ^{13}N an den Kohlenstoff mit anschließender Abspaltung von HCN. Diese Reaktion ist nur mit angeregtem Stickstoff möglich, da sie dann exoenergetisch ist:



Die entsprechende Reaktion des $N(^4S)$ ist dagegen mit $\Delta H = +167,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ endoenergetisch und für thermische Atome nicht möglich. Setzt man dem System ein wenig NO zu, das als Fänger für $N(^4S)$ dient, steigt die Ausbeute an ^{13}NNO und ^{13}NO . Dies kann als Hinweis auf die Anwesenheit von $N(^4S)$ dienen. In Methanol fanden Sensui et al. /24/ als Hauptprodukt Ammoniak. Weiterhin gaben sie Cyanid, Nitrat und Amide als Produkte an. Die Produktausbeuten waren im untersuchten Temperaturbereich (77 bis 295 K) weitgehend phasenunabhängig. Sensui et al. erklärten die Reaktion über einen Zweistufenmechanismus:

1. Bildung eines CN- bzw. NH-Radikals
2. Weiterreaktion mit den Targetmolekülen zu Nitrilen und Aminen

Den gleichen Reaktionsmechanismus stellten sie auch für die Reaktionen von Cyclohexan bzw. Benzol mit Stickstoff 13 auf /25/. In diesem System zeigte sich jedoch eine Phasenunabhängigkeit der Reaktionsprodukte. Betrachtet man das Stoffmengenverhältnis Nitril/Amin im gesamten untersuchten Temperaturbereich, so ändert sich dieses nicht. Somit müßte der Primärschritt, d.h. die Bildung des CN- bzw. NH-Radikals, phasenunabhängig sein. Bestrahlt man Kohlen-

dioxid mit Zusätzen von N_2 bzw. NO , so sind die Hauptprodukte ^{13}NNO und ^{13}NN ; NO , NO_2 und Nitrile werden nicht nachgewiesen. Steward et al. /26/ schließt daraus, daß freie heiße Stickstoffatome nicht mit CO_2 -Molekülen reagieren.

Die Dosisabhängigkeit der Reaktionen von ^{13}N -Rückstoßatomen in Wasser hat Chasko untersucht /27/, und zwar im Dosisbereich von $D^* = 0,001$ bis 1 eV. Als Reaktionsprodukte konnte er $^{13}NH_4^+$, $^{13}NO_2^-$, und $^{13}NO_3^-$ nachweisen, von denen das letztere immer das Hauptprodukt war. Die Ammonium- und Nitritausbeuten zeigten eine pH-Abhängigkeit. Die Ammoniakausbeute variierte von 3% in neutraler bis zu 33% in saurer Lösung. Der Zusatz verschiedener Anionen hatte keinen Einfluß auf die radiochemische Ausbeute. Chasko geht in seiner Arbeit davon aus, daß die Primärprodukte des Nitrits bzw. des Nitrats und des Ammoniums NO^- bzw. NH^- Verbindungen sind. Im Gegensatz dazu formuliert Tilbury und Dahl /28/ nur die primäre Bildung einer NH -Vorstufe. Die oxidierten Produkte entstehen erst sekundär durch Oxidation mit OH^- oder O_2H -Radikalen und H_2O_2 .

Die Reaktionen heißer Radiostickstoffatome haben seit Mitte der sechziger Jahre eine immer größere Bedeutung gewonnen. Obwohl die kurze Halbwertszeit von ^{13}N seine Anwendung für allgemeine Tracertechniken begrenzt, findet es vielfältige Anwendung bei der Lösung spezieller Probleme in der Biochemie und Nuklearmedizin. Durch die kurze Halbwertszeit ist die Strahlenbelastung der Patienten wesentlich geringer. Es können höhere Aktivitäten eingesetzt werden, wodurch man eine bessere statistische Genauigkeit erhält. Zudem können die Untersuchungen in kürzeren Abständen wiederholt werden. Durch die beiden 511 -keV- γ -Quanten der Positronenvernichtungsstrahlung, die fast ausschließlich im Winkel von 180° ausgesandt werden, ist ein ortsabhängiger Nachweis der Strahlung möglich. Dies wird bei der Positronenemissionstomographie (PET) ausgenutzt. Hierbei werden mit Hilfe der Koinzidenztechnik Schichtaufnahmen von Organen gemacht, um schnelle dynamische Stoffwechselvorgänge, z.B. im Herzmuskel oder im Gehirn, von außen zu beobachten /29/. Wegen der isotopen Markierung wird die biologi-

sche Wirksamkeit der markierten Substanzen nicht beeinflusst. Zudem können, wenn kein Träger zugesetzt wird, auch toxische oder zentralwirksame Verbindungen eingesetzt werden. Für Lungenuntersuchungen wird ^{13}NN als ein wirksames Radiopharmazeutikum eingesetzt, um Aufschlüsse über das Luftvolumen, den Blutdurchfluß und über die Luftverteilung in der Lunge zu erhalten. ^{13}NN kann intravaskulär, d.h. als gelöstes Gas, in physiologischen Lösungen appliziert oder inhaliert werden. Im Vergleich zu dem bisher vorwiegend verwendeten ^{133}Xe hat ^{13}NN eine geringere Löslichkeit im Gewebe. Es kann über die PET-Technik gemessen werden und besitzt eine kürzere Halbwertszeit als ^{133}Xe ($T_{1/2} = 5,25 \text{ d}$) /30/. Die Herstellung des ^{13}NN basiert auf der Protonenbestrahlung eines Wassertargets. Nach der Bestrahlung wird das $^{13}\text{NO}_2^-$ und das $^{13}\text{NO}_3^-$ zum Ammoniak reduziert und dieses mit NaOBr zum ^{13}NN oxidiert.

$^{13}\text{NH}_3$ ist ein gebräuchliches Radiopharmazeutikum im Rahmen der Gehirn- und Myocardialtomographie sowie bei Leberfunktionsstudien. Er wird aber auch als Synthesevorläufer für ^{13}N -Aminosäuren, ^{13}N -Harnstoff oder ^{13}N -aliphatische Amine eingesetzt. /31-33/. Ido und Iwata /34/ entwickelten ein vollautomatisches System zur Synthese von $^{13}\text{NH}_3$, das direkt mit einem Computertomographen gekoppelt ist. Sie bestrahlen Wasser mit Protonen und reduzieren das gebildete $^{13}\text{NO}_3^-$ mit TiCl_3 und NaOH zu $^{13}\text{NH}_3$. Die radiochemische Ausbeute beträgt 87 bis 91% und die radiochemische Reinheit des $^{13}\text{NH}_3$ beträgt 99%.

2.4. Ionenimplantation und optische Spektroskopie

Eine weitere Methode "heiße Reaktionen" im Festkörper auszulösen, ist neben dem oben beschriebenen Kernrückstoß die Ionenimplantation, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Ein Vorteil der Ionenimplantation liegt darin, daß die gebildeten Radikale und Molekülionen stabil sind und daß eventuell sogar meta-

stabile Zwischenstufen existieren können. Daher ergibt sich die Möglichkeit der Untersuchung über einen größeren Zeitraum. In Verbindung mit optischen Untersuchungsmethoden können die Produkte in situ gemessen werden. Als Matrix können die verschiedensten Substrate eingesetzt werden, z.B. SiO_2 , Nitride, LiH , LiNH_2 , Alkali- und Ammoniumhalogenide, gefrorenes NH_3 und H_2O -Eis. Bibring und Rocard /35a-c/ fanden CO_2 und CO als Hauptprodukt der C^+ -Ionenimplantation in SiO_2 bei Raumtemperatur. In Eis bei 77 K wurde dagegen nur CO_2 gefunden /35d/. CH -Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem von Rössler und Nebeling /21,22/, so sieht man, daß bei den bei der Ionenimplantation angewandten hohen Teilchenflüssen von 10^{16} cm^{-2} und den daraus resultierenden Dosen von $D^* = 10^2$ bis 10^3 eV nur noch CO_2 vorliegen kann. Bei der N^+ -Implantation konnten Bibring und Rocard keine teilchenspezifischen Banden nachweisen, nur bei der Doppelbestrahlung mit C^+ - und N^+ -Ionen beobachteten sie eine Bande bei 2365 cm^{-1} , die sie einer CNO -Gruppe zuordneten. Rössler und Manzanares /36,37/ untersuchten die Produkte der Kohlenstoffimplantation in verschiedenen Alkalihalogenid-Einkristallen im Temperaturbereich von 5 bis 298 K. Sie konnten die intensiven Banden des molekularen Kohlenstoffs, insbesondere des Moleküllions C_2^- , nachweisen. Über die Reichweite der Ionen in festen Matrices können, z.B. mit Hilfe des Marlowe-Programms /38/ über Computer-Simulationen von Stoßkaskaden, Aussagen gemacht werden.

Aus den Ergebnissen der Ionenimplantationsexperimente lassen sich Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen einfacher Moleküle ziehen, die in kondensierten Gasen auf der Oberfläche von Kometen und kosmischem Staub vermutet werden, die sogenannten Muttermoleküle (parent molecules). Schon sehr früh wurden mit Hilfe der Molekülspektroskopie die Radikale CN und C_2 im Kopf von Kometen (Gasphase) entdeckt und die Ionen CO^+ und N_2^+ im Plasma von Kometenschweif /39-41/.

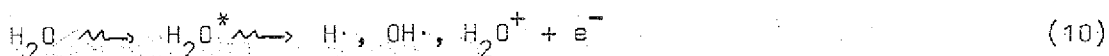
Als Hauptbestandteil des noch unsichtbaren Kometenkerns wurden CO_2 , NH_3 und

H₂O-Eis angenommen. Die Dicke der Eisschichten und Staubpartikel liegt zwischen 0,1 und 20 μm . Es werden aber auch massivere Eisschichten für möglich gehalten. Eine klassische Beschreibung des Kerns eines Kometen durch Whipple /40,41/ ist der "schmutzige Schneeball" (dirty snowball).

Zur Untersuchung der gefrorenen Gase eignet sich besonders die IR-Spektroskopie, da hier der Bereich der charakteristischen Valenz- und Rotationsschwingungen erfaßt wird. Mit Hilfe der IR-Reflektions-Spektroskopie konnten Wasser-Eis in den Ringen des Saturns und auf den Monden des Jupiters identifiziert werden. CO₂ konnte auf den Polen des Planeten Mars und SO₂ auf der Oberfläche des Mondes Io nachgewiesen werden /42/. Ausserdem wurden Eisschichten auf interstellarem Staub nachgewiesen /43/. Auch über die Schichtdicke des Eises kann man im Infrarot-Spektrum an Hand des Lambert-Beerschen Gesetzes Aussagen bekommen /44/.

2.5. Radiolyse von Wasser-Eis

Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus wie auch auf zahlreiche Anwendungen stellen die Reaktionsprodukte heißer Stickstoffatome mit Wasser insbesondere in fester Phase ein interessantes System dar. Dabei haben die Radiolyseprodukte des Wassers einen großen Einfluß auf die Stickstoff-Produktverteilung. Je nachdem, ob die oxidierenden Teilchen, wie OH- und O₂H-Radikale oder H₂O₂ und O₃, oder die reduzierenden Spezies, wie H-Radikale und Elektronen, dominieren, erhält man mehr Oxidations- oder mehr Reduktions-Produkte. Setzt man Wasser ionisierender Strahlung aus, erfolgt zunächst die Anregung von H₂O-Molekülen und anschließend die Ionisation bzw. Dissoziation:



Bevor die Elektronen im Eisgitter eingefangen oder in flüssigem Wasser hydriert werden, verlieren sie ihre Energie durch Anregung oder Ionisation an-

derer Moleküle. H_2O^+ -Ionen reagieren mit Nachbarmolekülen unter Protonentransfer zu H_3O^+ und $\text{OH}\cdot$. Diese Reaktion verläuft in flüssigem Wasser sehr langsam. Die Struktur des Wassers oder des Eises hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Primärreaktionen, so daß in flüssigem Wasser die gleichen Radikale und Ionen gebildet werden, wie in Eis. Nur die Anzahl der gebildeten Radikale ist im Eis geringer. So verringert sich der G-Wert für die Zersetzung des Wassers von 4,5 bei 295 K auf 0,5 bei 77 K /45/. Bei hohen Radikalkonzentrationen können Rekombinationsschritte die Anzahl der reduzierenden und oxidierenden Spezies verringern (siehe Tab. 3)

Tab. 3: Rekombination von primär gebildeten Teilchen und dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten /45/

Reaktionen	Produkte	Geschwindigkeitskonstanten $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{H} + \text{e}_{\text{aq}}^-$	$\text{H}_2 + \text{OH}^-$	$2,5 \cdot 10^{10}$
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$4,5 \cdot 10^9$
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}$	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{OH}$	OH^-	$3,0 \cdot 10^{10}$
$\text{OH} + \text{OH}$	H_2O_2	$5,0 \cdot 10^9$
$\text{OH} + \text{H}$	H_2O	$7,0 \cdot 10^9$
$\text{H} + \text{H}$	H_2	$1,3 \cdot 10^{10}$

Eine besondere Bedeutung besitzt die Frage nach der Beweglichkeit der einzelnen Teilchen im Eis. ESR-Messungen haben gezeigt, daß OH -Radikale ihre volle Beweglichkeit bei 120 K erreicht haben und schon bei Temperaturen um 100 K eine beträchtliche Beweglichkeit besitzen. Unterhalb von 100 K sind OH -Radikale weitgehend immobil. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß in bestrahlten

Wasserproben, zwischen 4,2 und 77 K, praktisch kein H_2O_2 oder O_2 nachgewiesen werden konnte. H_2O_2 entsteht durch Rekombination je zweier OH-Radikale. Diese Reaktion ist kaum möglich, wenn OH-Radikale im Gitter festsitzen. Ähnliches gilt auch für die O_2H -Radikale, die in H_2O -Eis neben den OH-Radikalen gebildet werden /46-51/. Die H-Radikale haben bei Temperaturen über 20 K ihre volle Beweglichkeit und sind auch bei 5 K schon mobil. Aus der Tatsache, daß die H_2 -Konzentration in den aufgetauten Proben (H_2 -entsteht durch Rekombination je zweier H-Radikale) sehr niedrig war, kann man schließen, daß ein Teil der H- und OH-Radikale schon während der Bestrahlung durch Rekombination zu H_2O reagieren /47/. Eine zweite wichtige reduzierende Teilchenart in Wasser, neben den H-Radikalen, sind Elektronen. Sie liegen jedoch gebunden an eine Gruppe von Wassermolekülen vor. Mit steigender Temperatur wächst die Ausbeute an solvatisierten Elektronen, während ihre Lebensdauer sinkt /49,50/. Bei Anwesenheit von H_2O_2 , das ja auch als Radiolyseprodukt vorliegen kann, wird die Elektronenausbeute herabgesetzt /51/.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Materialien

Zur Reinigung des vollentsalzten Wassers wurde dieses zunächst in einer Quarzapparatur zweifach destilliert. Um gelösten Luftstickstoff zu entfernen wurde das Wasser mit Argon (Messer Griesheim, 99,9997%) gesättigt und an einer Vakuumapparatur entgast. Dies geschah durch mehrmaliges Einfrieren und Wiederauftauen des Wassers unter Vakuum.

Die für die Herstellung des Eluens für die HPLC-Trennung verwendeten Chemikalien und Testsubstanzen wurden von der Firma Merck bezogen und hatten p.A.-Qualität: KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 und NaNO_2 . Weiterhin wurde für die Herstellung der Eluentien 20%ige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (zur Synthese) der Firma Merck-Schuchardt eingesetzt. Für die gaschromatographische Trennung wurde 99,99%iges Helium, 99,8%iges Ammoniak (beides Messer Griesheim)

sowie " N_2O zur Inhalation" (Hoechst) benutzt. NO_2 wurde durch thermische Zersetzung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und NO aus NaNO_2 und Schwefelsäure (p.A., Merck) freigesetzt.

3.2. Radiochemische Methoden

3.2.1. Konstruktion des Zyklotrontargets

Es mußte ein geeignetes Target zur Bestrahlung von Eis bei 77 K entwickelt werden (vgl. Abb. 3). In einen zylindrischen Edelstahlblock ($d = 35$ mm) wurde eine Vertiefung (8×2 mm) gefräst, die über Kapillaren gefüllt werden konnte. Der Probenkopf wurde mit einer Überwurfmutter, in die eine 25- μm -Stahlfolie gelegt wurde, mit 2 O-Ringen abgedichtet. Um die Targettemperatur während der Bestrahlung auf 77 K zu halten, mußte eine optimale Wärmeabfuhr gewährleistet sein. Zur Wärmeabfuhr diente ein Kupferfinger ($220 \times 20 \times 10$ mm), der mit dem Edelstahlblock verbunden war. Der Kupferfinger tauchte in ein Bad mit flüssigem Stickstoff.

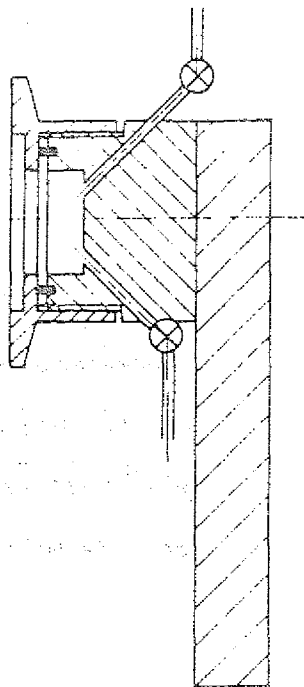


Abb. 3: Schematische Darstellung des Zyklotrontargets zur Bestrahlung von Wasser-Eis

3.2.2. Bestrahlungsbedingungen

Die Bestrahlungen wurden am Kompaktzyklotron CV 28 im Institut für Festkörperforschung durchgeführt. Die Protonenenergie betrug 20 MeV. Die Strahlstromdichte wurde von 2 nA bis $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ variiert. Durch eine Vier-Sektoren-Blende mit separater Strommessung pro Blendeneinheit war es möglich, die Strahlform zu kontrollieren und eine gleichmäßige Bestrahlung zu gewährleisten. Die Bestrahlungszeit betrug jeweils 10 Minuten.

3.2.3. Dosisberechnung

In dieser Arbeit interessierte vor allem die Abhängigkeit der Reaktionen produzierter Stickstoff 13-Atome von der absorbierten Strahlendosis der Targetmoleküle. Dabei wurde die Energiedeposition der Rückstoßkerne sowie der emittierten Teilchen, die weniger als 1% der Protonendosis ausmacht, vernachlässigt. Die Dosisberechnung beschränkt sich daher ausschließlich auf die Protonendosis.

Eine in der Strahlenchemie häufige Angabe ist die auf ein Targetmolekül bezogene Energiedosis. Die Dosis D^* berechnet sich nach der Formel:

$$D^* = \frac{\Delta E_p N_p}{N_T} \quad (11)$$

wobei ΔE_p den Energieverlust eines Protons im Target, N_p die Anzahl der Protonen und N_T die Zahl der Targetmoleküle bedeuten. Der Energieverlust der Protonen läßt sich aus Tabellenwerken /53/ für das energieabhängige Bremsvermögen B_E der Targetatome und deren "Molenbruch" aufgrund der Bethe-Gleichung berechnen /54/. Hierbei werden Verbindungen wie Mischungen aus den Elementen behandelt. Für die Energieabsorption der Wassermoleküle im Target ergibt sich daraus:

$$\epsilon_p = \sum_E \theta_E X_E d_E \quad (12)$$

Die Flächendicke der Targetelemente d_E berechnet sich aus der Dichte des Wassers multipliziert mit der Länge des Targets und dem "Molenbruch" X_E der Elemente.

Die Anzahl der Protonen ergibt sich aus der am Integrator des Zyklotrons abgelesenen Ladungsmenge C und der Elementarladung e :

$$N_p = \frac{C}{e} \quad (13)$$

Daraus erhält man für die Absorption in dem Eistarget einen Energieverlust der Protonen von 5,96 MeV. In allen Fällen wurde die Energieabhängigkeit des Bremsvermögens über die Targettiefe vernachlässigt.

2.2.4. Abschätzung der Proben temperatur

Die Kenntniss der Proben temperatur ist für die Interpretation der Ergebnisse eine wichtige Voraussetzung. Leider kann die Proben temperatur nicht direkt gemessen werden. Der Temperaturfühler wäre dem Protonenstrahl unmittelbar ausgesetzt, was zu einer Fehlmessung führen würde. Eine Abschätzung der Proben temperatur wurde daher anhand der Wärmeleitfähigkeitsdaten vorgenommen und ist in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4: Wärmeleitfähigkeitsdaten der Targetmaterialien /55/ und Temperaturanstieg in der Probe während einer Bestrahlung mit 20 MeV Protonen bei 100 nA cm^{-2}

Substanz	Temperatur K	Wärmeleitfähigkeit $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	ΔT K
$\text{H}_2\text{O(s)}$	82	0,0072	8
Fe	81	1,68	1
Cu	80	5,7	1

Man kann in erster Näherung annehmen, daß die Protonenenergie vollständig in Wärme umgewandelt wird. Bei kleinen bis mittleren Strahlströmen sollte es daher nicht zu einer Temperaturerhöhung im Target über 100 K hinaus kommen.

3.2.5. Aufarbeitungsapparatur

Zur Aufarbeitung der Eistargets wurden diese an eine Vakuuapparatur angeschlossen. Die Evakuierung erfolgte über eine Öldiffusionspumpe. Der Weg führte durch eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt war. Die Vakuuapparatur war mit Normag-Spindelhähnen, sowie Rotulux 19/9 Schliffverbindungen mit Silicon-Teflon-Dichtungen versehen. Die Ampulle zur Aufnahme des Targetinhaltes und das Gasaliquotröhrchen waren über eine Gafionverschraubung mit der Apparatur verbunden (vgl. Abb. 4). Nach dem Auftauen des Targetinhaltes wurde dieser in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasampulle mit Septum eingefroren (vgl. Abb. 5). Nach Zugabe des Trägers und Einstellung des Normaldruckes in der Ampulle (durch Zugabe von Helium) wurde die flüssige Phase mit der Spritze abgenommen, aliquotisiert und chromatographiert bzw. im Tricarb gemessen (siehe 3.2.8.)

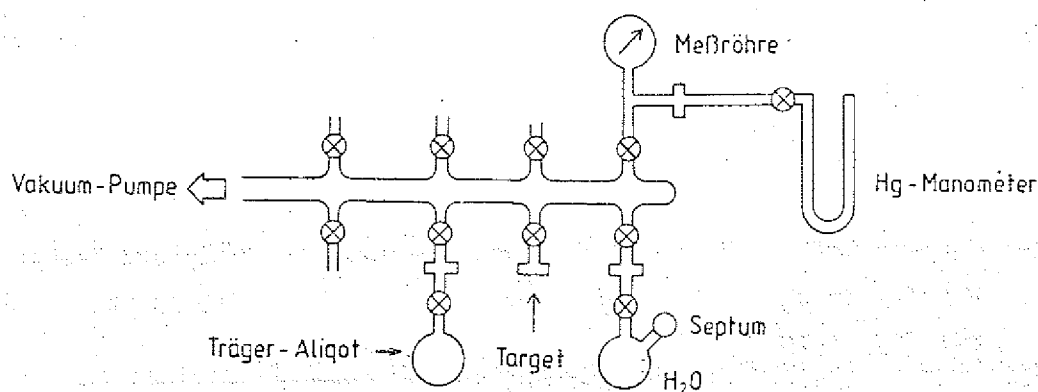


Abb. 4: Vakuuapparatur zur Aufarbeitung der Bestrahlungstargets.

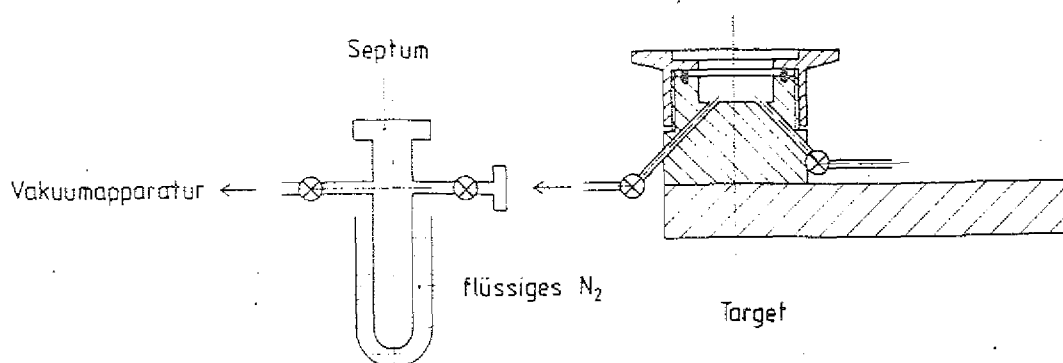


Abb. 5: Schematische Darstellung der Aufarbeitungsdetails des Eis-Targets

3.2.6. Radio-HPLC-Trennung

Zur Trennung und Analyse der flüssigen Phase stand ein HPLC-Gerät der Firma Hupe und Busch (F1010) zur Verfügung. Die Membranpumpen ermöglichten einen Säuleneingangsdruck von maximal 25 MPa (250 mbar). Der Einspritzblock der Firma Latex ermöglichte eine drucklose Probeninjektion. Das Aufgabevolumen betrug 20 µl. Die Anzeige der Massenpeaks erfolgte über ein Differentialrefraktrometer der Firma Waters (Typ R401). Zur Darstellung der Aktivitätsverteilung diente ein NaI-Bohrloch-Szintillator-Kristall, in den eine Stahlkapillare hineingeführt wurde. Die aktivitätsanalogen Signale wurden über eine nuklearelektronische Einheit (Zähler und Ratemeter, Menzel Elektronik) von einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet. Ferner wurden von dem Eluent mittels eines Fraktionssammlers alle 30 Sekunden eine Probe genommen.

Die Auftrennung der Produkte erfolgte über die Ionenpaarchromatographie auf einer RP 18-Säule. Die Säule konnte fertig gestopft von der Firma Merck bezogen werden (Lichrosorp RP18, 250/4 mm). Als Eluent wurde ein 0,1 molarer Phosphatpuffer, dem der Komplexbildner Tetrabutylammoniumhydroxid zugesetzt wurde, verwendet. Der pH-Wert des Eluenten betrug 7,5. Die Trennung wurde mit einem

Volumenstrom von $0,8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und einem Säulenvordruck von 10 MPa (100 bar) durchgeführt. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass die zu erwartenden Produkte auf dieser Säule getrennt werden konnten. Tab. 5 gibt einen Überblick über die Retentionsdaten der HPLC-Trennung.

Tab. 5: Retentionsdaten der HPLC-Trennung

Substanz	Nettoretentionszeit min	k'
NH_4^+	0	
NO_2^-	1,4	0,58
NH_3OH^+	2,5	1,04
NO_3^-	5,7	2,37

$$k' = \frac{\text{Nettoretentionszeit}}{\text{Totzeit}}$$

3.2.7. Radio-Gaschromatographie

Für die Auftrennung der Gasphase stand ein Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard zur Verfügung. Die Probe wurde direkt auf die Säule injiziert. Die Anzeige der Massenpeaks erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Zur kontinuierlichen Aktivitätsmessung diente ein NaI-Bohrlochszintillator-Kristall, in den eine Stahlkapillare hineingeführt wurde. Die aktivitätsanalogen Signale wurden über eine nuklearelektronische Einheit, bestehend aus Drucker, Zählrohr und Ratemeter von einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet. Weiterhin wurde die Zählrate alle 10 Sekunden von einem Drucker ausgegeben.

Die Trennung erfolgte auf einer Porapack T-Säule (Länge: 4,5 m; $d_I = 3,5 \text{ mm}$).

Als Trägergas wurde Helium verwendet. Der Volumenstrom betrug 75 ml min^{-1} .

Die Detektor- und Injektortemperaturen betrugen 420 K. Das Temperaturprogramm

für die Trennung startete bei 273 K. Nach 2 Minuten bei dieser Temperatur

wurde mit einer Heizrate von 15 K min^{-1} auf 420 K aufgeheizt. Tab. 6 gibt einen Überblick über die Retentionsdaten der gaschromatographischen Trennung.

Tab. 6: Retentionsdaten der GC-Trennung

Substanz	Nettoretentionszeit min	k'
NO/N_2	0	
NO_2	1,0	1
N_2O	6,8	6,8
NH_3	14,5	14,5
H_2O	14,5	14,5

3.2.8. Messung der Radioaktivität und Störaktivität

Die Messung der Aliquots und der Fraktionen der HPLC-Trennung erfolgte in einem Autogammaszähler (Tricarb 5258, Packard Instruments), dessen Diskriminator auf die 511-keV-Linie des ^{13}N (Positronenvernichtungsstrahlung) eingestellt war. Die Meßzeit je Probe betrug 30 Sekunden. Bei bekannter Zeitdifferenz zwischen den Messungen konnte die Abklingkurve aufgenommen werden. Es stellte sich heraus, dass praktisch keine Störaktivität vorlag. Abb. 6 zeigt die Abklingkurve des Stickstoff 13.

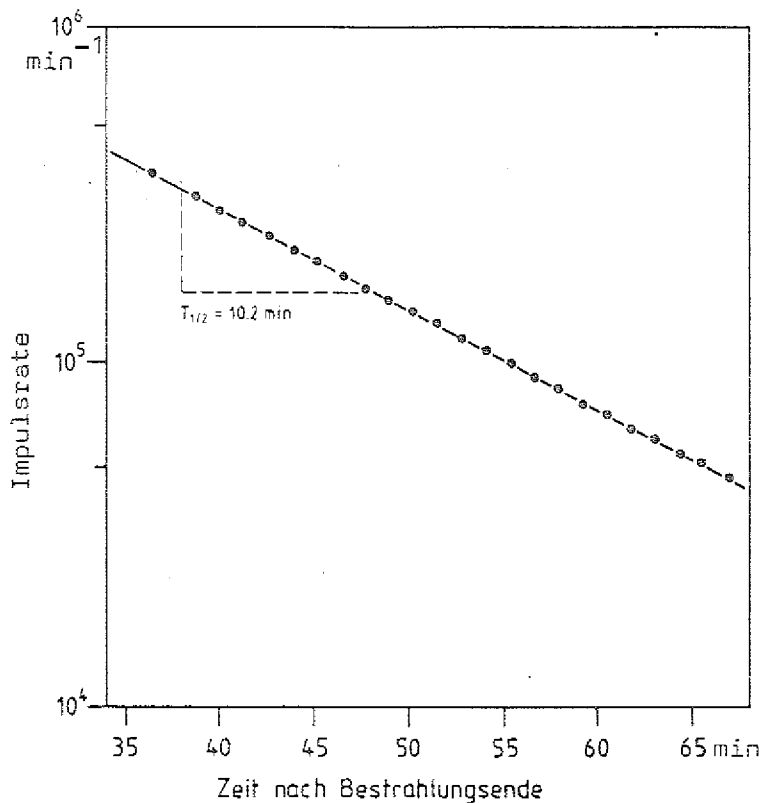


Abb. 6: Abklingkurve des Stickstoff ¹³

3.2.9. Aktivitätsbilanz

Zur Kontrolle der gemessenen Strahlströme und damit des Protonenflusses wurde die theoretische und gemessene Aktivität verglichen. Bei bekanntem Wirkungsquerschnitt (vgl. 2.2) läßt sich über die Aktivierungsgleichung die ¹³N-Aktivität berechnen/13/:

$$A = \sigma \phi N \left[1 - \exp \frac{-\ln 2 t}{T_{1/2}} \right] \quad (14)$$

A : Aktivität

N : Anzahl der ¹⁶O-Atome

σ : Wirkungsquerschnitt

t : Bestrahlungszeit

φ : Protonen-flußdichte

Damit ergibt sich bei einer Strahlstromdichte von 1 μA cm⁻² und einer Bestrahlungszeit von 10 Minuten eine theoretische Aktivität von 1,95 · 10⁸ Bq (5,25 mCi)

Die experimentelle Bestimmung ergab als Mittelwert von 5 Bestrahlungen $8,54 \cdot 10^7$ Bq (2,31 mCi). Dies entspricht 44% der theoretischen Aktivität. Bei den vielfältigen Fehlermöglichkeiten, die sich z.B. durch Aufweitung und Streuung des Strahls an der Oberfläche der Metallfolie und an den Blenden ergeben können /20/, ist dieses Ergebnis als zufriedenstellend zu betrachten.

3.3. Ionenimplantationsexperiment

3.3.1. Kryostat und Aufdampfvorrichtung

Da Bestrahlung und optische Messung in räumlich getrennten Labors stattfanden, wurde ein leichttransportabler Badkryostat der Firma Air Liquide, der in einer früher beschriebenen Weise hergerichtet war, verwendet /37,56/. Der Badkryostat verfügte über einen inneren 2-Liter-Tank für flüssiges Helium und einen äußeren 5-Liter-Tank für flüssigen Stickstoff. Während der Bestrahlungen befand sich der Kryostat in einem Kreuzstück, in dem der Kryostatenkopf (Fenster-
teil) abgezogen werden konnte (vgl. Abb. 7). Nach der Bestrahlung wurde die Fenstereinheit wieder aufgesetzt, und es erfolgte der Rücktransport zur spektroskopischen Messung.

Im Gegensatz zu der alten Anordnung /56/ wurde in dieser Arbeit der Probenkopf mit der Fenstereinheit modifiziert. Das Fenster-
teil ist mit einer Vorrichtung für das Aufdampfen von Wasserdampf auf die mit flüssigem Helium gekühlten inneren Probenhalter versehen (vgl. Abb. 8). Alle kalten Teile des Probenkopfes bestehen aus OFHC-Kupfer. Die anderen Bestandteile sind aus Edelstahl 321 gefertigt. Im Heliumkühlfinger (20 x 16 x 115 mm) befindet sich eine rechteckige Öffnung (10 x 16 mm), auf die ein NaCl-Einkristall mit Leitsilberpaste geklebt wurde. Der Einkristall diente als Unterlage für die Eisschicht. Der Heliumkühlfinger ist zudem mit 2 Widerständen zur Temperaturmessung bestückt. Für Temperaturen ≥ 30 K wurde ein Platinwiderstand (Degussa/Hanau, $R(273 \text{ K}) = 100 \Omega$) und für Temperaturen ≤ 35 K ein Kohlewiderstand

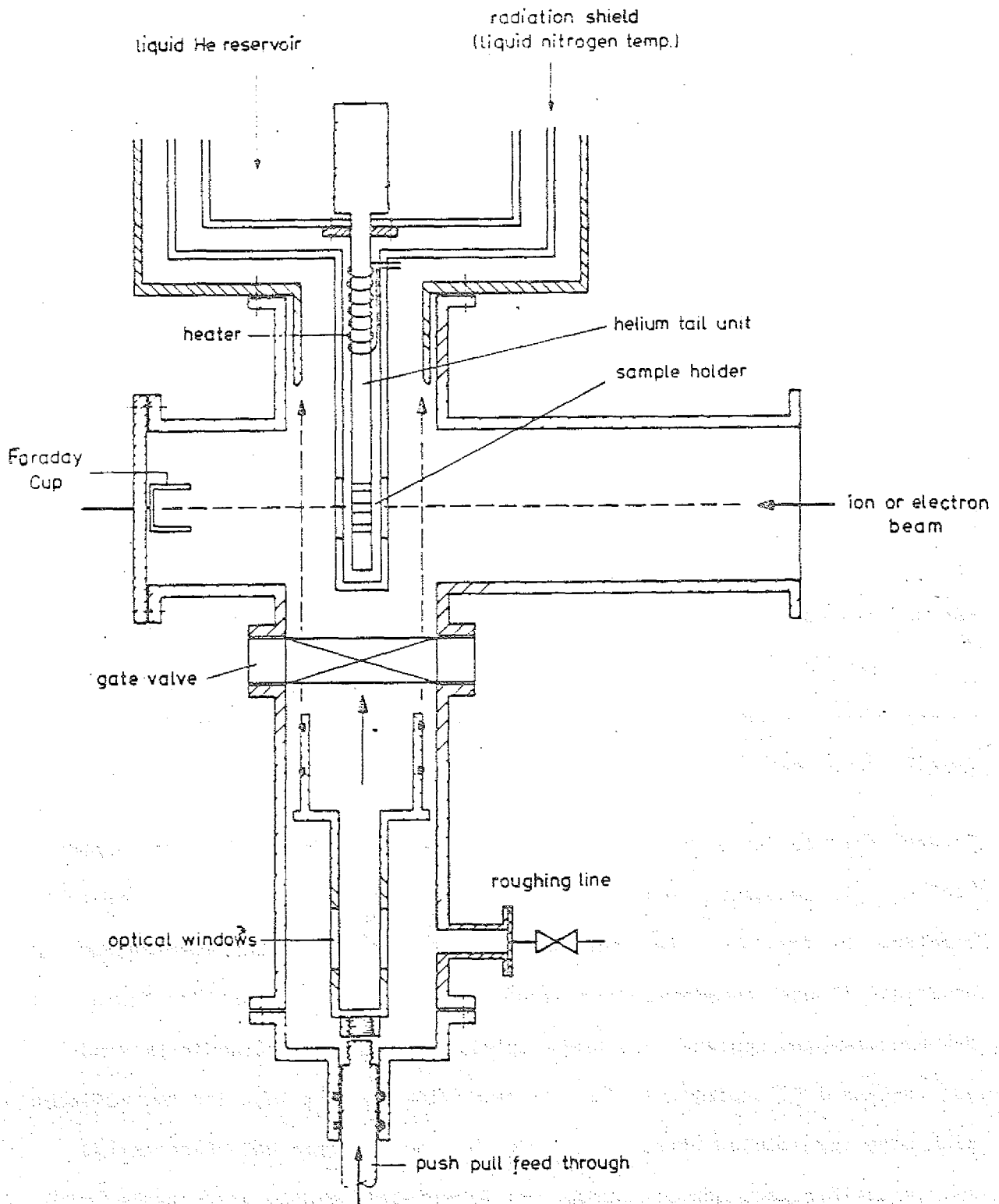
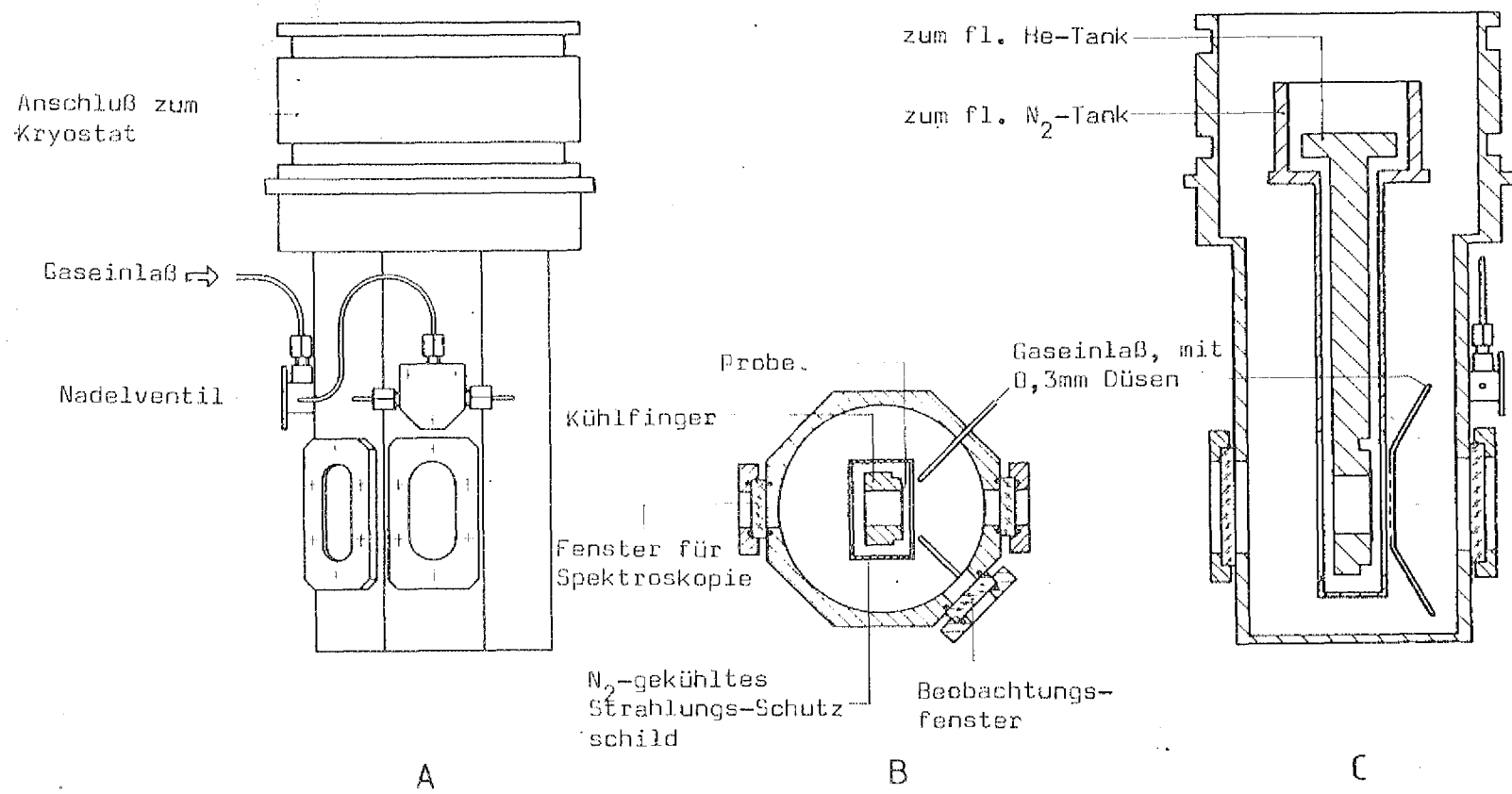


Abb. 7: Aufhängung des Kryostaten in der Bestrahlungseinheit
(Kreuzstück) nach /56/

Abb. 8: Schemazeichnung des modifizierten Kryostatenkopfes mit Aufdampf-
einheit



($R(273\text{ K}) = 100\ \Omega$) verwendet.

Der innere Kühlfinger ist mit einem, mit flüssigem Stickstoff gekühltem Wärmeschild umgeben. In diesem Wärmeschild befinden sich 2 Öffnungen (30 x 20 mm) für den optischen Durchgang. Der Kryostatenkopf (vgl. Abb. 8), der die Aufdampfeinheit enthält, dient als Abschluß nach außen und kann abgezogen werden. Die Dichtung wird von 2 O-Ringen übernommen. Der Kryostatenkopf enthält zwei Fenster für den optischen Strahlengang, die mit zwei K8r-Platten abgedichtet wurden, und ein seitliches Fenster, das der visuellen Kontrolle dient. Dieses Fenster war mit einem Quarzglas verschlossen. Die Fenster sitzen in Rahmen, die mit 6 Schrauben gleichmäßig und spannungsfrei angezogen werden. Die Abdichtung gegen den Probenkopf und den Rahmen wird durch zwei O-Ringe gewährleistet. Für die eigentliche Aufdampfvorrichtung tauchte eine Stahlkapillare in den Dampfraum eines mit gereinigtem Wasser gefüllten und evakuierten Kolbens ein. Mit einem HPLC-Ventil kann der Zustrom des Wasserdampfes geregelt werden. Die Halbierung des Dampfstromes erfolgt hinter dem Ventil. Die beiden Stahlkapillaren werden in den Probenkopf hineingeführt und verlaufen beidseitig parallel zum NaCl-Einkristall, ausserhalb des Strahlenganges. Die 11 Gasdüsen ($d = 0,3\text{ mm}$) je Kapillare sind auf den Kristall ausgerichtet und sollten eine gleichmäßige Bedampfung des Kristalls ermöglichen (vgl. Abb. 8). Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Eisschichten wegen der einseitigen Gaszufuhr in den Kapillaren etwas inhomogen waren. Daher ist eine neue Konstruktion geplant, bei der die Gaszufuhr beidseitig erfolgt. Auch der Gasdüsendurchmesser soll von 0,2 mm am Rand bis 0,4 mm zur Mitte hin variieren.

3.3.2. Durchführung der Ionenimplantation

Die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen erfolgte am 400-keV-Beschleuniger der Fa. Nuclatec im Institut für Festkörperforschung. In dieser Apparatur werden die Ionen durch Elektronenstoßionisation erzeugt, danach beschleunigt, durch einen Ablenkmagneten nach Ladung und Masse separiert und anschließend durch elektrostatische Quadrupollinsen fokussiert. Für die Erzeugung von $^{14}\text{N}^+$ wurde N_2 natürlicher Isotopenzusammensetzung direkt in die Quelle eingeleitet. Es könnte so bei einem Druck von 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) ein relativ stabiler Ionenstrom von etwa $1\text{--}3 \mu\text{A cm}^{-2}$ erreicht werden.

3.3. 3. Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Als Spektrometer standen ein IR-Spektrometer 4260 und ein UV-5270 UV-VIS-MIR-Doppelmonochromator der Firma Beckman-Instruments zur Verfügung. Beide Geräte sind mit einer Halterung und Justiereinrichtung für den Kryostaten ausgerüstet. Für den Referenzstrahl wurde ein dem Heliumkühlfinger ähnlicher Kupferfinger in den Probenhalter des Referenzstrahls eingebaut. Er ist ebenfalls mit einer 10×16 mm großen Öffnung versehen, auf die ein unbestrahlter NaCl-Einkristall mit Leitsilberpaste montiert war. Ebenso wurden analoge KBr-Fenster des Kryostatenkopfes in den Referenzstrahl montiert. Damit wurden Lichtverluste durch Reflektion und Streuung an der Kristallmatrix und dem Kühlfinger ausgeglichen.

Die Messung im IR-Bereich wurde in Transmission im Wellenlängenbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} durchgeführt. Die Auflösung des Gerätes beträgt bei 2400 cm^{-1} $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Zunächst wurde ein Übersichtsspektrum mit einem Wellenzahlvorschub von $300 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen und dann die einzelnen interessanten Bereiche genauer (Feinspektrum).

Die Messung mit dem UV-Spektrometer wurde in Absorption im Wellenlängenbereich von 2700 bis 200 nm durchgeführt. Die Auflösung war in diesem Bereich besser

als 0,05 nm. Es wurde auch hier zunächst ein Übersichtsspektrum mit einem Wellenlängenvorschub von $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen und dann einzelne interessierende Bereiche mit einer Geschwindigkeit von $1/64 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ untersucht.

4. ERGEBNISSE

4.1. Dosisabhängigkeit der ^{13}N -Produkte in Wasser-Eis bei 77 K

Es wurde Wasser bei 77 K mit 20-MeV-Protonen bestrahlt und die Produkte des Über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ entstandenen ^{13}N mit Hilfe der Radio-HPLC und -GC in Abhängigkeit von der Protonendosis untersucht. Die Protonendosis variierte von $D^* = 10^{-2}$ bis 26 eV. Es konnten 6 Produkte nachgewiesen werden. In der flüssigen Phase, in der sich jeweils über 90% der Aktivität befanden, konnten als Kationen $^{13}\text{NH}_4^+$ und $^{13}\text{NH}_3\text{OH}^+$ nachgewiesen werden. Die anionischen Produkte setzten sich aus $^{13}\text{NO}_2^-$ und $^{13}\text{NO}_3^-$ zusammen. In der Gasphase befanden sich, besonders bei Dosen von $D^* < 1 \text{ eV}$, maximal 2% der Gesamtaktivität. Lediglich die ^{13}NN bzw. ^{13}NO Ausbeute stieg im Bereich zwischen 2 und 26 eV auf maximal 10% an. Die Trennung dieser beiden Produkte war jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Als weiteres Produkt der Gasphase konnte ^{13}NNO nachgewiesen werden. Die radiochemische Ausbeute war jedoch immer kleiner als 1%. Die Bildung von ^{13}NN und ^{13}NNO läßt sich durch Stickstoff-Verunreinigungen des Wassers erklären.

Als Hauptprodukt bildete sich bei kleinsten Dosen $^{13}\text{NH}_3$ ($^{13}\text{NH}_4^+$) mit einer Ausbeute von 50%. Die Ausbeute blieb praktisch bis $D^* = 0,1 \text{ eV}$ konstant und stieg dann schnell auf maximal 95% an. Die NH_4^+ -Ausbeute zeigt ein breites Maximum von $D^* = 0,3$ bis 10 eV. Bei weiterem Anstieg der Dosis fiel die Ammoniumausbeute rasch ab (vgl. Abb. 9, Tab. 7)

Ein weiteres Produkt, dessen Ausbeute bei kleinsten Dosen relativ hoch lag (37%), war $^{13}\text{NO}_2^-$. Die Ausbeute fiel aber sehr rasch mit steigender Dosis

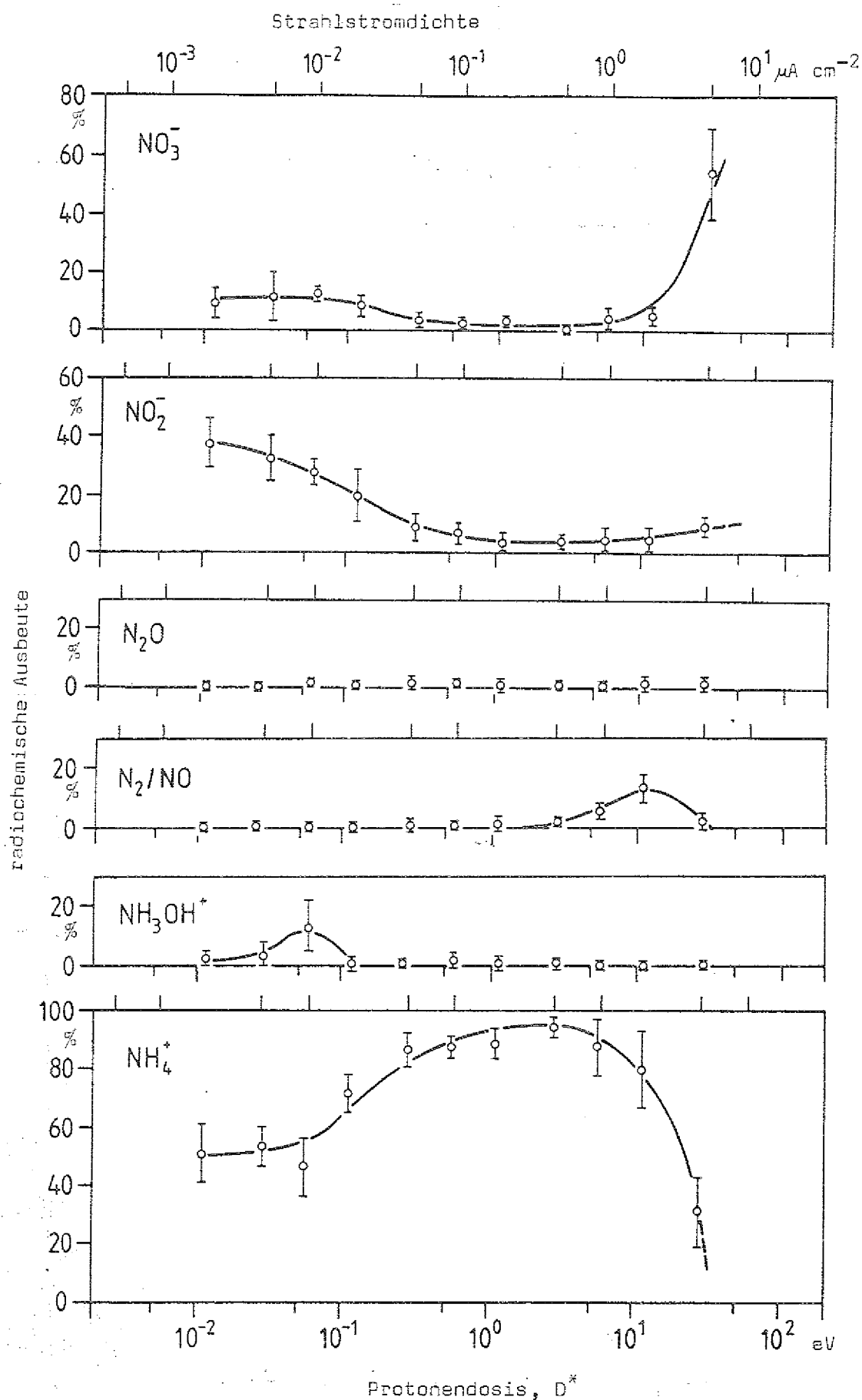


Abb. 9 : Radiochemische ^{13}N -Produktausbeuten in H_2O -Eis bei 77 K nach der $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Dosis.

Tab. 7: Radiochemische ^{13}N -Produktausbeuten bei 77 K durch die Reaktion von ^{13}N -Atomen mit H_2O als Folge der $^{16}\text{O}(\text{p},\text{d})^{13}\text{N}$ Kernreaktion

Dosis, D^* eV	Radiochemische Ausbeute bezogen auf die ^{13}N -Gesamtaktivität %					
	NH_4^+	NH_3OH^+	NO_2^-	NO_3^-	N_2/NO	N_2O
0,010	51,2 $\pm$ 10,1	2,3 $\pm$ 1,8	37,5 $\pm$ 8,5	9,0 $\pm$ 5,1	-	-
0,026	53,4 $\pm$ 6,6	3,3 $\pm$ 4,2	32,2 $\pm$ 8,2	11,1 $\pm$ 8,5	-	-
0,052	46,4 $\pm$ 9,9	12,9 $\pm$ 3,0	27,4 $\pm$ 8,6	12,8 $\pm$ 1,4	-	-
0,10	71,2 $\pm$ 6,6	0,4 $\pm$ 0,4	19,8 $\pm$ 9,3	8,2 $\pm$ 3,2	-	0,3
0,26	86,5 $\pm$ 5,9	0,2 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 4,4	3,3 $\pm$ 1,9	0,3	0,7
0,52	87,3 $\pm$ 2,5	1,5 $\pm$ 1,4	7,2 $\pm$ 2,5	2,9 $\pm$ 0,3	0,2	0,7
1,0	88,2 $\pm$ 4,2	0,6 $\pm$ 0,4	6,8 $\pm$ 3,1	3,9 $\pm$ 4,0	0,2	0,3
2,6	95,0 $\pm$ 2,4	0,8 $\pm$ 0,8	4,0 $\pm$ 1,9	0,6 $\pm$ 0,4	0,4	0,1
5,2	87,4 $\pm$ 9,5	0	5,4 $\pm$ 5,6	4,1 $\pm$ 3,2	3,0	0,1
10,2	79,7 $\pm$ 13,3	0	5,2 $\pm$ 4,1	5,2 $\pm$ 2,5	9,2 $\pm$ 7,5	0,7 $\pm$ 0,5
26,1	31,8 $\pm$ 12,2	0	10,4 $\pm$ 2,4	54,2 $\pm$ 16,6	2,2 $\pm$ 1,2	1,6 $\pm$ 2,2

auf wenige Prozent ab. Mit höheren Dosen stieg die Nitritausbeute wieder leicht an (bis ca. 10%). Die Nitratausbeute betrug bei den kleinsten untersuchten Dosen ca. 10%. Dieser Anteil blieb bis ca. 1 eV konstant und fiel dann auf einen Betrag 45%. Die Nitrat-Ausbeute stieg jedoch bei Dosen größer als 10 eV stark an. Interessant ist die intermediäre Bildung von $^{13}\text{NH}_3\text{OH}^+$ im Bereich zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-1} eV. Die maximale Ausbeute betrug 12%. Ebenso bemerkenswert ist der Anstieg der $^{13}\text{NO}/^{13}\text{NW}$ -Ausbeute im Bereich um 10 eV. Dieser Anstieg ist nur dem NO zuzuordnen. In Abb. 9 sind die radiochemischen Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Dosis aufgetragen. Die Variation der Dosis entspricht aber auch gleichzeitig einer Variation der Dosisleistung, da die Strahlintensität bei gleicher Bestrahlungszeit geändert wurde.

4.2. Tieftemperaturspektroskopie der Produkte der ^{14}N -Ionenimplantation

Um einen Aufschluß über die Schichtdicke des aufgedampften Eises zu erhalten wurden zunächst die IR-Spektren in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit aufgenommen (vgl. Abb. 10). Die Schichtdicke des Eises wurde mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet. Es gilt allgemein:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (15)$$

Nach [42,44] läßt sich der Absorptionskoeffizient α gemäß

$$\alpha = 4\pi k \tilde{\nu} \quad (16)$$

ausdrücken. Mit

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (17)$$

ergibt sich dann

$$\ln T = -4\pi k \tilde{\nu} x \quad (18)$$

α = Absorptionskoeffizient

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

x = Schichtdicke

T = Transmission

k = Extinktionskoeffizient

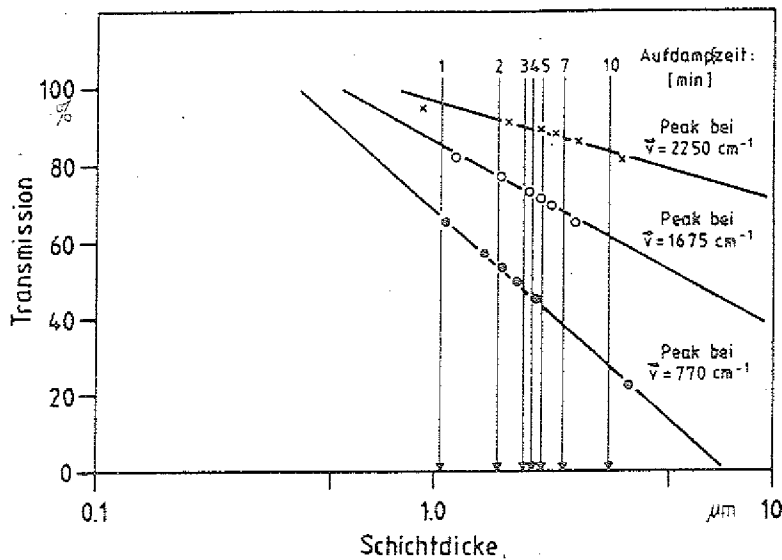


Abb. 10: Bestimmung der Schichtdicke des Eises über die Transmission und die Aufdampfzeit

Es zeigte sich bei den Versuchen, daß die Aufdampfzeiten für eine 3- μm -Schicht sehr unterschiedlich waren. Bei dieser Schichtdicke waren die Eisschichten noch ausreichend transparent; lediglich bei 3300 cm^{-1} zeigte sich eine sehr intensive Absorptionsbande. Die Schnelligkeit des Aufdampfens könnte z.B. von der Güte des Vakuums, von der Temperatur des Probenhalters oder von der Durchlässigkeit der Kapillaren abhängen.

Vergleicht man das IR-Spektrum von Wasser in der Gasphase und im Festkörper, so stellt man fest, daß im Festkörper eine Bandenverbreiterung eintritt. Dies läßt sich auf die größere Anzahl von Wasserstoff-Brücken-Bindungen im Eis zurückführen.

Die Eisspektren wiesen im IR-Bereich 4 Banden auf, die ihr Maximum bei 3300 , 2230 , 1675 , und 800 cm^{-1} hatten (vgl. Abb. 11). Die sehr starke Bande bei 3300 cm^{-1} ist der symmetrischen und asymmetrischen OH-Valenzschwingung (ν_1, ν_3)

zuzuordnen. Die zweitintensivste Bande bei 800 cm^{-1} ist auf eine gehemmte Rotation des Wassermoleküls im Eisgitter zurückzuführen (ν_4). Die Bande bei 1675 cm^{-1} ist einer Deformationsschwingung zuzuordnen (ν_2), und die relativ schwache Bande bei 2230 cm^{-1} kann auf $3\nu_4$ oder auf die Kombination von $\nu_2 + \nu_4$ zurückzuführen sein /57/. Vergleicht man die H_2O -Eis-Spektren bei 77 K und bei 6 K so sieht man, daß das Maximum der 3300 cm^{-1} -Bande bei 77 K rot-verschoben ist, während das Maximum der Bande bei 800 cm^{-1} eine Blau-Verschiebung aufweist. Bei 77 K zeigte die Eisschicht eine größere Transparenz, als bei 6 K.

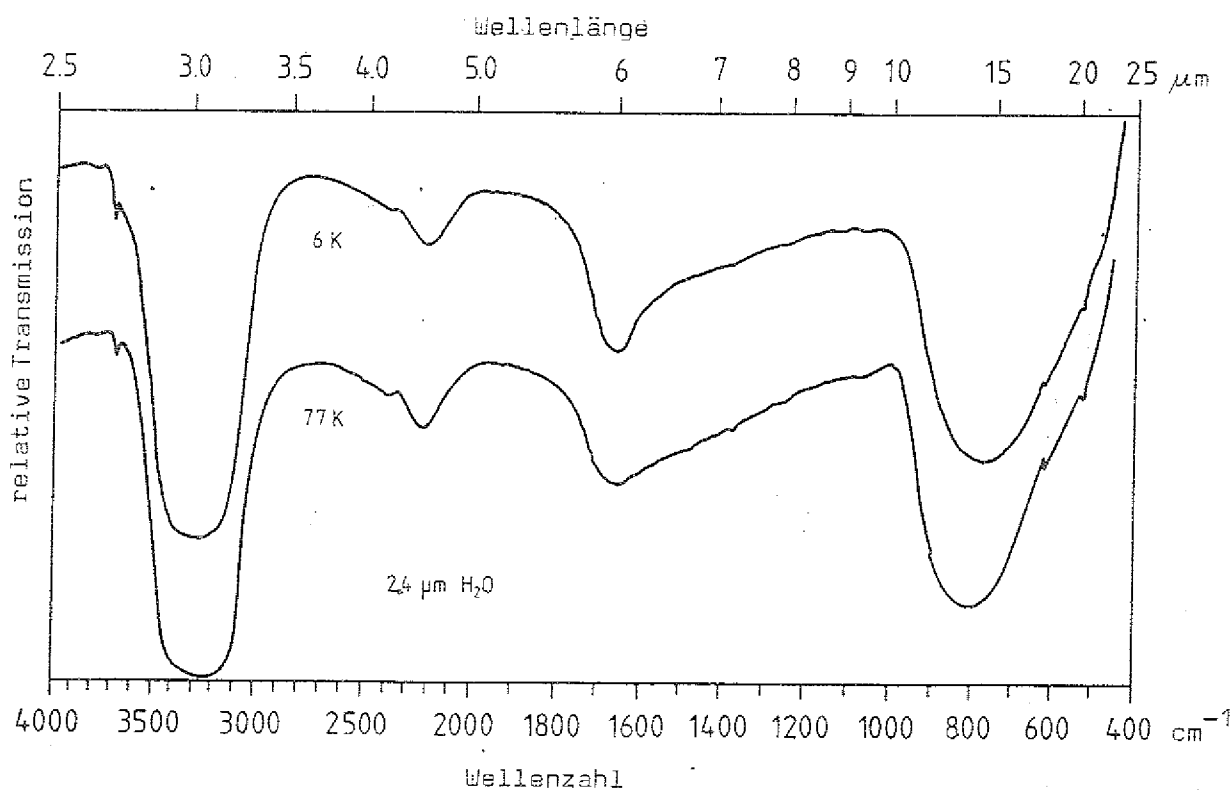


Abb. 11: IR-Spektrum von H_2O -Eis bei 6 und bei 77 K

Nach der Ionenimplantation von 250 KeV $^{14}\text{N}^+$ -Ionen in Wasser-Eis wurden einige neue Banden im IR-Bereich nachgewiesen (vgl. Abb. 12). Im UV/VIS-Bereich tauchten keine neue Banden auf. (vgl. Abb. 13)

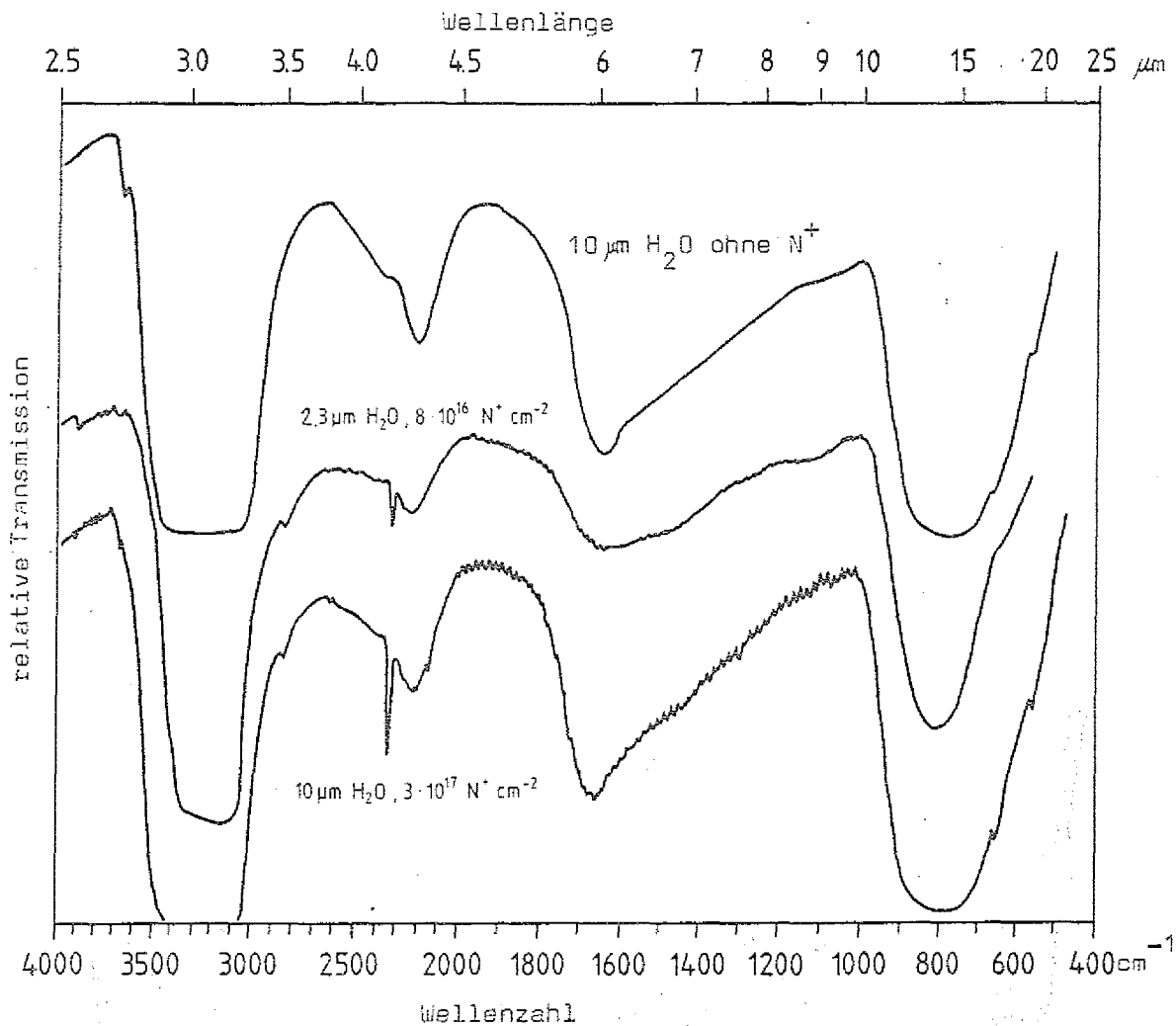


Abb. 12: IR-Spektren von H_2O -Eis vor und nach der Bestrahlung mit 250-keV- $^{14}\text{N}^+$ -Ionen bei 7 K

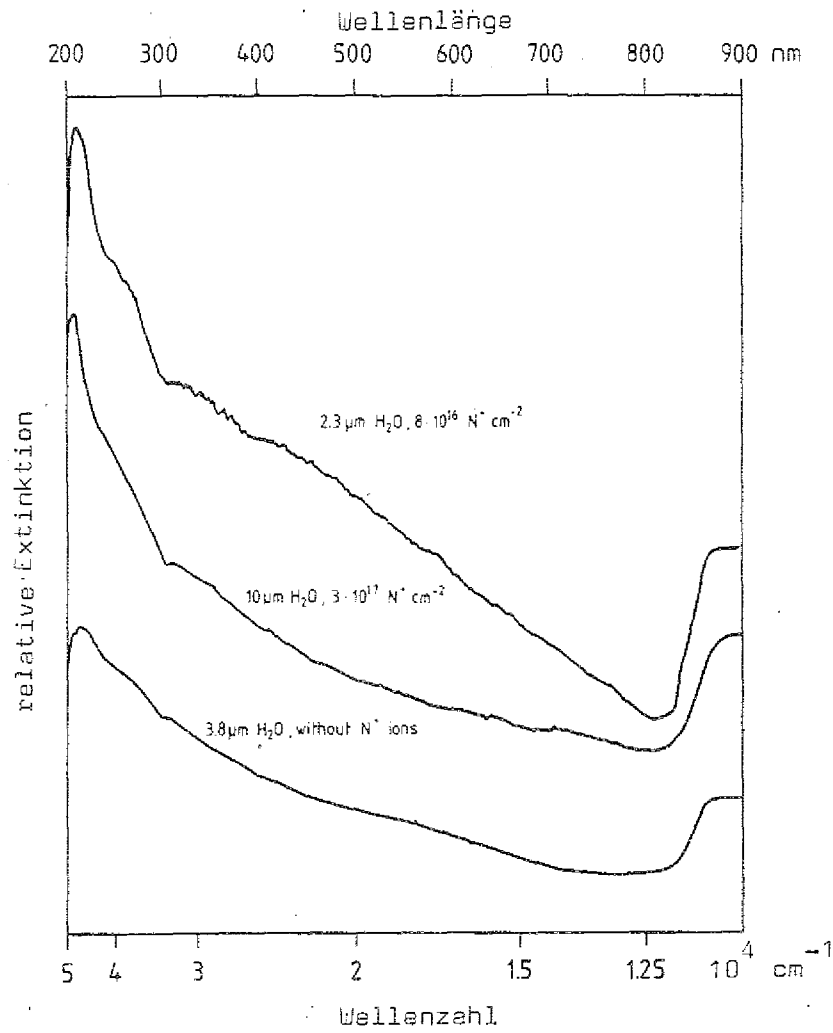


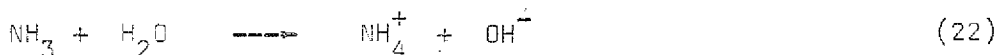
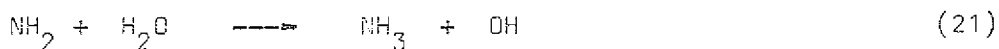
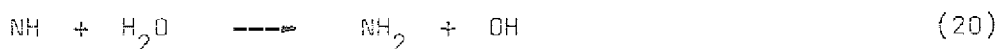
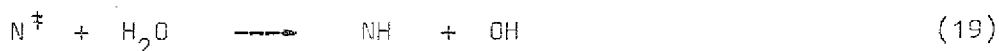
Abb. 13: UV/VIS-Spektren von H₂O-Eis vor und nach der Bestrahlung mit 250 keV-
¹⁴N⁺-Ionen bei 7 K

5. DISKUSSION

5.1. Mechanismus der Produktbildung bei der Reaktion von ^{13}N in Wasser-Eis bei 77 K

Die vorliegende Arbeit zielte darauf ab, einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, der die Bildung der Reaktionsprodukte erklärt. Bei den kleinsten betrachteten Dosen von 10^{-2} eV kann eine Veränderung der Produkte durch Radio-lyse weitgehend ausgeschlossen werden. Es treten also nur Primärprodukte auf oder deren Reaktionsprodukte nach dem Aufschmelzen. Als Primärprodukte können Ammonium, Nitrit und Nitrat Ionen angesehen werden. Die radiochemischen Ausbeuten liegen bei den kleinsten untersuchten Dosen bei 51% (NH_4^+), bei 37% (NO_2^-) und bei 9% (NO_3^-).

Die Bildung von $^{13}\text{NH}_4^+$ läßt sich durch wiederholte Wasserstoffabstraktion erklären:



$\ddagger$: hohe kinetische Energie

Das Nitren-Radikal, das nach Gleichung (19) gebildet wird, kann auch durch Insertion in die OH-Bindung des Wassermoleküls reagieren und so Hydroxylamin bilden, das ja auch als ein intermediär gebildetes Produkt nachgewiesen werden konnte:



Daneben liegt als weiteres Primärprodukt $^{13}\text{NO}_2^-$ vor. Es kann über einen Stoß-

komplex mit 2 Wassermolekülen gebildet werden. Nach der Abspaltung von 3 bzw. 4 H-Atomen können sich HNO_2 bzw. NO_2 als Produkte stabilisieren. NO_2 kann beim Auftauen des Targets mit den dann mobilisierten OH-Radikalen zu HNO_3 weiterreagieren. Ein Stoßkomplex mit 3 Wassermolekülen, der direkt zur HNO_3 führt ist unwahrscheinlich. Die Formulierung einer Oxidation des Ammoniaks scheint hier nicht angebracht, da die Konzentration oxidierender Radikale bei Dosen um 10^{-2} eV wahrscheinlich zu klein sind. Dagegen spricht auch der lineare Verlauf der Ausbeute-Kurven bei niedrigen Dosen (vgl. Abb. 9). Zudem besitzen OH-Radikale in Wasser-Eis bei 77 K eine sehr geringe Beweglichkeit und sitzen somit isoliert auf ihren Gitterplätzen (vgl. 2.5). Damit ist eine Oxidation nicht wahrscheinlich. Bei der Betrachtung der Produkte muß berücksichtigt werden, daß eventuell Vorläufer im Eis stabilisiert vorliegen und diese beim Auflösen weiterreagieren. In Abb. 14 ist der diskutierte Reaktionsablauf für die Bildung der Primärprodukte schematisch dargestellt. Einzelne Produkte können über verschiedene Primärschritte entstehen. Außerdem sind Querverbindungen zwischen den einzelnen Zweigen möglich.

Betrachtet man die Dosisabhängigkeit der ^{13}N -Produkte, so sieht man, daß die oxidierten Produkte bei mittleren Dosen ($D^* = 0,3 - 5$ eV) nahezu verschwinden, während die Ammoniumausbeute bis zu 95% ansteigt. Es wird angenommen, daß die Reduktion in erster Linie durch H-Radikale erfolgt. ESR-Messungen zufolge zeigen H-Radikale auch unterhalb von 100 K eine große Mobilität, die erst bei Temperaturen zwischen 4 und 12 K verschwindet /58/. Mit zunehmender Dosis und damit zunehmender H-Radikalkonzentration (bei gleichzeitiger Immobilisierung der OH- und O_2H -Radikale) wird $^{13}\text{NO}_2^-$ und $^{13}\text{NO}_3^-$ stufenweise reduziert. Dafür spricht auch die intermediäre Bildung von Hydroxylamin. Bei höheren Dosen nimmt die Konzentration der OH-Radikale zu, so daß die geringere Mobilität nicht mehr allein ausschlaggebend ist, sondern jetzt die größere Reaktivität dieser Teilchen maßgebend ist /46/. Hinzu kommt, daß bei Strahlstromdichten

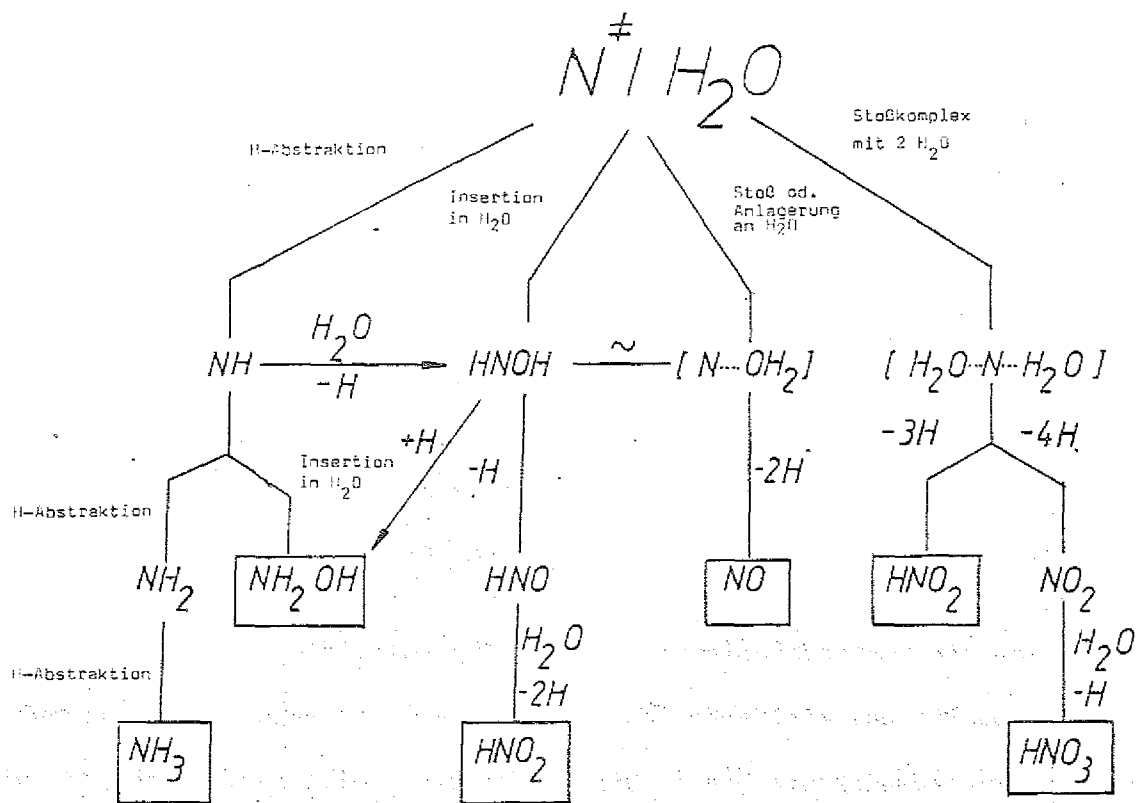


Abb. 14/ Reaktionsschema der Bildung der ^{13}N -Primärprodukte in H_2O -Eis bei 77 K

$\gg 1 \mu\text{A cm}^{-2}$ die Temperatur im Target höhere Werte erreichen kann, bei denen eventuell die Beweglichkeit der OH- und O_2H -Radikale zum Tragen kommt (ca. 100 K). Der intermediäre Anstieg der ^{13}NO -Ausbeute bei ca. 10 eV sollte auf den oxidativen Abbau des Ammoniüms zurückzuführen sein.

Vergleicht man die Dosisabhängigkeit der Produkte in flüssigem Wasser (Chasko /27/, Abb. 15) und in Eis, so sieht man, daß dort bei niedrigen Dosen ($D^* = 5 \cdot 10^{-3}$ eV) $^{13}\text{NO}_2^-$ mit ca. 46% und $^{13}\text{NO}_3^-$ mit ca. 50% die Hauptprodukte sind. Ammonium liegt nur zu etwa 4% vor. Die Nitrit-Ausbeute nimmt mit zunehmender Dosis ab, während die Nitrat-Ausbeute ansteigt. Die Ammonium-Ausbeute bleibt unterhalb von 6%.

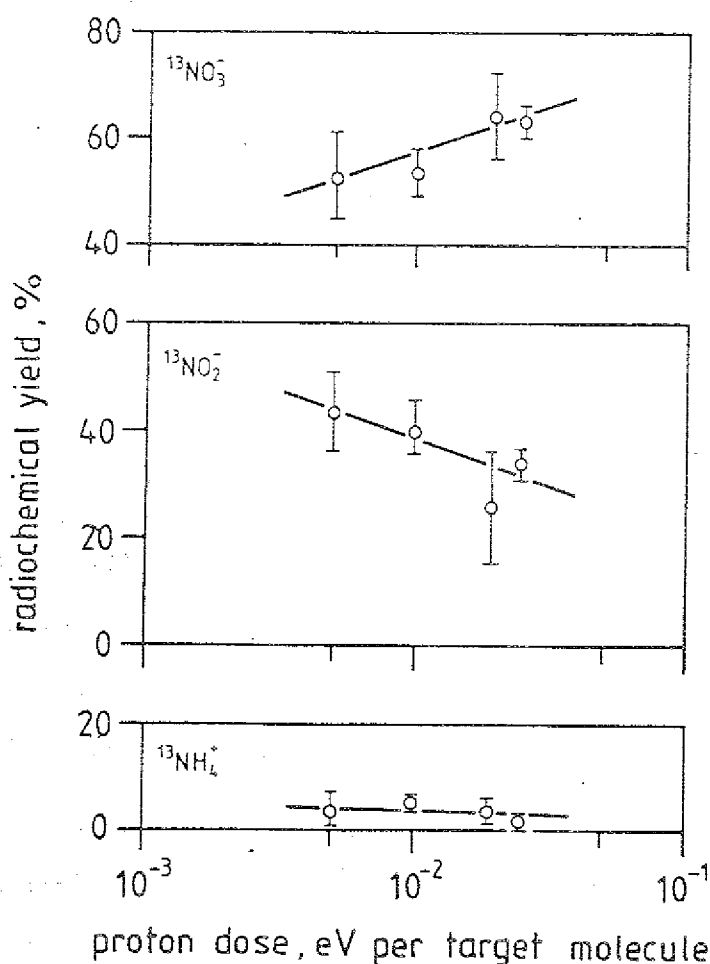


Abb. 15: Dosisabhängigkeit der Ausbeute an 13 Produkten in luftgesättigtem Wasser bei 298 K nach Chasko /27/.

Der Unterschied der Produktverteilung bei Vergleich von flüssiger und fester Phase liegt wahrscheinlich in der größeren Mobilität der OH^- - und O_2H^- -Radikale in flüssigem Wasser. Chasko untersuchte auch die pH-Abhängigkeit der Produktausbeuten. Er stellte fest, daß die Ammoniumausbeute mit fallendem pH-Wert bis zum Erreichen eines Plateaus zunimmt, während die Nitritausbeute im gleichen Maße abnimmt. Die Nitratausbeute ist pH-Wert unabhängig.

Diese Beobachtung wurde von Izquierdo-Falquina /59/ bestätigt. Sie untersuchte das System $^{13}\text{N}/\text{LiH}$ und fand ebenfalls eine pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktionsprodukte nach dem Auflösen des Targets. In einem Überschuß an HCl ($\text{pH} = 1$) fand sie fast 100% $^{13}\text{NH}_4^+$, während in alkalischer Lösung ($\text{pH} = 13$) 65,3% NO_2^- und 34,7% NH_4^+ vorlagen. Nitrat konnte nicht nachgewiesen werden. Daraus folgt im Hinblick auf die Diskussion der vorliegenden Messungen, daß der Stoßkomplex, der sich mit ^{13}N und Wasser ausbilden kann, im LiH nicht ausgebildet wird. So kann sich auch kein NO_2 als Primärprodukt bilden. Nitrit kann auch durch Addition von H_2O an NH und anschließender H-Abspaltung entstehen (vgl. Abb. 14).

Tilbury und Dahl /28/ diskutieren für die Produktbildung von ^{13}N in entgastem Wasser die ausschließliche Bildung einer NH -Vorstufe als Primärprodukt. Die Bildung von Nitrit und Nitrat führen die Autoren ausschließlich auf den sekundären Angriff von oxidierenden Teilchen wie OH^- , O_2H^- -Radikale oder H_2O_2 an den Stickstoff-Wasserstoff-Produkten wie z.B. Ammonium zurück. Sie begründen ihre These damit, daß sie in verschiedenen Targetlösungen immer $^{13}\text{NH}_4^+$ nachweisen konnten und daß bei niedrigen Dosen die $^{13}\text{NH}_4^+$ -Ausbeute anstieg. Die Produktion von fast 100% $^{13}\text{NH}_4^+$ in einem mit Helium gesättigtem Wasser-Target soll ein weiteres Argument für ihren Reaktionsmechanismus sein. In Abb. 16 ist die Verteilung der ^{13}N -Produkte in entgastem Wasser bei 298 K nach Tilbury und Dahl dargestellt. Bei kleinsten Dosen liegt NH_4^+ zu 38%, NO_3^- zu 51% und NO_2^- zu 12% vor. Die Ausbeuten bleiben bis ca. $4 \cdot 10^{-2}$ eV konstant. Die NH_4^+ -Ausbeute fällt dann rasch auf 0% ab, während die NO_3^- Ausbeute ansteigt. Die Nitrit-Ausbeute zeigt

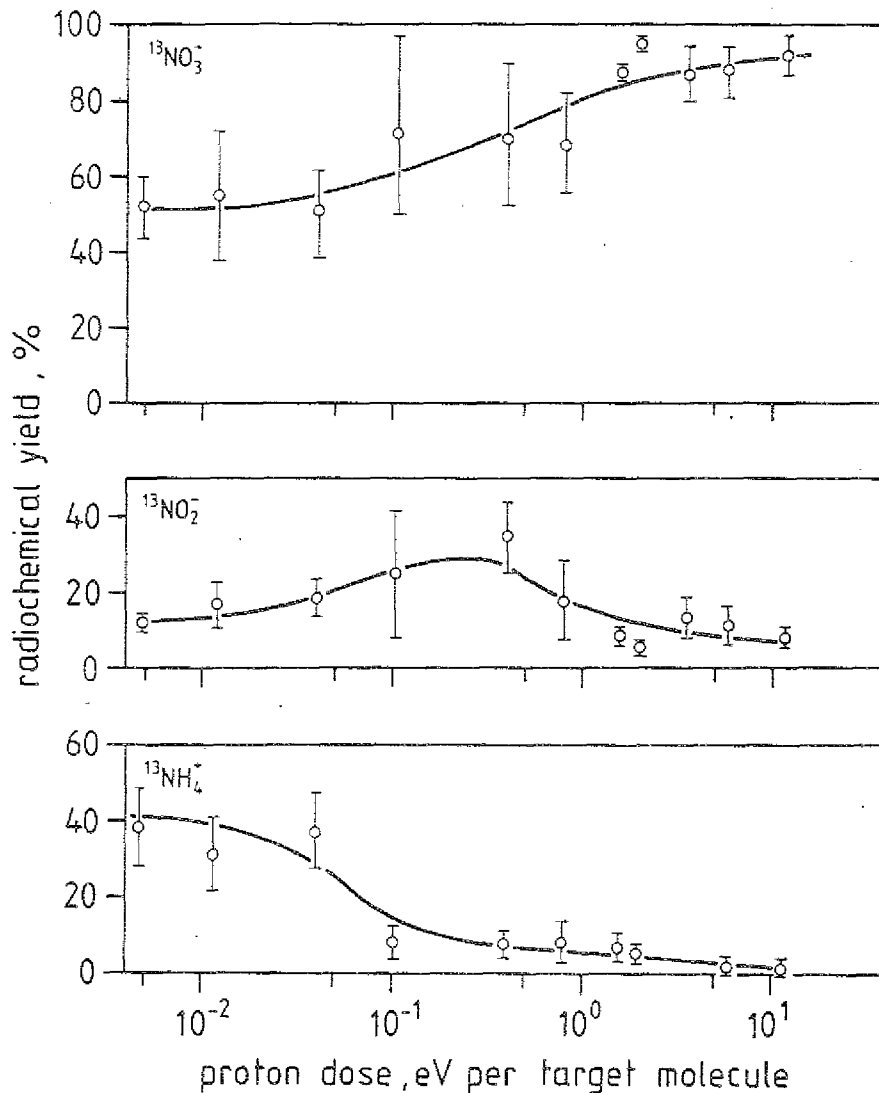


Abb. 17: ^{13}N -Ausbeute in entgastem Wasser bei 298 K nach Tilbury und Dahl /28/

einen zwischenzeitlichen Anstieg im Bereich von $0,1 < D < 1$ eV.

Der Vergleich mit den Daten dieser Arbeit und Chasko /27/ zeigt, daß Tilbury und Dahl's These des alleinigen Aufbaus von NH-Verbindungen als Primärstufe falsch ist. Die Nitratbildung kann nicht durch Oxidation der NH-Vorstufe erklärt werden. Dies läßt sich sehr gut anhand der pH-Wert-Unabhängigkeit der NO_3^- -Ausbeute zeigen.

Der Vergleich zwischen fester und flüssiger Phase belegt, daß in der flüssigen Phase die oxidierten Produkte schon bei sehr niedrigen Dosen (vgl. Tilbury und Dahl /28/: $D^*=0,1$ eV) dominant sind. In der flüssigen Phase kommt die hohe Mobilität und die größeren Geschwindigkeitskonstanten /46/ der OH-Radikale voll zum Tragen. Im Wasser-Eis treten alle Oxidations-Schritte wegen der geringen Mobilität der OH- und O_2H -Radikale erst bei höheren Dosen auf.

Abschließend kann man sagen, daß sich ein Wasser-Eis-Target sehr gut zur Produktion von $^{13}NH_3$ zum radiopharmazeutischen Einsatz eignet. Mit einer maximalen radiochemischen Ausbeute von 95%, bei einer Strahlstromdichte von $1 \mu\text{cm}^{-2}$ und einer praktisch 100%igen radiochemischen Reinheit, sind dies ideale Bedingungen zum Einsatz dieses Targets.

5.2. Vergleich der Dosisabhängigkeit der Produkte von ^{11}C und ^{13}N in Wasser-Eis bei 77 K

Vergleicht man die Primärprodukte des Kohlenstoff 11 /21;22/ und des Stickstoff 13 in Wasser-Eis bei 77 K, so stellt man fest, daß vergleichbare Produkte gebildet werden. In Abb. 17 ist die Dosisabhängigkeit der Summe aller oxidierten und reduzierten ^{13}N und ^{11}C Produkte aufgetragen. In dieser Abbildung können die Unterschiede, aber auch die Analogie der beiden Systeme sehr gut dargestellt werden.

Kohlenstoff 11 liegt zu ca. 75% in oxidiert Form (insbesondere CO_2) und zu ca. 25% in reduzierter Form (insbesondere CH_3OH und CH_2O) vor. Stickstoff 13 liegt zu 53% in reduzierter Form (NH_4^+) und zu 47% in oxidiert Form (NO_3^- , NO_2^-) vor. Die Reduktion der oxidierten Produkte setzt bei Stickstoff 13 schon sehr früh ein ($D^*=0,1$ eV) und durchläuft ein sehr breites Maximum. Die maximale Ausbeute an reduzierten Produkten beträgt ca. 95%. Die Reduktion der oxidierten

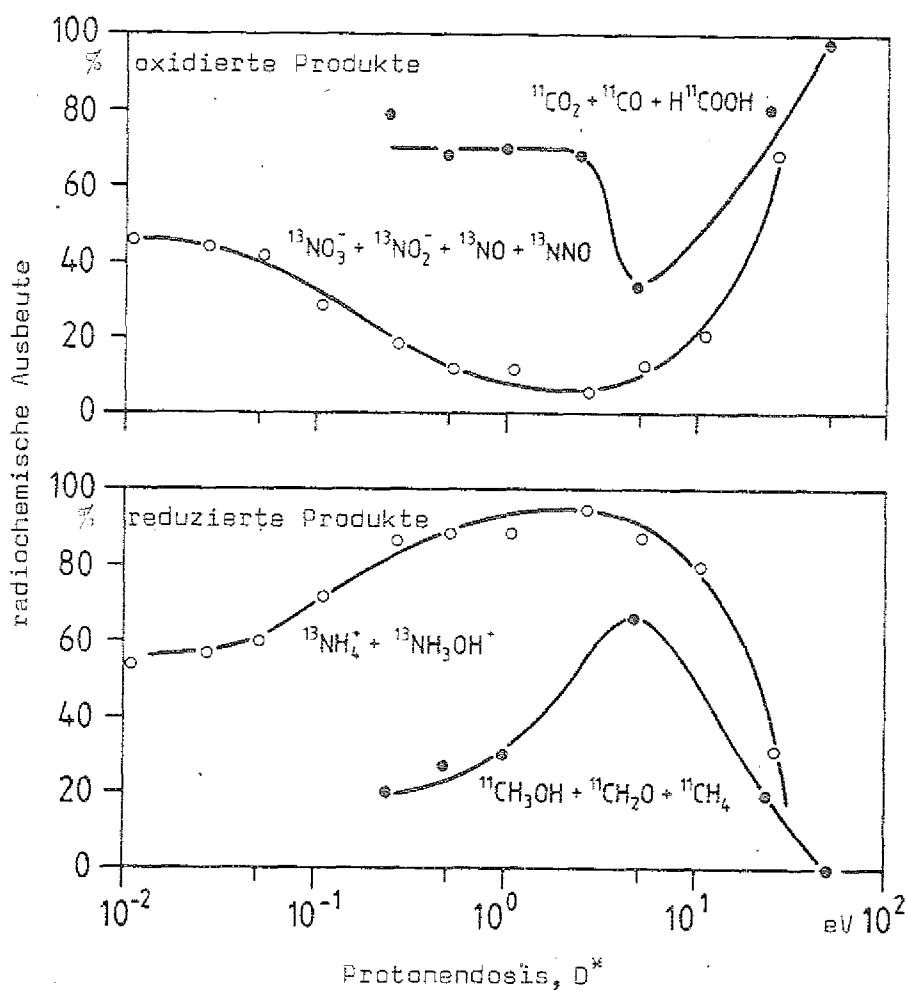


Abb. 17: Vergleich der Dosisabhängigkeit der Summe aller oxidierten und reduzierten ^{13}N - und ^{11}C -Produkte in Wasser-Eis bei 77 K
(diese Arbeit und /21,22/)

Kohlenstoff ^{11}C -Produkte setzt erst bei ca. 2 eV ein. Der Kurvenverlauf ist sehr viel steiler. Die Ausbeute an oxidierten Produkten (insbesondere CO_2) beträgt minimal 33%. Diese größere Stabilität der oxidierten ^{11}C -Produkte lässt sich auf die größere thermodynamische Stabilität des CO_2 im Vergleich zu HNO_2 bzw. HNO_3 zurückführen.

Die Oxidation der Produkte setzt in beiden Systemen praktisch gleichzeitig

(D^* ca. 10 eV) ein. Als Endprodukte liegen ^{13}N und ^{11}C in ihrer höchsten Oxidationsstufe (als NO_3^- bzw. CO_2) vor.

Die Reaktionsmechanismen der Primärprodukte lassen sich in beiden Systemen analog formulieren. Die oxidierten Produkte wie CO_2 und NO_2^- können über einen Stoßkomplex mit 2 Wassermolekülen und anschließender H-Abspaltung erklärt werden, während sich die reduzierten Produkte über wiederholte H-Abstraktion erklären lassen.

5.3. Vergleich mit den spektroskopischen Untersuchungen in situ

Bevor eine Aussage über die Produkte nach der ^{14}N -Ionenimplantation in H_2O -Eis getroffen werden konnte, mußte der Temperatureinfluß auf die H_2O -Banden geklärt werden.

Wird H_2O auf einen Kühlfinger ($T = 6$ K) aufgedampft, so bildet sich amorphes metastabiles Eis aus. In diesem Eis sind nur wenige Wasserstoff-Brücken ausgebildet. Beim Erwärmen auf 77 K können sich die Moleküle ausrichten, wobei die Anzahl der H-Brücken wächst. Damit kommt es zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und zur beobachteten Verschiebung der Maxima /57/. Dieser Ausheilungsprozeß ist irreversibel. Kühlt man wieder auf 6 K herab, so bleiben die Verschiebungen gegenüber der bei 6 K aufgedampften Probe bestehen. Bei niedrigen Temperaturen ist allerdings die Intensität der Gitterbewegung geringer. Die Valanzschwingungen werden weniger gestört und dadurch sind die Absorptionsbanden schärfer. Wegen der thermischen Ausheilung von Defekten und der Ordnungsvorgänge sind bei 77 K die Eisschichten transparenter als bei 6 K.

Zum besseren Vergleich der einzelnen Versuche sollten die Eisschichten nach dem Aufdampfen bei 6 K zwischenzeitlich auf 77 K erwärmt werden, um den oben

beschriebenen Ausheilungsprozeß zu ermöglichen. Da die Aufdampfzeiten für eine bestimmte Eisschicht sehr unterschiedlich waren, sollte in späteren Versuchen solange aufgedampft werden, bis das Maximum einer Bande ($\bar{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$) eine bestimmte Transmission (vgl. Abb. 10) erreicht hat. Die Schichtdicke sollte im Hinblick auf die mittlere Eindringtiefe der Implantate (s.u.) 1,5 bis 2 μm betragen. Bei größeren Schichtdicken sind weite Gebiete des IR-Spektrums belegt, so daß die schwachen Produktbanden nach der Ionenimplantation überdeckt sind.

Aus einer Extrapolation der Reichweiten von ^{12}C in H_2O -Eis bei 77 K ($\rho = 0,87 \text{ g cm}^{-3}$) [38] auf 250 keV und einer Korrektur für den Massenunterschied zwischen ^{12}C und ^{14}N ergaben sich mittlere Reichweiten der $^{14}\text{N}^+$ -Ionen von etwa 1 bis 2 μm . Die Energiedosis D^* , in der von den Ionen durchdrungenen Schicht beträgt bei einer Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{16} \text{ N}^+$ -Ionen $D^* \approx 0,7 \cdot 10^4 \text{ eV}$ und bei einer Bestrahlung mit $3 \cdot 10^{17} \text{ N}^+$ -Ionen $D^* \approx 2,6 \cdot 10^4 \text{ eV}$. Bei diesen Dosen dürften anhand der Ergebnisse in Abb. 9 und Tab. 7 nur noch hochoxidierte Stickstoffverbindungen gebildet werden, insbesondere HNO_3 bzw. NO_2 .

Aus den Spektren lassen sich erste positive Anzeichen für N-O-Verbindungen ablesen. Die durch N^+ -Bestrahlung erzeugte neue Bande bei ca. 2835 cm^{-1} könnte in Anlehnung an [4, 60-62] vorläufig dem NO_2 zugeordnet werden (Kombinationsschwingung aus $\nu_1 + \nu_3$). Im Bereich zwischen 1000 bis 1700 cm^{-1} deuten sich auch verschiedenen Banden an, die von NO_2 (ν_3) bzw. HNO_3 (ν_4) stammen können [4, 60-62]. Die Zuordnung ist aber nicht eindeutig, da in diesem interessanten Bereich der Untergrund der Spektren durch Oszillationen (Newton'sche Ringe, interne Reflektion) zugedeckt ist. Der Untergrund kann auch durch Aufdampfen von Verunreinigungen (Vakuumeinbruch beim Transport) beeinflusst werden. Dieses muß in weiteren Versuchen geklärt werden. Blindversuche mit chemische inerten Ne^+ -Ionen unter gleichen Versuchsbedingungen können z.B. klären, ob die sehr

starke Bande bei ca. 2334 cm^{-1} auf CO_2 -Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die asymmetrische Valenzschwingung (ν_3) des CO_2 ist in der Literatur in festen Matrices zu $\bar{\nu}=2345 \text{ cm}^{-1}$ /42/ bzw. zu $\bar{\nu}=2340 \text{ cm}^{-1}$ (in H_2O -Eis bei 77 K) /35d/ angegeben. Es ist aber nicht sicher, daß bevorzugt CO_2 als Verunreinigung aufgedampft wird, ohne daß andere Banden (H_2O) wesentlich verstärkt werden.

N-H-Verbindungen (NH -Nitren, NH_2 , NH_3 und NH_4^+) konnten nicht nachgewiesen werden. Insbesondere zeigen sich im sichtbaren Spektralbereich nicht die bei der Emission beobachteten starken Banden des $(0-0)-X^3\Sigma^- - a^1\Delta^-$ -Überganges des NH bei 794 nm und des $X^3\Sigma^- - b^1\Sigma^+$ -Überganges bei 471 nm.

Allerdings sind diese Übergänge partiell verboten und können daher eventuell in der Absorptionsmessung nicht auftauchen. Die $(0-0)$ -Bande des $^2B_1 - ^2A_1$ -Überganges des NH_2 bei 976 nm konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden /63-72/. Die Infrarot-Bande der NH_x -Verbindungen wurden ebenfalls nicht nachgewiesen. Dies lag zum Teil daran, daß sie durch die H_2O -Banden zuge deckt waren.

Weitere Versuche sollten bei Schichtdicken zwischen 1,5-2 μm durchgeführt werden. Bei kleineren Schichtdicken müßte die Implantationsenergie herabgesetzt werden. Dabei kann es wegen der geringen Eindringtiefe zu Oberflächenreaktionen kommen. Zur besseren Auflösung der Spektren und Erhöhung der Intensität sollte die Anregung der typischen Banden im interessierenden Bereich durch Lasereinstrahlung und Messung in Emission geschehen. Wenn die hier angewandte Methode der Messung der Spektren in Absorption auch mit großen Nachteilen behaftet ist, so kann nicht auf sie verzichtet werden, da sie einen ersten Überblick vermittelt. Anhand dieser Spektren können dann gezielte Studien gemacht werden. Immerhin geben diese Spektren eine erste Bestätigung der schon durch die radiochemischen Methoden gefundenen Ergebnisse für hohe Bestrahlungsdosen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 M.A. Morren, Ann. Chem. Phys. 4, 293 (1865)
- 2 K. Schofield, J. Phys. Chem., Ref. Data 8, 753 (1979)
- 3 H. Haken, H.C. Wolf, Atom und Quantenphysik, Springer Verlag, Berlin 1980
- 4 A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufres (Hrsg.), Matrix Isolation Spectroscopy, Reidel, Dordrecht 1981
- 5 M. Moscovits, G.A. Ozin, Cryochemistry, Wiley, New York 1976
- 6 J. Laane, J.R. Ohlsen, S.J. Lippards, Progress in Inorganic Chemistry 27, 465 (1980)
- 7 D. Husain, K. Shantanu, K. Mitra, A.N. Joung, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 70, 1721 (1974)
- 8 G.W. Stewart, P.P. Dymerski, C.D. Hower, J. Chem. Phys. 61, 483 (1974)
- 9 K.J. Jennings, J.W. Linnett, Quart. Rev. 12, 116 (1958)
- 10 A.N. Wright, C.A. Winkler, Active Nitrogen, Academic Press, New York 1968
- 11 K.A. Keller, J. Lange, H. Münzel, G. Pfennig, Landolt-Börnstein Vol. 5, Q-Values und Excitation Functions of Nuclear Reactions, Part B, Excitation Functions for Charges Particle Induced Nuclear Reactions, Springer Verlag, Berlin 1973
- 12 R.A. Ferrieri, A.P. Wolf, Radiochim. Acta 34, 69 (1983)
- 13 K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980
2. Auflage
- 14 W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69, 523 (1947)
- 15 C.A. Jones, W.S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 197, 67 (1981)
- 16 G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 17 Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA, Wien 1975
- 18 L. Szilard, T.A. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934)
- 19 K. Rössler, M. Vogt, Radiation Research, J.J. Broerse, G.W. Barendsen, H.B. Kal, A.J. van der Kogel (Hrsg.), Martinus Nijhoff Publ., Amsterdam 1983, A6-05

- 20 M.Vogt, Dissertation Universität zu Köln 1983; Report JÜ1-1855 (Juni 1983)
- 21 K. Rössler, H.J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res. 4 [1985] 83/95
- 22 B. Nebeling, Diplomarbeit Universität zu Köln 1984; Report JÜ1-1973
(Februar 1985)
- 23 J. Dubrin, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Chem. Phys. 44, 2208 (1966)
- 24 Y. Sensui, K. Tomura, T. Matsuura, Radiochem. Radioanal. Letters 55, 39
(1982)
- 25 Y. Sensui, K. Tomura, T. Matsuura, Radiochim. Acta 35, 37 (1984)
- 26 G.W. Stewart, P.P. Dymerski, C.O. Hower, J. Chem. Phys. 61, 483 (1974)
- 27 J.H. Chasko, M.Sc.-Thesis (Diplomarbeit), University of California,
Davis 1982
- 28 R.S. Tilbury, J.R. Dahl, Rad. Res. 79, 22 (1974)
- 29 M.M. Terpogossian, M.E. Raichle, B.E. Sobel, Spektrum der Wissenschaft 12
121 (1980)
- 30 W. Vaalburg, A. Steenhoek, A.M.J. Paans, R. Peset, S. Reiffers, M.G.
Wodring, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 303 (1981)
- 31 K. Suzuki, K. Tamate, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 35, 771 (1984)
- 32 A.S. Galbard, L.P. Clarke, J.S. Laughlin, J. Nucl. Med. 15, 1223 (1974)
- 33 N.J. Parks, Applications of Nuclear and Radiochemistry, R.M. Lambrecht,
N. Morcos (Hrsg.) Pergamon Press, New York 1982, 15
- 34 T. Ido, R. Iwata, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18, 244 (1981)
- 35 a) J.P. Bibring, Y. Langevin, F. Rocard, J. Geophys. Res. 87, Suppl.
A 446 (1982)
b) J.P. Bibring, F. Rocard, Radiat. Eff. 65, 159 (1982)
c) F. Rocard, J.P. Bibring, Phys. Rev. Lettes 48, 11763 (1982)
d) J.P. Bibring, F. Rocard, Adv. Space Res., 1985, im Druck
- 36 K. Rössler, A. Manzanares, Materials Research Society Europe Meeting,
Strasbourg 1984, III. Induced Defects in Insulators, P. Mazzoldi (Hrsg.),
Les Editions de Physique, Paris 1984, 193

- 37 K. Rössler, A. Manzanares, Report JÜL-1924 (Juni 1984)
- 38 K. Rössler, G. Eich, Properties and Interactions of Interplanetary Dust, IAU Colloquium N° 85, Reidel, Dordrecht 1985, im Druck
- 39 A.H. Delsemme, Appl. Opt. 19, 4007 (1980)
- 40 C. Ponnamperna, Comets and the Origin of Life, Reidel, Dordrecht 1980
- 41 L.L. Wilkening, Comets, The University of Arizona Press, Tucson 1982
- 42 U. Fink, G.T. Sill, in 41, 164
- 43 R.F. Knacke, W. Krätschmer, Astron. Astrophys. 92, 281 (1980)
- 44 K. Kitta, W. Krätschmer, Astron. Astrophys. 122, 205 (1983)
- 45 G.J. Hochanadel, Comparative Effects of Radiation, M. Burton et al. (Hrsg.), Wiley, New York 1960
- 46 I.G. Draganic, Z.D. Draganic, The Radiation Chemistry of Water, Academic Press, New York 1971
- 47 S. Siegel, L.H. Baum, S. Skoluh, J.H. Flournoy, J. Chem. Phys. 32, 1249 (1960)
- 48 S. Siegel, J.M. Flournoy, L.H. Baum, J. Chem. Phys. 34, 1782 (1961)
- 49 I.A. Taub, K. Eiben, J. Chem. Phys. 49, 2499 (1968)
- 50 G. Nilsson, P. Pagsberg, Chem. Phys. Letters 74, 119 (1980)
- 51 J.W. Warman, J. Eden, M. Zhou-Lei, Radiat. Phys. Chem. 23, 37 (1984)
- 52 A. Plonka, E. Szajdzinska-Pietek, J. Kroh, Rad. Phys. Chem. 23, 583 (1984)
- 53 U. Littmark, Handbook of Range Distributions, Bd. 6, J.F. Ziegler (Hrsg.), Pergamon Press, New York 1980
- 54 C.F. Williamson, J.P. Boujot, J. Picard, Report CEA-R 3042 (1966)
- 55 Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, R.C. Weast (Hrsg.), CRC-Press Inc., Boca Raton, Florida 1983/4
- 56 L. Pross, J. Hemmrich, K. Rössler, Rev. Sci. Instrum. 47, 353 (1976)
- 57 A.G.G.M. Tielens, W. Hagen, J.M. Greenberg, J. Chem. Phys. 87, 4220 (1983)
- 58 D. Fimm, J.E. Willard, J. Phys. Chem. 73, 403 (1969)
- 59 A. Izquierdo-Falquina, Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich 1982

- 60 L.H. Jones, R.M. Badger, G.E. Moore, J. Chem. Phys. 19, 1599 (1951)
- 61 J.H. Pierluissi, K. Tomoyama, Appl. Opt. 22, 1628 (1983)
- 62 D.E. Borch, D.A. Gryvnak, J.D. Pembroke, Report-AFCRL-TR-75-0420,
Hanscom AFB, Mass. 1975
- 63 K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure,
IV. Constants of Diatomic Molecules, van Nostrand Reinhold Comp.,
New York 1979, 456
- 64 M. McCarty, Jr., G.W. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 81, 4472 (1959)
- 65 D.E. Milligan, M.E. Jacox, J. Chem. Phys. 41, 2838 (1964)
- 66 V.E. Bondybey, L.E. Brus, J. Chem. Phys. 63, 794 (1975)
- 67 J. Goodman, L.E. Brus., J. Chem. Phys. 65, 3146 (1976)
- 68 J.R. McDonald, R.G. Miller, A.F. Baronavski, Chem. Phys. 30, 133 (1978)
- 69 G. Sill, U. Fink, J.R. Ferraro, J. Opt. Soc. Am. 70, 724 (1980)
- 70 J.R. Ferraro, G. Sill, U. Fink, Appl. Spectr. 34, 525 (1980)
- 71 H. Esser, Diplomarbeit Universität zu Bonn (Inst. f. Physikal. Chemie), 1983
- 72 H. Esser, J. Langen, U. Schurath, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87,
636 (1983)

Die Autoren möchten Herrn Dipl.Chem. B. Nebeling und Frau Dipl.Chem.

M. Ba tista ihren Dank für ihre Anregungen und praktischen Hilfen

bei den Experimenten zum Ausdruck bringen, wie auch der Betriebsgruppe

des Kompaktzyklotrons für die Durchführung der Protonenbestrahlungen.

Für die Ionenimplantation danken wir Herrn Dr. B. Stritzker und

Herrn M. Gebauer vom Institut für Festkörperforschung.

